

M.T. Gulamova

ANALITIK KIMYO

Fanidan

MA'RUZA MATNI

Buxoro-2011

Taqrizchilar:

Muxammadiev B.T.

Buxoro oziq-ovqat va yengil sanoati
texnologiya institutu “Umumiy
kimyo” kafedrası dost.

Mavlyanov B.A.

Buxoro Davlat Universiteti
«Ekologiya va umumiy kimyo»
kafedrası, dotsenti

M.T.G’ulomova, Sh.Q.Norov, R.T.Turabov

Analitik kimyo oziq-ovqat texnologiyasi yo’nalishi bo’yicha bakalavrlar uchun
o’quv qo’llanma.

Buxoro shahar. Buxoro oziq-ovqat va engil sanoat texnologiyaci
instituti, 2005 y, 207 bet

O’quv qo’llanma. Buxoro oziq-ovqat va engil sanoat texnologiyasi instituti
«Umumiy kimyo» kafedrası (18.05.2005 y. №14) majlis bayoni va institut uslubiy
ko’rsatma kengashi (6.06.2005y. № 8) yig’ilishlarida tasdiqlangan va chop etishga
tavsiya etilgan.

KIRISH

Analitik kimyo - moddalarning sifat va miqdoriy tarkibini analiz qilishning nazariy asoslari va usullarini o'rganadigan fandır. Analitik kimyo sifat va miqdor analizidan iborat. Sifat analizining vazifasi tarkibi noma'lum modda yoki aralashmaning tarkibiy qismlarini, ya'ni u qanday element yoki ionlardan tarkib topganligini aniqlashdir. Miqdoriy analizning vazifasi esa moddadagi yoki aralashmadagi bir yoki bir necha tarkibiy qismlar miqdorini aniqlashdan iboratdir.

Sifat analizi odatda miqdoriy analizdan oldin o'rganiladi, chunki tekshiriladigan moddaning oldindan, ma'lum bo'lgan birorta tarkibiy qismining foiz miqdorini aniqlash zarur bo'lganda ham, sifat tarkibini o'rganmay aniqlab bo'lmaydi. Shuning uchun moddalarning analiz qilishga doir muammolarning kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullarning qo'llash bilan hal etish mumkin.

Kimyoviy usul bilan ish ko'rilganda aniqlanishi lozim bo'lgan element yoki ion o'ziga hos hususiyatli biror birikmaga aylantiriladi va ayni birikma hosil bo'lganligi asosida hulosasi qilinadi. Analizning fizikaviy usullari moddaning kimyoviy tarkibi bilan uning ayrim fizikaviy hossalari o'rtasidagi bog'lanishdan foydalanishga asoslangan (spektral, lyuminescent, rengenostuktura va hokazo.).

Analizning fizik-kimyoviy usullari moddaning kimyoviy reaksiyalar jarayonida fizikaviy hossalarning o'zgarishini aniqlashga asoslangan. Bu uchchala analiz usullari orasiga hamma vaqt keskin chegara qo'yib bo'lmaydi. Ba'zan fizikaviy va fizik-kimyoviy analiz usullari instrumental analiz usullari deyiladi. (spektral, elektrokimyoviy, hromatografik, ekstraktsiya va boshqalar).

I QISM

I Mavzu: SIFAT ANALIZI ASOSLARI

Tayanch iboralari:

- kimyoviy analiz;
- sifat analizi;
- miqdoriy analiz;
- analitik reaksiya;
- umumiy va hususi reaksiya;
- reaksiyalarning sezgirligi va o'ziga hosligi;
- kationlarning analitik guruhlari;
- guruh reagenti;
- sistemali analiz;
- bo'lib - bo'lib analiz;

1.1. Sifat analizining usullari

Analitik reaksiyalarni bajarishda ishlatiladigan moddaning miqdoriga qarab, sifat analizining usullari 1955 yildan boshlab, quyidagilarga bo'linadi.

Oldingi nomlanish	Yangi nomlanish	Olingan modda miqdori	
		g	ml
Makroanaliz	Gramm – usul	1 – 10	10 – 100
Yarimmikroanaliz	Santi.gramm-usul	0,05 – 0,5	1 – 10 ⁻²
Mikroanaliz	Milligramm-usul	10 ⁻³ – 10 ⁻⁶	0,1 – 10 ⁻⁴
Ultramikroanaliz	Mikrogramm-usul	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁹	10 ⁻⁴ – 10 ⁻⁶
Submikroanaliz	Nonogramm-usul	10 ⁻⁹ – 10 ⁻¹²	10 ⁻⁷ – 10 ⁻¹⁰
Subultramikroanaliz	Pikogramm-usul	10 ⁻¹²	10 ⁻¹⁰

Kimyoviy analiz ko'pincha yarim mikro usulida bajariladi, bunda reaktivlar kam sarflanadi, kichik hajmli idishlardan foydalanish ham mumkin. Agar analiz

to'g'ri bajarilgan bo'lsa, yarim mikro usul juda aniq natijalar beradi. Shuning uchun moddalarning sifat jihatdan kimyoviy analiz qilishga asosan yarim mikroanaliz (santigramm) usulidan foydalaniladi.

1.2. Analitik reaksiyalarning bajarilish usullari.

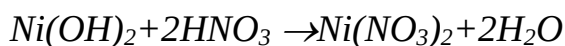
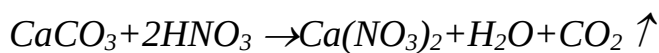
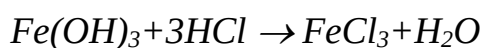
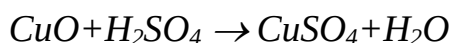
Analitik reaksiya "quruq" va "ho'l" usullar bilan o'tkazilishi mumkin. Quruq usulda tekshiriladigan modda va reaktivlar qattiq holatda olinadi va reaksiya qizdirish yo'li bilan amalga oshiriladi:

Masalan: Metall tuzlarining alangani bo'yashi, natriy tetraborat (bura) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ yoki natriy ammoniy gidrofosfat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ lar ba'zi metallarning tuzlari bilan qorishtirganda rangli marvarid (shisha) hosil bo'ladigan reaksiyalar quruq usul bilan o'tkaziladigan reaksiyalar qatoriga kiradi.

Rangli shisha hosil qilish va alangani bo'yash usullari pirokimyoviy usullar deb ataladi.

Eritmalarda o'tkaziladigan moddaning analizi ho'l usul bilan analiz deyiladi. Bunda tekshiriladigan modda oldindan eritilgan bo'lishi kerak. Odatda erituvchi sifatida suv ishlatiladi. Agarda modda suvda erimasa, kislotalarda eritiladi. Kislotada eritilgan modda kimyoviy o'zgarishga uchrab suvda oson eriydigan birorta tuzga aylanadi.

Masalan:



Sifat analizda faqat biror tashqi effekt, ya'ni reaksiyaning haqiqatda borayotganligini ko'rsatuvchi har hil o'zgarishlar bilan boradigan reaksiyalardagina foydalaniladi.

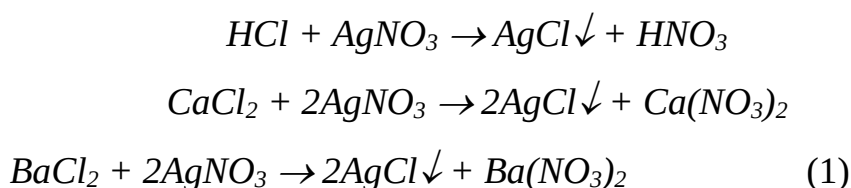
Bunday kimyoviy reaksiyalarga analitik reaksiyalar deyiladi:

“Odatda bunday tashqi effektlar :

- 1) Gaz ajralib chiqishi
- 2) Eritma rangining o'zgarishi
- 3) Cho'kma tushishi (yoki erib ketishi) dan iborat bo'ladi»

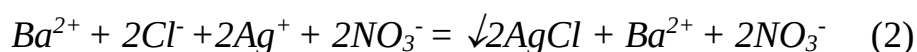
Anorganik moddalarning analiz qilishda ko'pincha tuzlar, kislotalar, asoslar suvdagi eritmaları bilan ish ko'riladi. Ma'lumki, bu moddalar elektrolitlardir, ya'ni ular suvdagi eritmalarida ionlarga dissosilangan bo'ladi. Shu sababli "ho'l" usul bilan o'tkaziladigan reaksiyalar odatda, oddiy yoki murakkab ionlar o'rtasida boradi, binobarin bu reaksiyadan foydalanib, to'g'ridan-to'g'ri elementlarni emas, balki ular hosil qilgan ionlari topiladi, topilgan ionlarga qarab tekshiriladigan moddada tegishli elementlar borligi haqida hulosalar chiqariladi.

Masalan: HCl yoki hloridlar suvdagi eritmasidan hloridni topish uchun AgNO_3 ta'sir ettiriladi. Bunda suzmasimon oq cho'kma AgCl hosil bo'ladi. Cho'kmaga qarab hlor borligi aniqlanadi.

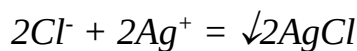


va hokazo.

Cho'kmadan tashqari tuzlar suvdagi hammasi eritmalarda tegishli ionlarga ajralgan holda bo'ladi, ya'ni:



Bir hil ionlarning reaksiya tenglamasidan tushirib qoldirilsa, unda reaksiya tenglamasi quyidagi ko'rinishda yoziladi:



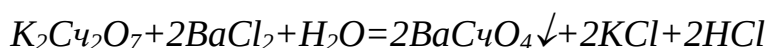
Tenglamaning ikkala tomonini bir hil songa qisqartirish mumkin bo'lgan hollarda qisqartiriladi, masalan, yuqoridagi reaksiya tenglamasini ikkiga qisqartirib yoziladi:



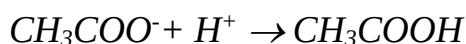
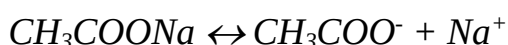
(1)-reaksiyaning molekulyar tenglamasi, (2)-reaksiyaning molekulyar ionli tenglamasi, (3)-reaksiyaning molekulyar-ionli qisqartirilgan tenglamasi.

1.3. Analitik reakciyalapHi amalga oshirishning shart-sharoitlari, reakciyalapHing sezgirligi, o'ziga hosligi.

Analitik reakciyalapHi o'tkazish uchun ma'lum bir shart-sharoit bo'lishi kerak. Masalan, kislotalarda eriydigan cho'kmalar, eritmada erkin holatdagi kislota ortiqcha bo'lganda ajralib chiqmaydi, xuddi shuningdek, ishqorda eriydigan cho'kmalar ishqoriy muhitda cho'kmaydi. Agar cho'kma kislotada ham, ishqorda ham erisa, uni faqat neytral muhitda hosil qilish mumkin va hokazo. Bu misollardan ko'rinib turibdiki reakciyalapHi amalga oshirishning eng muhim shart - sharoitlaridan biri, shu reaksiya uchun zarur muhit bo'lib, uni kerak bo'lgan taqdirda, eritmaga kislota, ishqor yoki boshqa biror reaktivlardan qo'shib vujudga keltirish mumkin. Masalan:



hosil bo'lgan $BaCrO_4$ kuchli kislotalarda eriydi, sirka kislotada esa erimaydi. Bu erda reaksiyaning o'zida kuchli kislota hosil bo'lishi sababli reaksiya ohirigacha bormaydi. Ammo eritmaga $K_2Cr_2O_7$ dan tashqari CH_3COONa ham qo'shilsa, Ba^{2+} ni to'la cho'ktirish mumkin, shunda kuchli kislota o'pHiga kuchsiz kislota CH_3COOH hosil bo'ladi



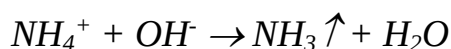
Ikkinchi bir muhim sharoit eritmaning haroratidir. Haroratning ko'tarilishi bilan eruvchanligi ortib ketadigan cho'kmani issiq holatdagi eritmalardan hosil qilish yaramaydi, bunday reakciyalapHi "uy haroratida» ba'zan esa sovitib o'tkazish kerak bo'ladi. Ba'zi reaksiyalar faqat, qizdirilganda boradi. Reaksiya borishining muhim shart-sharoitlaridan yana biri, eritmada topiladigan ionning konsentratsiyasi etarli darajada katta bo'lishidir; uning konsentratsiyasi juda oz bo'lsa, reaksiya chiqmay qoladi. Buning sababi shundaki, har qanday moddaning eritmadagi konsentratsiyasi uning ayni sharoitdagi eruvchanligidan ortiq bo'lgandagina, shu modda cho'kmaga tushadi. Agar modda qiyin eriydigan bo'lsa,

topiladigan ionning konsentratsiyasi nihoyatda oz bo'lganda ham cho'kma tushsa, bunday reaksiyalar seziluvchan reaksiyalar deyiladi.

Reaksiyaning seziluvchanligi miqdoriy jihatdan bir-biriga bog'langan ikkita ko'rsatkich – topilish minimumi va suyultirish chegarasi bilan karakterlanadi. Topilish minimumi modda yoki ionning reaksiyaga muayyan shart-sharoitlarda o'tkazilganida topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Modda (ion) ning shu reaksiya yordamida topilishi mumkin bo'lgan eng kam konsentratsiyasi suyultirish chegarasi deyiladi.

Reaksiyalarning seziluvchanligi bilan bir qatorda ularning o'ziga hosligi ham juda katta ahamiyatga ega.

Bir ion boshqa ionlar bilan aralashgan holatda bo'lganda ham uni tajriba sharoitida ajratmasdan turib to'g'ridan- to'g'ri aniqlashga imkon beradigan reaksiya, o'sha ion uchun xos (specifik) reaksiya deyiladi. Bunga ishqor ta'sirida qizdirilganda, hidi va boshqa hossalardan ammiak ajralib chiqayotganligi osongina bilinadigan NH_4^+ ni aniqlash reaksiyasini misol keltirish mumkin.



Ammoniy tuzlarigina bunday sharoitda ammiak hosil qiladi. Shuning uchun ishqor bilan olib borilgan reaksiya NH_4^+ ionini topish uchun hos reaksiyadir.

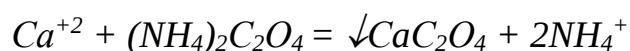
Analitik kimyoda tekshirilayotgan ion bir necha ionlar bilan o'xshash natija beradigan reaksiyalar ham uchraydi. Bunday reaksiyalarga tanlab ta'sir etuvchi yoki selektiv reaksiyalar deyiladi.

Reaksiya ijobiy natija beradigan ionlar soni qancha kam bo'lsa, reaksiyaning selektivlik darajasi shuncha yuqori bo'ladi

1.4 Eritmani bo'lib-bo'lib va sistematik analiz qilish

Aniqlanishi kerak bo'lgan ionlarning specifik reaksiyalardan foydalanib tekshirilayotgan eritmaning alohida ulushlaridan bevosita aniqlash, bo'lib-bo'lib analiz qilish deyiladi. Lekin hamma ionlar uchun specifik reaksiyalar yo'q. Ayrim ionlar ikkinchisini topishga halaqit beradi. Masalan, Ba^{2+} ionini Ca^{2+} ni topishga halal beradi. Bunday hollarda har bir alohida ionni ma'lum ketma ketlikda aniqlash

reaksiyalarini ishlab chiqishga to'g'ri keladigan usulidan foydalaniladi. Bunda har bir ionni topishdan oldin uning topilishiga halaqit beradigan boshqa hamma ionlar oldindan topiladi va eritmadan ajratiladi. Yuqoridagi misolni olsak, agar eritmada Ba^{2+} va Ca^{2+} ionlari bo'lsa, Ba^{2+} ionini to'liq cho'ktirib, cho'kmani centrifugalab ajratib tashlanadi. Buning uchun Ba^{2+} ioniga hos reaksiya, $K_2Cr_2O_7$ bilan sariq cho'kmani hosil bo'lishidan foydalaniladi. Cho'kmadan ajratib olingan eritmaga yana ozgina reagent qo'shiladi. Agar cho'kma qaytadan hosil bo'lmasa, eritmada Ba^{2+} ionni qolmagan bo'ladi va undan Ca^{2+} ionini $(NH_4)_2C_2O_4$ ta'sirida topish mumkin. Oq Ca_2CO_4 cho'kmaning hosil bo'lishi, endi eritmada Ca^{2+} ionni borligini bildiradi.



Demak, sistematik analiz qilishda ayrim ionlarni topish reaksiyalari bilan bir qatorda, ularni bir-biridan ajratish reaksiyalarini o'tkazishga to'g'ri keladi. Ajratish reaksiyalarida, ko'pincha ajratilayotgan ionlar hosil qiladigan, o'xshash birikmalarning eruvchanligi bir-biridan farq qilishidan foydalaniladi. Masalan, Ba^{2+} ionini Ca^{2+} ionidan ajratish. $BaCr_2O_7$ va $CaCr_2O_7$ eruvchanlik ($= 2,3 \cdot 10^{-10}$, $= 2,3 \cdot 10^{-2}$) larining har hilligiga asoslangan va hokazo.

1.5 Guruh reagenti. Kationlarning analitik guruhlariga bo'linishi.

Sistemali analiz qilishda ionlar murakkab aralashmadan ayrim-ayrim holda emas, guruh-guruh qilib ajratiladi. Bunda ularni guruh reagenti deb, ataluvchi ba'zi reaktivlar ta'siriga bir hil munosabatda bo'lishidan foydalaniladi. Guruh reagentiga quyidagi talablar qo'yiladi: 1) u kationlarni amalda to'liq cho'ktirishi; 2) keyingi analizlarni o'tkazish uchun hosil bo'lgan cho'kma kislotalarda oson eriydigan bo'lishi; 3) ortiqcha qo'shilgan reagent eritmada qolgan ionlarni topishga halal bermasligi kerak.

KationlapHing analitik guruhlarga bo'linishining bir necha usullari bor. Ulardan eng qulayi va ko'proq tarqalgani vodorod sulʼfidli va kislota asosli usullar bilan tanishamiz.

Vodorod sulʼfidli usul;

Bu usulni 1871 yilda N.A.Menshutkin taklif qilgan.

I guruh: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} kationlari, guruq reagentiga ega emas.

II guruh: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} kationlari, guruh reagenti ammoniy karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ammiakli bufer eritma ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) ishtirokida, harorat $70-80^\circ\text{S}$.

III guruh: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlari, guruh reagenti ammoniy sulʼfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ammiakli bufer eritma (NH_4OH va NH_4Cl) ishtirokida, harorat $70-80^\circ\text{S}$.

IV guruh: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} kationlari, guruh reagenti kislotali muhitda vodorod sulʼfid H_2S .

V guruh: Ag , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} kationlari, guruh reagenti hlorid kislota.

2. Vodorod sulʼfidsiz guruhlarga klassifikaciyalashning bir necha usullari, jumladan (kislota-ishqorli, acetatli-amidli, ammiakli- fosfatli) usullar mavjud bo'lib, shulardan kislota-ishqorli klassifikaciyalash usulini ko'rib chiqaylik.

Kislota - asosli usul – kationlapHi kislota asos taʼsirida hosil qiladigan qiyin eruvchan hloridlar, sulʼfatlar, gidroksidlar va eruvchan ammiakli kompleks birikmalariga asoslangan bo'lib, olti analitik guruhga bo'linadi:

I guruh: Ag , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} kationlari, guruh reagenti $2n \text{ HCl}$.

II guruh: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} kationlari, guruh reagenti $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$

III guruh: Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , As^{+3} , As^{+5} kationlari, guruh reagenti $2n \text{ NaOH}$ eritmasi.

IV guruh: Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} kationlari, guruh reagenti $25\% \text{ NH}_4\text{OH}$.

V guruh: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} kationlari, guruh reagenti $2 n \text{ NaOH}$ bo'lib, hosil bo'lgan cho'kma ortiqcha $25\% \text{ NH}_4\text{OH}$ da eriydi (ammiakli kompleks birikmalar hosil qiladi).

VI guruh: K^+ , Na^+ , NH_4^+ kationlari, guruh reagentiga ega emas.

Demak, analitik kimyoda kationlar klassifikatsiyalash, ular hosil qiladigan birikmalarining eruvchanligi turlicha bo'lishiga asoslangan. Bu esa bir guruh ionlar boshqasidan ajratishga yordam beradi.

Guruh reagentlaridan foydalanish analizni ancha engillashtiradi, chunki ulardan foydalanilganda analizda qilinishi kerak bo'lgan murakkab ishlar bir necha soddaroq ishlarga bo'linib ketadi.

1.6. Kationlar analitik klassifikatsiyasining D.I.Mendeleevning davriy sistemasiga bog'liqligi

Kationlar analitik guruhlarining tartib raqami D.I.Mendeleevning elementlar davriy sistemasida guruhlar tartibiga ancha yaqin. Haqiqatan ham kationlar hosil qilgan tuzlari va gidroksidlarning eruvchanligi ularning boshqa hamma xususiyatlari kabi D.I.Mendeleevning davriy sistemasida joylashgan o'pni bilan uzviy bog'liq.

Kationlar vodorod sulfidli klassifikatsiyasi bilan elementlar davriy sistemi orasidagi bog'liqlikni ko'rib o'taylik. Analiz davomida karbonatlar gidroksidlar va sulfidlar holida cho'kadigan kationlar, ularning ba'zilarini hisobga olmaganda davriy sistemada qonuniy ravishda joylashgan. I va II analitik guruh kationlari Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} davriy sistemadagi o'sha guruhning asosiy guruhchasida joylashgan. Ammoniy sulfid ta'sirida gidroksidlar holida cho'kadigan uchinchi analitik guruh kationlari Al^{3+} , Cr^{3+} davriy sistemasining III va VI guruhlarida jadvalning chap tomonida joylashgan. Ammoniy sulfid ta'sirida sulfidlar holida cho'kadigan III analitik guruh kationlari Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} esa, asosan, to'rtinchi katta davrning o'rtasida joylashgan. Qiyin eriydigan sulfidlar hosil qiluvchi IV analitik guruh kationlari Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , davriy sistemaning o'ng tomonida, katta davrlarning birinchi yarmida VI guruhdan boshlab joylashadi va shu guruhning ikkinchi yarmida tugaydi. Hloridlar hosil qiluvchi V analitik guruh kationlari Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} davriy sistemaning chap tomonida joylashgan. Agar tegishli kationlar

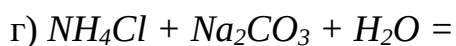
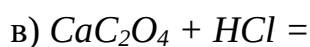
elektroOH qavatining tuzilishiga e'tibor bersak, birinchi va ikkinchi analitik guruhning natijalari, shuningdek, uchinchi guruhning $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ta'sirida gidroksid holida cho'kadigan kationlar, inert gazlar kabi, 2 yoki 8 elektroOHli tugallangan tashqi elektroOH qavatga ega ekanligini ko'rish mumkin. Qiyin eriydigan sul'fidlar hosil qiluvchi uchinchi va beshinchi analitik guruh kationlari esa tugallangan tashqi qavatga, yoki 8 elektroOHdan 18 elektroOHga o'tuvchi tugallanmagan elektroOH qavatga, yoki tashqi ikkita qavatida $18+2$ elektroOHga ega bo'ladi.

Tashqi tugallanmagan elektroOH qavatidan oldingi qavatida 8 elektroOH bor kationlar odatda, kislotalarda (masalan, HCl) eriydigan sul'fidlar hosil qiladi, ya'ni uchinchi analitik guruhga kiradi. Tashqi tugallanmagan elektroOH qavatidan oldingi qavatda 18 elektroOH bor kationlar esa kislotalarda qiyin eriydigan sul'fidlar hosil qiladi, ya'ni to'rtinchi va beshinchi analitik guruhlariga kiradi. Ba'zan bu qonuniyatlardan chetga chiqish hollari ham uchraydi. Masalan, Mg^{2+} kationini elementlar davriy sistemada tutgan o'pHga qarab ikkinchi guruh kationlari qatoriga kiritish kerak edi. Haqiqatdan ham CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 lar kabi magniy karbonat ham suvda qiyin eriydi. Lekin u ammoniy tuzlarida eriydi va shuning uchun ham uni $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ta'sirida to'liq cho'ktirib bo'lmaydi. Shunga ko'ra Mg^{2+} ionini I guruh bilan birga eritmada qoldirish maqsadida, I-II guruhni ammiakli bufer eritma (NH_4OH va NH_4Cl) ishtirokida cho'ktirish kerak Mg^{2+} ionini I guruhga kiritilishiga sabab ham, ana shu.

Zn^{2+} kationi davriy sistemada joylashgan o'pHga qarab III analitik guruhga emas, balki IV analitik guruhga kiritilishi kerak edi. Zn^{2+} kationi III analitik guruh kationlaridan farq qilib, o'rtacha kislotali muhitda, H_2S ta'sirida IV guruh kationlari bilan cho'ktiriladi. Lekin IV guruh kationlari kuchli kislotali muhitda ($[\text{H}^+] = 0,3\text{g-ion/l}$) cho'ktiriladi. Shuning uchun ham Zn^{2+} ionini III guruh kationlari bilan eritmada qoladi va hokazo, shunga o'hshash misollar keltirish mumkin.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar.

1. Sifat analizining mohiyati, predmeti va vazifalari haqida qisqacha tushuncha bering?
2. Qanday reaksiyalarga analitik reaksiyalar deyiladi? Analitik reaksiyalarning ochilish minimumi, sezgirligi va o'ziga hosligi tushunchalarini misollar bilan tushuntiring.
3. Analitik guruh va guruh reagenti nima? Kationlarning guruhlariga taqsimlanishi nimaga asoslangan.
4. Birinchi analitik guruh kationlariga umumiy tavsif bering.
5. NH_4^+ va Mn^{2+} ionlarini o'ziga hos reaksiya tenglamalarini yozing.
6. Nima uchun K^+ ionini $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ bilan ishqoriy yoki kuchli kislotali muhitda ochib bo'lmaydi?
7. Kaliy fosfat bilan natriy kobaltinitrit orasida boradigan analitik reaksiya tenglamasini yozing.
8. Mg^{2+} ionini II analitik guruh kationlari bo'lgan eritmadan Na_2HPO_4 ta'sirida ochish mumkinmi? Javobingizni izohlab, tegishli reaksiya tenglamalarning molekulyar va ionli ko'rinishda yozing. (EK qiymatlarini ko'rsating).
9. Quyidagi reaksiyalarning tugatib molekulyar va ionli ko'rinishda yozing.



II Mavzu: GOMOGEN SISTEMALARDA MUVOZANAT

Tayanch iboralar:

- qaytar va qaytmas reaksiyalar;
- kimyoviy muvozanat ;
- massalar ta`siri qonuni;
- elektrolitik dissocilanish;
- kuchli va kuchsiz elektrolitlar;
- suvning ion ko'paytmasi;
- aktivlik va aktivlik koefficienti;
- dissocilanish darajasi va doimiysi;
- pH va pOH haqida tushuncha;
- bufer eritmalar va bufer sig'imi;
- bufer eritmaning pH va pOH ini hisoblash;
- tuzlarning gidrolizi;
- gidroliz darajasi va doimiysi;
- tuz eritmalarining pH ini hisoblash;
- gidrolizdan foydalanish;
- amfoterlik;
- amfoterlikdan analitik kimyoda foydalanish;

2.1 Massalar ta`siri qonuni va undan analitik kimyoda foydalanish.

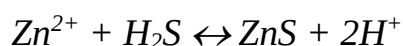
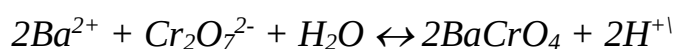
Anorganik kimyo fanidan ma'lumki kimyoviy reaksiya tezligiga har hil omillar ta`sir qiladi:

- 1) reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiati;
- 2) konsentrasiya;
- 3) harorat;
- 4) bosim;
- 5) katalizator va boshqalar.

Kimyoviy reaksiya tezligining konsentratsiyaga bog'liqligini birinchi marta N.N. Beketov o'rgangan.

Bu bog'lanishni Norvegiyalik olimlardan (1867 y) Gul'dberg va Vaage massalar ta'siri qonuni deb, quyidagicha ta'rifladilar: kimyoviy reaksiya tezligi massalar ta'siriga, ya'ni reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional.

Kimyoviy muvozanat. Ayrim analitik reaksiyalar qaytar, ya'ni bir vaqtda bir biriga qarama-qarshi ikki yo'nalishda boradi. Masalan: Ba^{2+} va Zn^{2+} ionlarini ochish va ajratish reaksiyalari.



reaksiyani umumiy holda,

ko'rinishida yozib, to'g'ri va teskari reaksiyalarning tezliklarini yozsak.

$$v_1 = \kappa_1 [A]^m [B]^n$$

$$v_2 = \kappa_2 [D]^p [C]^g$$

v_1 – to'g'ri reaksiyaning tezligi

κ_1 – to'g'ri reaksiya tezligining konstantasi

v_2 – teskari reaksiyaning tezligi

κ_2 – teskari reaksiya tezligining konstantasi

[A] va [B] reaksiyaga kirishgan moddalarning

[D] va [C] esa reaksiyadan keyingi moddalarning muvozanat konsentratsiyalari, (o'lchov birligi mol/l).

Agar $[A] = [B] = 1$ mol/l bo'lsa, $v_1 = \kappa_1$, bo'ladi.

Demak, reaksiyaga kirishayotgan moddalardan har birining konsentratsiyasi yoki ularning ko'paytmasi, 1 mol/l bo'lganda, boradigan reaksiyaning, shu sharoitdagi tezligi uning tezlik konstantasi deyiladi.

Ma'lum vaqtdan keyin to'g'ri va teskari reaksiya tezliklari tenglashgan $v_1 = v_2$ holati kimyoviy muvozanatdir. (1) va (2) tenglamalarni tenglashtirib olsak

$$\kappa_1 [A]^m [B]^n = \kappa_2 [D]^p [C]^g$$

$$\frac{\kappa_1}{\kappa_2} = \frac{[D]^p [C]^g}{[A]^m [B]^n}; \quad \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = K \text{ belgilasak}$$

$$K = \frac{[D]^p [C]^g}{[A]^m [B]^n} \quad (3)$$

(3) tenglama massa ta'siri qonunining matematik ifodasi bo'lib, quyidagicha ta'riflanadi; Muvozanat vujudga kelganda reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar stehiometrik koefficientlari darajasiga ko'tarilgan, koncentraciyalari ko'paytmasining reaksiya uchun olingan moddalar stehiometrik koefficientlari darajasiga ko'tarilgan koncentraciyalari ko'paytmasiga bo'lgan nisbati, berilgan haroratda shu reaksiya uchun doimiy son bo'lib muvozanat konstantasi deyiladi.

Muvozanat konstantasi K ning fizikaviy ma'nosi, sistemada moddalar koncentraciyalari bir hil bo'lganda va berilgan haroratda to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligidan necha marta katta ekanligini ko'rsatadi.

Muvozanat konstantasining qiymatiga qarab, nazariy yoki hisoblash orqali kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini aniqlash mumkin:

- a) $K < 1$ bo'lsa, teskari reaksiya katta tezlik bilan boradi;
- b) $K > 1$ bo'lsa, to'g'ri reaksiya katta tezlik bilan boradi;
- v) $K = 1$ bo'lsa, reaksiya qaytar bo'ladi;

Kimyoviy muvozanat o'zgarish sharoitlarda uzoq vaqt saqlansa, sharoitlarning o'zgartirib muvozanatni siljitish mumkin. Qaytar reaksiya muvozanatining siljishiga quyidagi omillar ta'sir qiladi:

1. Reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birining koncentraciyasining o'zgarishi.
2. Haroratning o'zgarishi.
3. Gazsimon moddalarda bosimning o'zgarishi.

Muvozanatdagi sistemaga sharoitlar o'zgarishining ta'siri umumiy ifodasini 1884 yilda Le - Chatelier ta'riflab bergan: Agar sistema muvozanat holatida turganda sharoitlardan biri o'zgartirilsa va shunday qilib muvozanat

buzilsa, u holda sistemada muvozanatning tiklanishiga olib keluvchi jarayonlar paydo bo'ladi.

Kimyoviy muvozanat konstantasi ma'lum bo'lganda massalar ta'siri qonunidan foydalanib, quyidagi hisoblashlarni bajarish mumkin.

- 1) kuchsiz elektrolitning dastlabki konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, muvozanatdagi konsentratsiyani hisoblash.
- 2) kimyoviy jarayonlarda boshlang'ich va ohirgi muvozanatdagi konsentratsiyani hisoblash.
- 3) kuchsiz kislota va asoslarning suvli eritmalarida dissosilanish darajasini, vodorod va gidroksil ionlarining konsentratsiyalarini (yoki p^H va p^{OH} ni) hisoblash.
- 4) bufer eritmalarining va gidrolizlanadigan tuz eritmalarining pH va pOH qiymatini hisoblash.
- 5) muvozanatdagi kation va anionlarining muvozanatdagi konsentratsiyalarini va qiyin eruvchan elektrolitlar eruvchanligini hisoblash mumkin. Massalar ta'siri qonuni faqat noelektrolit va suyultirilgan kuchsiz elektrolitlar suvli eritmaları uchun qo'llaniladi.

2.2. Elektrolitik dissosilanish.

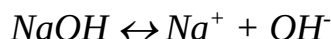
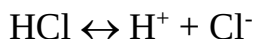
Analitik kimyoda suvli eritmalaridan moddalarning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlashda keng foydalaniladi. Shuning uchun suvli eritma bilan ishlaydigan har bir mutahassis elektrolitik dissosilanish, kuchli va kuchsiz elektrolitlar, dissosilanish darajasi va konstantasi, suvning ion ko'paytmasi, vodorod va gidroksid ko'rsatkich kabi tushunchalarni yaxshi bilishi kerak.

Elektr tokini o'tkazadigan eritma elektrolit eritmasi deyiladi, erigan modda esa elektrolit deb aytiladi. Elektrolitlarga kislota, asos va tuzlar kiradi.

1887 yilda S.Arrenius elektrolitlar suvli eritmada dissosilanish (ionlanish) nazariyasini tushuntirdi. Bu nazariyaga ko'ra:

1) elektrolit molekulası suvda eritilganda ionlar deb aytiladigan elektr zaryadini tashuvchi kichik zarrachalarga dissocilanadi.

Masalan:



musbat zaryadlangan zarrachalar kationlar deb, manfiy zaryadlangan zarrachalar esa anionlar deyiladi.

2) Agar elektrolit eritmasiga tok manbaini ikki qutbi o'pHatsa, anod (+) ga - manfiy zaryadlangan ionlar, ya'ni anionlar, katod (-) ga - musbat zaryadlangan ionlar, ya'ni kationlar tortiladi.

3) Eritmadagi barcha musbat zaryadlangan yig'indisi manfiy zaryadlangan yig'indisiga teng.



4) Dissocilanish qaytar jarayon, shuning uchun qaytarlik («) belgisi qo'yiladi.

Elektrolit dissociyasiyasing miqdoriy tavsifi dissocilanish darajasi hisoblanadi:

$$\alpha = (n/n_0) \cdot 100\%$$

n - dissocilangan molekular soni

n_0 - umumiy molekular soni

Dissocilanish darajasining qiymati:

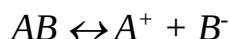
1) erituvchining tabiatiga,

2) haroratga

3) eritma konsentratsiyasiga bog'liq.

Elektrolitik dissocilanish qaytar jarayon bo'lganligi sababli, kimyoviy muvozanat ro'y beradi. Le-Shatel'ye principiga muvofiq erituvchi qo'shish (ya'ni, eritmani suyultirish) bilan dissocilangan molekular soni oshadi, bu esa α - qiymatini oshishiga olib keladi. Shuning uchun α ning qiymatiga qarab elektrolitlarni kuchli va kuchsizga ajratish biroz qiyin.

Elektrolitik dissocilanish jarayonini dissocilanish konstantasi bilan harakterlash qulay.



Moddalar massasi ta'siri qonuniga ko'ra dissocilanish konstantasi

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}$$

bunda, $[A^+]$, $[B^-]$, $[AB]$ - komponentlarining molyar konsentratsiyasi.

Dissocilanish konstantasi dissocilanish darajasidan farq qilib, faqat harorat va elektrolit tabiatiga bog'liq. Kuchsiz elektrolitlar uchun dissocilanish konstantasining qiymatlari ma'lumotnomalarda (2-jadval, 292 bet) keltirilgan.

Eritmaning molyar konsentratsiyasi - S ; bitta molekula dissocilanganda molyar konsentratsiya αC ga teng. Unda yuqoridagi jarayon uchun $[A^+] = [B^-] = \alpha C$, unda dissocilanish konstantasi va darajasi orasidagi bog'lanish quyidagicha yoziladi:

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

α juda kichik bo'lganda $1 - \alpha = 1$ deb olinadi, unda $K = \alpha^2 C$;

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

2.3 Brensted - Lourining protolitik nazariyasi.

Moddaning eritmada ionlanish va dissocilanish jarayonlari erigan modda va erituvchi molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir bilan tushuntiriladi.

Kislota va asoslar klassik nazariyasi berilgan modda turli erituvchilarda eriganda sodir bo'ladigan bir qator hodisalar tushuntirib berolmaydi. Masalan: NH_4Cl suvda NH_4^+ va Cl^- ionlariga dissocilanadi, ya'ni boshqa tuzlarga o'hshaydi, shu bilan birga uning suyuq ammiakdagi eritmasi, bu eritmalarda H^+ ionlari bo'lmasa ham, kislotalarga hos barcha xususiyatlar, hatto vodorod ajratib chiqarish bilan metallar eritish kabi xususiyatini ham namoyon qiladi. Mochevina $CO(NH_2)_2$ suvdagi eritmalarda neytral suyuq

ammiakda kislota hossasiga, suvsiz sirka kislota esa asos hossasiga ega. Suvli eritmalarida juda kuchli bo'lgan nitrat kislota suyuq HF da yoki suvsiz H_2SO_4 da eriganda asos hossaligi bo'lib qoladi. Elektrolitik dissocilanish nazariyasiga zid bo'lgan bunday holatlar ko'plab keltirish mumkin.

Bu nomuvofiqliklarni tushuntirish uchun bir qancha nazariya ilgari surildi. 1923 yilda Berensted - Lowryning protolitik nazariyasi ancha keng tarqaldi. Bu nazariyaga asosan protonlar berish xususiyatiga ega bo'lgan moddalar kislotalar, protonlarni biriktirib olish xususiyatiga ega bo'lgan moddalar asoslar deyiladi.



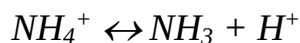
Masalan: sirka kislota o'zidan proton ajratib chiqarganligi uchun Brensted nazariyasiga asosan ham kislota.



(kislota)

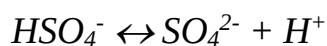
(asos)

Lekin Brensted-Lowry nazariyasiga ko'ra o'zidan proton ajratib chiqaradigan molekulalarga emas, balki ionlar ham kislota hisoblanadi:



(kislota)

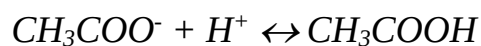
(asos)



(kislota)

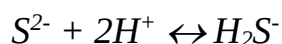
(asos)

O'z navbatida, protonlarni biriktirib olish xususiyatiga ega bo'lgan ionlar asoslar deb hisoblanishi kerak:



(kislota)

(asos)

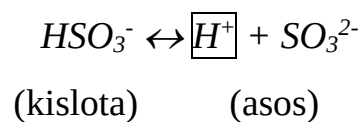
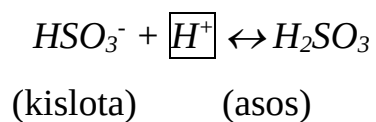


(kislota)

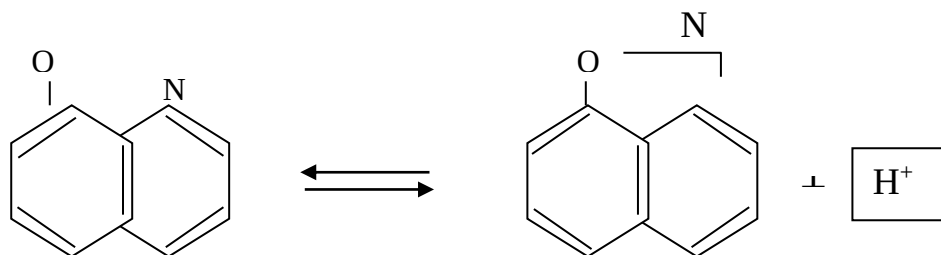
(asos)

Ba'zi ion yoki molekulalar sharoitga qarab ham kislota, ham asos bo'lishi mumkin.

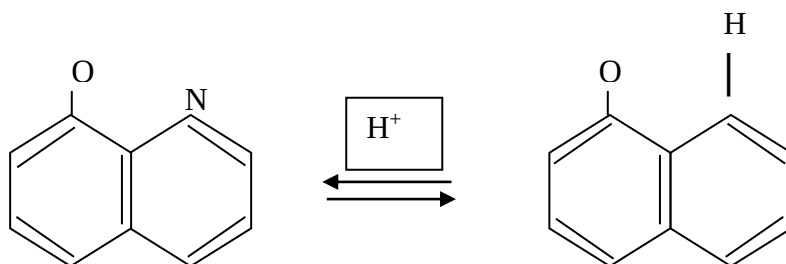
Masalan:



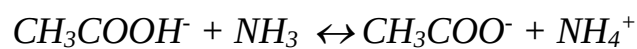
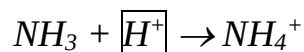
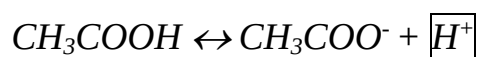
8 - oksihinolin muvozanatda ham kislota



ham asos bo'lib reaksiyaga kirishadi:



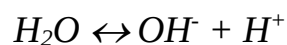
neytralanish reaksiyasining sodir bo'lishi.



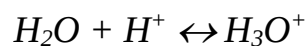
1-kisl 2-asos 1-asos 2-kisl

Agar erituvchi suv bo'lsa, bu erda avvalo uning elektrolit sifatidagi ikki yoqlama harakteriga ahamiyat berish kerak.

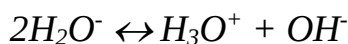
Suv kislota:



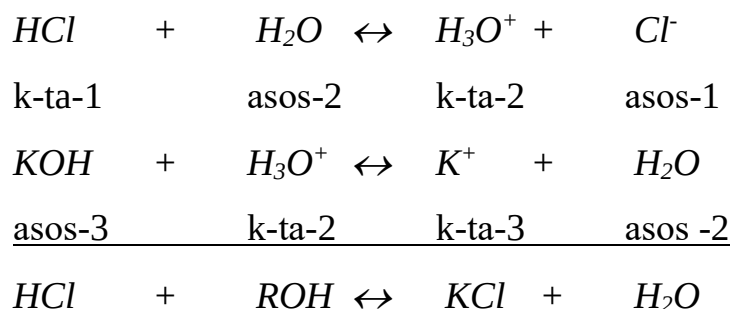
hamda asos bo'lishi mumkin



Bu ikkala tenglamani birlashtirib quyidagicha yozish mumkin



Suvli eritmada kislota va asoslarHing ta'sir reaksiyasini ko'raylik:



Kislota - asosning o'zaro ta'siri qaytar bo'lib proton kislota molekulasidan asos molekulasiga o'tadi.

Kislota - asoslarHing protolitik muvozanat nazariyasi Arreniusning elektrolitik dissocilanish nazariyasiga asoslangan qarashlarga nisbatan ancha umumiy nazariyadir.

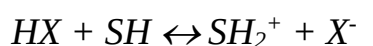
Kislota - asoslardagi muvozanatni hisoblash 2 ta vazifani hal qilishga olib keladi:

- 1) Ergan moddani muvozanat konsentratsiyasidagi pH ini aniqlash.
- 2) pH ma'lum bo'lganda modda tarkibini yoki muvozanatdagi konsentratsiyani aniqlash.

HisoblashlarHing olib borish uchun quyidagilarHing bilish shart.

Protolitlar (elektrolitlar) kuchi dissocilanish konstantasi bilan harakterlanadi.

1. Kislotaning dissocilanish konstantasi

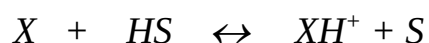


kislota erituvchi

$$K_{HX \downarrow SH}^{kuc} = \frac{a_{SH_2^+} a_{X^-}}{a_{HX}}$$

a - molekuladagi ionlarHing aktivligi.

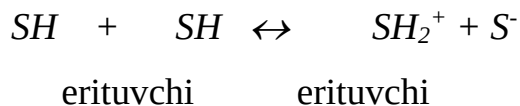
2. Asosning dissocilanish konstantasi



asos erituvchi-

$$K_{X/HS}^{acoc} = \frac{a_{XH^+} a_S}{a_X}$$

2. Erituvchining dissocilanish konstantasi



$$K_{SH} = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}$$

K_{SH} - avtoprotoliz konstantasi

$$K_{SH} = K_{HX/SH}^{kuc} \cdot K_{X/HS}^{acoc}$$

Bu formula yordamida 2 moddaning dissocilanish konstantasining qiymati ma'lum bo'lsa, 3- chisining qiymatini topish mumkin.

Demak, kislota va asosning kuchli yoki kuchsizligi erituvchining kislota-asos hossasiga bog'liq.

2.4. Aktivlik. Aktivlik koefficienti va ion kuchi.

Ionlararo kuch eritmaning elektr o'tkazuvchanligini pasaytiribgina qolmay, balki osmotik bosim kattaligiga, muzlash va qaynash haroratiga hamda ionlarning kimyoviy reakciyaga kirishish hususiyatiga ham ta'sir etadi.

Ionlar kuchi ta'sirini hisobga olish uchun 1901 y G.Lbyuis eritmada samarali koncentraciyani ifodalash uchun ionlar aktivligi (α) degan tushunchani kiritdi. Ionlar ana shu aktivligi (samarali koncentraciya) ga muvofiq o'zaro ta'sirlashadi.

Cheksiz suyultirilgan eritmalarda aktivlik koncentraciyaga teng:

$$a = c (1)$$

Real eritmalarda ionlararo kuchning ta'siri tufayli aktivlik koncentraciyadan kichik bo'ladi. Buni izohlash uchun N.Berrum fanga aktivlik koefficienti tushunchasini kiritdi.

Aktivlikning ion (haqiqiy) koncentraciyasiga nisbati aktivlik koefficienti (f) deyiladi:

$$f = a/c \quad (2)$$

Demak, aktivlik koefficienti faqat eritmadagi elektrolitning koncentraciyasiga bog'liq bo'lib qolmay, balki shu eritmadagi tashqi ionlar koncentraciyasiga ham bog'liqdir. Shu ionlarning o'zaro ta'sir kuchini ifodalovchi kattalik ion kuchi qonunini 1921 yilda amerika olimlari T.N.Lbyuis va M.Rendal kashf qildi. Eritmaning ion kuchi (μ) eritmadagi barcha ionlar koncentraciyalarining o'sha ion zaryadlari kvadrati ko'paytmasi yig'indisining yarmiga teng, ya'ni:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) \quad (3)$$

bu erda

$C_1, C_2, \dots, C_n$ - eritmadagi har bir ionning koncentraciyasi (g-ion/l);

$Z_1, Z_2, \dots, Z_n$ - ionlarning zaryadlari.

Umumiy holda:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{n-i} C_i Z_i \quad (4)$$

Ion kuchi ortishi bilan eritmada aktivlik koefficienti kamaya boradi. Ammo ma'lum bir minimal qiymatga erishgandan so'ng ion kuchi ortishi bilan aktivlik koefficienti ham orta boradi.

Eritmaning ion kuchi bilan aktivlik koefficienti orasidagi matematik bog'lanishni 1923 yilda P.Debay va E.Hyukkelb aniqlagan. Eritmaning koncentraciyasiga qarab, bu bog'lanish turlicha ifodalanadi. Suyultirilgan eritmalar uchun:

$$\lg f = -0,5 Z^2 \sqrt{\mu} \quad (5)$$

Yuqori koncentraciyadagi eritmalar uchun:

$$\lg f = -\frac{0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (6)$$

Koncentrlangan eritmalar uchun (6) formula quyidagicha yoziladi:

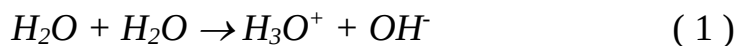
$$\lg f = -\frac{0,5 \cdot Z^2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + a \cdot 0,33 \cdot 10^8 \cdot \sqrt{\mu}} + A \quad (7)$$

bunda

a - shu ion radiusi, sm

A - empirik koefficient.

:



Tenglama soddalashtirilgan holda yozilsa $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ bo'ladi.

Bunga massalar ta'siri qonunini qo'llanilsa, suvning dissocilanish konstantasi

$$K_{H_2O} = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (2) \text{ kelib chiqadi.}$$

Suvning ionlanish darajasi juda kich: 25°C da 1 litr suvning 1:10000000 yoki 10^{-7} moligina ionlarga ajraladi, shuning uchun ionlarga ajralmagan molekulalar soni ionlarga ajralgan molekulalar sonidan bir necha barobar katta bo'ladi. K_W doimiy kattalik bo'lib suvning ion ko'paytmasi deyiladi

$$K_W = K_{H_2O} \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (3)$$

1 l suvning (25°C da) massasi 997,8 g H_2O ning molekulyar massasi 18,02 g/mol. 1 l suvda H_2O ning mollar soni 25°C da

$$[H_2O] = \frac{997,8}{18,02} = 55,4 \text{ mol/l, bundan}$$

u holda ohirgi tenglikdan:

$$\begin{aligned} K_W &= 18 \cdot 10^{-16} \cdot 55,4 = 1 \cdot 10^{-14}; \\ K_W &= [H^+] [OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \end{aligned} \quad (4)$$

(4) -tenglamadan $[H^+]$ va $[OH^-]$ tonsak,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7}, \text{ g.ion/l} \quad (5)$$

Bu tenglamadan shunday hulos qilish mumkinki, suvli eritmadagi $[H^+]$ va $[OH^-]$ koncentraciyasining har qanday qiymatlarida ularning ko'paytmasi doimiy son bo'lib, $1 \cdot 10^{-14}$ ga teng. Hisoblashlarda qulaylik bo'lishi uchun 1909 y S.Syorensen vodorod (pH) va gidroksid (pOH) ko'rsatgich kiritishni taklif

qilgan. Eritmadagi vodorod va gidroksid ionlari konsentratsiyalarining teskari ishorali o'nli logarifmi tegishli vodorod va gidroksid ko'rsatkich deyiladi.

$$pH = -\lg [H^+] ; \quad pOH = -\lg [OH^-] \quad (6)$$

Umuman, har qanday eritma uchun vodorod ko'rsatkich va gidroksid ko'rsatkich yig'indisi 14 ga teng.

$$pH + pOH = 14 \quad (7)$$

pH va pOH ning qiymatlari eritmaning muhitini harakterlaydi. Shunga ko'ra:

agar $pH < 7$ bo'lsa, eritmaning muhiti kislotali;

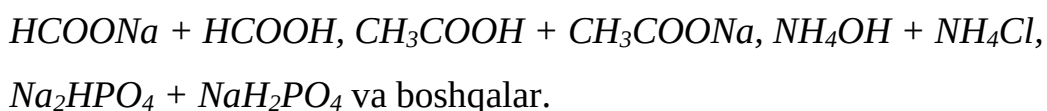
agar, $pH > 7$ bo'lsa, eritmaning muhiti ishqoriy;

agar, $pH = pOH = 7$ bo'lsa, eritmaning muhiti neytral bo'ladi.

Vodorod ko'rsatkichning qiymati 1 dan 14 gacha qabul qilingan. Eritmadagi ionlar ko'rsatkichlaridan biri ma'lum bo'lsa ikkinchisini yuqoridagi formulalardan foydalanib topish mumkin.

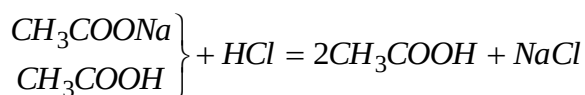
2.6. Bufer eritmalar.

Analitik kimyoda ayrim tajribalarni, ayniqsa, tekshiriladigan eritmadan ionlarni cho'ktirishda, eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasi aniq va doimiy bo'lishi kerak. Shuning uchun analiz jarayoni $[H^+]$ ionlari konsentratsiyasini doimiy saqlab turuvchi bufer eritmalar (boshqaruvchilar) ishlatiladi. Eritma suyultirilganda yoki eritmaga oz miqdorda kuchli kislota (yoki ishqor) qo'shilganda ham pH qiymati o'zgarmaydigan kuchsiz kislota va uning tuzidan yoki kuchsiz asos va uning tuzi aralashmalaridan, shuningdek ko'p asosli kislota tuzlari aralashmalaridan iborat bo'lgan eritmalar bufer eritmalar deyiladi. Bufer eritmalarga quyidagi aralashmalar kiradi:

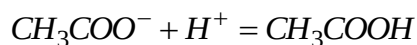


Bufer eritmalarining bufer ta'siri qo'shiladigan kislota yoki ishqorni H^+ yoki OH^- ionlarini bog'lab, kuchsiz elektrolit hosil qilishiga asoslangan.

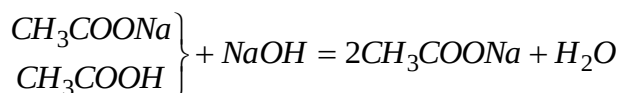
Masalan, agar acetatli $CH_3COOH + CH_3COONa$ bufer eritmaga kislota qo'shilsa, quyidagicha reaksiya boradi:



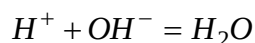
yoki ionli ko'rinishda



agar kuchli ishqor qo'shilsa, quyidagicha reaksiya boradi:

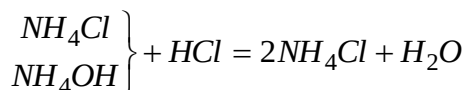


yoki ionli ko'rinishda

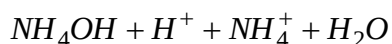


Birinchi holda, kuchli kislota o'rniga kuchsiz kislota sirka kislota, ikkinchi holda esa sirka kislotaning H^+ kationi ishqorning OH^- anionini bog'lab dissocilanmaydigan H_2O molekulasini hosil qiladi.

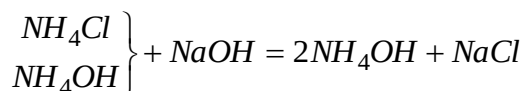
Shuningdek, ammiakli bufer eritmalarining bufer ta'sirini quyidagi reaksiyalar yordamida tushuntirish mumkin. Bufer eritmaga kuchli kislota, masalan, HCl ta'sir ettirilsa, suv va tuz hosil bo'ladi.



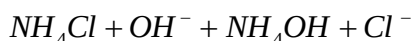
yoki ionli ko'rinishda



Bufer eritmaga kuchli ishqor, masalan, $NaOH$ ta'sir ettirilsa, kuchsiz asos va tuz hosil bo'ladi.



yoki ionli ko'rinishda



Demak, bufer eritma ma'lum miqdorgacha kislota yoki ishqor qo'shilganda ham o'zining pH qiymatini saqlab qoladi.

Bufer eritmalar bufer sig'imi bilan harakterlanadi. Bufer eritmaning pH ini ko'pi bilan bir-birlikka o'zgartirish uchun unga qo'shish mumkin bo'lgan muayyan konsentratsiyali (mol/l yoki g-ekv/l bilan ifodalangan) kuchli kislota yoki ishqorning eng ko'p miqdori bufer sig'imi deyiladi.

Bufer eritmalardan analizda foydalanishda quyidagilarni hisobga olish kerak:

1. Har qanday bufer eritma kislota yoki ishqor qo'shilganda rN ning doimiyligini saqlab turuvchi muayyan bufer sig'imiga ega bo'ladi.

2. Bufer eritmadagi komponentlarning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, bufer sig'imi shuncha katta bo'ladi. Masalan: 1 l HCl yoki ishqor 1 l ammoniyli bufer eritmaga qo'shilganda, o'zgargan pH ning qiymati 3-jadvalda keltirilgan.

3-Jadval

Qo'shilgan NaOH mol/l	Ammiakli bufer eritma pH n		Qo'shilgan HCl mol/l	Ammiakli bufer eritma pH n	
	0,1 n	1 n		0,1 n	1 n
0,01	9,33	0,25	0,01	9,16	9,24
0,10	11,12	9,33	0,10	5,12	9,16
1,00	13,65	9,72	1,00	0,35	4,62

3. Tarkibida bir hil konsentratsiyali kuchsiz kislota va uning tuzi yoki kuchsiz asos va uning tuzi bo'lgan eritmaning bufer sig'imi eng yuqori bo'ladi.

4. Bufer eritmaga kislota yoki ishqor qo'shilgan sari eritmaning rN o'zgarishiga turg'unligi kamayib boradi.

Masalan: 1 l 0,1 n acetatli bufer eritmaga HCl yoki NaOH qo'shilganda pH ning (o'rtacha) o'zgarishi quyidagicha bo'ladi:

0,00 - 0,02 mol HCl yoki NaOH - 0,085 pH birligi

0,02 - 0,05 mol HCl yoki NaOH - 0,10 pH birligi

0,05 - 0,10 molʻ HCl yoki NaOH - 0,28 pH birligi

Kimyoviy analizda ishlatiladigan bufer eritmalarining pH qiymatini nazariy hisoblash mumkin. Kuchsiz kislota va uning tuzi aralashmasidan iborat bufer eritmadagi $[H^+]$ - ionlarining konsentratsiyasi

$$[H^+] = K_{\text{кисл}} \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{тюз}}} \quad (1)$$

formula bilan hisoblanadi.

Bu tenglama logarifmlab olinsa, shu eritmada vodorod ko'rsatkichini hisoblash formulasi kelib chiqadi:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{тюз}}} \quad (2)$$

Kuchsiz asos va uning tuzi eritmasi uchun eritmaning pOH, pH - qiymatlari quyidagicha hisoblanadi:

$$pOH = pK_{\text{асос}} - \lg \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{тюз}}}$$

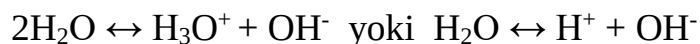
$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{\text{асос}} + \lg \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{тюз}}}$$

Bufer eritmalar kimyoviy analizda keng ishlatiladi, ayniqsa, reaksiyani aniq bir pH qiymatida olib borishda. Masalan:

- 1) ammiakli bufer erit ($NH_4OH + NH_4Cl$, $pH = 9,2$) II guruh kationlarini guruh reagenti ta'sirida cho'ktirishda;
- 2) Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ionlarini Mg^{2+} ionidan ajratishda;
- 3) Ba^{2+} ionini $K_2Cr_2O_7$ bilan cho'ktirishda ;
- 4) III guruh kationlarini cho'ktirishda va Al^{3+} , Cr^{3+} ionlarini gidroksidlar ko'rinishida ajratishda;
- 5) formiatli bufer eritma ($HCOOH + HCOONa$ $pH \approx 2$). Zn^{2+} ionini Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ionlari bilan birgalikda sulfidlar holida cho'ktirib, ajratishda;
- 6) fosfatli bufer eritma ($Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4$ $pH \approx 8$) oksidlanish - qaytarilish reaksiyalarini bajarishda.

2.7. Tuzlarning gidrolizi

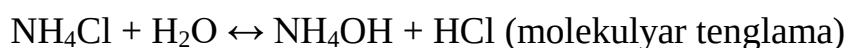
Analitik reaksiyalar tuz hosil bo'lishi, ya'ni ularning bir turdan boshqasiga o'tishi bilan boradi. Shu sababli tuzlarning suvli eritmalaridagi holati va ular bilan bog'liq bo'lgan kimyoviy jarayonlarni, ayniqsa, tuzlarning gidrolizini etarlicha o'rganish zarur. Gidroliz eritmadagi tuz ionlari bilan suv molekulalarining o'zaro ta'siri natijasida kuchsiz elektrolitlar hosil bo'lishi jarayonidir. Gidroliz natijasida ko'pincha eritmaning muhiti (pH i) o'zgaradi. Gidroliz jarayonida eritmada kuchsiz asos, kuchsiz kislota, gidrokso-tuzlar, kam eriydigan birikmalar, ba'zan kompleks birikmalar hosil bo'ladi. Natijada gidroliz tufayli suvning dissocilanish muvozanati:



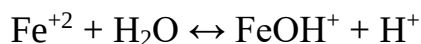
u yoki bu tomonga siljiydi. Buni quyidagi hollarda ko'rish mumkin:

Agar suvning H^+ - ionlari tuz ionlari bilan biriksa, eritmada OH^- ionlari miqdori oshib ketadi ($[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$), bunda muhit ishqoriy bo'lib qoladi ($\text{pH} > 7$). Agar tuz ionlari o'ziga OH^- ionlarini biriktirib olsa, eritmada H^+ ionlari ko'payib, ($[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$) eritma kislotali muhit namoyon qiladi ($\text{pH} < 7$).

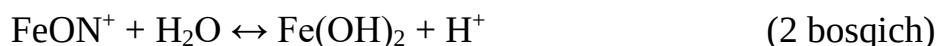
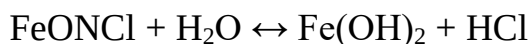
Uch hil tuzlar gidrolizga uchraydi: a) kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi, kation bo'yicha gidroliz (NH_4Cl , ZnCl_2 , FeSO_4 , MnCl_2 , AlCl_3 va boshqalar) deb aytiladi. Bunday tuzlar suvda eritilganda tuz kationlari suv molekulasining OH^- ionlari bilan bog'lanib, kuchsiz elektrolit hosil qiladi. Eritmada H^+ ionlari yig'ilib, eritma kislotali muhitga ega ($\text{pH} < 7$) bo'ladi. Masalan:



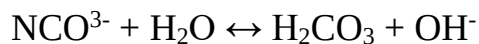
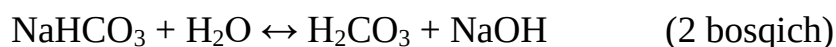
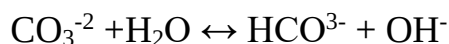
Tuz tarkibidagi kation (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ko'p zaryadli bo'lsa gidroliz bosqichma - bosqich boradi. Asosan birinchi bosqich amalga oshadi:



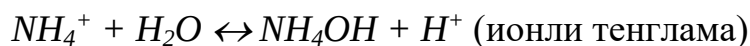
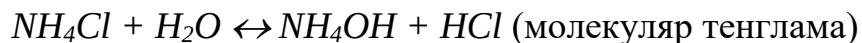
Ikkinchi va keyingi bosqichlar tashqi ta'sir (qizdirish, elektrolitlar) tufayli borishi mumkin:



b) kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi, anion bo'yicha gidroliz (Na_2CO_3 , KCN , Na_2S , CH_3COONa , K_2S va boshqalar) deb aytiladi. Gidroliz natijasida OH^- ionlari yig'ilib eritma muhiti ishqoriy ($\text{pH} > 7$) bo'ladi.



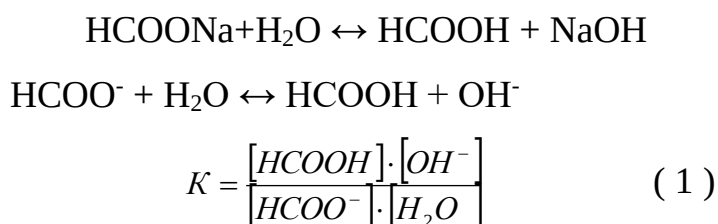
v) kuchsiz asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi, ham kation, ham anion bo'yicha gidroliz ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ va boshqalar) deb aytiladi. Bunday tuzlar eritmada suv molekulasiidagi H^+ va OH^- ionlari bilan bog'lanadi. Gidroliz natijasida hosil bo'lgan elektrolitlarning dissocilanish konstantasining qiymatiga qarab eritma muhiti neytral, kuchsiz kislotali yoki kuchsiz ishqoriy bo'lishi mumkin. Masalan:



Gidroliz natijasida hosil bo'lgan va ning dissocilanish konstantasining qiymati bir-biriga yaqin bo'lganligi sababli eritma muhiti neytral bo'ladi.

Kuchli kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchramaydi, chunki ular kuchsiz elektrolitlar hosil qilmaydi, ya'ni eritmada to'liq ionlarga ajraladi.

Gidroliz qaytar jarayon bo'lib, har bir tuz gidrolizlanish konstantasi K_{gidr} va gidrolizlanish darajasi h bilan harakterlanadi. Anion bo'yicha gidrolizga uchraydigan tuzning gidroliz reaksiya tenglamasini yozib, massalar ta'siri qonuni asosida muvozanat konstantasi yoziladi:



Eritmada suvning konsentratsiyasi - $[\text{H}_2\text{O}]$ juda yuqori bo'lganligi uchun, o'zgarma deb hisoblash mumkin, u holda uni tenglamaning chap tomoniga o'tkazilsa:

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \quad (2)$$

va $K[\text{H}_2\text{O}]$ ni K_{gidr} bilan belgilansa, unda:

$$K_{\text{gidr}} = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \quad \text{bo'ladi.} \quad (3)$$

(3) tenglamani soddalashtirish uchun, tenglamani surat va mahrajini $[\text{H}^+]$ ga ko'paytirib, tenglama tubdan o'zgartiriladi (3) tenglamani soddalashtirish uchun, tenglamani surat va mahrajini $[\text{H}^+]$ ga ko'paytirib, tenglama tubdan o'zgartiriladi.

$$K_{\text{gidr}} = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+]} \quad (4)$$

$$K_W = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (5)$$

$$\frac{1}{K_{\text{HCOOH}}} = \frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+]} \quad (6)$$

(5) va (6) tenglamani (4) tenglamaga qo'yilsa:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{HCOOH}}} \quad (7)$$

yoki umumiy ko'rinishda

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{кисл}}} \quad (8) \text{ kelib chiqadi.}$$

Gidroliz darajasi gidrolizlangan tuz konsentratsiyasining ($C_{\text{гидр}}$) tuzning umumiy konsentratsiyasi ($C_{\text{умум}}$) ga bo'lgan nisbati bilan aniqlanadi:

$$h_{\text{гидр}} = \frac{C_{\text{гидр}}}{C_{\text{умум}}} \quad (9)$$

Anion bo'yicha gidrolizga (kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuz) uchraydigan tuzlarning gidroliz darajasi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$h_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{туз}}}} \quad (10)$$

Kation bo'yicha gidrolizga (kuchli kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuz) uchraydigan tuzlarning gidroliz konstantasi va darajasi quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{асос}}} \quad (11)$$

$$h_{\text{гидр}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{асос}} \cdot C_{\text{туз}}}} \quad (12)$$

Ham kation, ham anion bo'yicha gidrolizga (kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuz) uchraydigan tuzlarning gidroliz konstantasi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$K_{\text{гидр}} = \frac{K_w}{K_{\text{асос}} \cdot K_{\text{кисл}}} \quad (13)$$

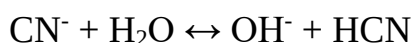
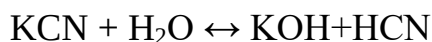
Gidroliz darajasi esa quyidagi tenglik bilan ifodalanadi:

$$\frac{h_{\text{гидр}}}{1 - h_{\text{гидр}}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{асос}} \cdot K_{\text{кисл}}}} \quad (14)$$

Gidroliz darajasi quyidagi omillarga bog'liq.

1. Gidroliz natijasida hosil bo'lgan kislota va asosning tabiatiga hosil bo'lgan kislota yoki asos qancha kuchsiz bo'lsa, ya'ni dissocilanish konstantasi (K_{asos} , K_{kisl}) qancha kichik bo'lsa, gidroliz darajasi shuncha katta bo'ladi.

2. Tuzning konsentratsiyasi. Gidroliz qaytar jarayon bo'lgani uchun eritmaga suv qo'shilganda tuzning konsentratsiyasi kamayadi. Gidroliz natijasida hosil bo'lgan kislota yoki asosdan birini gidroliz jarayonidan kamaytirib, gidrolizni o'ngga siljitish mumkin.

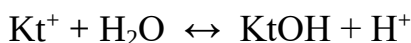


3. Tuz eritmasining harorati. Eritmani qizdirish bilan gidroliz darajasi oshadi, chunki suvni dissocilanish darajasi oshadi, ya'ni eritmada $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlari oshadi.

Gidrolizga uchraydigan tuz eritmalarining pH va pOH ini hisoblash gidroliz konstantasiga asoslangan.

1. Kuchli kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuz eritmalarining pH va pOH ini hisoblash.

Bunday tuz gidrolizini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:



Gidroliz reaksiya tenglamasidan ko'rinadiki, $[KtOH] = [H^+]$, bularning ko'paytmasi $[KtOH] \cdot [H^+] = [H^+]^2$ teng. Ma'lumki, bunday tuzlarning gidroliz darajasi uncha katta emas, $h \leq 0,01$. Unda gidrolizga uchramagan kationning konsentratsiyasi tuzning umumiy molyar konsentratsiyasiga $[Kt^+] = C_{tuz}$ teng, yuqoridagi kattaliklarni gidrolizlanish konstantasi tenglamasiga qo'yilsa:

$$K_{gidp} = \frac{[KtOH][H^+]}{[Kt^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_{miz}} \quad (15)$$

$$[H^+] = \sqrt{K_{gidp} \cdot C_{miz}} \quad (16)$$

aslida
$$K_{gidp} = \frac{K_w}{K_{KtOH}} \quad (17)$$

(17) tenglamani (16) tenglamaga qo'yilsa

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{my3}}{K_{KtOH}}} \quad (18)$$

(18) tenglamani logarifmlab pHni topilsa.

$$- \lg[H^+] = -\frac{1}{2}(\lg K_W + \lg C_{my3} - \lg K_{KtOH});$$

$$- \lg[H^+] = \frac{1}{2}(-\lg K_W - \lg C_{my3} + \lg K_{KtOH});$$

$$pH = \frac{1}{2}(-\lg 10^{-14} - \lg C_{my3} + \lg K_{KtOH});$$

yoki

$$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{acoc} - \frac{1}{2} \lg C_{my3} \quad (19)$$

$$pOH = 14 - pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{acoc} + \frac{1}{2} \lg C_{my3} \quad (20) \text{ bo'ladi.}$$

2. Kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuz eritmalarining pH va pOH ini hisoblash.

Bunday tuzlar quyidagi ko'rinishda gidrolizga uchraydi:



ionli tenglamadan ko'rinadiki, $[HAn] = [OH^-]$, ko'paytmasi $[HAn] \cdot [OH^-] = [OH^-]^2$, $[An^-] = C_{tuz}$ deb gidroliz konstantasi tenglamasiga qo'yilsa:

$$K_{zudp} = \frac{[HAn] \cdot [OH^-]}{[An^-]} = \frac{[OH^-]^2}{C_{my3}} \quad (21)$$

$$[OH^-] = \sqrt{K_{zudp} \cdot C_{my3}} \quad (22)$$

$$K_{zudp} = \frac{K_W}{K_{HAn}} \quad (23)$$

va (23) tenglamani (21) tenglamaga qo'yib, logarifmlansa,

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_{my3}}{K_{HAn}}}$$

$$- \lg[OH^-] = -\frac{1}{2}(\lg K_W + \lg C_{my3} - \lg K_{HAn})$$

yoki

$$pOH = \frac{1}{2} \left(-\lg 10^{-14} + \lg K_{\text{кисл}} - \lg C_{\text{муз}} \right)$$

$$pOH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{муз}} \quad (24)$$

$$pH = 14 - pOH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{муз}} \quad (25) \text{ hosil bo'ladi.}$$

3. Kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuz eritmalarining pH va pOH ini hisoblash

Bunday tuzlar quyidagi ko'rinishda gidrolizga uchraydi:



Gidroliz konstantasi tenglamasi

$$K_{\text{gidp}} = \frac{[KtOH][HAn]}{[Kt^+][An^-]} = \frac{K_W}{K_{KtOH} \cdot K_{\text{кисл}}} \quad (26)$$

qaysiki, $[KtOH] = [HAn]$, ko'paytmasi $[KtOH][HAn] = [HAn]^2$, $[Kt^+] = [An^-]$ = C_{tuz} , ko'paytmasi $[Kt^+] \cdot [An^-] =$ kattaliklarni (26) tenglamaga qo'yilsa:

$$K_{\text{gidp}} = \frac{[HAn]^2}{C_{\text{муз}}^2} = \frac{K_W}{K_{KtOH} \cdot K_{HAn}} \quad (27)$$

$$[HAn] = \frac{[H^+][An^-]}{K_{HAn}} \text{ bilgan holda } \frac{[H^+]^2 C_{\text{муз}}^2}{C_{\text{муз}}^2 \cdot K_{HAn}^2} = \frac{K_W}{K_{\text{асос}} \cdot K_{\text{кисл}}}$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_W \cdot C_{\text{муз}}^2 \cdot K_{\text{кисл}}}{K_{\text{асос}} \cdot K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{муз}}^2}$$

tenglamani qisqartirib yozilsa

$$[H]^2 = \frac{K_W \cdot K_{\text{кисл}}}{K_{\text{асос}}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{\text{кисл}}}{K_{\text{асос}}}} \quad (30)$$

(14) tenglamani logarifmlansa

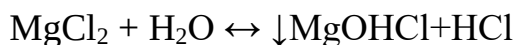
$$-\lg[H^+] = -\frac{1}{2}(\lg K_W + \lg K_{\text{кисл}} - \lg K_{\text{асос}})$$

$$pH = \frac{1}{2} \left(-\lg 10^{-14} - \lg K_{\text{кисл}} + \lg K_{\text{асос}} \right)$$

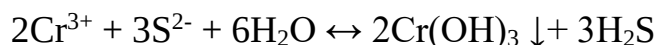
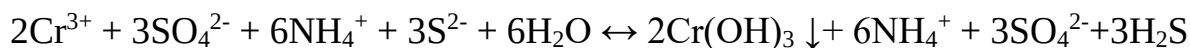
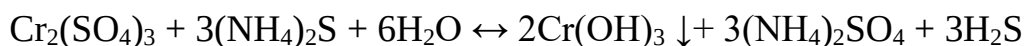
$$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{acoc}} \quad (31)$$

Gidrolizdan kimyoviy analizda foydalanish. Kimyoviy analizda gidrolizdan keng foydalaniladi:

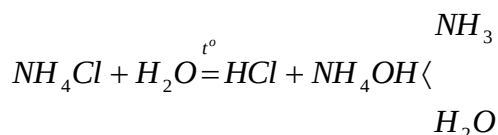
1. Birinchi analitik guruh kationlari aralashmasi analizida, eritma bug'latilgandan keyin, MgCl_2 ning gidrolizi natijasida MgOHCl cho'kmasi hosil bo'ladi.



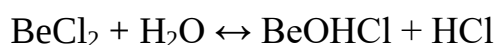
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CH_3COONa , Na_2CO_3 kabi suvli eritmada gidrolizlanib, erkin OH^- ionlarini hosil qiladigan tuzlarning eritmalaridan metall kationlarini gidroksidlar holida cho'ktirishda foydalaniladi.



2. Ammoniy kationini ochishda, uning tuzlarini gidrolizlab qizdirilganda erkin ammiakning ajralib chiqishi kuzatiladi.



3. Ayrim kationlarning tuzlari gidrolizga uchrab, tuz cho'kmalarini hosil qilishidan shu kationlarni ochishda foydalaniladi (BeCl_2 , BiCl_3 , SbCl_3). Masalan:

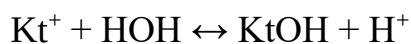


Ayrim hollarda gidroliz analizni olib borishga halaqit beradi. Shuning uchun gidrolizni kuchaytirish va susaytirish usullarini ham bilish kerak. Gidrolizni uch yo'l bilan kuchaytirish yoki susaytirish mumkin:

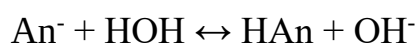
- 1) eritmaga boshqa gidrolizga uchraydigan biror tuz, kislota yoki ishqorni qo'shish.
- 2) tuz eritmasi konsentratsiyasini o'zgartirish.

3) tuz eritmasini qizdirish yoki sovutish, ya'ni haroratni o'zgartirish bilan gidrolizni kuchaytirish yoki susaytirish mumkin.

Masalan, kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuz gidrolizini kuchaytirish uchun eritmaga, gidroliz natijasida hosil bo'lgan H^+ ionini bog'lab olish uchun ishqor qo'shiladi

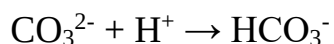


Kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuz gidrolizini kuchaytirish uchun eritmaga gidroliz natijasida hosil bo'lgan OH^- ionini bog'lab oladigan kislota qo'shiladi.



Agar shu turdagi tuzlarning gidroliz jarayoniga ishqor qo'shilsa, gidroliz susayadi.

Gidrolizni kuchaytirish yoki susaytirish uchun boshqa elektrolit ham qo'shiladi: HCO_3^- , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ ionlari eritmada H^+ ionlarini bog'lab oladi.



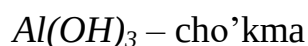
OH^- ionlari kompleks ionlar $[Co(OH)]^+$, $[Al(OH)]^{2+}$, $[Al(OH)_2]^+$ yoki boshqa neytral kuchsiz asos molekulalarini hosil qiladi.

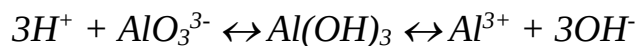
Ikkinchi va uchinchi usullar yuqorida ko'rib chiqildi.

2.8. Amfoterlik.

Bir qator moddalar suvli eritmada sharoitga qarab ham kislota, ham asos hossasini namoyon qiladi. Bunday moddalarga amfoterlar deb, hodisaning o'zi esa amfoterlik deyiladi.

Uchinchi va beshinchi guruh kationlarini o'rganishda amfoterlik hossasini namoyon, qiladigan kationlarni uchratish mumkin. Bularga $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $As(OH)_3$ misol bo'ladi, dissocilanishini quyidagi sxema ko'rinishida yozish mumkin:





kislotalarga eritma asoslarga

o'xshab dissocilanishi

Har ikkala holda dissocilanish konstantasi :

a) $Al(OH)_3$ uchun asos hossasi bo'lganda

$$K_{acoc} = \frac{[Al^{3+}][OH^-]^3}{[Al(OH)_3]} = 8 \cdot 10^{-25}$$

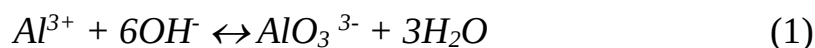
b) $Al(OH)_3$ uchun kislota hossasi bo'lganda

$$K_{kисл} = \frac{[H^+]^3 [AlO_3]^{3-}}{[H_3AlO_3]} = 4 \cdot 10^{-13} \text{ ga bo'ladi.}$$

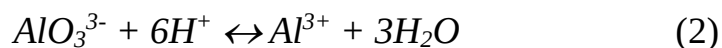
Yuqoridagi qiymatlardan ko'rinadi $Al(OH)_3$ dissocilanish konstantasi bir hil qiymatga ega emas. Amfoter gidroksidlarni kislotali, asosli dissocilanish qiymatiga qarab, berilgan gidroksidning qaysi hossalari kuchliroq ekanligini aniqlash mumkin.

Amfoter gidroksidning formulasi	$K_{Kt(OH)}$	K_{Han}
$Be(OH)_2$	10^{-30}	10^{-18}
$Jn(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-16}$
$Al(OH)_3$	$8 \cdot 10^{-25}$	$4 \cdot 10^{-13}$
$Ga(OH)_3$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-11}$
$Pb(OH)_2$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-16}$

Demak, $Al(OH)_3$ da kislotali hossa asosli hossaga nisbatan kuchli. $Al(OH)_3$ eritmasida ham Al^{3+} kationi va AlO_3^{3-} anioni bo'ladi. Eritmaga ishqor ($[OH^-]$) qo'shilganda muvozanat AlO_3^{3-} ionlari hosil bo'lishi tomon siljiydi:



Kislota ($[H^+]$) qo'shilganda muvozanat Al^{3+} ionlari hosil bo'lishi tomon siljiydi:



(1) va (2) tenglamalar uchun massalar ta'siri qonunini qo'llasak analitik kimyoda, tajribalarni bajarish uchun ahamiyatga ega bo'lgan, ionlanish jarayonlari muvozanatda bo'lgandagi holat pH_{uzo} - amfoterlarni izoelektrik nuqtasini hisoblash mumkin.

$$\frac{K_{\kappa\kappa\kappa\kappa} [Al(OH)_3]}{[H^+]^6} = \frac{K_{acoc} [Al(OH)_3]}{[OH^-]^6} \quad (3)$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{H^+}; \quad [Al^{+3}] = [AlO_3^{-3}] \text{ deb (3) tenglamaga qo'ysak,}$$

$$\frac{K_{\kappa\kappa\kappa\kappa}}{[H^+]^6} = \frac{K_{acoc} [H^+]}{K_W}; \quad [H^+]^2 = \frac{K_{\kappa\kappa\kappa\kappa} \cdot K_W}{K_{acoc}}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{\kappa\kappa\kappa\kappa} \cdot K_W}{K_{acoc}}}$$

$$pH_{uzo} = \frac{1}{2} (pK_{\kappa\kappa\kappa\kappa} + pK_W - pK_{acoc}) \quad (4)$$

($K_W = [H^+] \cdot [OH^-]$ - suvning ion ko'paytmasi)

Amfoter gidroksidlarni to'liq cho'ktirish uchun eritmaning pH i juda katta ahamiyatga ega bo'lib, pH_{uzo} teng yoki $pH \approx pH_{uzo} \pm 1$ bo'lishi kerak. Masalan: $Al(OH)_3$ to'la cho'kishi $pH = 3,4 - 5,0$, $Zn(OH)_2$ cho'kishi $pH = 6,2 - 8,7$ bo'lganda bo'ladi.

Amfoterlikdan analitik kimyoda quyidagi maqsadlarda foydalaniladi:

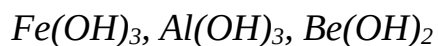
1) Kationlarni gidroksidlar ko'rinishida cho'ktirishda, eritmaga ortiqcha ishqor qo'shilganda amfoter hossaga ega bo'lgan metall ionlari eritmaga o'tadi. Masalan: Fe^{+3} , Al^{+3} , ionlar bo'lgan eritmaga $NaOH$ qo'shilganda $Fe(OH)_3$ cho'kmada, Na_3AlO_3 eritmada bo'ladi.

2) Amfoter gidroksidlarni ($Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Be(OH)_2$) erimaydigan gidroksidlardan ($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$ va boshqalar) ajratishda

3) Ayrim amfoter gidroksidlarni (masal $Be(OH)_2$ ni $NaHCO_3$ eritmasida qaynatib) eritish(qaysiki boshqa gidroksidlar erimaydi) da.

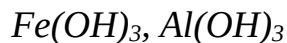
4) Fe^{3+} , Al^{+3} , Be^{2+} va Mn^{2+} ionlari bo'lgan eritmani sistemali analiz qilishda: eritmaga $NH_4OH + NH_4Cl$ ta'sir etirilganda

1 - cho'kma



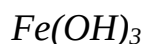
1 - cho'kmaga $NaHCO_3$ qo'shib qizdirilganda

2 - cho'kma



2 - cho'kmaga ortiqcha $NaOH$ qo'shganda

3 - cho'kma



1 – eritma



2 - eritma



3 – eritma



Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Massalar ta'siri qonunini ta'riflang. Uning analitik kimyodagi ahamiyatini tushuntiring.
2. Elektrolitik dissociaciya nima ($K_{diss.}$)? Kuchli elektrolitlarni dissocilanish konstantasi to'g'risida gapirish mumkinmi?
3. Suvning ion ko'paytmasi, pH va pOH haqida tushuncha bering.
4. Bufer eritma nima? Bufer eritmalar $[H^+]$, $[HO^-]$, pH va pOH qanday hisoblanadi?
5. Bufer eritmalaridan analitik kimyoda foydalanish.
6. Tuzlarning gidrolizi nima? Tuzlar gidrolizidan analitik kimyoda foydalanish. Gidroliz jarayonida muvozanatning siljishi va pH qiymatining o'zgarishi.
7. Туз гидролизидан аналитик кимуода фойдаланиш.
8. Amfoter elektrolitlardan analitik kimyoda foydalanish.

9. II analitik guruh kationlariga umumiy tavsif bering.
10. Nima uchun Ba^{2+} ning Ca^{2+} dan $K_2Cr_2O_7$ ta'sirida ajratishda CH_3COONa qo'shiladi. CH_3COONa ni $NaOH$ ga almashtirsa bo'ladimi?
11. II analitik guruh kationlariga guruh reagentining ta'siri.
12. 0,2 g $NaOH$ bo'lgan 500 ml eritmaning normal va molyar koncentrasiyasi, pH i, titrini hisoblang.
13. Chumoli kislotaning 0,2 n eritmasida $[H^+] = 0,002$ g-ion/l ga teng bo'lsa, uning dissocilanish darajasini toping.
14. CH_3COOH ni 0,001 n eritmasida $[H^+]$ ionlari koncentrasiyasini toping.
15. Eritmada $[H^+]$ ionlari koncentrasiyasi $1,5 \cdot 10^{-5}$ g-ion/l ga teng bo'lsa eritmaning pH ini hisoblang.
16. 50 ml suvda 1,2 gr KOH eritildi. Eritmaning pH, pOH qiymatlarini hisoblang.
17. 0,025 n NH_4Cl eritmasining pH, pOH qiymatlarini hisoblang.
18. NH_4OH ning 0,1 n eritmasidagi $[H^+]$ ionlari koncentrasiyasini hisoblang.
19. 0,1 n 50 ml HCN kislota eritmasiga 25 ml 0,05 n HCN eritmasi aralashtirilib eritma hajmi 1 l gacha suyultirildi. Shu eritmaning $[H^+]$, pH qiymatlarini hisoblang.
20. pH qiymati 5 ga teng bo'lgan eritmaning $[OH^-]$ ionlari koncentrasiyasini hisoblang.
21. pH qiymati II ga teng eritmaning $[H^+]$, $[OH^-]$ ionlari koncentrasiyasini hisoblang.
22. 25 ml 4% li HCl eritmasini ($d = 1,73$) 1l gacha suyultirildi. Hosil bo'lgan eritmaning $[H^+]$ va pH qiymatlarini hisoblang.
23. 1 l eritmada 2,6 gr ammiak erigan bo'lsa, shu eritmaning qiymatini hisoblang.
24. 30 ml 0,001 n KOH eritmasini 75 ml gacha suyultirildi. Hosil bo'lgan eritmaning pH qiymatini hisoblang.

25. 100 ml 0,03 m NH_4Cl eritmasiga NH_4OH ning 0,04 m eritmasidan 50 ml qo'shilgan. Bufer eritmadagi $[OH^-]$ va $[H^+]$ ionlari konsentratsiyasini toping.
26. 0,025 m H_2SO_4 eritmasi suv bilan 10 marta suyultirilganda eritmaning pH qiymati qanday o'zgaradi? Javobingizni tegishli hisoblashlar bilan asoslang.
27. 1 l suvga 60,05 g CH_3COOH va 82,03 g CH_3COONa eritildi. Eritmaning rN ini hisoblang.
28. Eritmada 0,045 mol/l NH_4OH va 0,2 mol/l NH_4Cl bor. Shu eritmaning pH qiymatini toping.
29. 25 ml 0,2 n CH_3COOH va 20 ml 0,15 n CH_3COONa eritmasi aralashmasidan iborat bufer eritmadagi $[H^+]$ va pH qiymatini hisoblang.
30. 50 ml 0,3 n NH_4Cl va 30 ml 0,25 n NH_4OH eritmasi aralashmasidan iborat bufer eritmadagi $[OH^-]$ va pH qiymatini hisoblang.
31. Acetatli bufer eritma tayirlash uchun CH_3COOH ning 0,15 n 100 ml eritmasi bilan CH_3COOK ning 0,8 n 50 ml eritmasi aralashtirildi. Eritmaning pH qiymatini hisoblang.
32. 1 l suvda 22 gr $HCOOH$ va 21 gr $HCOOK$ eritildi. Qanday eritma hosil bo'ladi? Eritmaning pH qiymatini toping.
33. 0,056 mol/l NH_4OH va 0,1 mol/l NH_4Cl dan iborat bufer eritmaning pH qiymatini toping.
34. 0,1 n NH_4Cl eritmasining pH qiymati va tuzning gidrolizlanish darajasini toping ($K_{asos} = 1,78 \cdot 10^{-5}$).
35. 0,2 n KCN eritmasining pH qiymati, gidrolizlanish darajasi va konstantasini hisoblang ($K_{kisl} = 7,2 \cdot 10^{-10}$).
36. 0,2 n $HCOOK$ eritmasining pH qiymati va tuzning gidrolizlanish darajasini hisoblang ($K_{kisl} = 1,8 \cdot 10^{-4}$).
37. 0,5 n CH_3COONa eritmasining pH qiymati va tuzning gidrolizlanish darajasini hisoblang ($K_{kisl} = 1,85 \cdot 10^{-5}$).

38. 0,25 n CH_3COONH_4 eritmasining pH qiymati va tuzning gidrolizlanish darajasini hisoblang ($K_{kisl} = 1,85 \cdot 10^{-5}$).

39. CH_3COOK , $(NH_4)_2CO_3$, K_2SO_3 tuzlarning 0,05 m eritmalarida gidrolizlanish darajalarini hisoblang.

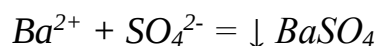
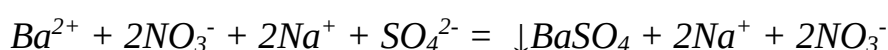
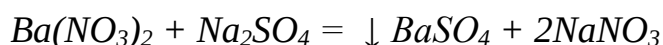
III Mavzu: GETEROGEN SISTEMALARDA MUVOZANAT

Tayanch iboralar:

- cho'ktirish kimyoviy analiz usuli;
- eruvchanlik ko'paytmasi;
- eruvchanlik;
- eruvchanlikka ta'sir qiluvchi omillar;
- cho'kmalarning hosil bo'lishi ;
- to'la cho'kishga ta'sir qiluvchi omillar ;
- tuz effekti.

3.1. Cho'ktirish – kimyoviy analiz usuli

Eritmalarda boradigan ko'pgina analitik reakciyalar cho'kma hosil bo'lishi bilan tugallanadi. Moddaning cho'kma ko'rinishida ajralib chiqishi kimyoviy analizning asosiy usullaridan biridir. Odatda cho'kma ion almashinish reakciyasi natijasida hosil bo'ladi. Eritmadan qattiq faza, cho'kma ajralishi cho'ktirish deyiladi. Masalan; sulfat ionini bariy sulfat ko'rinishida cho'ktirish:

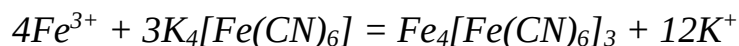


Moddaning hossasi va cho'ktirish sharoiti (harorat, konsentrasiya, pH muhit va boshqalar) ga qarab cho'kmalar har hil ko'rinishda buladi: pag'a-pag'a $\text{Al}(\text{OH})_3$, iviq (H_2SiO_3), donador (PbSO_4), kristall (BaSO_4), suzmasimon (AgCl) va boshqalar.

Kristall tuzilishli cho'kmalar ma'lum kristall shaklida bo'lib, hajmi kichik, tez cho'kadi, oson filtrlanadi va yuviladi. Amorf cho'kmalar esa pag'a-pag'a (yoki iviq) hajmi katta, sekin cho'kadi, qiyin filtrlanadi va yuviladi.

Cho'ktirish usulidan kimyoviy analizda quyidagi maqsadlarda:

1) Tekshiriladigan eritmadan to'g'ridan to'g'ri ayrim ionlarni ochishda, Masalan: Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cl^- ionlari aralashmasiga $K_4[Fe(CN)_6]$ ta'sir ettirilganda, o'ziga hos berlin lazuri cho'kmasini hosil bo'lishi va hokazo;



2) Kation va anionlarni ajratishda; halaqit beradigan ionlarni yo'qotishda;

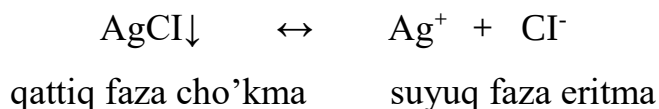
3) Aralashmadan ayrim ionlarni ajratib koncentrlashda;

4) Aralashmadan ayrim komponentlar miqdorini aniqlashda (tortma analiz) foydalaniladi.

3.2.Eruvchanlik ko'paytmasi

Tabiatda mutloq erimaydigan modda bo'lmaydi. Cho'kma hosil bo'lishi bilan qaytar erish jarayoni boradi. Cho'kma va to'yingan eritma har hil faza, ya'ni geterogen sistemadan iborat. Geterogen sistemaning bir-biridan chegara sirtlar bilan ajraladigan ayrim qismlari (cho'kma va to'yingan eritma), faza deb ataladi.

Agar qiyin eriydigan tuzni Masalan: $AgCl$ olib distillangan -suv qo'shsak, cho'kmani hosil qilgan Ag^+ va Cl^- ionlari yaqin turgan suv dipollari tomonidan tortiladi va ajralib ionlar gidrati holida eritmaga o'ta boshlaydi. Erish jarayoniga teskari Ag^+ va Cl^- ionlari eritmada to'qnashib $AgCl$ molekulalarini hosil qiladi va cho'kmada ikkita bir biriga qarama-qarshi jarayon sodir bo'lib, ma'lum vaqtdan keyin dinamik muvozanatga olib keladi. Cho'kma bilan dinamik muvozanatda bo'lgan eritmaga to'yingan eritma deyiladi.



Massalar ta'siri qonuniga muvofiq:

$$K_{AgCl} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

$[Ag^+]$ va $[Cl^-]$ – muvozanatdagi kumush va hlor ionlarining konsentratsiyasi

$[AgCl]$ – qattiq fazadagi moddaning konsentratsiyasi

Geterogen sistemada erigan va qattiq moda zarrachalarining to'qnashishi fazalar sirtida bo'lib, qattiq modda miqdoriga bog'liq bo'lmaydi va uning konsentratsiyasi doimiy qolib reaksiya tezligiga ta'sir qilmaydi.

Qiyin eruvchan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasi o'zgarmas haroratda o'zgarmas miqdordir.

Bu miqdor eruvchanlik ko'paytmasi deb ataladi (EK).

Yuqoridagi misol uchun $EK_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$. Umumiy holda $M_m A_n$ ko'rinishdagi elektrolit uchun eruvchanlik ko'paytmasining ifodasi:

$$\mathcal{E}K_{M_m A_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

To'yingan eritmada ionlararo ta'sir kuchni hisobga olish, uchun ionlar konsentratsiyasini ularning aktivligiga almashtirishga to'g'ri keladi. Ionlar aktivligining qiymati dissocilanish jarayonida ishtirok etayotgan ionlar soniga teng miqdor darajaga ko'tarilib eruvchanlik ko'paytmasi ifodasiga kiradi.

$$\mathcal{E}K_{M_m A_n} = a_{M^{n+}}^m * a_{A^{m-}}^n$$

Ionlar aktivligi ularning konsentratsiyalari bilan aktivlik koeffitsientlari ko'paytmasiga teng bo'lgani uchun eruvchanlik ko'paytmasini shunday yozish mumkin.

$$\mathcal{E}K_{M_m A_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n * f_{M^{n+}}^m * f_{A^{m-}}^n$$

Lekin, kam eruvchan birikmaning ionlar konsentratsiyasi uning to'yingan eritmasida juda kam bo'lgani uchun ionlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchi u qadar ahamiyatli emas. Shuning uchun hisoblashlarda $f_{M^{n+}}^m$ va $f_{A^{m-}}^n$ ni birga teng deb olinsa, hato bo'lmaydi. Bundan odatda, amalda qo'llaniladigan tahminiy tenglamani hosil qilamiz:

$$\mathcal{E}K_{M_m A_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Oson eriydigan elektrolitlarda f ning qiymati birga teng emas. Shuning uchun ulardagi ionlar aktivligini konsentratsiya bilan almashtirib bo'lmaydi. Agar berilgan qiyin eruvchan birikmaning eruvchanlik ko'paytmasi $EK < n * 10^{-7}$ bo'lsa, aktivlik koeffitsientini hisobga olmasa ham bo'ladi. Agar $EK > n * 10^{-7}$ bo'lsa, aktivlik koeffitsientini kiritish kerak. Biroq eruvchanlik ko'paytmasi

qoidasiga asoslangan hisoblashlarda katta aniqlik talab qilinmaydi, shuning uchun ko'p hollarda aktivliklar koncentraciyalar bilan almashtiriladi.

Qiyin eruvchan birikmalarning eruvchanlik ko'paytmasi qiymati ma'lumotnomalarda (5 jadval, 281 bet) keltirilgan.

Qiyin eruvchan elektrolitlarning eruvchanlik ko'paytmasini hisoblash uchun, uning berilgan haroratdagi eruvchanligi aniqlanadi. Eruvchanlikni bila turib, eruvchanlik ko'paytmasini hisoblab topish oson.

Masalan: CaCO_3 ning eruvchanligi 0,0069 g/l. Eruvchanlik ko'paytmasi hisoblansin.

Echish: Eruvchanlikni mollarda ifodalaymiz: $M_{\text{CaCO}_3} = 100,69$

$$\vartheta_{\text{CaCO}_3} = \frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{100,69} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Har bir CaCO_3 molekulasini eritilganda bittadan Ca^{2+} va CO_3^{2-} ioni hosil bo'lgani uchun $\text{Ca}^{2+} = \text{CO}_3^{2-} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$.

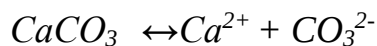
Demak,

$$\vartheta K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

Moddalarning EK qiymatini bilgan holda kam eruvchan moddaning eruvchanligini hisoblash mumkin.

$$\vartheta_{MnAn} = \sqrt[m+n]{\frac{\vartheta K_{MnAn}}{m^m \cdot n^n}}$$

Masalan: CaCO_3 suvdagi eruvchanligini g/l hisoblang. Eruvchanlik ko'paytmasining qiymati 2 jadvaldan olinadi.



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = X$$

$$\vartheta K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = X \cdot X = X^2$$

$$X = \vartheta = \sqrt{\vartheta K} = \sqrt{3,8 \cdot 10^{-9}} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л}$$

Eruvchanlikni g/l da hisoblash uchun molyar koncentraciyani moddaning molekulyar massasiga ko'paytirish kerak.

$$\vartheta = 6,16 \cdot 10^{-5} \cdot 100,69 = 6,20 \cdot 10^{-3} \text{ г / л}$$

Cho'kma quyidagi hollarda qisman yoki to'liq erishi mumkin:

- a) kompleks birikma hosil bo'lishi yoki gaz ajralib chiqishi;
- b) yonaki jarayonlar borishi ;
- v) oksidlanish darajasining o'zgarishi ;
- g) $[H^+]$ ionlari konsentratsiyasining oshishi ;
- d) cho'kmaga ionlari bo'lgan biror kuchli elektrolitni qo'shish va hokazo.

3.3 Cho'kmalarning hosil bo'lishi va ularga ta'sir qiluvchi omillar.

Agar qiyin eruvchan elektrolitning ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasi uning eruvchanlik ko'paytmasidan kam bo'lsa, eritma to'yinmagandir. EK - qoidasiga muvofiq berilgan, qiyin eriydigan elektrolit ionlari (aktivliklarining) konsentratsiyalarining ko'paytmasi berilgan haroratda eruvchanlik ko'paytmasiga teng bo'lgan vaqtdagina eritma shu elektrolitga nisbatan to'yingan bo'ladi, ya'ni

$$[Ag^+][Cl^-] < \mathcal{K}_{AgCl} - \text{to'yinmagan eritma}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = \mathcal{K}_{AgCl} - \text{to'yingan eritma}$$

$$[Ag^+][Cl^-] > \mathcal{K}_{AgCl} - \text{o'ta to'yingan eritma}$$

Kam eruvchan elektrolitning ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasi berilgan haroratdagi eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan ortiq bo'lgan hollarda cho'kma hosil bo'ladi.

To'la cho'kishga ta'sir qiluvchi omillar:

1. Eritma konsentratsiyasining ta'siri

2. Cho'ktiruvchi miqdorining ta'siri. To'la cho'ktirish uchun cho'ktiruvchining miqdori bir yarim barobardan ortiqcha olinadi. Cho'ktiruvchining ortiqcha qo'shilishidan eritmadagi cho'ktiriladigan ionlarning konsentratsiyalarini mos ravishda kamayishiga, ya'ni cho'kmaning to'la cho'kishiga olib boradi.

3. Bir ismli ionning ta'siri. To'yinmagan elektrolit eritmasiga bir ismli ioni bo'lgan elektrolit qo'shib, to'yingan va o'ta to'yingan eritma hosil qilish mumkin.

Haqiqatan agar AgCl ning to'yingan eritmasiga oz-ozdan HCl yoki KCl qo'shsak, dastlab AgCl ning EK qiymati (ya'ni 25°C da $1,78 \cdot 10^{-10}$) dan kam bo'lgan ionlar ko'paytmasi asta-sekin unga tenglashadi va nihoyat, undan ortib ketadi. Shunga muvofiq to'yingan eritmaga va bundan keyin esa o'ta to'yingan eritmaga aylanadi.

Demak, qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchanligi, ularning eritmasiga tarkibida shu eritmadagi ionlarning biri bilan bir ismli ioni bor birorta kuchli elektrolit kiritilishi bilan kamayadi.

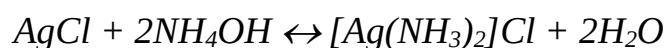
4. Tuz effekti. Tajriba natijalari shuni ko'rsatadiki, bir ismli ionga ega bo'lmagan tuzlar ham elektrolitlarning eruvchanligiga ta'sir etadi. Ammo bunday hollarda, odatda eruvchanlik ortadi. Bu hodisa «tuz effekti» deb ataladi. Masalan K_2SO_4 va Na_2SO_4 shunga o'hshash tuzlar qo'shilganda AgCl ning eruvchanligi ortadi. Qo'shilayotgan tuzlarning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, erish shuncha ko'p bo'ladi.

Qiyin eruvchan elektrolitga bir ismli ionga ega bo'lmagan tuzlarni kiritganda eritmaning ion kuchi ortishi sababli qiyin eruvchan elektrolit ionlarining aktivlik koeffitsientlari kamayadi. Bunda eritma to'yinmagan bo'lib, elektrolitning eruvchanligi ortadi.

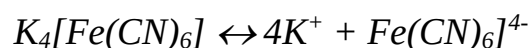
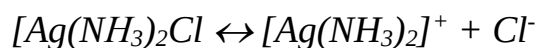
5. Haroratning ta'siri. O'zgarmas haroratda EK o'zgarmas miqdordir. haroratning oshishi bilan EK qiymati ortib boradi. Cho'kmani harakatiga (amorf, kristall) qarab turli haroratda cho'ktiriladi.

3.4. Kompleks birikmalar

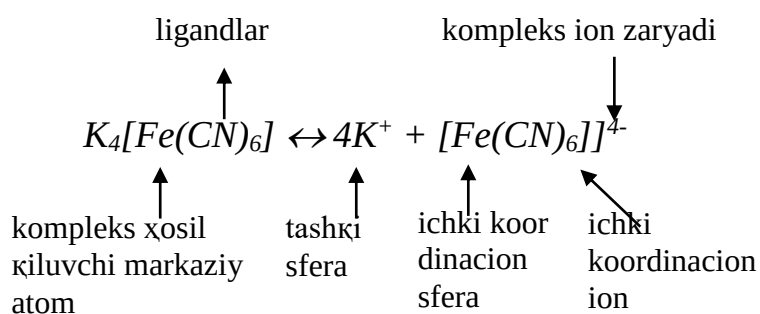
Kompleks birikmalarning tuzilishi. Oddiy turdagi ion yoki kovalent bog'lanishli birikmalardan tashqari neytral birikmalarning o'zaro birikishidan hosil bo'ladigan koordinatsion (donor-akseptor) bog'lanishli murakkab yuqori molekulyar birikmalari ham mavjud, ular oddiy modda molekulalarining o'zaro ta'siri natijasida olinadi:



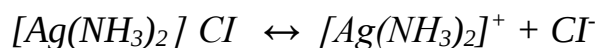
Ularning tarkibiga kirgan murakkab ionlar kompleks ionlar deb ataladi. Ular kristall va eritmalarda mustaqil ravishda mavjud bo'lishi mumkin.



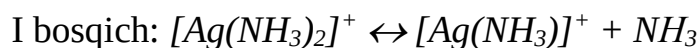
Kompleks birikmalarning hossalari va tuzilishini tushuntirish uchun shved kimyogari A.Verner (1893) koordinacion nazariyani yaratdi. Bu nazariyaga binoan, har qanday kompleks birikmaning molekulasida ionlardan bittasi (odatda, musbat zaryadlangani) markaziy o'rinni egallaydi va u kompleks hosil qiluvchi deyiladi. Uning atrofiga bevosita ma'lum sondagi qarama-qarshi zaryadlangan ionlar yoki elektroneytral molekulalar joylashadi (koordinatlanadi) va ularni ligandlar yoki addendlar deb ataladi. Kompleks hosil qiluvchi bilan ligandlar birikmaning ichki koordinacion sferasini (kompleks ionni) tashkil etadi. Ichki sferaga sig'may qolgan ionlar markaziy iondan ancha uzoqda joylashadi va tashqi koordinacion sferani tashkil etadi. Bunday hollarda kompleks ion kvadrat qavslarda yoziladi.



Suvli eritmalarda kompleks birikma kompleks ionga va tashqi sfera ioniga dissocilanadi. Bu jarayon huddi kuchli elektrolitlarning dissocilanishi kabi bo'ladi. Masalan:



Kompleks ion huddi kuchsiz elektrolitlar kabi ketma-ket tartibda dissocilanadi:



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

II bosqich: $[Ag(NH_3)]^+ \leftrightarrow Ag^+ + NH_3$

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

Kompleks ionning umumiy ionlanish konstantasi har bir bosqichdagi ionlanish konstantalari ko'paytmasiga teng bo'lib, beqarorlik konstantasi deyiladi.

$$K'_{[Ag(NH_3)_2]^+} * K_{[Ag(NH_3)]^+} = \frac{[Ag^+] * [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = K_{\text{beqar}}$$

Bu konstantaning domiylik qiymati qancha katta bo'lsa, kompleks shuncha kuchli dissocilanib, beqaror bo'ladi. Beqarorlik konstantasi teskari qiymat kompleksning hosil bo'lish konstantasi yoki barqarorlik konstantasi deyiladi. Ular orasida quyidagi nisbat mavjud:

$$K_{\text{barqar}} = \frac{1}{K_{\text{beqar}}}$$

$K_{\text{beqarorlik}}$ ning logarifmlangan kiymati bir qator birikmalarning barqarorligini solishtirish uchun qulaydir:

$$pK_{[Ag(NH_3)_2]} = -\lg 5,75 * 10^{-8} = -\lg 5,75 - \lg 10^{-8} = -0,76 + 8 = 7,24$$

K_{beqaror} , K_{barqaror} , $-\lg K_{\text{beqaror}}$, (pK) qiymatlari ma'lumotnomalarda (6-jadval 294 bet.) keltirilg. K_{beqaror} , qiymatidan foydalangan holda kompleks birikmalarning hosil bo'lishi va parchalanishi bilan boradigan reaksiyalar yo'nalishini avvaldan aytib berish mumkin qiymatidan foydalangan holda kompleks birikmalarning hosil bo'lishi va parchalanishi bilan boradigan reaksiyalar yo'nalishini avvaldan aytib berish mumkin.

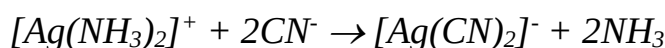
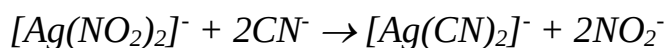
Kompleks hosil bo'lish reaksiyasi hamma vaqt eng kam K_{beqaror} , qiymatga ega bo'lgan birikma hosil bo'lish tomonga, ya'ni eng barqaror kompleks birikma hosil bo'lish tomoniga yo'naladi. Masalan:

$$K_{[Ag(NO_2)_2]^-} = 1,5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{[Ag(CN)_2]^-} = 1,0 \cdot 10^{-21}$$

$[Ag(CN)_2]^-$ eng kichik $K_{beqaror}$, qimmatga ega bo'lgani uchun birinchi va ikkinchi komplekslar KCN bilan reakciyaga kirishib, cianid birikmalarni quyidagi tenglama bo'yicha hosil qiladi.



yoki quyidagi reakciya sodir bo'lishi mumkin:



$[Ag(CN)_2]^-$ ammiak bilan reakciyaga kirishmaydi, chunki

$$K_{beqaror}, [Ag(CN)_2]^- < K_{beqaror}, [Ag(NH_3)_2]^+$$

Kompleksning beqarorlik konstantasi va kam eruvchan tuzning EK qiymati ma'lum bo'lsa, kompleks ionning u yoki bu reaktivga munosabatini aniqlash mumkin.

Kompleks hosil bo'lishidan kimyoviy analizda quyidagi maqsadlarda foydalaniladi:

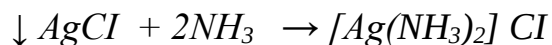
1. Kationlarni cho'ktirishda: masalan, ko'pgina kationlarning kompleks birikmalari qiyin eriydigan, ma'lum rangdagi cho'kmalarni hosil qiladi.

$K_3[Co(NO_2)_6]$	—	sariq
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	—	ko'k
$[Cu(NH_3)_4](OH)_2$	—	ko'k
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	—	qizil
$Ni_3[Co(CN)_6]_2$	—	yashil

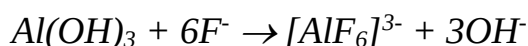
2. Ionlarni niqoblashda. Masalan:

Co^{2+} , Fe^{3+} aralashmasidan Co^{2+} ionini NH_4SCN bilan ochish uchun Fe^{3+} ionini halal beradi. Unda Fe^{3+} ionini $[FeF_6]^{3-}$ kompleks ko'rinishida niqoblanadi. Eritmada hosil bo'lgan $[Co(SCN)_4](NH_4)_2$ birikma spirt -efir qavatida ko'k rang halqa hosil qiladi.

3. Beshinchi guruh kation (Pb^{2+} , $[Hg_2]^{2+}$, Ag^+) larining guruh reagenti (HCl) bilan cho'ktirib, cho'kma ($PbCl_2$, Hg_2Cl_2 , $AgCl$) larni ajratishda. Agar cho'kmaga ortiqcha ammiak eritmasi qo'shilsa, $AgCl$ ammiakli kompleks birikma holida eritmaga o'tadi.

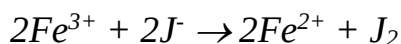


4. Moddalarning kislota-asosli hossasini o'zgartirishda. Masalan: $Al(OH)_3$ ning F^- ionni eritmasida asosli hossasi kuchli bo'ladi,



chunki Al^{3+} ionni kompleks birikmada bo'lib, OH^- eritmada erkin bo'ladi.

5. Moddalarning oksidlanish-qaytarilish hossalarini o'zgartirishda. Masalan:



Reaksiya chapdan o'ngga boradi. Agar eritmaga PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, F^- yoki boshqa ligand qo'shib Fe^{3+} ionni bog'lab olsak, $(Fe(PO_4)_2)^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$), reaksiya o'ngdan chapga boradi.

Ichki kompleks birikmalar. Har hil kationlar bilan organik reaktivlardan hosil bo'ladigan ichki kompleks birikmalar analitik kimyoda alohida ahamiyatga ega.

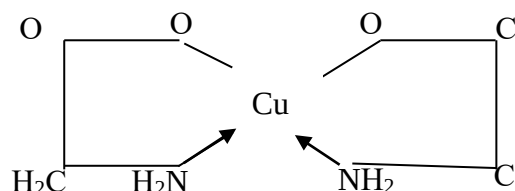
Organik reaktivlardan kimyoviy analizga birinchi bo'lib 1884 yilda M.A.Пьинский kobal'tni ochishda α -nitrozo β -naftoldan foydalangan. 1905 yilda L.A.Chugaev Ni^{2+} kationini ochishda dimetilglioksimni ishlatgan. Shundan so'ng organik reaktivlar keng qo'llanila boshlandi.

Ichki kompleks birikmalar, tarkibida metallga almashadigan vodoroddan tashqari taqsimlanmagan elektron jufti tutgan organik birikmalarning metall ionlari bilan reaksiyaga kirishishi natijasida hosil qilinadi.

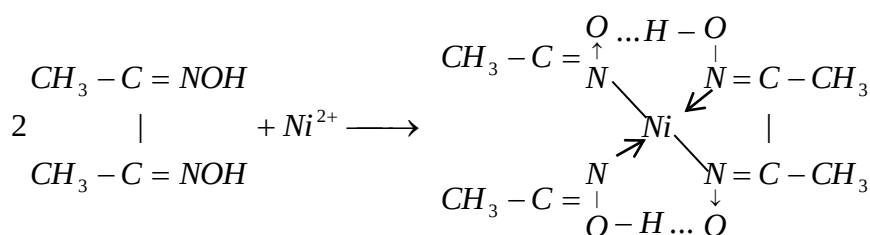
Metall kationlari bilan o'zaro ta'sirlashib kompleks hosil qiladigan vodorod ionlari saqlovchi muhim guruhlariga - $COOH$, - NOH , - SH , - OH va boshqalar misol bo'ladi.

Bular tarkibidagi vodorod atomlari ma'lum sharoitda metall atomlari bilan almashinadi. Agar organik reaktiv molekulasida mana shunday biror guruh

bilan birga shu kation uchun ligand bo'la oladigan boshqa guruh bo'lsa, kation u bilan koordinacion bog' orqali bog'lanadi. Buning natijasida hosil bo'ladigan tuzlar ichki kompleks tuzlar deb aytiladi. Ichki kompleks tuzga eng oddiy misol mis glikolyatdir:



Bu erda Cu^{2+} ioni koordinacion o'rinlarni to'liq egallagan ion hossasiga ega, Ni^{2+} ning dimetilglioksim bilan hosil qilgan birikmasi ham ichki kompleks tuzdir. Uning hosil bo'lish reaksiyasini quyidagi tenglama bilan ko'rsatish mumkin



Ichki kompleks birikmalarning molekulari halqasimon tuzilishga ega. Ular odatda, suvda qiyin eriydigan, yuqori molekulyar massaga ega, o'ziga hos rangli va ionlarga nihoyatda oz dissocialanishi sababli analizda muhim ahamiyatga ega.

3.5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari

Tayanch iboralar:

- oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari;
- asosiy oksidlovchi va qaytaruvchilar;
- normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali;
- nernst tenglamasi;

- oksidlanish-qaytarilish potentsialiga ta'sir qiluvchi omillar;
- real potentsial;
- formal potentsial ;
- oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan foydalanish.

Elektron tuzilishi nazariyasiga ko'ra, elektronlarning bir atom yoki iondan boshqa atom yoki ionga o'tishi bilan boradigan kimyoviy jarayonlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deyiladi. Elektronlarni berish jarayoni oksidlanish, elektronlarning birikishi esa qaytarilishi jarayonlari deyiladi.



Kimyoviy jarayonlarda elektronlar qabul qiladigan atom, ion yoki molekula oksidlovchi deb ataladi. Eng kuchli oksidlovchilarga: H_2O_2 , O_2 , Na_2O_2 , $KClO_3$, $Na_2S_2O_8$, HNO_3 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , $KMnO_4$, KJO_3 va boshqalar misol bo'ladi.

Reaksiyada elektronlar beradigan atom, ion yoki molekula qaytaruvchi hisoblanadi. Muhim qaytaruvchilarga barcha metallar (Na , K , Al , Ca , Zn va hokazo) turli birikmalar - $SnCl_2$, H_2S , $Na_2S_2O_3$, HJ , HCl , $MnSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$ singarilar misol bo'la oladi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishi reaksiyada ishtirok etayotgan ion (atom) larning oksidlanish-qaytarilish potentsiali bilan harakterlanadi. Atomlar, molekulalar, ionlarning elektronlarni berish yoki qabul qilish kobiliyati turlichadir. Ular qancha elektronga moyil bo'lsa, shuncha kuchli oksidlovchi bo'ladi. Ma'lumki, barcha analitik reaksiyalar eritmalarda boradi. Ana shu jarayonlarda elektron bir iondan boshqa ionga o'tishi paytida ma'lum miqdorda ish bajaradi, ya'ni kimyoviy energiya elektr energiyasiga aylanadi. Boshqacha qilib aytganda, shu jarayonlar yuz berayotgan paytda sistema umumiy energiyasining o'zgarishi reaksiyaning oksidlanish-qaytarilish potentsialini harakterlaydi. Demak, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ishtirokida bajariladigan har bir analitik amalni chuqurroq o'rganish uchun oksidlanish-qaytarilish potentsiali tushunchasini bilishi zarur.

Sistemani oksidlanish-qaytarilish potencialining qiymati reaksiyada ishtirok etayotgan oksidlovchi va qaytaruvchining konsentratsiyasiga (aktivligiga), haroratga bog'liqligi Nernst tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oks}}^a}{a_{\text{kay}}^b} \quad (1)$$

E - oksidlanish-qaytarilish potenciali

a_{oks} , a_{kay} - oksidlangan va qaytarilgan formalarni aktivligi, mol/dm³

R - gaz doimiyligi, 8,314 Dj/mol·°K

T - absolyut harorat, K

F - Faradey soni, 96500 K

n - yarim reaksiyada ishtirok etadigan elektronlar soni

a, b - stehiometrik koeffitsienti.

Suyultirilgan eritmalar uchun aktivlik o'rniga muvozanatdagi konsentratsiya ishlatiladi.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oks}]^a}{[\text{kay}]^b} \quad (2)$$

$t^0 = 25^{\circ}\text{C}$, $n=1$ bo'lganda,

$$\Theta = \frac{2,3RT}{F} = 0,059 \quad B = 59 \text{ mB}$$

Agar (2) tenglamadagi doimiy son qiymatlar qo'yilsa va natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tilsa (o'tishi koeffitsienti 2,303 ga teng) formula quyidagi ko'rinishni oladi:

$$E = E^0_{\text{oksid / kaytar}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{oksid}]}{[\text{kaytar}]} \quad (3)$$

Eritmada oksidlangan va qaytarilgan ionlarning konsentratsiyasi 1 mol/l ga ($t = 25^{\circ}\text{C}$) teng bo'lib, normal vodorod elektrodi (N.V.E.) potencialiga nisbatan o'lchangan potencial normal yoki standart oksidlanish-qaytarilish (E^0) potenciali deyiladi.

25°C da normal vodorod elektrodga nisbatan o'lchangan normal oksidlanish-qaytarilish potenciali (E^0) ning qiymati ma'lumotnomalar (7-jadval 295 bet.)da keltirilgan.

Normal vodorod elektrodining potentsiali taxminan nol deb qabul qilingan.

Sistema oksidlanish-qaytarilish potentsialining qiymati, eritmada $[H^+]$ ning pH- qiymatiga bog'liq bo'lgandagi oksidlanish-qaytarilish potentsiali sistemaning real potentsiali deyiladi.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[окс]^a [H^+]^a}{[кай]^a} \quad (4)$$

Masalan:



$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ / 2Cr^{3+} + 7H_2O} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}] [H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2} \quad (5)$$

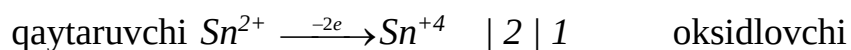
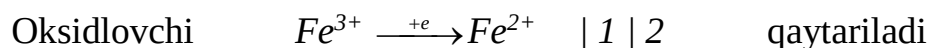
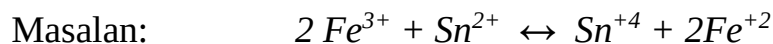
Reaksiyaning elektr yurituvchi kuchini (EYuK) topish uchun oksidlovchining potentsial qiymatidan qaytaruvchining potentsial qiymatini ayirish kerak:

$$E_{YuK}(E) = E_{оксид} - E_{қайтар}$$

Agar eritmada ionlar aktivligi birga teng bo'lsa, E.Yu.K. normal potentsiallar ayirmasiga teng. Masalan:

$$\mathcal{E}OK(E) = E^0_{оксид} - E^0_{қайтар}$$

oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining yo'nalishini standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali ayirmasi, ya'ni EYuK ning qiymatiga qarab aniqlash mumkin. Agar EYuK > 0 bo'lsa, reaksiya tegishli yo'nalishda boradi.



$$\mathcal{E}OK = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn^{2+}/Sn^{4+}} = 0,77 - 0,15 = 62 \text{ B}$$

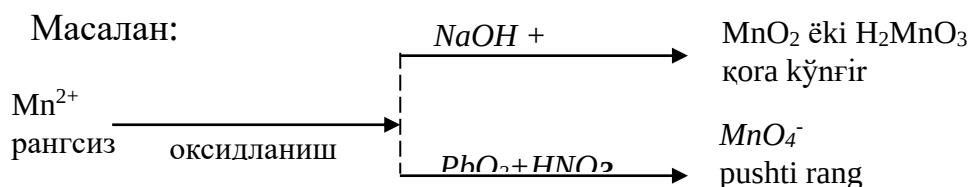
Eritmada oksidlangan va qaytarilgan shakllarni konsentratsiyasi 1 mol'ga teng bo'lib, boshqa ionlar konsentratsiyasi noma'lum bo'lmagandagi oksidlanish-qaytarilish potentsiali *formal potentsial* deb aytiladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidan kimeviy analizda foydalanish:

1. Analizni olib borishda halaqit beradigan ionlarni quyi oksidlanish shaklidan, yuqori oksidlanish shakliga o'tkazish yoki teskari yuqori oksidlanish formulasiga o'tkazish mumkin.

Masalan: $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ yoki $As^{3+} \rightarrow As^{5+}$

2. Оксидловчи уоки қайтарувчилар таъсирида ионларни о'зига хос реакциялар билан аниқлашда.



3. Ionlarni ajratishda oksidlanish yoki qaytarilish reaksiyasi natijasida kam eruvchan birikma hosil bo'lishi. Masalan:



4. Tortma yoki hajmiy analizda anorganik va organik moddalar miqdorini aniqlashda foydalanish mumkin.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Nima uchun cho'ktirish kimyoviy analiz usullaridan biri bo'lib hisoblanadi.
2. Eruvchanlik ko'paytmasi nima?
3. Eruvchanlik ko'paytmasiga qanday omillar ta'sir qiladi?
4. Eruvchanlik. Eruvchanlikka qanday omillar ta'sir qiladi?
5. Cho'kmalarni hosil bo'lish shartlari.
6. To'la cho'kishga qanday omillar ta'sir qiladi?
7. Tuz effekti nima?
8. Kompleks birikmalar va ularning beqarorlik konstantalari.
9. Ichki kompleks birikmalar nima?
10. Kompleks birikmalardan analitik kimyoda foydalanish.
11. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.
12. Asosiy oksidlovchi va qaytaruvchilar. Нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциалли.
13. Nernst tenglamasi.
14. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarning yo'nalishini aniqlash.
15. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan analitik kimyoda foydalanish.
16. III analitik guruh kationlariga umumiy tavsif bering.
17. III analitik guruh kationlariga guruh reagentining ta'siri.
18. Al^{3+} va Mn^{2+} ionlariga $(NH_4)_2S$ ta'sir ettirilganda qaysi ion cho'kmaga tushadi? Sababini tushuntiring.
19. Al^{3+} va Zn^{2+} ionlariga Na_2CO_3 va CH_3COONa bilan suvli muhitda o'zaro ta'sir reaksiya tenglamasini yozing.
20. III analitik guruh kationlari aralashmasiga $(NH_4)_2S$ ta'sir ettirilganda qora cho'kma hosil bo'lmasa, qaysi kationlar eritmada bo'lmaydi.
21. IV analitik guruh kationlariga umumiy tavsif bering.
22. IV analitik guruh kationlariga guruh reagentining ta'siri.
23. V analitik guruh kationlariga umumiy tavsif bering.

24. V analitik guruh kationlarining guruh reagenti ta'sirida sistemali analiz qilib, izoh bering.
25. Anionlarning guruhlarga taqsimlanishi.
26. SnCO_3 ning suvda eruvchanligi 0,007800 g/l ga tengligini bilgan holda uning EK qiymatini hisoblang.
27. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ning suvda eruvchanlik ko'paytmasi $2,0 \cdot 10^{-10}$ ga tengligini bilgan holda, uning to'yingan eritmasidagi Fe^{2+} va OH^- ionlari konsentratsiyasini hisoblang.
28. AgCl ning EK qiymati $1,1 \cdot 10^{-10}$ ekanligini bilgan holda uning eruvchanligini g/l va mol/l da hisoblang.
29. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ning 0,01000 n eritmasiga teng hajmda: a) KCl ning 0,02000 n eritmasidan; b) KCl ning 0,3000 n eritmasidan qo'shilganda cho'kma tushish yoki tushmasligini isbotlang.
30. Agar NaCl bilan NaJ 0,2000 M li eritmaları aralashmasiga asta-sekin AgNO_3 eritmasi qo'shilsa, qaysi modda avval cho'kmaga tushadi? ($\text{EK}_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $\text{EK}_{\text{AgJ}} = 1,0 \cdot 10^{-16}$)
31. Agar bir hil konsentratsiyali Ba^{2+} va Sr^{2+} ionlari aralashmasiga asta-sekin H_2SO_4 qo'shilsa, qanday modda avval cho'kmaga tushadi? Nima uchun?
32. 50,0 ml 0,5000 m K_2CrO_4 va 0,005000 m AgNO_3 eritmaları aralashtirildi. Cho'kma hosil bo'ladimi. Javobingizni asoslang. ($\text{EK}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 8,8 \cdot 10^{-12}$).
33. PbCl_2 ning EK qiymati $2,4 \cdot 10^{-4}$ ga teng. Uning eruvchanligini g/l va mol/l da hisoblang.
34. 45,0 ml 0,0400 m KCl va 35 ml 0,0200 m $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eritmaları aralashtirildi. Cho'kma hosil bo'ladimi? Javobingizni asoslang.
35. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning eruvchanlik ko'paytmasi $2 \cdot 10^{-9}$ ga teng. Uning eruvchanligini g/l va mol/l da hisoblang.
36. AgJ ning eruvchanlik ko'paytmasi $1,5 \cdot 10^{-16}$ ekanligini bilgan holda uning eruvchanligini g/l va mol/l da hisoblang.

IV Mavzu. MIQDORIY ANALIZ

Tayanch iboralar:

- miqdoriy analiz;
- miqdoriy analiz usullari ;
- miqdoriy analizdagi hatolar ;
- gravimetrik analiz ;
- gravimetrik analizning turlari ;
- gravimetrik analizni bajarish tartibi ;
- cho'ktiriladigan va tortiladigan shakl ;
- kristall va amorf cho'kma ;
- kristall cho'kmani cho'ktirish shartlari ;
- amorf cho'kmani cho'ktirish shartlari ;
- cho'ktiruvchini tanlash ;
- gravimetrik analizning afzalligi va kamchiligi ;
- gravimetrik analizdagi hisoblashlar ;
- miqdoriy analizdagi hatolar.

Tekshirilayotgan modda tarkibini tashkil etgan element yoki ion (yoki komponent) lar miqdorini aniqlashga imkon beruvchi usullar to'plamiga miqdoriy analiz usuli deb ataladi.

Miqdoriy analiz usullari tajriba mashg'ulotlarini bajarishda ishlatiladigan asboblarga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

1. Gravimetrik analiz
2. Titrimetrik analiz
3. Gaz analizi
4. Fizik-kimyoviy (yoki instrumental) analiz usullari.

Ushbu qo'llanmada shulardan (ayrimlari) gravimetrik, titrimetrik va fizik-kimyoviy analiz usullariga to'htalib o'tamiz.

4.1. Tortma (gravimetrik) analiz

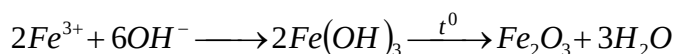
Gravimetrik analiz deb, miqdoriy analizning aniqlanadigan modda miqdorini, tekshiriladigan namuna massasini o'lchash bilan olib boriladigan aniqlash usuliga aytiladi.

Gravimetrik analiz uch turga bo'linadi:

1) ajratish , 2) cho'ktirish, 3) haydash

1) Ajratish usulida aniqlanayotgan modda aralashmadan ajratib tozalanadi va massasi analitik tarozida tortiladi. Masalan: Temir bilan oltingugurtning aralashmasidan temirni magniga tortilish xususiyatidan foydalanib ajratish mumkin.

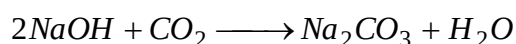
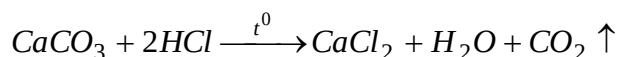
2) Cho'ktirish usulida aniqlanadigan modda kimyoviy reaksiya yordamida tarkibi aniq bo'lgan qiyin eriydigan birikma holida cho'ktiriladi. Bunda cho'kma qizdirilib tarkibi aniq bo'lgan boshqa moddaga aylantiriladi va shu moddaning massasi analitik tarozida tortilib modda miqdori aniqlanadi. Masalan:



aniqlanadigan	chuktiliriladigan	tortiladigan
modda	shakl	shakl

3) Haydash usulida aniqlanadigan modda uchuvchan birikma holida haydaladi. Bunda aniqlanadigan modda qizdirish yoki boshqa modda (reaktiv) ta'sirida uchuvchan birikma hosil qiladigan holiga o'tkazish bilan ajratiladi. Haydash usullari to'g'ri va teskari bo'lishi mumkin.

To'g'ri haydash usullarida aniqlanadigan modda biror o'ziga hos yutuvchiga yutiladi va yutuvchi massasining oshishiga qarab aniqladigan moddaning miqdori hisoblanadi.



Teskari aniqlash usullarida aniqlanadigan modda to'liq parchalangandan keyin qolgan massasi o'lchanadi. Haydashdan oldingi va keyingi massalar farqi aniqlanadigan modda miqdorini hisoblash imkonini beradi.

4.2. Miqdoriy analizdagi hatolar

Miqdoriy analizdagi hatolar o'z harakteriga ko'ra:

- 1) sistematik hatolar
- 2) tasodifiy hatolar
- 3) qo'pol hatolarga bo'linadi.

1. Sistematik hatolar deb, kattaligi doimiy bo'lgan yoki ma'lum qonun bo'yicha o'zgaradigan hatolarga aytiladi. Sistematik hatolarni oldindan nazarda tutish va ularni yo'qotish, yoki tegishli tuzatishlar kiritish mumkin. Sistematik hatolarni quyidagi turlari mavjud.

a) Uslubiy hatolar. Bu hatolar qo'llanilayotgan analiz usuli xususiyatlariga bog'liq. Masalan: reaksiyani miqdoriy jihatdan to'la bormasligi, cho'kmani qisman eruvchanligi, cho'kma bilan birga qo'shimcha begona ionlarning cho'kishi, cho'kmani parchalanishi, moddaning gigroskopik ekanligi va hokazo.

b) Ishlatilayotgan asbob va reaktivlarga bog'liq bo'lgan hatolar. Tarozi elkalarini teng emasligi, hajmi aniq o'lchovli idishlarning tekshirilmaganligi, tekshirilayotgan eritmaga begona qo'shimchalarning tushib qolishi va boshqalar.

v) Individual hatolar. Bu hatolar analitikning shahsiy xususiyatlariga bog'liq bo'lgan hatolar. Masalan: eritma rangining o'zgarish paytini aniq seza bilmasligi, tarozi yoki byuretka shkalasidan to'g'ri raqamni bilib olmasligi va hokazo.

2. Tasodifiy hatolar. Kelib chiqishi ma'lum bir qonuniyatga asoslanmay, kattaligi va ishorasi noma'lum bo'lgan hatolar tasodifiy hatolar deb aytiladi. Tasodifiy hatolar analitikning o'ziga bog'liq bo'lmagan tashqi omillar ta'sirida (haroratning o'zgarishi, havo namligini o'zgarishi, havoning iflosligi, honaning etarli darajada yoritilmaganligi, binoning tebranishi va hokazolar) sodir bo'ladi. Sistematik hatolardan farqli ravishda tasodifiy hatolarni biror tuzatma kiritish yo'li bilan yo'qotib bo'lmaydi. Faqat parallel aniqlashlar olib borish bilan tasodifiy hatoni kamaytirish mumkin.

Qo'pol hatolar. Bunday hatolar jumlasiga torozida noto'g'ri tortish, byuretka shkalasi bo'yicha noto'g'ri hisoblash.

Miqdoriy aniqlashlarda yo'l qo'yilgan hatolarni quyidagicha ifodalash mumkin.

Absolyut hato. Aniqlanayotgan kattalikning haqiqiy miqdori bilan olingan natija o'rtasidagi farqning absolyut birliklarda ifodalangan qiymati absolyut hato deyiladi. Masalan: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibida 14,75% kristallizatsiya suvi borligi aniqlangan, haqiqatda $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibida 14,70% kristallangan suvi bor. Demak, aniqlashning absolyut hatosi (D)

$$D = 14,70 - 14,75 = - 0,05\%$$

Nisbiy hato. Absolyut hatoning aniqlanayotgan kattalikka nisbati, nisbiy hato deyiladi va % da ifodalanadi.

$$D_0 = \frac{0,05}{14,75} \cdot 100 = 0,34\% \text{ ga teng}$$

a. Gravimetrik analizning bajarilish tartibi

Ko'pchilik hollarda yuqorida, aytib o'tilgan usullardan biri-cho'ktirish usulidan foydalaniladi. Moddalarning miqdorini tortma analizning cho'ktirish usuli bilan aniqlash bo'yicha quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

- 1) analiz uchun namuna olish ;
- 2) olingan namunani eritish ;
- 3) cho'ktiriladigan shaklni tanlash ;
- 4) cho'ktiruvchi modda (reagent) ni tanlash ;
- 5) cho'ktirish sharoitini tanlash ;
- 6) cho'kmani ajratish (filtrlash), yuvish ;
- 7) cho'kmani quritish va tortiladigan shaklga o'tkazish ;
- 8) analiz natijalarini hisoblash .

1. Analiz uchun namuna olish.

Analiz uchun olingan modda miqdori namuna deyiladi. Olinadigan namuna miqdori aniqlash usuliga (makro-, yarimmikro-, mikroanaliz), cho'maning xususiyati va tuzilishiga (kristall, amorf) bog'liq.

Tajribalar natijasi shuni ko'rsatadiki hosil bo'ladigan cho'kma kristall tuzilishli bo'lsa, massasi 0,5 g, amorf tuzilishli modda bo'lsa, 0,1 - 0,3 g atrofida bo'lishi kerak. Namunaning massasi cho'ktirish reaksiyasining tenglamasi asosida quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\text{kristall cho'kma uchun} - m_H = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,5}{b \cdot M_B}$$

$$\text{amorf cho'kma uchun} - m_H = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,1}{b \cdot M_B}$$

M_A – aniqlanadigan moddaning molekulyar massasi.

M_B – tortiladigan shaklning molekulyar massasi.

a, v – reaksiya tenglamasidagi stehiometrik koefficientlar.

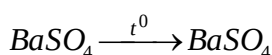
Namunaning massasi analitik tarozida 0,0001g, to'rt hona (10^{-4}) aniqlikda tortiladi.

2. Olingan namunani eritish.

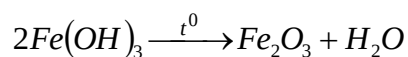
Namunani eritish uchun zarur bo'lgan, tegishli erituvchi oldindan tanlanadi. Modda avval suvda eritiladi. Erimasa kislota yoki ishqorda, ba'zan kislota (ishqor) bilan oksidlovchi aralashmasini qizdirib eritiladi. Modda eritmaga o'tkazilgandan keyin aniqlash davom ettiriladi.

3. Cho'ktiriladigan shaklni tanlash.

Cho'kmaning tortiladigan shaklli kimyoviy formulasiga mos bo'lishi kerak. Chunki qizdirish vaqtida ko'pchilik cho'kmalar kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi. Shuning uchun tortma analizda cho'ktiriladigan va tortiladigan shakl tushunchalari ishlatiladi. Tegishli cho'ktiruvchi (reaktiv) ta'sirida eritmadan cho'ktirilgan birikma, cho'ktiriladigan shakl deyiladi. Analizning ohirgi natijasini olish uchun tarozida tortiladigan birikma esa tortiladigan shakl deyiladi. Masalan:



cho'ktiriladigan	tortiladigan
shakl	shakl



chuktiriladigan tortiladigan
shakl shakl

Cho'ktiriladigan shaklga qo'yiladigan talablar:

- a) aniq kimyoviy formulaga mos kelishi;
- b) kam eruvchan bo'lishi, ya'ni eruvchanlik ko'paytmasi $1 \cdot 10^{-8}$ dan kichik bo'lishi ;
- v) kristall tuzilishga ega bo'lishi;
- g) oson yuvilishi va fil'trlanishi;
- d) tortiladigan shaklga oson va to'liq o'tishi kerak.

Tortiladigan shaklga qo'yilgan talablar:

- a) tortiladigan shaklning tarkibi (aniq biror) kimyoviy formulasiga mos kelishi ;
- b) tortiladigan shakl kimyoviy jihatdan barqaror bo'lishi, ya'ni O_2 , havo, oksidlovchilar, CO_2 , nam ta'sirida o'zgarmasligi;
- v) katta molekulyar massaga ega bo'lishi kerak .

4. Cho'ktiruvchi modda (reagent)ni tanlash.

Cho'kma ko'rinishga qo'yilgan talablar cho'ktiruvchi moddani (reagentni) to'g'ri tanlashni talab qiladi.

Masalan: Ba^{2+} ni bir necha hil qiyin eruvchan birikmalar ko'rinishida cho'ktirish mumkin. Qaysi bir cho'ktiruvchi aniqlanayotgan moddani to'la cho'kish imkonini bersa, ya'ni hosil bo'ladigan cho'kma eruvchanlik ko'paytmasining qiymati eng kichik bo'lsa, shu cho'ktiruvchidan foydalanish kerak.

Masala Ba^{2+} ionini cho'ktirish uchun cho'ktiruvchi modda tanlashda bariyning quyidagi kam eruvchi tuzlari eruvchanlik ko'paytmalarini solishtirilsa:

$$BaSO_4 - EK = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

$$BaCrO_4 - EK = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

$$BaMnO_4 - EK = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

$$BaCO_3 - EK = 8,1 \cdot 10^{-9}$$

$$BaClO_4 - EK = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Bularning ichida eruvchanlik ko'paytmasi eng kichik bo'lgani $BaSO_4$. Shuning uchun Ba^{2+} $BaSO_4$ holida cho'ktirilishi kerak ekan. Demak, cho'ktiruvchi sifatida H_2SO_4 ; Na_2SO_4 ; K_2SO_4 , ya'ni tarkibida SO_4^{2-} - ioni bo'lgan suvda yahshi eriydigan moddalarni ishlatish kerak.

Cho'ktiruvchiga qo'yiladigan asosiy talablar:

- a) tez va oson kam eruvchan cho'kmani (birikma) hosil qilishi ;
- b) selektiv bo'lishi, ya'ni faqat shu aniqlanayotgan modda bilan cho'kma hosil qilib, boshqa ionlar bilan reaksiyaga kirishmasligi ;
- v) oson haydalishi yoki ajralishi;

Shunga ko'ra sul'fatlarni cho'ktirish uchun H_2SO_4 , gidroksidlarni cho'ktirish uchun - NH_4OH , hloridlarni cho'ktirish uchun - HCl , karbonatlarni cho'ktirish uchun - $(NH_4)_2CO_3$ ishlatilgani maqsadga muvofiq bo'ladi.

g) zaharli bo'lmasligi ;

d) ortiqcha miqdorda olinganda (kompleks hosil bo'lishi tufayli) cho'kmani eritmasligi, cho'ktiruvchining miqdori reaksiya tenglamasi bo'yicha hisoblanganda 1,5 marta ko'p olinishi kerak.

Cho'ktiruvchi hajmi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$V_B = \frac{a \cdot M_A \cdot m_H \cdot 100 \cdot 1,5}{b \cdot M_B \cdot c \cdot \rho}$$

m_H – namunaning massasi, g

M_A – aniqlanadigan moddaning molekulyar massasi, g

M_B – cho'ktiruvchining molekulyar massasi, g

V_B – cho'ktiruvchi eritmasining hajmi, cm^3 , (ml)

ρ - cho'ktiruvchi eritmasining zichligi, g/cm^3 yoki g/ml

c – cho'ktiruvchi eritmasining foiz konsentratsiyasi

a, v – reaksiya tenglamadagi stehiometrik koeffitsientlar

5. Cho'ktirish sharoitini tanlash.

To'la cho'ktirishga ta'sir qiluvchi omillar:

- a) eritmaning pH, $[H^+]$, $[OH^-]$;
- b) harorat;
- v) begona ionlarning bor yoki yo'qligi.

Sharoitga qarab 2 hil:- kristall yoki amorf cho'kma hosil qilish mumkin.

Kristall cho'kmani cho'ktirishning shart-sharoitlari

- 1) cho'ktirish suyultirilgan eritmalarida olib borilishi kerak, bunda yirik kristallar hosil bo'ladi;
- 2) cho'ktiruvchi eritmasini tomchilab qo'shish va doimo aralashtirib turish kerak, aks holda mayda kristallar hosil bo'ladi;
- 3) cho'ktirish issiq eritmalarida olib borilishi shart. Qizdirilganda mayda kristallar eriydi va yirik kristallar hosil bo'lishi osonlashadi.

Kristall cho'kmalar eritmadan oson ajratiladi (filtrlanadi), yuviladi va nihoyatda toza bo'ladi.

Amorf cho'kmalarni cho'ktirish shart-sharoitlari

- 1) cho'ktirishda aniqlanayotgan modda cho'ktiruvchining qaynoq eritmasi yordamida cho'ktiriladi;
- 2) cho'ktiruvchi eritmasidan tez-tez qo'shib eritma doimo aralashtirib turilishi kerak. Bunda hajmi katta amorf tuzilishli cho'kma hosil bo'ladi;
- 3) cho'ktirish koagulyatorlar (NH_4Cl ,, kislotalar) ishtirokida olib boriladi, bunda cho'kma hosil bo'lishi tezlashadi
- 4) cho'ktirishda koncentrlangan eritmalar ishlatiladi.

Amorf cho'kmalar, cho'ktirish jarayonida hosil bo'lgan kolloid eritmaning koagullanishi (cho'kishi) natijasida hosil bo'ladi va Yana eritmaga o'tib ketishi mumkin. Bu jarayon peptizatsiya deb ataladi. Demak, kolloid eritmalarining koagullanishiga imkon berish kerak.

Kolloid eritmalarida bir hil elektr zaryadining bo'lishi va bu zaryadlar orasida elektrostatik itarish kuchlari, kolloid zarrachalarning bir- biri bilan

birikishiga to'sqinlik qiladi. Bu zaryadlar eritmadagi ionlarning zarrachalarga adsorbilanishi natijasida paydo bo'ladi va qarama-qarshi ishorali ionlarning adsorbilanishi natijasida neytrallanishi mumkin. Shu sababli kolloid eritmalarga biror elektrolit koagulyator qo'shiladi. Koagulyatorning qarama- qarshi zaryadlangan ionlari kolloid zarrachalar sirtiga adsorbciyalanib, ularni zaryadsizlantiradi va o'zaro birikishiga imkon beradi. Koagulyatorning minimal koncentraciyasi kolloid zarracha zaryadiga qarama- qarshi zaryadli ion valentligining kamayishi bilan tez ortib boradi. Masalan, zarrachalari manfiy zaryadlangan As_2S_3 zoli kationlarning adsorbilanishi bilan koagulyaciyalanadi, unda Al^{3+} , Ba^{2+} va K^+ ionlarining koagullovchi koncentraciyalari 1:20:1000 nisbatida bo'ladi.

Kolloid sistemalar barqarorligining ikkinchi omili; kolloid zarrachalarning sol'vatlanishidir, ya'ni ularning erituvchi molekulalarini adsorbilashidir. Hosil bo'lgan sol'vat qobiqlari kolloid zarrachalarning birikib cho'kishiga to'sqinlik qiladi. Sol'vatlanishga moyil bo'lgan zollarning sol'vat qobig'ini buzish uchun koncentraciyasi ancha yuqori bo'lgan elektrolitlar ishlatiladi. Koncentraciyasi yuqori bo'lgan elektrolit ionlari sol'vatlanib kolloid zarrachalardan erituvchining molekullarini tortib oladi va ularni zaryadsizlantiradi, natijada zol' koagullanadi. Bu jarayon tuzlanish deyiladi.

Elektrolitlar qo'shishdan tashqari, eritma haroratini ko'tarish ham koagullanishga imkon beradi. Haroratning ko'tarilishi zarrachalarni zaryadlovchi ionlarning adsorbilanishini kamaytiradi va sol'vat qobiqlarining buzilishiga olib keladi.

Demak, kolloid sistemalarning hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaslik uchun amorf cho'kmalarni qaynoq eritmadan biror elektrolit koagulyator ishtirokida cho'ktiriladi.

Ayni sharoitda ishlatilayotgan reaktiv bilan cho'kma bermaydigan begona moddalarning cho'ktirilayotgan birikma bilan birgalashib cho'kmaga tushishi, birgalashib cho'kish deyiladi.

Birgalashib cho'kish tortma analizda ham salbiy, ham ijobiy ahamiyatga ega. Avvalo u tortma analizda hatoning asosiy manbalaridan biri hisoblanadi, chunki tarkibida begona aralashmalar bo'lgan cho'kma (tortiladigan shakl) toza bo'lmaydi va aniq formulaga javob bermaydi. Tortiladigan moddaning formulasini aniq bilmay, uning tarkibidagi elementning miqdorini to'g'ri hisoblash mumkin emas.

Lekin birga cho'kishning ijobiy ahamiyatini analitik amaliyotda ko'rishi mumkin. Agar aniqlanayotgan komponentning eritmadagi konsentratsiyasi juda kam bo'lib, uni cho'ktirish qiyin bo'lsa, o'zi bilan cho'kmaga olib tushuvchi modda kollektor bilan birga cho'ktirish mumkin.

Mikrokomponentlarni kollektor bilan birga cho'ktirish, usuli tarqoq va siyrak elementlarni o'rganishda foydalaniladi.

Analitik kimyo nuqtai nazaridan cho'kma bilan cho'kkan qo'shimchalar cho'kma zarrachalarining sirtida (sirtqi adsorbtsiya) yoki ichida (okklyuziya) joylashishi mumkin.

Qattiq faza (cho'kma) sirtida ionlarni yutilishi adsorbtsiya deyiladi. Adsorbtsiya hamma cho'kmalar uchun, ayniqsa sirti katta bo'lgan amorf cho'kmalarga hos jarayondir.

Cho'kma sirtiga kristall panjarada bo'lgan eritmadagi ortiqcha ionlar (moddalar) adsorbiylanadi. Adsorbiyangan moddalar yoki ionlarni cho'kmani yuvib yo'qotish mumkin.

Okklyuziya sirtqi adsorbtsiyadan farqli, cho'kma bilan birga cho'kkan begona qo'shimchalar cho'kma zarrachalarining sirtida emas, ichida joylashgan bo'ladi. Shuning uchun okklyuziyalangan qo'shimchalarni cho'kmani yuvish bilan yo'qotib bo'lmaydi. Ularni eritmaga o'tkazish uchun cho'kmaning hammasini eritish zarur.

Okklyuziyaning oldini olish maqsadida quyidagilarga, e'tibor berish kerak: begona kationlarning ichki adsorbtsiyalanishini kamaytirish uchun cho'ktirishni cho'kmaning kristallari tarkibida cho'kma kationlari ortiqcha miqdorda bo'lgan eritmada, aksincha, begona anionlar okklyuziyalanmagan cho'kma olish uchun, esa

cho'ktirishni tarkibida cho'ktirilayotgan birikmaning anionlari ortiqcha miqdorda bo'lgan muhitda olib borish kerak.

Birgalashib cho'kishda izomorf hodisasini ham kuzatish mumkin. Cho'kish jarayonida birgalikda kristall panjara hosil qilib kristallanishi mumkin bo'lgan moddalar izomorf moddalar deb ataladi. Bu vaqtda aralash kristallar hosil bo'ladi. Bunday moddalar (achchiq toshlar) bir hil shakldagi kristallar hosil qiladi. "Izomorf" bir hil shakl degan ma'noni bildiradi.

Izoforfizm hodisasini birinchi marta (1924 y) V.G.Hlopin va keyinroq (1926 y) O.Han o'rgangan. Hlopin qoidasi: «Aralash kristallar hosil bo'lishida birga cho'kkan qo'shimchanning miqdori, eritmadagi qo'shimcha cho'ktiriladigan ionning nisbiy konsentratsiyalariga bog'liq».

6. Cho'kmani filtrlash va yuvish.

Cho'kmani eritmadan ajratish uchun, cho'kma turiga qarab filtrlanadi. Filtrlar tayyorlangan materialiga ko'ra (kulli, kulsiz) zichligiga va o'lchamiga ko'r har hil bo'ladi. Zichligi katta bo'lsa, mayda zarrachali cho'kmalarni filtrlashda ishlatiladi (va aksincha). Cho'kmani ajratish (filtrlash) ga bosim, eritmaning yopishqoqligi (harorat), filtrning sirti kabi omillar ta'sir qiladi.

Filtrlashda filtrning katta kichikligi juda muhimdir. Filtrni filtrlanadigan suyuqlikning hajmiga qarab emas, balki cho'kmaning miqdoriga qarab tanlanadi. Cho'kma filtrga solinganda, uning yarmidan oshmasligi kerak, aks holda cho'kmani yahshilab yuvib bo'lmaydi.

Voronka o'lchami shunday tanlanadiki, filtrning chekkalari 5-10 mm voronka chekkasidan past bo'lsin.

Filtr to'rt buklanadi, to'rtidan bir qismi ochiladi va odatdagi 60° burchakli voronka qo'yiladi. Filtr suv bilan ho'llanib, voronka devorlariga zich qilib yopishtiriladi.

Filtrlanayotganda filtrning teshikchalari cho'kma zarrachalari bilan tez bekilib qolmasligi uchun, dastlab suyuqlikni filtrga shisha tayoqcha bo'ylab, cho'kmani chayqatmasdan quyiladi.

Shisha tayoqchani filʼtr qogʻozning uch qavatli joyining tepasida, oʻrtada vertikal ushlash kerak. Tayoqchanning pastki uchi filʼtrdagi suyuqlikka tegmasligi kerak. Tayoqcha yo stakanda, yo filʼtr tepasida turishi kerak. Tayoqcha stolga qoʻyilmaydi.

Choʻkmadan undagi suyuqlikning koʻp qismi filʼtrga quyilib, stakan tubida choʻkma ozgina suyuqligi bilan qolganda choʻkma dekantaciya yoʻli bilan yuviladi.

Choʻkmani yuvishdan maqsad, yuqoridagi mavzuda aytib oʻtganimizdek, uning sirtiga adsorbciyalangan begona qoʻshimchalarni va choʻkmaga shimilgan asosiy eritmani yoʻqotishdir.

Yuvuvchi suyuqliklar sifatida choʻktiruvchining suyultirilgan eritmasi, elektrolit eritmasi, distillangan suv ishlatiladi. Buning uchun yuvgichdan suyuqlik oqimi shunday yoʻnaltiriladiki, u stakan devorlaridan unga yopishgan choʻkma zarrachalarini yuvib tushirsin. Choʻkma chayqatib loyqalantiriladi va stakan tubiga choʻkma yigʻilishi uchun qoʻyib qoʻyiladi. Tingan suyuqlik filʼtrga solinadi. Bu ish 3-4 marta takrorlanadi. Ohirida choʻkmani qolgan suyuqlik bilan chayqatib toʻliq filʼtrga solinadi. Stakan tubida va devorlarida qolgan choʻkma zarrachalarini yuvgichdagi yuvuvchi suyuqlik oqimi bilan filʼtrga tushiriladi. Stakan va shisha tayoqchaga mustahkam yopishib tushmay qolgan choʻkma zarrachalari kulsiz filʼtr boʻlakchasi suv bilan hoʻllanib, artib olinadi. Filʼtr boʻlagi choʻkmali filʼtrga solinadi va yana stakan 2-3 marta yuviladi.

Choʻkma toʻla yuvilganligini tekshirish uchun, filʼtrdan ajralib oʻtayotgan eritma (filʼtrat)dan olib tegishli ionga hos hususiy reaksiya qilib koʻriladi.

7.Choʻkmani quritish va tortiladigan shaklga oʻtkazish.

Yuvilgan choʻkma quritish pechida 90-105 t°C atrofida maʼlum vaqt davomida quritiladi. Quritilgan kukunsimon modda massasi aniq boʻlgan biror idish (tigelʼ) da qizdirish pechida (mufelʼ pechʼ) yuqori haroratda qizdiriladi. Qizdirilgandan soʻng hona haroratiga kelguncha eksikatorida saqlanadi va keyin analitik tarozida tortiladi.

Tortma analizning afzalligi - aniqligi katta.

Kamchiligi - aniqlash ko'p bosqichli bo'lgani uchun bu aniqlash ko'p vaqt talab qiladi, ya'ni tezkor - "ekspres" aniqlash emas.

8.Gravimetrik shaklni tortish va analiz natijalarini hisoblash.

Tortma analiz usulida miqdori aniqlanishi kerak bo'lgan moddaning o'zini emas, balki unga ekvivalent bo'lgan ikkinchi moda tortiladigan shakl tarozida tortiladi.

Tortiladigan shaklning topilgan miqdori (doimiy og'irlikka keltirilgan cho'kmali tigeli va bo'sh tigei og'irliklarining farqi) aniqlanayotgan moddaning qancha miqdoriga to'g'ri kelishi hisoblab topiladi.

Aniqlanadigan modda massasi grammlarda quyidagi formula bilan hisoblanadi. $Q_H = m_1 \cdot F$

m_1 – tortiladigan shaklning massasi, g

F – analitik ko'paytuvchi yoki qayta hisoblash omili aniqlanayotgan modda (element)ning molekulyar (atom) massasini cho'kma (tortiladigan shakl) ning molekulyar massasiga nisbati F o'zgarmas son bo'lib, analiz uchun qancha modda tortib olinganligiga bog'liq emas.

$$F = \frac{a \cdot M_A}{b \cdot M_T}$$

M_A – aniqlanadigan moddaning molekulyar massasi, g

M_T – tortiladigan shaklning molekulyar massasi, g

a, b – reaksiya tenglamasidagi stehiometrik koefficientlar.

Ayrim moddalar uchun analitik ko'paytuvchining qiymatlari "ma'lumotnoma" larda berilgan.

Aniqlanadigan modda massasi % - larda quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$C_{\%} = \frac{m_1 \cdot F \cdot 100}{m_H}$$

m_H – namuna massasi, g

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Tortma analiz nimaga asoslangan?
2. Tortma analizning qanday usullarini bilasiz?
3. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakl nima? Misollar keltiring.
4. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakllarga qanday talablar qo'yiladi?
5. Kristall va amorf cho'kmalarni cho'ktirish shart-sharoitlarini tushuntiring.
6. Cho'ktiruvchini tanlash va unga qo'yilgan asosiy talablar.
7. Tortma analizning afzalliklari va kamchiliklarini ko'rsating.
8. Tortma analizda cho'kmalarni yuvish uchun qanday eritmalar ishlatiladi. Misollar keltiring.
9. Gravimetrik analizda uchraydigan hatolarning asosiy manbalarini ko'rsating.
10. Moddalar miqdorini aniqlashda yo'l qo'yiladigan hatolarning qanday turlarini bilasiz?
11. O'lchashning nisbiy va absolyut hatosi nima? Misollar keltiring.
12. Magniyni $Mg_2P_2O_7$ holida aniqlash uchun hosil bo'lgan cho'kma massasi 0,7500 g ga teng, bo'lishi uchun $MgCl_2$ dan qanday miqdorda(g) olish kerak?
13. 0,0550 g $AgCl$ cho'kmasi hosil qilish uchun 1% li $NaCl$ eritmasidan qancha hajmda olish kerak?
14. 0,2500 g Ca^{2+} ni cho'ktirish uchun 10%-li $Na_2C_2O_4$ eritmasidan necha ml kerak?
15. Tarkibida 22% Ag bo'lgan 2,0000 g qotishmadagi Ag ni $AgCl$ ko'rinishida cho'ktirish uchun ($d = 1,17 \text{ g/sm}^3$) necha ml HCl kerak?
16. Magnezit namunasi analiz qilinganda 0,2514 g $Mg_2P_2O_7$ cho'kmasi hosil qilindi. Namunada necha gramm magniy bor?
17. Dolomitning 2,0000 g namunasi 0,7505 g kalsiy oksidi hosil qilindi. Dolomit tarkibidagi $CaCO_3$ ning % miqdorini hisoblang.
18. Aralashma tarkibida 50 % hlor bor. 0,5000 g $AgCl$ olish uchun shu aralashmadan qancha (g) olish kerak?

19. 0,09300 gr quritilgan alyuminiy oksihinolyat cho'kmasini hosil qilish uchun $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ning 0,05000 n li eritmasidan necha millilitr olish kerak?
20. 1,000 g temir-ammoniyli achchiqtosh $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ni eritishdan hosil bo'lgan eritmadan temirni cho'ktirish uchun ammiakning 2,5 % ($\rho=0,99 \text{ g/sm}^3$) bo'lgan eritmasidan necha millilitr olish kerak?
21. NaCl ning 0,1200 g namunasidagi hlorid-ionlarini to'la cho'ktirish uchun 0,1000 M AgNO_3 dan necha ml olish kerak?
22. Qurtilgan PbMoO_4 ning massasi 0,3624 g keladi. Cho'kmadagi qo'rg'oshinning massasini grammlarda hisoblang.
23. 0,5844 g BaCrO_4 tarkibidagi hromning miqdorini % va grammlarda hisoblang.
24. Kaliy tuzining eritmasidan KClO_4 cho'kmasi olindi. Qurtilgan cho'kmaning massasi 0,1526 g ekanligini bilgan holda, eritmadagi kaliyning massasini toping.
25. 0,5437 g namuna - analiz qilinayotganda modda eritmasidan 0,6343 g AgCl cho'ktirildi. Analiz qilinayotgan namuna tarkibida necha gramm hlor borligini toping.
26. 1,5495 g magnezitni qayta ishlashlaridan keyin 1,3982 g quritilgan $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ olindi. Magnezit tarkibidagi MgCO_3 ning miqdorini grammlarda hisoblang.
27. Tarkibida 0,0800 g Na_2HPO_4 bo'lgan eritmaga ko'p miqdorda $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ qo'shildi. Hosil bo'lgan cho'kmaning massasini hisoblang.
28. Kimyoviy toza CaCO_3 o'zgaras massagacha qizdirildi va 0,1525 g modda qoldi. Bunda necha gramm CO_2 ajralgan?
29. Kimyoviy toza CaO va BaO aralashmasidan 0,5178 g CaSO_4 va BaSO_4 cho'kmasi olindi. Olingan namuna tarkibidagi Ca va Ba ning foiz miqdorini hisoblang.

IV Mavzu. MIQDORIY ANALIZ

Tayanch iboralar:

- miqdoriy analiz;
- miqdoriy analiz usullari ;
- miqdoriy analizdagi hatolar ;
- gravimetrik analiz ;
- gravimetrik analizning turlari ;
- gravimetrik analizni bajarish tartibi ;
- cho'ktiriladigan va tortiladigan shakl ;
- kristall va amorf cho'kma ;
- kristall cho'kmani cho'ktirish shartlari ;
- amorf cho'kmani cho'ktirish shartlari ;
- cho'ktiruvchini tanlash ;
- gravimetrik analizning afzalligi va kamchiligi ;
- gravimetrik analizdagi hisoblashlar ;
- miqdoriy analizdagi hatolar.

Tekshirilayotgan modda tarkibini tashkil etgan element yoki ion (yoki komponent) lar miqdorini aniqlashga imkon beruvchi usullar to'plamiga miqdoriy analiz usuli deb ataladi.

Miqdoriy analiz usullari tajriba mashg'ulotlarini bajarishda ishlatiladigan asboblarga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

1. Gravimetrik analiz
2. Titrimetrik analiz
3. Gaz analizi
4. Fizik-kimyoviy (yoki instrumental) analiz usullari.

Ushbu qo'llanmada shulardan (ayrimlari) gravimetrik, titrimetrik va fizik-kimyoviy analiz usullariga to'htalib o'tamiz.

4.1. Tortma (gravimetrik) analiz

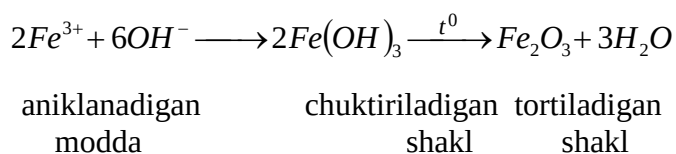
Gravimetrik analiz deb, miqdoriy analizning aniqlanadigan modda miqdorini, tekshiriladigan namuna massasini o'lchash bilan olib boriladigan aniqlash usuliga aytiladi.

Gravimetrik analiz uch turga bo'linadi:

1) ajratish , 2) cho'ktirish, 3) haydash

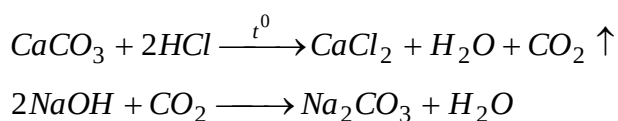
1) Ajratish usulida aniqlanayotgan modda aralashmadan ajratib tozalanadi va massasi analitik tarozida tortiladi. Masalan: Temir bilan oltingugurtning aralashmasidan temirni magniga tortilish xususiyatidan foydalanib ajratish mumkin.

2) Cho'ktirish usulida aniqlanadigan modda kimyoviy reaksiya yordamida tarkibi aniq bo'lgan qiyin eriydigan birikma holida cho'ktiriladi. Bunda cho'kma qizdirilib tarkibi aniq bo'lgan boshqa moddaga aylantiriladi va shu moddaning massasi analitik tarozida tortilib modda miqdori aniqlanadi. Masalan:



3) Haydash usulida aniqlanadigan modda uchuvchan birikma holida haydaladi. Bunda aniqlanadigan modda qizdirish yoki boshqa modda (reaktiv) ta'sirida uchuvchan birikma hosil qiladigan holiga o'tkazish bilan ajratiladi. Haydash usullari to'g'ri va teskari bo'lishi mumkin.

To'g'ri haydash usullarida aniqlanadigan modda biror o'ziga hos yutuvchiga yutiladi va yutuvchi massasining oshishiga qarab aniqladigan moddaning miqdori hisoblanadi.



Teskari aniqlash usullarida aniqlanadigan modda to'liq parchalangandan keyin qolgan massasi o'lchanadi. Haydashdan oldingi va keyingi massalar farqi aniqlanadigan modda miqdorini hisoblash imkonini beradi.

4.2. Miqdoriy analizdagi hatolar

Miqdoriy analizdagi hatolar o'z harakteriga ko'ra:

- 1) sistematik hatolar
- 2) tasodifiy hatolar
- 3) qo'pol hatolarga bo'linadi

1. **Sistematik hatolar** deb, kattaligi doimiy bo'lgan yoki ma'lum qonun bo'yicha o'zgaradigan hatolarga aytiladi. Sistematik hatolarni oldindan nazarda tutish va ularni yo'qotish, yoki tegishli tuzatishlar kiritish mumkin. Sistematik hatolarni quyidagi turlari mavjud.

a) Uslubiy hatolar. Bu hatolar qo'llanilayotgan analiz usuli xususiyatlariga bog'liq. Masalan: reaksiyani miqdoriy jihatdan to'la bormasligi, cho'kmani qisman eruvchanligi, cho'kma bilan birga qo'shimcha begona ionlarning cho'kishi, cho'kmani parchalanishi, moddaning gigroskopik ekanligi va hokazo.

b) Ishlatilayotgan asbob va reaktivlarga bog'liq bo'lgan hatolar. Tarozi elkalarini teng emasligi, hajmi aniq o'lchovli idishlarning tekshirilmaganligi, tekshirilayotgan eritmaga begona qo'shimchalarning tushib qolishi va boshqalar.

v) Individual hatolar. Bu hatolar analitikning shahsiy xususiyatlariga bog'liq bo'lgan hatolar. Masalan: eritma rangining o'zgarish paytini aniq seza bilmasligi, tarozi yoki byuretka shkalasidan to'g'ri raqamni bilib olmasligi va hokazo.

2. **Tasodifiy hatolar**. Kelib chiqishi ma'lum bir qonuniyatga asoslanmay, kattaligi va ishorasi noma'lum bo'lgan hatolar tasodifiy hatolar deb aytiladi. Tasodifiy hatolar analitikning o'ziga bog'liq bo'lmagan tashqi omillar ta'sirida (haroratning o'zgarishi, havo namligini o'zgarishi, havoning iflosligi, honaning etarli darajada yoritilmaganligi, binoning tebranishi va hokazolar) sodir bo'ladi. Sistematik hatolardan farqli ravishda tasodifiy hatolarni biror tuzatma kiritish yo'li bilan yo'qotib bo'lmaydi. Faqat parallel aniqlashlar olib borish bilan tasodifiy hatoni kamaytirish mumkin.

Qo'pol hatolar. Bunday hatolar jumlasiga torozida noto'g'ri tortish, byuretkashkalasi bo'yicha noto'g'ri hisoblash.

Miqdoriy aniqlashlarda yo'l qo'yilgan hatolarni quyidagicha ifodalash mumkin.

Absolyut hato. Aniqlanayotgan kattalikning haqiqiy miqdori bilan olingan natija o'rtasidagi farqning absolyut birliklarda ifodalangan qiymati absolyut hato deyiladi. Masalan: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibida 14,75% kristallizatsiya suvi borligi aniqlangan, haqiqatda $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibida 14,70% kristallangan suvi bor. Demak, aniqlashning absolyut hatosi (D)

$$D = 14,70 - 14,75 = - 0,05\%$$

Nisbiy hato. Absolyut hatoning aniqlanayotgan kattalikka nisbati, nisbiy hato deyiladi va % da ifodalanadi.

$$D_o = \frac{0,05}{14,75} \cdot 100 = 0,34\% \text{ ga teng}$$

a. Gravimetrik analizning bajarilish tartibi

Ko'pchilik hollarda yuqorida, aytib o'tilgan usullardan biri-cho'ktirish usulidan foydalaniladi. Moddalarning miqdorini tortma analizning cho'ktirish usuli bilan aniqlash bo'yicha quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi:

- 1) analiz uchun namuna olish ;
- 2) olingan namunani eritish ;
- 3) cho'ktiriladigan shaklni tanlash ;
- 4) cho'ktiruvchi modda (reagent) ni tanlash ;
- 5) cho'ktirish sharoitini tanlash ;
- 6) cho'kmani ajratish (filtrlash), yuvish ;
- 7) cho'kmani quritish va tortiladigan shaklga o'tkazish ;
- 8) analiz natijalarini hisoblash .

1. Analiz uchun namuna olish.

Analiz uchun olingan modda miqdori namuna deyiladi. Olinadigan namuna miqdori aniqlash usuliga (makro-, yarimmikro-, mikroanaliz), choʻmaning hususiyati va tuzilishiga (kristall, amorf) bogʻliq.

Tajribalar natijasi shuni koʻrsatadiki hosil boʻladigan choʻkma kristall tuzilishli boʻlsa, massasi 0,5 g, amorf tuzilishli modda boʻlsa, 0,1 - 0,3 g atrofida boʻlishi kerak. Namunaning massasi choʻktirish reaksiyasining tenglamasi asosida quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\text{kristall choʻkma uchun} - m_H = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,5}{b \cdot M_B}$$

$$\text{amorf choʻkma uchun} - m_H = \frac{a \cdot M_A \cdot 0,1}{b \cdot M_B}$$

M_A – aniqlanadigan moddaning molekulyar massasi.

M_B – tortiladigan shaklning molekulyar massasi.

a, b – reaksiya tenglamasidagi stehiometrik koefficientlar.

Namunaning massasi analitik tarozida 0,0001g, toʻrt hona (10^{-4}) aniqlikda tortiladi.

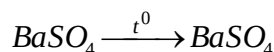
2. Olingan namunani eritish.

Namunani eritish uchun zarur boʻlgan, tegishli erituvchi oldindan tanlanadi. Modda avval suvda eritiladi. Erimasa kislota yoki ishqorda, baʼzan kislota (ishqor) bilan oksidlovchi aralashmasini qizdirib eritiladi. Modda eritmaga oʻtkazilgandan keyin aniqlash davom ettiriladi.

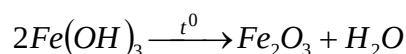
3. Choʻktiriladigan shaklni tanlash.

Choʻkmaning tortiladigan shaklli kimyoviy formulasiga mos boʻlishi kerak. Chunki qizdirish vaqtida koʻpchilik choʻkmalar kimyoviy oʻzgarishlarga uchraydi. Shuning uchun tortma analizda choʻktiriladigan va tortiladigan shakl tushunchalari ishlatiladi. Tegishli choʻktiruvchi (reaktiv) taʼsirida eritmadan choʻktirilgan birikma, choʻktiriladigan shakl deyiladi. Analizning ohirgi natijasini olish uchun tarozida tortiladigan birikma esa tortiladigan shakl deyiladi.

Masalan:



chuktiriladigan tortiladigan
shakl shakl



chuktiriladigan tortiladigan
shakl shakl

Cho'ktiriladigan shaklga qo'yiladigan talablar:

- a) aniq kimyoviy formulaga mos kelishi;
- b) kam eruvchan bo'lishi, ya'ni eruvchanlik ko'paytmasi $1 \cdot 10^{-8}$ dan kichik bo'lishi ;
- v) kristall tuzilishga ega bo'lishi;
- g) oson yuvilishi va fil'trlanishi;
- d) tortiladigan shaklga oson va to'liq o'tishi kerak.

Tortiladigan shaklga qo'yilgan talablar:

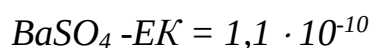
- a) tortiladigan shaklning tarkibi (aniq biror) kimyoviy formulasiga mos kelishi ;
- b) tortiladigan shakl kimyoviy jihatdan barqaror bo'lishi, ya'ni O_2 , havo, oksidlovchilar, CO_2 , nam ta'sirida o'zgarmasligi ;
- v) katta molekulyar massaga ega bo'lishi kerak .

4. Cho'ktiruvchi modda (reagent)ni tanlash.

Cho'kma ko'rinishga qo'yilgan talablar cho'ktiruvchi moddani (reagentni) to'g'ri tanlashni talab qiladi.

Masalan: Ba^{2+} ni bir necha hil qiyin eruvchan birikmalar ko'rinishida cho'ktirish mumkin. Qaysi bir cho'ktiruvchi aniqlanayotgan moddani to'la cho'kish imkonini bersa, ya'ni hosil bo'ladigan cho'kma eruvchanlik ko'paytmasining qiymati eng kichik bo'lsa, shu cho'ktiruvchidan foydalanish kerak.

Masalan: Ba^{2+} ionini cho'ktirish uchun cho'ktiruvchi modda tanlashda bariyning quyidagi kam eruvchi tuzlari eruvchanlik ko'paytmalarini solishtirilsa:



$$BaMnO_4 - EK = 2,5 \cdot 10^{-10}$$

$$BaCO_3 - EK = 8,1 \cdot 10^{-9}$$

$$BaClO_4 - EK = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

Bularning ichida eruvchanlik ko'paytmasi eng kichik bo'lgani $BaSO_4$. Shuning uchun Ba^{2+} $BaSO_4$ holida cho'ktirilishi kerak ekan. Demak, cho'ktiruvchi sifatida H_2SO_4 ; Na_2SO_4 ; K_2SO_4 , ya'ni tarkibida SO_4^{2-} - ioni bo'lgan suvda yahshi eriydigan moddalarni ishlatish kerak.

Cho'ktiruvchiga qo'yiladigan asosiy talablar:

- a) tez va oson kam eruvchan cho'kmani (birikma) hosil qilishi ;
- b) selektiv bo'lishi, ya'ni faqat shu aniqlanayotgan modda bilan cho'kma hosil qilib, boshqa ionlar bilan reaksiyaga kirishmasligi ;
- v) oson haydalishi yoki ajralishi;

Shunga ko'ra sul'fatlarni cho'ktirish uchun H_2SO_4 , gidroksidlarni cho'ktirish uchun - NH_4OH , hloridlarni cho'ktirish uchun - HCl , karbonatlarni cho'ktirish uchun - $(NH_4)_2CO_3$ ishlatilgani maqsadga muvofiq bo'ladi.

g) zaharli bo'lmasligi ;

d) ortiqcha miqdorda olinganda (kompleks hosil bo'lishi tufayli) cho'kmani eritmasligi, cho'ktiruvchining miqdori reaksiya tenglamasi bo'yicha hisoblanganda 1,5 marta ko'p olinishi kerak.

Cho'ktiruvchi hajmi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$V_B = \frac{a \cdot M_A \cdot m_H \cdot 100 \cdot 1,5}{b \cdot M_B \cdot c \cdot \rho}$$

m_H – namunaning massasi, g

M_A – aniqlanadigan moddaning molekulyar massasi, g

M_B – cho'ktiruvchining molekulyar massasi, g

V_B – cho'ktiruvchi eritmasining hajmi, cm^3 , (ml)

ρ - cho'ktiruvchi eritmasining zichligi, g/cm^3 yoki g/ml

c – cho'ktiruvchi eritmasining foiz konsentratsiyasi

a,b – reaksiya tenglamadagi stehiometrik koeffitsientlar

5. Cho'ktirish sharoitini tanlash.

To'la cho'ktirishga ta'sir qiluvchi omillar:

- a) eritmaning pH, $[H^+]$, $[OH^-]$;
- b) harorat;
- v) begona ionlarning bor yoki yo'qligi.

Sharoitga qarab 2 hil:- kristall yoki amorf cho'kma hosil qilish mumkin.

Kristall cho'kmani cho'ktirishning shart-sharoitlari

- 1) cho'ktirish suyultirilgan eritmalarda olib borilishi kerak, bunda yirik kristallar hosil bo'ladi;
- 2) cho'ktiruvchi eritmasini tomchilab qo'shish va doimo aralashtirib turish kerak, aks holda mayda kristallar hosil bo'ladi;
- 3) cho'ktirish issiq eritmalarda olib borilishi shart. Qizdirilganda mayda kristallar eriydi va yirik kristallar hosil bo'lishi osonlashadi.

Kristall cho'kmalar eritmadan oson ajratiladi (filtrlanadi), yuviladi va nihoyatda toza bo'ladi.

Amorf cho'kmalarni cho'ktirish shart-sharoitlari

- 1) cho'ktirishda aniqlanayotgan modda cho'ktiruvchining qaynoq eritmasi yordamida cho'ktiriladi;
- 2) cho'ktiruvchi eritmasidan tez-tez qo'shib eritma doimo aralashtirib turilishi kerak. Bunda hajmi katta amorf tuzilishli cho'kma hosil bo'ladi;
- 3) cho'ktirish koagulyatorlar (NH_4Cl ,, kislotalar) ishtirokida olib boriladi, bunda cho'kma hosil bo'lishi tezlashadi;
- 4) cho'ktirishda koncentrlangan eritmalar ishlatiladi.

Amorf cho'kmalar, cho'ktirish jarayonida hosil bo'lgan kolloid eritmaning koagullanishi (cho'kishi) natijasida hosil bo'ladi va Yana eritmaga o'tib ketishi mumkin. Bu jarayon peptizatsiya deb ataladi. Demak, kolloid eritmalarining koagullanishiga imkon berish kerak.

Kolloid eritmalarda bir hil elektr zaryadining bo'lishi va bu zaryadlar orasida elektrostatik itarish kuchlari, kolloid zarrachalarning bir- biri bilan birikishiga to'sqinlik qiladi. Bu zaryadlar eritmadagi ionlarning zarrachalarga adsorbsiyalinishi

natijasida paydo bo'ladi va qarama-qarshi ishorali ionlarning adsorbilanishi natijasida neytrallanishi mumkin. Shu sababli kolloid eritmalarga biror elektrolit koagulyator qo'shiladi. Koagulyatorning qarama- qarshi zaryadlangan ionlari kolloid zarrachalar sirtiga adsorbciyalanib, ularni zaryadsizlantiradi va o'zaro birikishiga imkon beradi. Koagulyatorning minimal koncentraciyasi kolloid zarracha zaryadiga qarama- qarshi zaryadli ion valentligining kamayishi bilan tez ortib boradi. Masalan, zarrachalari manfiy zaryadlanga As_2S_3 zoli kationlarning adsorbilanishi bilan koagulyაციalanadi, unda Al^{3+} , Ba^{2+} va K^+ ionlarining koagullovi koncentraciyalari 1:20:1000 nisbatida bo'ladi.

Kolloid sistemalar barqarorligining ikkinchi omili; kolloid zarrachalarning solʻvatlanishidir, ya'ni ularning erituvchi molekulalarini adsorbilashidir. Hosil bo'lgan solʻvat qobiqlari kolloid zarrachalarning birikib cho'kishiga to'sqinlik qiladi. Solʻvatlanishga moyil bo'lgan zollarning solʻvat qobig'ini buzish uchun koncentraciyasi ancha yuqori bo'lgan elektrolitlar ishlatiladi. Koncentraciyasi yuqori bo'lgan elektrolit ionlari solʻvatlanib kolloid zarrachalardan erituvchining molekullarini tortib oladi va ularni zaryadsizlantiradi, natijada zolʻ koagullanadi. Bu jarayon tuzlanish deyiladi.

Elektrolitlar qo'shishdan tashqari, eritma haroratini ko'tarish ham koagullanishga imkon beradi. Haroratning ko'tarilishi zarrachalarni zaryadlovchi ionlarning adsorbilanishini kamaytiradi va solʻvat qobiqlarining buzilishiga olib keladi.

Demak, kolloid sistemalarning hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaslik uchun amorf cho'kmalarni qaynoq eritmadan biror elektrolit koagulyator ishtirokida cho'ktiriladi.

Ayni sharoitda ishlatilayotgan reaktiv bilan cho'kma bermaydigan begona moddalarning cho'ktirilayotgan birikma bilan birgalashib cho'kmaga tushishi, birgalashib cho'kish deyiladi.

Birgalashib cho'kish tortma analizda ham salbiy, ham ijobiy ahamiyatga ega. Avvalo u tortma analizda hatoning asosiy manbalaridan biri hisoblanadi, chunki tarkibida begona aralashmalar bo'lgan cho'kma (tortiladigan shakl) toza

bo'lmaydi va aniq formulaga javob bermaydi. Tortiladigan moddaning formulasini aniq bilmay, uning tarkibidagi elementning miqdorini to'g'ri hisoblash mumkin emas.

Lekin birga cho'kishning ijobiy ahamiyatini analitik amaliyotda ko'rishi mumkin. Agar aniqlanayotgan komponentning eritmadagi konsentratsiyasi juda kam bo'lib, uni cho'ktirish qiyin bo'lsa, o'zi bilan cho'kmaga olib tushuvchi modda kollektor bilan birga cho'ktirish mumkin.

Mikrokomponentlarni kollektor bilan birga cho'ktirish, usuli tarqoq va siyrak elementlarni o'rganishda foydalaniladi.

Analitik kimyo nuqtai nazaridan cho'kma bilan cho'kkan qo'shimchalar cho'kma zarrachalarining sirtida (sirtqi adsorbtsiya) yoki ichida (okklyuziya) joylashishi mumkin.

Qattiq faza (cho'kma) sirtida ionlarni yutilishi adsorbtsiya deyiladi. Adsorbtsiya hamma cho'kmalar uchun, ayniqsa sirti katta bo'lgan amorf cho'kmalarga hos jarayondir.

Cho'kma sirtiga kristall panjarada bo'lgan eritmadagi ortiqcha ionlar (moddalar) adsorbiylanadi. Adsorbiyangan moddalar yoki ionlarni cho'kmani yuvib yo'qotish mumkin.

Okklyuziya sirtqi adsorbtsiyadan farqli, cho'kma bilan birga cho'kkan begona qo'shimchalar cho'kma zarrachalarining sirtida emas, ichida joylashgan bo'ladi. Shuning uchun okklyuziyalangan qo'shimchalarni cho'kmani yuvish bilan yo'qotib bo'lmaydi. Ularni eritmaga o'tkazish uchun cho'kmaning hammasini eritish zarur.

Okklyuziyaning oldini olish maqsadida quyidagilarga, e'tibor berish kerak: begona kationlarning ichki adsorbtsiyalanishini kamaytirish uchun cho'ktirishni cho'kmaning kristallari tarkibida cho'kma kationlari ortiqcha miqdorda bo'lgan eritmada, aksincha, begona anionlar okklyuziyalanmagan cho'kma olish uchun, esa cho'ktirishni tarkibida cho'ktirilayotgan birikmaning anionlari ortiqcha miqdorda bo'lgan muhitda olib borish kerak.

Birgalashib cho'kishda izomorf hodisasini ham kuzatish mumkin. Cho'kish jarayonida birgalikda kristall panjara hosil qilib kristallanishi mumkin bo'lgan moddalar izomorf moddalar deb ataladi. Bu vaqtda aralash kristallar hosil bo'ladi. Bunday moddalar (achchiq toshlar) bir hil shakldagi kristallar hosil qiladi. "Izomorf" bir hil shakl degan ma'noni bildiradi.

Izoforfizm hodisasini birinchi marta (1924 y) V.G.Hlopin va keyinroq (1926 y) O.Han o'rgangan. Hlopin qoidasi: «Aralash kristallar hosil bo'lishida birga cho'kkan qo'shimchaning miqdori, eritmadagi qo'shimcha cho'ktiriladigan ionning nisbiy koncentraciyalariga bog'liq».

6. Cho'kmani filtrlash va yuvish.

Cho'kmani eritmadan ajratish uchun, cho'kma turiga qarab filtrlanadi. Filtrlar tayyorlangan materialiga ko'ra (kulli, kulsiz) zichligiga va o'lchamiga ko'r har hil bo'ladi. Zichligi katta bo'lsa, mayda zarrachali cho'kmalarni filtrlashda ishlatiladi (va aksincha). Cho'kmani ajratish (filtrlash) ga bosim, eritmaning yopishqoqligi (harorat), filtrning sirti kabi omillar ta'sir qiladi.

Filtrlashda filtrning katta kichikligi juda muhimdir. Filtrni filtrlanadigan suyuqlikning hajmiga qarab emas, balki cho'kmaning miqdoriga qarab tanlanadi. Cho'kma filtrga solinganda, uning yarmidan oshmasligi kerak, aks holda cho'kmani yahshilab yuvib bo'lmaydi.

Voronka o'lchami shunday tanlanadiki, filtrning chekkalari 5-10 mm voronka chekkasidan past bo'lsin.

Filtr to'rt buklanadi, to'rtidan bir qismi ochiladi va odatdagi 60° burchakli voronka qo'yiladi. Filtr suv bilan ho'llanib, voronka devorlariga zich qilib yopishtiriladi.

Filtrlanayotganda filtrning teshikchalari cho'kma zarrachalari bilan tez bekilib qolmasligi uchun, dastlab suyuqlikni filtrga shisha tayoqcha bo'ylab, cho'kmani chayqatmasdan quyiladi.

Shisha tayoqchani filtr qog'ozning uch qavatli joyining tepasida, o'rtada vertikal ushlab kerak. Tayoqchani pastki uchi filtrdagi suyuqlikka tegmasligi

kerak. Tayoqcha yo stakanda, yo filʼtr tepasida turishi kerak. Tayoqcha stolga qoʻyilmaydi.

Choʻkmadan undagi suyuqlikning koʻp qismi filʼtrga quyilib, stakan tubida choʻkma ozgina suyuqligi bilan qolganda choʻkma dekantaciya yoʻli bilan yuviladi.

Choʻkmani yuvishdan maqsad, yuqoridagi mavzuda aytib oʻtganimizdek, uning sirtiga adsorbciyalangan begona qoʻshimchalarni va choʻkmaga shimilgan asosiy eritmani yoʻqotishdir.

Yuvuvchi suyuqliklar sifatida choʻktiruvchining suyultirilgan eritmasi, elektrolit eritmasi, distillangan suv ishlatiladi. Buning uchun yuvgichdan suyuqlik oqimi shunday yoʻnaltiriladiki, u stakan devorlaridan unga yopishgan choʻkma zarrachalarini yuvib tushirsin. Choʻkma chayqatib loyqalantiriladi va stakan tubiga choʻkma yigʻilishi uchun qoʻyib qoʻyiladi. Tingan suyuqlik filʼtrga solinadi. Bu ish 3-4 marta takrorlanadi. Ohirida choʻkmani qolgan suyuqlik bilan chayqatib toʻliq filʼtrga solinadi. Stakan tubida va devorlarida qolgan choʻkma zarrachalarini yuvgichdagi yuvuvchi suyuqlik oqimi bilan filʼtrga tushiriladi. Stakan va shisha tayoqchaga mustahkam yopishib tushmay qolgan choʻkma zarrachalari kulsiz filʼtr boʻlakchasi suv bilan hoʻllanib, artib olinadi. Filʼtr boʻlagi choʻkmali filʼtrga solinadi va yana stakan 2-3 marta yuviladi.

Choʻkma toʻla yuvilganligini tekshirish uchun, filʼtrdan ajralib oʻtayotgan eritma (filʼtrat)dan olib tegishli ionga hos hususiy reaksiya qilib koʻriladi.

7.Choʻkmani quritish va tortiladigan shaklga oʻtkazish.

Yuvilgan choʻkma quritish pechida 90-105 t°C atrofida maʼlum vaqt davomida quritiladi. Quritilgan kukunsimon modda massasi aniq boʻlgan biror idish (tigelʼ) da qizdirish pechida (mufelʼ pechʼ) yuqori haroratda qizdiriladi. Qizdirilgandan soʻng hona haroratiga kelguncha eksikatora saqlanadi va keyin analitik tarozida tortiladi.

Tortma analizning afzalligi - aniqligi katta.

Kamchiligi - aniqlash ko'p bosqichli bo'lgani uchun bu aniqlash ko'p vaqt talab qiladi, ya'ni tezkor - "ekspress" aniqlash emas.

8.Gravimetrik shaklni tortish va analiz natijalarini hisoblash.

Tortma analiz usulida miqdori aniqlanishi kerak bo'lgan moddaning o'zini emas, balki unga ekvivalent bo'lgan ikkinchi moda tortiladigan shakl tarozida tortiladi.

Tortiladigan shaklning topilgan miqdori (doimiy og'irlikka keltirilgan cho'kmali tigeli va bo'sh tigei og'irliklarining farqi) aniqlanayotgan moddaning qancha miqdoriga to'g'ri kelishi hisoblab topiladi.

Aniqlanadigan modda massasi grammlarda quyidagi formula bilan hisoblanadi. $Q_H = m_1 \cdot F$

m_1 – tortiladigan shaklning massasi, g

F – analitik ko'paytuvchi yoki qayta hisoblash omili aniqlanayotgan modda (element)ning molekulyar (atom) massasini cho'kma (tortiladigan shakl) ning molekulyar massasiga nisbati F o'zgarmas son bo'lib, analiz uchun qancha modda tortib olinganligiga bog'liq emas.

$$F = \frac{a * M_A}{b * M_T}$$

M_A – aniqlanadigan moddaning molekulyar massasi, g

M_T – tortiladigan shaklning molekulyar massasi, g

a, b – reaksiya tenglamasidagi stehiometrik koefficientlar.

Ayrim moddalar uchun analitik ko'paytuvchining qiymatlari "ma'lumotnoma" larda berilgan.

Aniqlanadigan modda massasi % - larda quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$C_{\%} = \frac{m_1 \cdot F \cdot 100}{m_H}$$

m_H – namuna massasi, g

$$\Delta x_{\text{нucб}} = \frac{\Delta x \cdot 100}{m_{\text{наз}}}$$

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Tortma analiz nimaga asoslangan?
2. Tortma analizning qanday usullarini bilasiz?
3. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakl nima? Misollar keltiring.
4. Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakllarga qanday talablar qo'yiladi?
5. Kristall va amorf cho'kmalarni cho'ktirish shart-sharoitlarini tushuntiring.
6. Cho'ktiruvchini tanlash va unga qo'yilgan asosiy talablar.
7. Tortma analizning afzalliklari va kamchiliklarini ko'rsating.
8. Tortma analizda cho'kmalarni yuvish uchun qanday eritmalar ishlatiladi. Misollar keltiring.
9. Gravimetrik analizda uchraydigan hatolarning asosiy manbalarini ko'rsating.
10. Moddalar miqdorini aniqlashda yo'l qo'yiladigan hatolarning qanday turlarini bilasiz?
11. O'lchashning nisbiy va absolyut hatosi nima? Misolar keltiring.
12. Magniyni $Mg_2P_2O_7$ holida aniqlash uchun hosil bo'lgan cho'kma massasi 0,7500 g ga teng, bo'lishi uchun $MgCl_2$ dan qanday miqdorda(g) olish kerak?
13. 0,0550 g $AgCl$ cho'kmasi hosil qilish uchun 1% li $NaCl$ eritmasidan qancha hajmda olish kerak?
14. 0,2500 g Ca^{2+} ni cho'ktirish uchun 10%-li $Na_2C_2O_4$ eritmasidan necha ml kerak?

15. Tarkibida 22% Ag bo'lgan 2,0000 g qotishmadagi Ag ni AgCl ko'rinishida cho'ktirish uchun ($d = 1,17 \text{ g/sm}^3$) necha ml HCl kerak?
16. Magnezit namunasi analiz qilinganda 0,2514 g $Mg_2P_2O_7$ cho'kmasi hosil qilindi. Namunada necha gramm magniy bor?
17. Dolomitning 2,0000 g namunasidan 0,7505 g kalsiy oksidi hosil qilindi. Dolomit tarkibidagi $CaCO_3$ ning % miqdorini hisoblang.
18. Aralashma tarkibida 50 % hlor bor. 0,5000 g AgCl olish uchun shu aralashmadan qancha (g) olish kerak?
19. 0,09300 gr quritilgan alyuminiy oksihinolyat cho'kmasini hosil qilish uchun $Al_2(SO_4)_3$ ning 0,05000 n li eritmasidan necha millilitr olish kerak?
20. 1,000 g temir-ammoniyli achchiqtosh $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ni eritishdan hosil bo'lgan eritmadan temirni cho'ktirish uchun ammiakning 2,5 % ($r=0,99 \text{ g/sm}^3$) bo'lgan eritmasidan necha millilitr olish kerak?
21. NaCl ning 0,1200 g namunasidagi hlorid-ionlarini to'la cho'ktirish uchun 0,1000 M AgNO₃ dan necha ml olish kerak?
22. Quritilgan $PbMoO_4$ ning massasi 0,3624 g keladi. Cho'kmadagi qo'rg'oshinning massasini grammlarda hisoblang.
23. 0,5844 g $BaCrO_4$ tarkibidagi hromning miqdorini % va grammlarda hisoblang.
24. Kaliy tuzining eritmasidan $KClO_4$ cho'kmasi olindi. Quritilgan cho'kmaning massasi 0,1526 g ekanligini bilgan holda, eritmadagi kaliyning massasini toping.
25. 0,5437 g namuna - analiz qilinayotganda modda eritmasidan 0,6343 g AgCl cho'ktirildi. Analiz qilinayotgan namuna tarkibida necha gramm hlor borligini toping.
26. 1,5495 g magnezitni qayta ishlashlaridan keyin 1,3982 g quritilgan $Mg_2P_2O_7$ olindi. Magnezit tarkibidagi $MgCO_3$ ning miqdorini grammlarda hisoblang.
27. Tarkibida 0,0800 g Na_2HPO_4 bo'lgan eritmaga ko'p miqdorda $Al(NO_3)_3$ qo'shildi. Hosil bo'lgan cho'kmaning massasini hisoblang.
28. Kimyoviy toza $CaCO_3$ o'zgarmas massagacha qizdirildi va 0,1525 g modda qoldi. Bunda necha gramm CO₂ ajralgan?

29. Kimyoviy toza CaO va BaO aralashmasidan 0,5178 g $CaSO_4$ va $BaSO_4$ cho'kmasi olindi. Olingan namuna tarkibidagi Sa va Ba ning foiz miqdorini hisoblang.

V Mavzu: TITRIMETRIK ANALIZ

Tayanch iboralar:

- eritma konsentratsiyasini ifodalash;
- foiz konsentratsiya;
- normal konsentratsiya;
- molyar konsentratsiya;
- molyal konsentratsiya;
- titr;
- titrimetrik analiz;
- titrimetrik analizning turlari;
- titrlash;
- ekvivalent nuqta;
- titrlashning ohirgi nuqtasi;
- standart eritmalar;
- standart eritmalar qo'yiladigan talablar;
- standart eritmalar tayyorlash usullari;
- neytrallashtirish usuli;
- titrant ;
- kislota-asosli indikatorlar;
- indikator ko'rsatgichi va rang o'zgarish sohasi;
- titrlash egri chiziqlari;
- indikator tanlashda titrlash egri chiziqlaridan foydalanish;
- oziq-ovqat mahsulotlarining kislotaliligini aniqlash.

5.1. Eritmalar konsentratsiyasini ifodalash

Eritmada yoki erituvchining ma'lum massa miqdorida yoki hajmida erigan modda massasi eritmaning konsentratsiyasi deyiladi.

Titrimetrik analizda eritma konsentratsiyasini ifodalashning quyidagi usullari mavjud:

1. Foiz konsentratsiya - 100 g eritmada erigan modda miqdoriga (grammlar soniga) foiz S (%) konsentratsiya deyiladi.

Moddaning foiz (S %) konsentratsiyasi quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$C_{\%} = \frac{m}{m + m_1} \cdot 100 \quad \text{yoki} \quad C_{\%} = \frac{m_{\text{эри.модда}}}{m_{\text{эритма}}} \cdot 100\%$$

bunda,

m – erigan modda miqdori, g

m_1 – erituvchining miqdori, g

2. Molyar konsentratsiya – 1 l (1000 ml) eritmada erigan modda miqdorining g-molʼ soni bilan ifodalanishiga molyar konsentratsiya (C_M) deyiladi. U quyidagicha hisoblanadi:

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} \cdot 1000 \quad \text{моль / л}$$

bunda,

m - erigan modda miqdori, g

M - erigan moddaning molekulyar massasi

V - eritma hajmi, ml. da

3. Molyalʼ konsentratsiya – 1 kg (1000 gramm) eritmada erigan modda miqdorining g-molʼ soni bilan ifodalanishiga molyalʼ konsentratsiya (C_m) deyiladi. U quyidagicha hisoblanadi:

$$C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot G}$$

bunda:

m – erigan modda miqdori, g

M – erigan moddaning molekulyar massasi, g/molʼ

G – eritma massasi, g

4. Normal konsentrasiya 1l (1000 ml) eritmadagi erigan modda miqdorining gramm-ekvivalentlar soni, eritmaning normal konsentratsiyasi (C_H yoki N) deyiladi. U quyidagicha hisoblanadi:

$$C_H = N = \frac{m}{\vartheta \cdot V} \cdot 1000$$

bunda,

C_H yoki N – normal konsentratsiya, g ekv/l

ϑ - erigan moddaning gramm ekvivalenti

V - eritma hajmi, ml.

5. Titr 1 ml eritmada erigan moddaning grammlarda ifodalangan miqdori eritmaning titri (T) deb aytiladi, ya'ni:

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

Eritmaning titri va normal konsentratsiyasi o'rtasida quyidagi bog'lanish mavjud:

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

bunda,

N - eritmaning normalligi,

m - modda miqdori, g;

T - eritma titri, g/ml

V - eritma hajmi, ml

E - erigan moddaning ekvivalenti

Ayrim hollarda moddaning titri aniqlanayotgan modda bo'yicha hisoblanadi.

$$T_{A/B} = \frac{N_A \cdot \vartheta_B}{1000}$$

Bunda eritmaning titri, shu eritmaning (A) 1 ml aniqlanayotgan eritmasiga necha gramm (V) modda to'g'ri kelishini ko'rsatadi.

5.2. Titrimetrik analizning mohiyati

Miqdoriy analizda aniqlanadigan modda miqdorini aniqlash uchun sarf bo'ladigan moddaning konsentratsiyasi aniq bo'lgan modda eritmasi hajmini o'lchashga asoslangan usuliga hajmiy (titrimetrik) analiz usuli deb aytiladi.

Aniqlanadigan A modda eritmasiga oz-ozdan konsentratsiyasi aniq bo'lgan V modda eritmasi qo'shiladi. Bunda V moddadan A modda miqdoriga aniqlovchi modda miqdori ekvivalent bo'lgan holat ekvivalent nuqta deb ataladi. Ekvivalent nuqta mahsus asboblari yoki indikatorlar yordamida aniqlanadi. Indikator rangining o'zgarish holatiga titrlashning ohirgi nuqtasi deyiladi.

Konsentratsiyasi yoki boshqacha titri aniq bo'lgan eritma standart (titrlangan) eritma, yoki titrant deb aytiladi. Standart eritmaning konsentratsiyasi odatda grammning millilitrga nisbati (g/ml) yoki (normallik) gramm-ekvivalent/litr birligida ifodalanadi.

Aniqlanadigan modda eritmasiga sekinlik bilan titrantni qo'shish jarayoni titrlash deyiladi.

Titrimetrik analiz usullari: Analiz qilinadigan modda miqdorini aniqlashda boradigan asosiy reaksiyalarning turlariga qarab, hajmiy analiz usullari quyidagilarga:

- 1) neytrallashtirish yoki kislotasi-asosli titrlash ;
- 2) oksidlanish-qaytarilish usullari, (oksidimetriya);
- 3) cho'ktirish va kompleks hosil qilish usullari (kompleksonometriya) ga bo'linadi.

Titrlashni bajarilish tartibiga ko'ra quyidagi usullarga bo'lish mumkin:

- 1) to'g'ri titrlash - bu usulda aniqlanayotgan modda bilan aniqlovchi modda (reaktiv) o'rtasida to'g'ridan-to'g'ri kimyoviy reaksiya boradi;
- 2) teskari titrlash - aniqlanayotgan modda eritmasiga muayyan ortiqcha (ammo aniq o'lchangan) miqdordagi standart moddaning ma'lum konsentratsiyali eritmasi qo'shiladi va bu standart moddaning ortiqcha miqdori boshqa standart eritma bilan titrlanadi;
- 3) «o'rin-bosar» ni titrlash - aniqlanayotgan modda va biror aniqlovchi modda o'rtasidagi reaksiya mahsulotini standart eritma bilan titrlashdir

5.3. Titrlangan eritmalar tayyorlash

Koncentraciyasi (titri) aniq ma'lum bo'lgan eritmalar titrlangan, titrant yoki standart eritmalar deyiladi. Ular quyidagi talablarga javob berishi:

- 1) modda kimyoviy toza bo'lishi;
- 2) moddaning tarkibi uning formulasiga to'la mos kelishi ;
- 3) modda quruq holda saqlanganda ham, eritma holda saqlanganda ham barqaror bo'lishi;
- 4) moddaning gramm ekvivalent qiymati mumkin qadar katta bo'lishi kerak, chunki bu eritmaning titrini aniq topishga imkon beradi.

Ko'rsatilgan talablarga javob beradigan moddalar titrlangan yoki boshlang'ich moddalar deyiladi, chunki ulardan foydalanib qolgan boshqa moddalarning titri aniqlanadi.

Boshlang'ich moddalar quyidagi usullar bilan tayyorlanadi:

1. Fiksanal tayyorlash usuli. Fiksanal – 1 litr aniq 0,1000 n eritma tayyorlash uchun kerakli miqdorda aniq tortilib yoki aniq o'lchanib shisha ampulalarga solib kavsharlangan qattiq modda yoki titrlangan eritmalaridir. Fiksanal dan titrlangan eritma tayyorlash ampuladagi moddani hajmi 1 litrli kolbaning bo'g'ziga varonka qo'yib, uning ichida bayok (nayza) qo'yiladi va shu bayok yordamida ampulaning yupqa devorli tubi sindiriladi. Ampulaning yuqori qismidagi chuqurcha uchi o'tkir shisha tayoqcha bilan teshiladi. Teshikdan ampula ichiga yuvgich yordamida suv purkab yuviladi. So'ngra varonka yuviladi va uni olib qo'yib, kolbadagi suyuqlikning hajmi distillangan suv qo'shib belgisigacha etkaziladi.

2. Tortim usuli. Kerakli moddadan analitik tarozida aniq tortib olib o'lchov kolbasida eritiladi va eritmaning hajmi kolbaning belgisiga etguncha distillangan suv bilan to'ldiriladi. Eritmaning titri quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ g/ml}$$

m – erigan moddaning massasi, g

V – eritmaning hajmi, ml

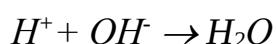
Bunday eritmalarga birlamchi standart eritmalar yoki tayyorlangan eritmalar deyiladi. Lekin hamma moddalarning eritmasini masalan, (HCl, NaOH) tayyorlab bo'lmaydi.

3. Titrlash usuli. Titrlangan eritmalarga qo'yiladigan talablarga (yuqoriga qarang) javob bera olmaydigan eritmalar titrlash usuli bilan tayyorlanadi. Bunda tahminan kerakli koncentraciyali eritma tayyorlanadi, aniq (titri) koncentraciyasini esa, biron to'g'ri keladigan boshqa birlamchi standart eritma bilan titrlab aniqlanadi.

Titri boshqa eritma yordamida titrlash usuli bilan topilgan eritmalar titri aniqlangan eritmalar yoki ikkilamchi standart eritmalar deyiladi.

5.4. Kislota – asosli titrlash (neytrallash) usuli.

Titrimetrik analizda modda miqdorini aniqlash, neytrallanish reaksiyasiga asoslangan usuli kislota-asosli titrlash yoki neytrallash usuli deyiladi. Neytrallash jarayoni eritmalarda gidroksoniy (H_3O^+) (yoki H^+) ionlarining gidroksil OH^- ionlari bilan o'zaro ta'sirlashib kuchsiz elektrolit suvning hosil bo'lishidir.



Demak, eritmada H^+ va OH^- ionlari koncentraciyasining, ya'ni pH ini o'zgarishi kuzatiladi.

Bu usul bilan biror kislotalarning titrlangan eritmasidan foydalanib ishqorlarning miqdorini aniqlash (acidimetriya) yoki ishqorning titrlangan eritmasidan foydalanib, kislotalarning miqdorini aniqlash (alkalimetriya) mumkin.

Neytrallash usuli oziq-ovqat sanoatida shu jumladan hamirturush (drojja), un, sut, muzqaymoq, pivoning kislotaliligini, sirka kislota tarkibidagi sirka miqdorini aniqlashda ishlatiladi.

Kislotalarning titrini aniqlashda boshlang'ich modda sifatida: $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Na_2CO_3 , C_2H_5ONa lar ishlatiladi.

Ishqorlarning titrini aniqlashda: $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, qahrabo kislotasi, $H_2C_4H_4O_6$ ishlatiladi.

Titrlash jarayonida pH ning ma`lum qiymatida ekvivalent nuqtaga erishiladi va titrlash to`htatiladi. Neytrallash reaksiyasi qandaydir tashqi o`zgarish bilan ketmaydi, shuning uchun ekvivalent nuqta- titrlashning ohirgi nuqtasini aniqlash uchun mahsus indikatorlar ishlatiladi.

5.5. Indikatorlar

Yuqorida aytib o`tganimizdek, titrlashda ekvivalent nuqta titrlashning ohirgi nuqtasi indikatorlar yordamida aniqlanadi. Agar indikator to`g`ri tanlansa ekvivalent nuqta bilan titrlashning ohirgi nuqtasi bir nuqtada yotadi.

a) Indikatorlar ishlatilish usuliga ko`ra ichki va tashqi indikatorlarga bo`linadi. Agar indikator titrlanadigan eritmaga qo`shilsa ichki indikator deyiladi. Agar titrlanayotgan eritmadan bir tomchi olib indikator qog`ozga tomizilib ko`rilishiga tashqi indikator deyiladi.

b) Ishlatiladigan reaksiyaning turiga ko`ra indikatorlar quyidagilarga bo`linadi:

- 1) kislota-asosli indikatorlar ;
- 2) oksidlanish-qaytarilish (red-oks) indikatorlari;
- 3) Kompleksonometrik (metall) indikatorlari;
- 4) Adsorbciyalanish indikatorlari.

Kislota-asosli indikator. Kislota-asosli indikatorlar kuchsiz organik kislota yoki asoslardir. Kislota-asosli indikatorlar quyidagilarga bo`linadi:

1. Kislotalarga nisbatan sezgir ($pH > 7$); fenolftalein, timolftalein, alizarin.
2. Asoslarga nisbatan sezgir ($pH < 7$) metiloranj, metilqizil.
3. Ham kislota, ham asosga nisbatan sezgir ($pH = 7$); lakmus, fenil qizili.

Indikatorlar nazariyasi. Kislota-asosli indikatorlarni kislotali va ishqoriy muhitdagi holatini tushuntirish uchun bir necha indikatorlar nazariyasi mavjud:

1. *Indikatorlarning ion nazariyasi*. 1887 yilda S. Arrheniusning elektrolitik dissosiasiyalanish nazariyasi yaratilgandan, 7 yildan keyin 1894 yilda Ostvald indikatorlarning ion nazariyasini yaratdi.

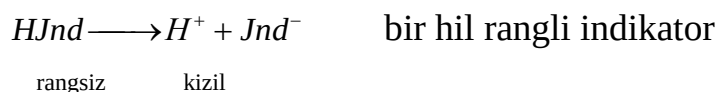
Bu nazariyaga asosan kislota-asosli indikatorlarning dissosiasiyalanmagan molekullari va ionlari turli rangga ega bo'lgan kuchsiz organik kislota yoki asoslardi $HJnd$ - indikatorning dissosiasiyalanmagan molekulasini. Jnd^- - indikator ionlari

Masalan:

lakmus



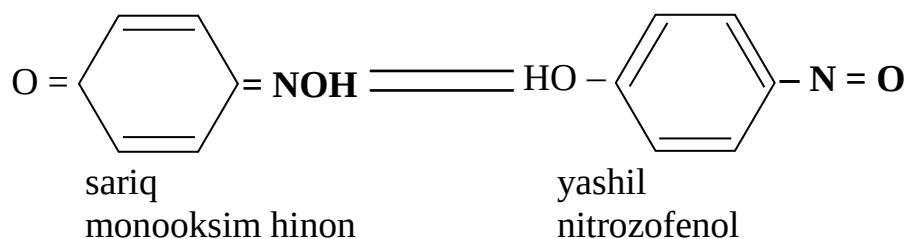
fenolftalein



rangsiz kizil

2. *Indikatorlarning hromofor nazariyasi*. Indikatorlarning eritma muhitiga munosabati hromofor nazariya bilan to'ldirildi. Organik birikmalarning rangi ularning molekulasida hromoforlar ($-N=N-$, $-OH$, $-N=O$, $=C=O$) deb ataluvchi mahsus atomlar guruhi yoki ikkilamchi bog'larning guruhlanishiga bog'liq bo'lgani, uchun bu nazariya shu nom bilan ataladi.

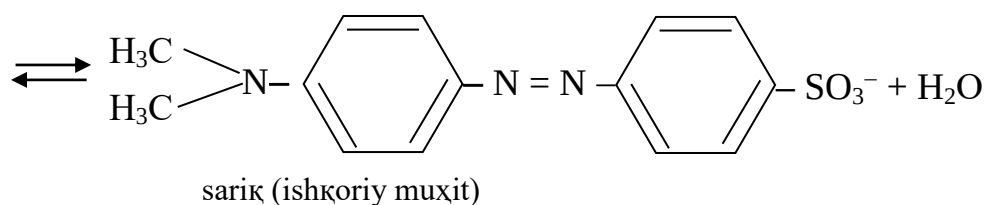
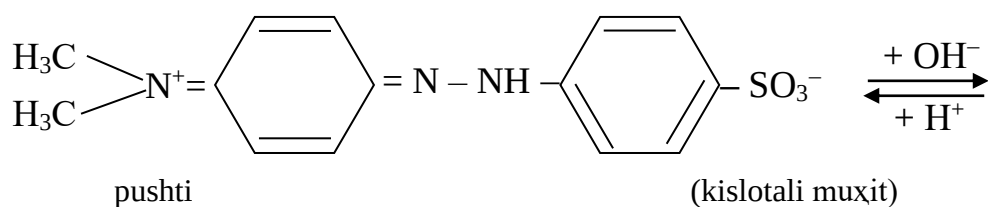
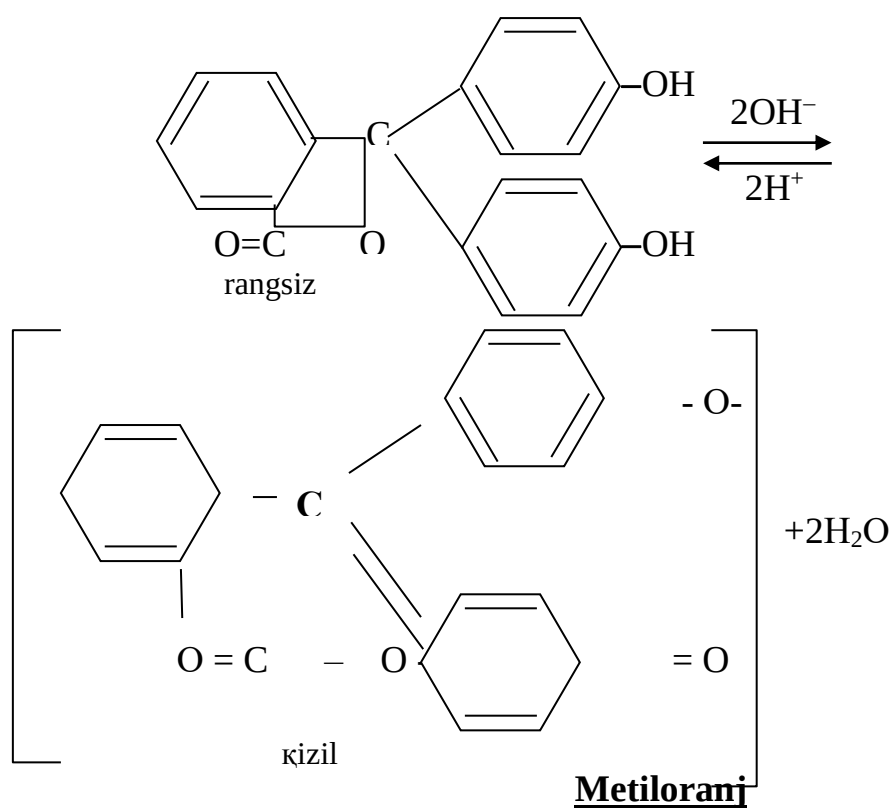
Hromofor nazariyaga asosan, indikator rangining o'zgarishi, izomer o'zgarish bo'lib, ya'ni molekula ichida atomlarning qayta guruhlanishi natijasida indikator molekulasining o'zgarishidir. Bu jarayon qaytar bo'lib, qaytar izomeriya tautomeriya deb, izomerlar esa – tautomerlar deyildi. Masalan:



3. *Ion - hromofor nazariya*. Fanning rivojlanish jarayonida bu ikki nazariya birlashtirildi. Indikatorlarning dissosiasiya muvozanati tez qaror topadi, lekin

tautomer o'zgarish jarayoni vaqt o'tishi bilan sodir bo'ladi. Shuning uchun ayrim indikatorlarning rangi hamma vaqt tez o'zgarmaydi.

Masalan: fenolftalein



Indikator rangining o'zgarish sohasi. Indikatorning rangi pH ning har qanday o'zgarishida ham o'zgaravermay, balki pH ning ma'lum qiymati oralig'ida o'zgaradi va bu indikator rangining o'zgarish sohasi deb aytiladi (4-chizma). pH

ning ayni indikator bilan titrlab to'htatiladigan qiymati shu indikatorning titrlash ko'rsatkichi deyiladi va u pT bilan ifodalanadi.

Masalan: fenolftalien pT = 9,0; metiloranj pT=4,0; lakmus pT=7

Alizarin sariq										C			
Fenolftalein								P			Q		
Fenolftalein					Q				C-Ж				
Fenol qizil					C				Q				
Lakmus				Q					K				
Metil qizil			Q					C					
Metiloranj		Q				C							
	2	3	4		6		8		10		12	13	pH

4-chizma. Eng muhim indikatorlarning rangi va rang o'zgarish sohalar

5.6. Titrlash egri chiziqlari.

Yuqoridagi misollardan ko'rinadiki, ekvivalent nuqtani to'g'ri topa bilish kerak. Buning uchun titrlash egri chizig'ini tuzish usulidan foydalaniladi.

Titrlanadigan eritma pH ini, unga qo'shiladigan standart eritma hajmiga bog'liqligini ko'rsatadigan egri chiziqlar titrlash egri chiziqlari deb aytiladi.

I. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titlashning turli paytidagi eritmaning pH ini hisoblash formulalari

Masalan: 100,0 ml 0,1000 n. HCl eritmasiga 0,1000 n. NaOH eritmasidan 50; 99; 99,9; 100; 101,1; 101 ml qo'shilganda eritmani pH qiymatlarini hisoblab va titrlash egri chizig'ini chizing va titrlashning ohirgi nuqtasini aniqlash uchun indikator tanlang.

Echish:

1) Titrlashga qadar eritma pHini hisoblash formulasi:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg C_{\kappa-ma} = -\lg 0,1 = 1$$

0,1000 n HCl eritmasiga 50, 90, 99,9 ml da 0,1000 n NaOH qo'shilganda eritmadagi H^+ ionlari konsentratsiyasi va pH o'zgarib boradi. Unda eritma pHi quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$C_A = \frac{V_A - V_B}{V_A + V_B} \cdot N_A \quad \text{yoki} \quad C_{HCl} = \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \cdot N_{HCl}$$

50,0 ml 0,1000 n NaOH qo'shganda:

$$C_{HCl} = [H^+] = \frac{50}{150} \cdot 0,1 = 3,3 \cdot 10^{-2} \quad \text{mol/l}$$

$$pH = -\lg C_{HCl} = -\lg [H^+] = -\lg 3,3 \cdot 10^{-2} = 2 - \lg 3,3 = 2 - 0,5 = 1,5$$

va hokazo. 100,0 ml 0,1000 n NaOH qo'shilgunga qadar huddi shu formula bilan hisoblanadi.

100,0 ml 0,1000 n NaOH eritmasi qo'shganda eritmadagi kislotaga ekvivalent miqdorda bo'ladi. Hosil bo'lgan tuz NaCl gidrolizga uchramaydi, va eritma muhiti neytral $pH = pOH = 7$ bo'ladi.

Ekvivalent nuqtadan keyin 100,0 ml 0,1000 n HCl ga 100,1; 101; 110 ml 0,1000n NaOH qo'shilganda eritmada ortiqcha ishqor bo'ladi. Bunda $[OH^-]$ ioni ortiqcha olingan NaOH konsentratsiyasiga teng,

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

$$pOH = -\lg [OH^-] = -\lg 5 \cdot 10^{-5} = -\lg 5 - \lg 10^{-5} = -0,7 + 5 = 4,3$$

$$pH = 14 - 4,3 = 9,7$$

keyingi nuqtalar uchun ham huddi shunday hisoblanadi. Olingan natijalar quyidagi 16-jadval ko'rinishida yoziladi va ular asosida titrlash egri chizig'i chiziladi (1-chizma). Titrlash ohirida pH ning keskin o'zgarishi titrlash sakramasi deyiladi.

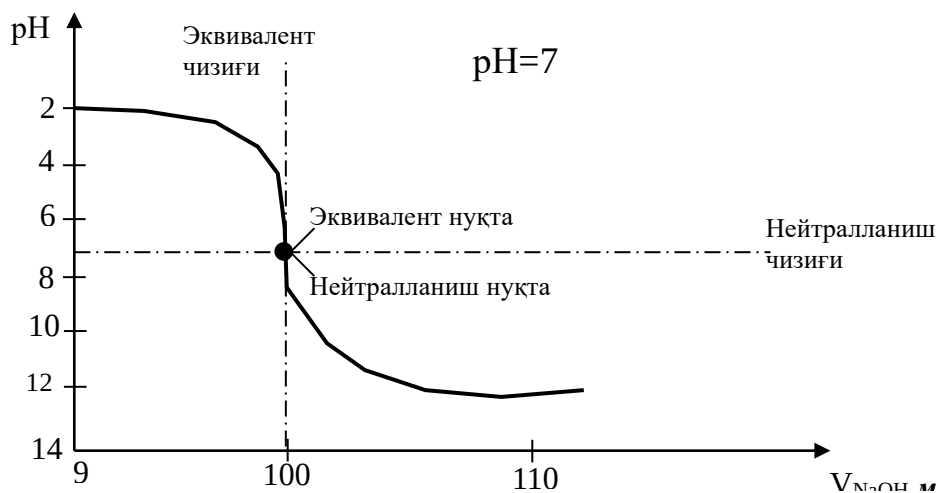
100,0 ml 0,1000 n. HCl eritmasini NaOH ning 0,1000n. eritmasi bilan (yoki aksincha) titrlashda pH ning o'zgarish tartibi.

16-jadval

Qo'shilgan NaOH hajmi, ml	$[H^+]$	$[OH^-]$	pH
Ekvivalent nuqtaga qadar			
0	10	-	1

50	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-13}$	1,5
90	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	2,3
99	$5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	3,3
99,9	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	4,3
Ekvivalent nuqtada			
100	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	7
Ekvivalent nuqtadan keyin			
100,1	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	9,7
101	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	10,7
110	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	11,7

Kuchli kislotani kuchli asos bilan (aksincha) tirlash egri chizig'ida ekvivalent nuqta bilan neytral nuqta bir nuqtaga mos keladi.



1-chizma. 100 ml 0,1n. HCl kislotani 0,1n. NaOH eritmasi bilan titrlash egri chizig'i

Titrlash egri chizig'idan ko'rinadiki, titrlashning boshida eritmaning rNi sekin o'zgaradi, ekvivalent nuqtaga yaqinlashganda keskin, ekvivalent nuqtadan o'tgandan keyin, yana sekin o'zgaradi.

Titrlash egri chizig'iga ta'sir qiluvchi omillar:

1) eritma konsentratsiyasi: konsentratsiya qancha katta bo'lsa, titrlash sakramasi shunchalik katta bo'ladi; Masalan 100 ml 0,1 n HCl ni 0,1 n NaOH bilan titrlashda titrlash sakramasi $pH=4,3$ dan $9,7$ gacha ya'ni $5,4$ birlikga o'zgarar ekan

2) harorat - qancha yuqori bo'lsa, titrlash sakramasi shuncha kichik bo'ladi.

II. Kuchsiz kislota kuchli asos bilan titrlashdagi hisoblash formulalari

1. Titrlangunga qadar eritma pH ni hisoblash formulasi:

$$[H^+] = \sqrt{K_{K-T} \cdot C_{K-T}}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_{K-T} - \frac{1}{2}\lg C_{K-T}$$

2. Eritmaga ishqor qo'shilgandagi oraliq nuqtalar uchun rN quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{K-T} - \lg \frac{C_{K-T}}{C_{TV3}} \qquad pH = pK_{K-T} - \lg \frac{C_{K-T}}{C_{TV3}}$$

3. Ekvivalent nuqtada kuchsiz kislota kuchli ishqor bilan neytrallanib, eritmada faqat gidrolizga uchraydigan tuz qoladi.

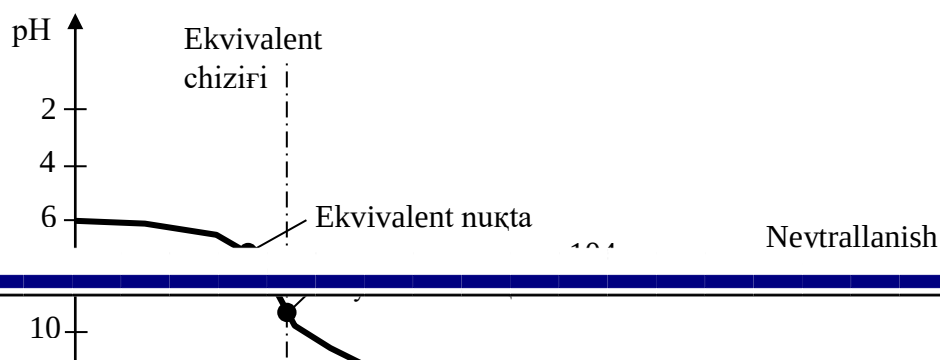
Gidrolizga uchraydigan tuz eritmalarida $[H^+]$ ioni va pH quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O} \cdot \frac{K_{K-T}}{C_{TV3}}}$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\frac{1}{2}\lg K_{H_2O} - \frac{1}{2}\lg K_{K-T} + \frac{1}{2}\lg C_{TV3}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2}pK_{K-T} + \frac{1}{2}\lg C_{TV3}$$

Ekvivalent nuqtadan keyin ortiqcha NaOH qo'shilganda eritmaning pH i yuqorida ko'rsatilgan formula bilan hisoblanadi. Olingan natijalar asosida quyidagi ko'rinishdagi 2-chizma chiziladi.



2-chizma. Kuchsiz kislota kuchli asos bilan titrlash egri chizig'i.

2-chizmadan ko'rinib turibdiki, kuchsiz kislota kuchli asos bilan titrlaganda ekvivalent nuqta neytrallanish nuqtasi bilan bir nuqtaga tushmasdan, balki ishqoriy muhitga to'g'ri keladi. Titrlash egri chizig'i neytrallanish nuqtasiga nisbatan nosimmetrik joylashadi.

III. Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlashda hisoblash formulalari:

1. Titrlangunga qadar eritma pOH i va pH i quyidagi formulalar bilan hisoblanadi.

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{acoc} - \frac{1}{2} \lg C_{acoc}$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_{acoc} + \frac{1}{2} \lg C_{acoc}$$

2. Oraliq nuqtalarda pH ni hisoblash formulasi.

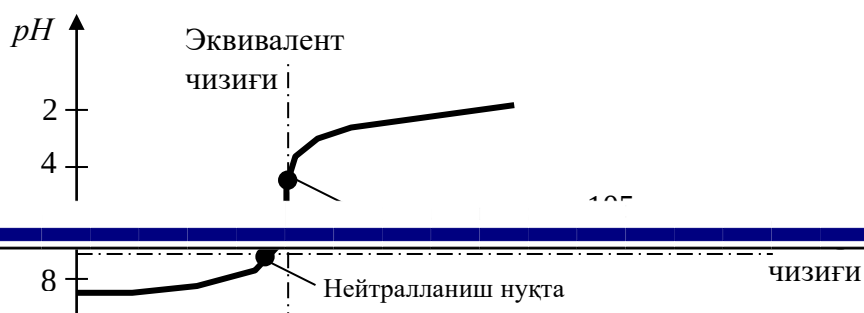
$$pH = 14 - pK_{acoc} - \lg C_{TV3} + \lg C_{acoc}$$

3. Ekvivalent nuqtada pH ni hisoblash formulasi.

$$pH = -\frac{1}{2} \lg K_{H_2O} - \frac{1}{2} \lg C_{TV3} + \frac{1}{2} \lg K_{acoc}$$

$$pH = 7 - \frac{1}{2} pK_{acoc} - \frac{1}{2} \lg C_{TV3}$$

4. Ekvivalent nuqtadan keyin ortiqcha qo'shilgan kuchli kislota konsentratsiyasi asosida pH hisoblanadi. Olingan natijalar asosida titrlash egri chizig'i quyidagi ko'rinishda chiziladi. (3-chizma)



3 - chizma. Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash egri chizig'i.

Chizmadan ko'rinadiki, kuchsiz asos kuchli kislota bilan titrlanganda:

1. Ekvivalent nuqta neytrallanish nuqtasi bilan bir nuqtada ustma-ust tushmasdan kislotali muhitda joylashadi.
2. Titrlash egri chizig'i neytrallanish nuqtasiga nisbatan no simmetrik bo'ladi.

5.7. Indikator tanlash.

Indikator tanlash. Titrlashda eng asosiy sharoit indikatorni to'g'ri tanlash kerak. Agar analizdagi hamma shartlar to'g'ri bajarilgan bo'lib, indikator to'g'ri tanlanmasa, olingan natijalar noto'g'ri bo'ladi.

Indikatorning o'zgarish sohasi - pH sakramaga, indikatorning titrlash ko'rsatgichi esa, ekvivalent nuqtaning pH iga to'g'ri kelishi kerak.

Shuning uchun indikatorni tanlashdan oldin, titrlash egri chiziqlaridan pH sakrama oralig'i aniqlanadi, keyin o'zgarish sohasi shu oraliqga to'g'ri keladigan indikator tanlanadi.

Masalan: titrlash egri chiziqlaridan (1,2,3-chizmalar) ko'rinadiki,

a) kuchli kislota kuchli asos bilan titrlaganda pH sakramami 4,3 - 9,7 oralig'iga to'g'ri keladigan indikatorlar: metiloranj, fenolftalein, lakmus; metilqizil;

b) kuchsiz kislota kuchli asos bilan titrlaganda pH sakramasi 7,74 - 10 oralig'iga to'g'ri keladigan indikatorlar; fenolftalein, timolftalein;

v) Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlaganda pH sakramasi 4-6,24 oralig'iga to'g'ri keladigan indikatorlar: metil qizil, metiloranj ishlatiladi.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar.

1. Titrimetrik analizning mohiyati va turlari.
2. Titrlashda qo'llaniladigan reaksiyalar qanday talablarga javob berishi kerak?
3. Qanday moddalar boshlang'ich moddalar deyiladi va ular qanday talablarga javob berishi kerak?
4. Quyidagi tushunchalarga ta'rif bering: a) titrant, b) standart eritma, v) titrlashning ohirgi nuqtasi, g) ekvivalent nuqta.
5. Standart eritmalar qanday usullar bilan tayyorlanadi?
6. Neytrallash usulida qanday indikatorlar ishlatiladi va ular qanday talablarga javob berishi kerak?
7. Indikator nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
8. 10 ml suyultirilgan sutni titrlash uchun 12,3 ml 0,1022 n NaOH eritmasi sarflandi? Sutning kislotaliligini "T°" da hisoblang.
9. 10 ml sutning 10 marta suyultirilgandan keyingi kislotaliligi 19 T° ga teng bo'lsa, shu sutni titrlash uchun 0,1058 n NaOH eritmasidan necha ml sarflangan?
10. 20 ml pivoni titrlash uchun 6,3 ml 0,1031 n NaOH eritmasi sarflandi. Pivoning kislotaliligini hisoblang.
11. 0,2000 g sut kislotasini neytrallash uchun qancha NaOH kerakligini hisoblab toping.
12. 2,50 gr yog' etil spirtida eritilganda. Hosil bo'lgan eritmani titrlashda 1,30 ml 0,1055 n KOH eritmasi sarflansa, yog'ning kislotaliligini toping.
13. Analiz qilinayotgan yog' tarkibida 92 % pal'mitin kislotasining trigliceridi bor. Shu yog'ning 2 gramini sovunlash uchun necha gramm KOH kerakligini hisoblang.

14. 0,01 m li olein kislotasini trigliceridini sovunlash uchun qancha(ml) KOH zarurligini hisoblang.
15. 2 molʼ olein kislotasining trigliceridini sovunlash uchun qancha (molʼ) KOH kerakligini hisoblang.
16. 4,315 mg-ekv NaOH va 4,315 mg-ekv CaCO_3 bilan necha g HCl reaksiyaga kirishadi?
17. 20 sm^3 H_3PO_4 eritmasi (fenolftalein ishtirokida) 0,1n NaOH ning 27,50 sm^3 eritmasi bilan titrlandi. H_3PO_4 ning normalligi va titrini P_2O_5 bo'yicha hisoblang.
18. 200 ml suvda 2,6113 g bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eritilgan. Eritmani titrini va normal konsentratsiyasini hisoblang.
19. 0,050 n 255,0 ml NaOH eritmasini tayyorlash uchun 5 % li eritmasidan necha ml olish kerak?
20. Titri 0,003556 gr/ml bo'lgan 2,0 l eritma tayyorlash uchun zichligi 1,179 gr/ml bo'lgan HCl eritmasidan qancha olish kerak?
21. Sulʼfat kislotaning 180 ml 2,5 M va 300 ml 4,0 m eritmaları aralashtirildi. Hosil bo'lgan eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.
22. 200 ml 0,20 n eritma tayyorlash uchun $d = 1,307 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan 40 % li H_2SO_4 eritmasidan necha millilitr olish kerak?
23. KOH ning 0,2 n eritmasidan 500 ml tayyorlash uchun tarkibida 20% suv bo'lgan KOH dan necha gramm kerak?
24. Zichligi $1,825 \text{ g/sm}^3$ ga teng bo'lgan 92 % li H_2SO_4 eritmasining normalligini, titrini va molyarligini hisoblang.
25. 250 ml suvda 3,1 gr K_2CO_3 eritildi. Eritmaning normalligini, molyarligini va titrini hisoblang.
26. 4 l 0,5 n KCl eritmasiga 2,5 g KCl eritildi. Eritmaning hajmi 5 l ga etkazildi. Hosil bo'lgan eritmaning normal konsentratsiyasini hisoblang.
27. 600 ml 0,1260 molʼ/l HCl eritmasiga 450 ml 0,0978 molʼ/l HCl eritmasi qo'shildi. Hosil bo'lgan eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblang.

28. 2,0180 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ namunasidan necha ml 0,050 M eritma tayyorlash mumkinligini hisoblang.
29. 100,0 ml eritmada 1,8838 gr $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ bor. Eritmaning molyarligini, titrini hisoblang.
30. 0,5000 g soda 250,0 ml sig'imli o'lchov kolbasida eritildi. Eritmaning 50,00 ml ni metiloranj indikatorida titrlash uchun 24,00 ml H_2SO_4 eritmasi sarf bo'ldi. Bu eritmaning normalligi va titrini hisoblang.
31. 0,1040 n 25,00 ml NaOH ning eritmasini titrlash uchun, 1l eritmada 9,7780 g koncentrlangan HNO_3 tutgan eritmada 25,45 ml sarf bo'ldi. Eritmadagi HNO_3 ning % miqdorini hisoblang.
32. Teknik o'yuvchi kaliydan tayyorlangan eritmani titrlash uchun fenolftalein ishtirokida 0,09500 n HCl eritmasidan 22,40 ml sarf bo'lgan, metiloranj ishtirokida titrlanganda esa HCl ning huddi shu eritmasidan 25,80 ml sarf bo'lgan. Teknik o'yuvchi kaliy tarkibida qancha KOH va K_2CO_3 bor?
33. Na_2CO_3 va $NaHCO_3$ aralashmasi eritmasining 25,00 ml ni fenolftalein ishtirokida titrlash uchun H_2SO_4 ning 0,1200 n eritmasidan 9,46 ml, metiloranj ishtirokida titrlash uchun esa 24,86 ml sarf bo'lgan. Shu eritmaning 250 ml da necha gramm Na_2CO_3 va necha gramm $NaHCO_3$ borligini aniqlang.
34. 100 ml "qattiq" suvni titrlash uchun HCl ning 0,0900 n eritmasidan 5,00 ml sarf bo'lgan bo'lsa, suvning karbonat qattiqligini hisoblang.
35. 100 ml suvga Na_2SO_3 ning 0,1100 n eritmasidan 10,00 ml ta'sir ettirib bug'latilgandan so'ng ortib qolgan Na_2SO_3 ni teskari titrlash uchun HCl ning 0,1000 n eritmasidan 6,20 ml sarf bo'lgan bo'lsa, suvning qattiqligini hisoblang.

VI Mavzu: TITRIMETRIK ANALIZNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULI

Tayanch iboralar:

- oksidlanish-qaytarilish (oksidimetrik) usuli;
- oksidlanish-qaytarilish usulining turlari ;

- oksidlanish-qaytarilish indikatorlari ;
- permanganatometrik usuli;
- $KMnO_4$ ishchi eritmasini tayyorlash va saqlash;
- $KMnO_4$ eritmasini titrini aniqlash ;
- permanganatometrik titrlashni olib borish shartlari ;
- avtokatalitik (Shilov reaksiyasi) reaksiya ;
- permanganatometrik titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash ;
- permanganatometrik usuli bilan moddalar miqdorini aniqlash ;
- permanganatometrik usulining afzalligi ;
- permanganatometrik usulning kamchiligi ;
- hromatometrik usul ;
- hromatometrik usulning afzalligi ;
- hromatometrik usulning kamchiligi ;
- yodometrik usul;
- yodometrik usulining afzalligi ;
- yodometrik usulining kamchiligi ;
- oksidlanish-qaytarilishda titrlash egri chiziqlari .

Hajmiy analizning oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslanib moddalar miqdorini aniqlash usuliga oksidlanish – qaytarilish usuli (redoksidimetrik yoki oksidometrik) deb aytiladi.

Hamma oksidlanish-qaytarilash usullari ishlatiladigan asosiy titrantning hossasiga ko'ra bir necha turlarga bo'linadi. Masalan: permanganat ion (MnO_4^-) yordamida oksidlashga asoslangan usulga permanganatometrik, molekulyar yod yordamida oksidlanishga yoki yod ionlari I^- bilan qaytarishga asoslangan usulga yodometrik, hrom (VI) birikmalari ($Cr_2O_7^{2-}$; CrO_4^{2-}) yordamida oksidlashga asoslangan usulga hromatometrik, askorbin kislotasi yordamida qaytarishga asoslangan usulga – askorbinometrik, titan (III) birikmalari yordamida qaytarishga asoslangan usulga titanometrik va boshqa usullarga bo'linadi.

Oksidlanish-qaytarilish usullari ham kislota-asosli titrlash usullari kabi ilmiy tekshirish va ishlab chiqarish laboratoriyalarida keng qo'llaniladi. Bu usullar turli

hil anorganik va organik moddalar, metallorganik birikmalar, monomerlar, polimerlar, mineral o'g'itlar, dorivor moddalar, oziq-ovqat mahsulotlari tarkibidagi u yoki bu modda miqdorini aniqlash imkonini beradi. Bu usullardan ba'zi bir keng qo'llaniladigan usullari bilan quyida tanishib chiqiladi.

6.1. Oksidlovchi va qaytaruvchilarning molyar ekvivalent massasini hisoblash

Oksidlovchi va qaytaruvchilarning molyar ekvivalent massasi reaksiyada qabul qilgan yoki bergan elektronlar soniga bog'liq bo'lib, modda molekulyar massasining qabul qilgan yoki bergan elektronlar soniga nisbatiga teng:

$$M_{(экв)} = \frac{M}{n}$$

M - oksidlovchi va qaytaruvchi moddaning molyar massasi;

p – qabul qilgan yoki bergan elektronlar soni ;

Qabul qilgan yoki bergan elektronlar sonini bilish uchun oksidlovchi va qaytaruvchini boshlang'ich va ohirgi oksidlanish darajalarini bilish shart.

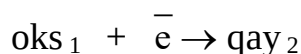
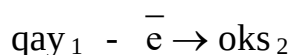
6.2. Titrlash egri chizig'i

Oksidimetrik titrlashda reaksiyaga kirishayotgan modda yoki ionlar konsentratsiyasi har doim o'zgarib turadi. Nernst tenglamasiga ko'ra

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[оксид]}{[кайтма]}$$

titrlashning turli nuqtalarida oksidlanish potentsiali ham o'zgaradi.

Titrlash yarim reaksiya ko'rinishida



Titrlash jarayonida sistemaning potentsiali oshib boradi, ekvivalent nuqtadagi oksidlash potentsiali quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$E = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{n_1 + n_2}$$

bunda: n_1 va n_2 – yarim reaksiya tenglamadagi bergan yoki qabul qilgan elektronlar soni

E_1^0 va E_2^0 – oksidlovchi – qaytaruvchi juftlarning normal potentsiali.

Masalan: 100 ml 0,1 n $FeSO_4$ eritmasini kislotali muhitda $[H^+] = 0,1$ mol/l, 100 ml 0,1n standart $KMnO_4$ eritmasi bilan titrlash egri chizig'ini chizing.

Titrlash jarayonining ayrim nuqtalarida oksidlanish-qaytarilish potentsiali quyidagicha hisoblanadi:

1. Titrlangunga qadar potentsialni hisoblash:

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

Fe^{2+} ion eritmasida oz miqdorda Fe^{3+} ion bo'ladi, uni konsentratsiyasini aniqlash qiyin, shuning uchun oksidimetrik titrlashda bu nuqtadagi potentsial hisobga olinmaydi.

2. Ekvivalent nuqtagacha bo'lgan potentsial quyidagicha hisoblanadi. Faraz qilaylik, 100 ml 0,1 n $FeSO_4$ eritmasiga 50 ml 0,1 n $KMnO_4$ qo'shildi. Unda eritmada uchta ion Fe^{2+} , Fe^{3+} va Mn^{2+} bo'ladi. MnO_4^- esa juda kam.

$$[Mn^{2+}] = \frac{50 \cdot 0,1}{150} - [MnO_4^-] = \frac{5}{150}$$

$$[Fe^{3+}] = \frac{50 \cdot 0,1}{150} - [MnO_4^-] = \frac{5}{150}$$

unda

$$[Fe^{2+}] = \frac{100 \cdot 0,1}{150} - \left\{ \frac{50 \cdot 0,1}{150} - [MnO_4^-] \right\} = \frac{5}{150}$$

Muvozanatdagi $[Fe^{2+}]$ va $[Fe^{3+}]$ ionlari konsentratsiyasi qiymatini qo'yib quyidagini olinadi:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{5}{150} \cdot \frac{150}{5} = 0,77B$$

Demak, eritmaning 50 % titrlanganda sistemaning oksidlanish – qaytarilish potentsiali aniqlanadigan oksidlovchi – qaytaruvchi juftining standart potentsialiga teng.

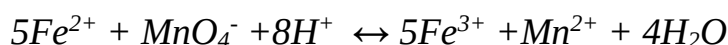
Agar 100 ml 0,1 n $FeSO_4$ eritmasiga 99,9 ml 0,1 n $KMnO_4$ qo'shilganda eritmada Fe^{2+} ionining hajmi 0,1 ml qoladi:

$$[Fe^{3+}] = \frac{99,9 \cdot 0,1}{199,9} - [MnO_4^-] = \frac{9,99}{199,9}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{100 \cdot 0,1 - 99,9 \cdot 0,1}{199,9} - [MnO_4^-] = \frac{0,01}{199,9}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{99,9/199,9}{0,01/199,9} = 0,95B$$

3. Ekvivalent nuqtada muvozanat qaror topganda



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

Tenglamani hadma – had qo'shsak

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,059 \lg \frac{[Mn^{2+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

Ekvivalent nuqtada har bir $[MnO_4^-]$ ioniga 5 $[Fe^{3+}]$ ioni to'g'ri keladi.

$$5[Fe^{2+}] = [MnO_4^-]$$

$$5[Fe^{3+}] = [Mn^{2+}]$$

Ikkinchisini birinchisiga bo'lganda

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]} \quad \text{va} \quad \frac{[Fe^{3+}][MnO_4^-]}{[Fe^{2+}][Mn^{2+}]} = 1$$

$\lg 1 = 0$ unda,

$$6E = 0,77 + 5 \cdot 1,51 \quad E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{6} = 1,39B$$

4. Ekvivalent nuqtadan keyingi nuqtalarda potencialni hisoblash. 100 ml 0,1 n $FeSO_4$ eritmasiga 100,1 ml $KMnO_4$ qo'shilganda $[MnO_4^-]$ ionlari ortiqcha bo'lib $[Fe^{2+}]$ ionlari juda kam bo'lganda

$$[Fe^{3+}] = \frac{100,1 \cdot 0,1}{200,1} - [Fe^{2+}] = \frac{10,01}{200,1}$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{100,1 \cdot 0,1}{200,1} - [Fe^{2+}] = \frac{10,01}{200,1}$$

$$[MnO_4^-] = \frac{100,1 \cdot 0,1 - 100 \cdot 0,1}{200,1} + [Fe^{2+}] = \frac{0,01}{200,1}$$

Bu nuqtadagi sistemaning potentsiali:

$$E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,01/200,1}{10,01/200,1} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 10^{-3} = 1,48B$$

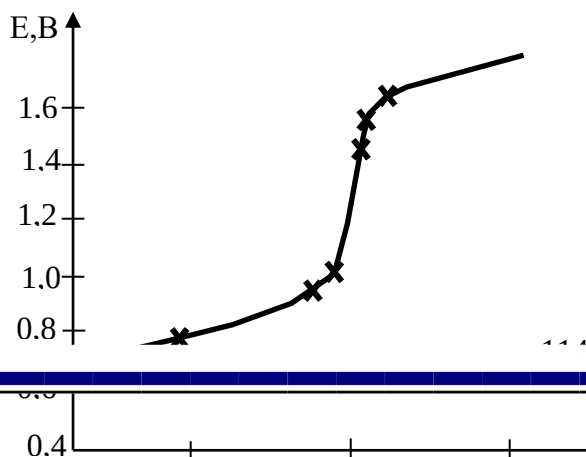
Olingan natijalar 17-jadval ko'rinishida yozilib, titrlash egri chizig'i chiziladi (1-chizma).

100 ml 0,1000 FeSO₄ eritmasini 0,1000 n KMnO₄ eritmasi bilan [H⁺] = 0,1000 g – ion/l bo'lganda titrlashda oksidlanish – qaytarilish potentsiali qiymatining o'zgarishi.

17-jadval

Titrlash bosqich	Qo'shilgan KMnO ₄ hajmi (ml)	Ortiqcha, ml hisobida		$\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]}$	Hisoblashlar	E, B
		FeSO ₄	KMnO ₄				
2	50	50	-	50/50=1	-	E = 0,77	0,77
	91	9	-	91/9=10	-	E=0,77+0,059lg10	0,829
	99	1	-	99/1=100	-	E=0,77+0,059lg100	0,889
	99,9	0,1	-	99,9/0,1=1000	-	E=0,77+0,059lg1000	0,9470
3	100	-	-	-	-	$E = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,51}{5 + 1}$	1,387
	100,1	-	0,1	-	0,1/100=0,001	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,001$	1,475
	101,0	-	1,0	-	1/100=0,01	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,01$	1,486
	110	-	10	-	10/100=0,1	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 0,1$	1,498
	200	-	100	-	100/100=1	$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg 1$	1,510

Potencial sakrama 1,48 – 0,95 = 0,53 V ga teng.



1 - chizma. $\text{pH} = 1$ bo'lganda FeSO_4 ning KMnO_4 bilan titrlash egri chizig'i.

Chizmadan ko'rinib turibdiki, oksidimetrik titrlash egri chizig'i, shakl jihatidan neytrallash usulidagi titrlash egri chizig'iga o'hshaydi, ya'ni ekvivalent nuqta yaqinida potencial keskin o'zgaradi. Lekin ekvivalent nuqtaga yaqin bo'lmagan nuqtalarda chiziq bir tekis o'zgarib boradi, ya'ni E ning qiymati titrlash vaqtida juda sekin o'zgaradi. Oksidimetrik titrlash egri chizig'ida keskin o'zgarish sohasi borligidan foydalanib, ekvivalent nuqtani aniq belgilash uchun mahsus indikatorlar ishlatish mumkin.

Oksidimetrik titrlash egri chiziqlari eritmaning suyultirilishiga bog'liq emas, chunki Nernst tenglamasiga eritma suyultirilgani bilan o'zgarmaydigan oksidlangan va qaytarilgan formalar konsentratsiyalarining nisbati kiritilgan. Oksidimetrik usul titrlash egri chizig'ining eritma konsentratsiyasiga bog'liq emasligi bilan neytrallash usulidan afzal turadi.

Bu usulning ikkinchi afzalligi shundaki, reaksiya natijasida hosil bo'lgan ionlardan birini kompleksga bog'lash bilan titrlash egri chizig'idagi potencialning keskin o'zgarish sohasini bir oz kengaytirish mumkin. Bu esa analitik kimyo tajribasida ahamiyatli.

6.3. Ekvivalent nuqtani aniqlash.

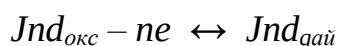
Oksidimetrik titrlashda ekvivalent nuqta ikki usul bilan aniqlanishi mumkin:

1. Indikatorsiz usul. Titrlashda ishlatiladigan eritmalaridan biri to'q rangli bo'lsa, ortiqcha bir tomchi qo'shish bilan eritma rangi o'zgaradi. Masalan: permanganometrik titrlash.

2. Indikatorli titrlash. Ular ishlatilishiga ko'ra oksidlanish – qaytarilish va o'ziga hos indikatorlarga bo'linadi.

a) Oksidlanish – qaytarilish indikatorlari.

Oksidlanish – qaytarilish indikatorlari sifatida qayta oksidlanish yoki qaytarilish xususiyatiga ega bo'lgan organik birikmalar ishlatiladi. Ularning oksidlangan (Jnd_{okc}) yoki qaytarilgan (Jnd_{qai}) formalari har hil rangga ega



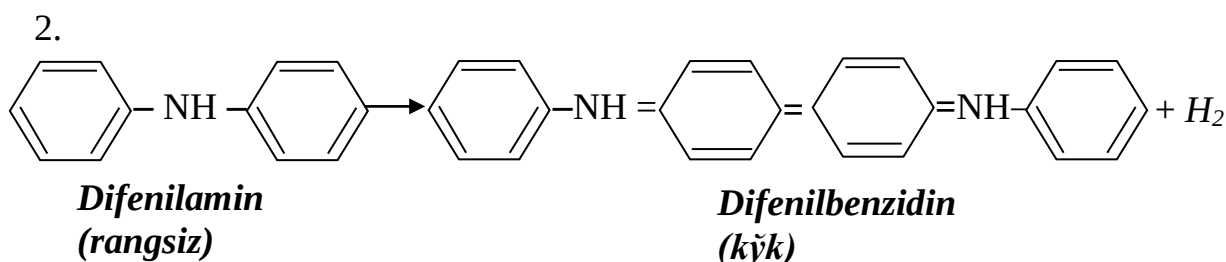
Oksidlanish – qaytarilish sistemasi uchun Nernst tenglamasi quyidagicha yoziladi.

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Jnd_{okc}]}{[Jnd_{qai}]}$$

Oksidlanish - qaytarilish indikatorlari potensialning ma'lum qiymatida o'z rangini o'zgartirish hossasiga ega. Indikator rangining o'zgarishi $[Jnd_{okc}] / [Jnd_{qai}]$ nisbatga bog'liq, $n = 1$ nisbat 10:1 yoki 1:10 bo'lganda, indikatorning o'zgarish sohasi

$$E = E_{Jnd}^0 \pm 0,059 \text{ formula bilan hisoblanadi.}$$

E ning qiymati titrlanayotgan eritma potensialiga bog'liq, chunki eritmada indikator juda kam bo'ladi. Oksidometrik titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash uchun rangining o'zgarish sohasi potensial sakrash oralig'ida, ya'ni ekvivalent nuqta yaqinida yotadigan indikatorlar ishlatiladi. Bunday indikatorlarning aniqlangan E^0 qiymati $+ 0,76$ V bo'ladi. Masalan, difenilamin ($E^0 = + 0,76$ B) ana shunday indikatorlar turidandir.



Difenilamin $E = + 0,73 \text{ V}$ qiymatda rangsiz, $E = + 0,79 \text{ V}$ da esa ko'k rangli difenilbenzidina o'tadi (hromatometrik titrlashga qarang).

Demak, $+ 0,73 \text{ V}$ dan $+0,79 \text{ V}$ oralig'ida difenilamin o'z rangini o'zgartiradi.

b) O'ziga hos indikator.

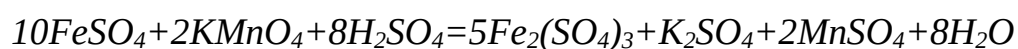
O'ziga hos dispers kolloid indikatorga krahmal misol bo'ladi. Krahmal yod bilan to'q ko'k rang adsorbtsiyalangan kompleks birikma hosil qiladi ($\text{pH} = 0$) (yodometrik titrlashga qarang).

6.4. Permanganatometrik usul

Bu usul moddalar miqdorini permanganat io MnO_4^- bilan oksidlash reaksiyasi yordamida aniqlashga asoslangan. Permanganat ioni kislotali, ishqoriy va neytral muhitda qaytaruvchilar bilan reaksiyaga kirishadi.

Kaliy permanganatni kislotali muhitda qaytarilishi.

Masalan:



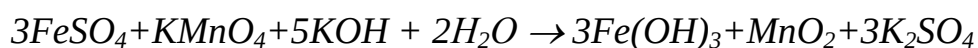
qaytaruvchi $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-e} \text{Fe}^{3+}$ 1 | 10 oksidlanish

oksidlovchi $\text{Mn}^{7+} \xrightarrow{+5e} \text{Mn}^{2+}$ 5 | 2 qaytarilish

Bu reaksiyada KMnO_4 ning molyar ekvivalent massasi $M_{(\text{KMnO}_4)} = M/n^- = M(\text{KMnO}_4):5 = 158,04:5 = 31,61 \text{ g/ekv}$ ga teng.

FeSO_4 ning molyar ekvivalent massasi $M(\text{FeSO}_4):1 = 55,85 \text{ g/ekv}$ ga teng. Kaliy permanganatni neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda qaytarilishi.

Masalan:



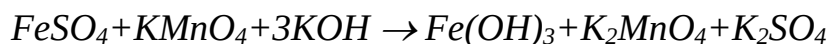
qaytaruvchi $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-e} \text{Fe}^{3+}$ 1 | 3 oksidlanish

oksidlovchi $\text{Mn}^{7+} \xrightarrow{+3e} \text{Mn}^{4+}$ 3 | 1 qaytarilish

Bu reaksiyada KMnO_4 molyar ekvivalent massasi $M(\text{KMnO}_4):3 = 158,04:3 = 52,68 \text{ g-ekv}$. FeSO_4 molyar ekvivalent massasi $M(\text{FeSO}_4):1 = 55,85 \text{ g-ekv}$.

Kaliy permanganatni ishqoriy muhitda qaytarilishi.

Masalan:



qaytaruvchi $Fe^{2+} \xrightarrow{-e} Fe^{3+}$ 1 | 1 oksidlanish

oksidlovchi $Mn^{7+} \xrightarrow{+e} Mn^{6+}$ 1 | 1 qaytarilish

Elektron tenglamaga ko'ra $FeSO_4$ va $KMnO_4$ molyar ekvivalent massasi molekulyar massalariga teng. $M(FeSO_4):1=55,85$; $M(KMnO_4):1=158,04$

Kaliy permanganatning kislotali muhitda oksidlovchilik hossasi neytral va ishqoriy muhitga qaraganda ancha kuchli. Birinchidan, oksidlanish-qaytarilish potentsiallari orasidagi farqning qiymati

$$E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,51 \text{ B}, E_{MnO_4^- + 2H_2O / MnO_2 + 4OH^-} = +0,59 \text{ B katta.}$$

Ikkinchidan, MnO_4^- ionlari kislotali muhitda rangsiz Mn^{2+} ionlarigacha qaytariladi, ortiqcha MnO_4^- ion esa eritmani och pushti rangga bo'yaydi. Ekvivalent nuqtani aniqlash juda oson bo'lgani uchun permanganatomertik usul bilan bog'liq bo'lgan barcha aniqlashlar kislotali muhitda olib boriladi.

$KMnO_4$ eritmasining titrini aniqlash uchun turli hil aniqlovchi moddalardan foydalanish mumkin. Bulardan $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2C_2O_4$, As_2O_3 , $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$, temir kukuni va hokazolar. Ko'pchilik hollarda $Na_2C_2O_4$ yoki $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ kabi qaytaruvchilarning standart eritmasidan foydalaniladi.

Permanganatometrik titrlash usulining ishlatilishi. Permanganatometrik titrlash usuli zavodlarning analitik kimyo laboratoriyalarida, ilmiy tekshirish va o'quv laboratoriyalarida keng qo'llaniladigan oksidlanish-qaytarilish usullaridan biridir. Permanganatometrik usul bilan turli hil organik va anorganik moddalarni aniqlash mumkin:

Masalan: qaytaruvchilar: Fe , Bi , Ag , Cd , Zn , Sb , As , P , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Ti^{3+} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SeO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , CN^- , NO_2^- , aldegid, mochevina, askorbin kislota, polifenollar, shakar va hokazo.

oksidlovchilar: Fe^{3+} , Ce^{+4} , V^{+5} , Mo^{+6} , W^{+6} , Cr^{+6} , MnO_2 , PbO_2 , NO_3^- , BrO_3^- , ClO_3^- , JO_3^- , va hokazolar.

Permanganatometrik titrlash usulining afzalligi:

- 1) Ekvivalent nuqtani $KMnO_4$ ning ortiqcha 1 tomchisini tomizib eritmani pushti rangga kirishiga qarab bilish mumkin (to'g'ri titrlashda)
- 2) Titrlashni kislotali yoki ishqoriy muhitda olib borish mumkin.
- 3) $KMnO_4$ oksidlanish - qaytarilish potencialining yuqori ($E_{MnO_4^- + 8H^+ / Mn^{2+} + 4H_2O} = +1,51$ B) bo'lganligi sababli kuchsiz oksidlovchilar yordamida aniqlab bo'lmaydigan moddalarni ham bu usul bilan aniqlash mumkin
- 4) $KMnO_4$ arzon va qulay reaktiv
- 5) Oksidlanish-qaytarilish hossasiga ega bo'lmagan moddalarni ham aniqlash mumkin.

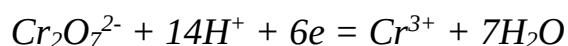
Permanganatometrik titrlash usulining kamchiliklari:

- 1) Boshlang'ich $KMnO_4$ eritmasini olish qiyin.
- 2) $KMnO_4$ vaqt o'tishi bilan o'zini titrini o'zgartiradi, shuning uchun ishlatishdan oldin, $KMnO_4$ ni titri aniqlanishi kerak.
- 3) Permanganatometrik us Cl^- ionlari bilan birgalikda olib borilmaydi, chunki $2Cl^- \xrightarrow{-2e} Cl_2^0$ oksidlanadi.
- 4) Permanganatometrik titrlashni hona haroratida olib borilganda reaksiya sekin boradi, shuning uchun qizdirish talab qilinadi.

6.5. Xromatometrik usul

6.5. Xromatometrik usul

Xromatometrik usul bihrom - $Cr_2O_7^{2-}$ ionni ta'sirida boradigan oksidlanish reaksiyasiga asoslangan. Bihromat ionining oksidlovchilik hossalari, tarkibida olti valentli hrom bo'lgan $Cr_2O_7^{2-}$ anionining Cr^{3+} ioniga o'tish reaksiyasi bilan tushuntiriladi.



Bu reaksiyadan ko'rinib turibdiki, agar oksidlanish uchun $K_2Cr_2O_7$ ishlatilsa, uning molyar ekvivalent massa $294,2 : 6 = 49,03$ g ga teng bo'ladi. $Cr_2O_7^{2-}$ ionni

Cr^{3+} ioniga qadar qaytarilganda H^+ ionlari ishtirok etadi. Shuning uchun hromatometrik titrlashlar kislotali muhitda olib boriladi. Standart oksidlanish-qaytarilish potencialining qiymati $[H^+]=1 \text{ mol/l}$ bo'lganda

$$E^0_{Cr_2O_7^{2-}+14H^+/Cr^{3+}+7H_2O} = 1,33 \text{ ga teng.}$$

Ekvivalent nuqtani aniqlashda bir tomchi ortiqcha $K_2Cr_2O_7$ eritmasi bilan ko'k rangga kiradigan oksidlanish-qaytarilish (red-oks) indikatorini difenilamin ishlatiladi. $E = + 0,76 \text{ B}$.

Xromatometrik titrlash usulining afzalligi.

1. $K_2Cr_2O_7$ ni toza holda olish oson. Uning standart eritmasi aniq o'lchab olingan namunadan tayyorlanadi.
2. $K_2Cr_2O_7$ eritmasi juda barqaror, vaqt o'tishi bilan titri o'zgarmaydi.
3. Distillangan suvga tushib qolgan organik moddalar ta'sirida $K_2Cr_2O_7$ qiyin qaytariladi.
4. $K_2Cr_2O_7$ bilan titrlashni past haroratda ham olib borish mumkin.
5. Qaytaruvchilardan tashqari oksidlovchilarni ham (Mn^{+7} , Mo^{+6} , Cu^{+2}) miqdorini aniqlash mumkin. Fe^{+2} ionlari ta'sirida oksidlovchilar biror tuzi ko'rinishida qaytarilib, ortiqcha Fe^{+2} ioni $K_2Cr_2O_7$ bilan titrlanadi.

Xromatometrik titrlash usulining kamchiliklari:

1. $K_2Cr_2O_7$ $KMnO_4$ ga nisbatan kuchsiz oksidlovchi.
2. Оксидланиш - қайтарилиш реакцияси $K_2Cr_2O_7$ ta'sirida nisbatan sekin boradi.
3. Indikatorsiz eritma rangini o'zgarishiga qarab ekvivalent nuqtani aniqlash qiyin.

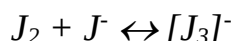
6.6. Yodometrik usul

Titrimetrik analiz y (J_2) ning oksidlovchilik (yoki yod ionlari (J^-) ning qaytaruvchilik) hossalarga asoslangan usuli yodometrik usul deyiladi. Yodometrik usulning asosida quyidagi reaksiyalar:



Bu usul bilan (a) reaksiya yordamida qaytaruvchilarni (H_2SO_3 , H_3AsO_3 , $HSbO_3$ ning tuzlari, erkin H_2S , $SnCl_2$ va boshqalar) va (b) reaksiya yordamida oksidlovchilarni (Cl_2 , Br_2 , $KMnO_4$, $KClO_3$, H_2O_2 , Cu^{+2} , Fe^{+3} va boshqalar) aniqlash mumkin.

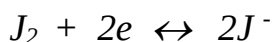
Qattiq holdagi (kristallik) yod suvda kam eriydi. Shuning uchun standart eritma sifatida yodning KJ dagi eritmasi ishlatiladi. Yod kaliy yodid eritmasida eriganda $[J_3^-]$ kompleks ionlarini hosil qiladi.



Triyodid - yodid oksidlanish-qaytarilish juftining normal oksidlanish - qaytarilish potentsiali $E_{\left[J_3\right]^- / 3J^-} = + 0,5355 \text{ B}$ ga, $E_{[J_2] / 2J^-} = + 0,5345 \text{ V}$ teng

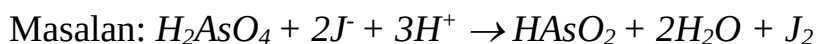
bo'lgani uchun $J_2/2J^-$ va $[J_3^-]/3J^-$ oksidlanish - qaytarilish juftlarining oksidlanish potentsiallarini teng deb olishimiz mumkin.

Yodometrik aniqlashda boradigan reaksiyaning asosiy tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:



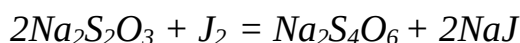
Bu reaksiyada sistemaning oksidlanish potentsiali vodorod ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Ammo tarkibida kislorod tutgan moddalar J_2 yoki $[2J^-]$ bilan vodorod ionlari ishtirokida reaksiyaga kirishib neytral suv molekulasini hosil bo'ladi.

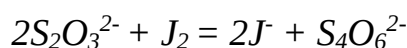


Bunday hollarda esa sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali eritmadagi $[H^+]$ ionlariga bog'liq bo'ladi.

Qaytaruvchilarni aniqlash: Agar natriy tiosulfat ($Na_2S_2O_3$) eritmasiga erkin yod ta'sir ettirilsa, quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Reaksiya natijasida natriy tetratsionat deb ataladigan $Na_2S_4O_6$ birikma hosil bo'ladi. Bu reaksiya iodometrik usulning muhim reaksiyasi bo'lib, ionli shaklda quyidagicha yoziladi:



Natriy tiosulfatning molyar-ekvivalenti $248,2 \text{ Ch } 2:2=248,2 \text{ g.}$ ga teng ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formulaga muvofiq). Yodning molyar-ekvivalenti uning molyar-massasiga teng. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning titrlash uchun olingan hamma eritmasi titrlanib bo'lganda, titrlanayotgan suyuqlik bir tomchi yod eritmasi qo'shilishi bilan och sariq tusga kiradi. Demak, bu holda ham huddi hromatometrik va permanganatometrikdagi kabi indikator ishlatmay turib titrlash mumkin. Lekin yodning titrlash ohirida namayon bo'ladigan rangi bilinar-bilinmas bo'lishi sababli ekvivalent nuqtaning aniqlanishini qiyinlashtiradi. Shuning uchun indikator sifatida yod uchun nihoyatda sezgir reaktiv-krahmal eritmasi ishlatiladi. Ma'lumki, krahmal yod bilan birikib, ko'k tusli adsorbtsion birikma hosil qiladi, krahmal eritmasidan foydalanilganda, titrlash ohirida suyuqlikka yod eritmasidan ortiqcha bir tomchi qo'shish bilan u ko'k tusga kiradi, natijada titrlashning ohirgi nuqtasi aniqlanadi.

Yodometrik titrlash usulining afzalliklari:

1. Yodometrik usul bilan ko'pgina J_2 va J^- bilan reaksiyaga kirishmaydigan moddalarni aniqlash mumkin: Masalan: H_2O ni Fisher usuli bilan.
1. Boshqa oksidlanish-qaytarilish usullariga nisbatan aniqligi katta.
2. J_2 o'ziga hos rangga ega bo'lganligi sababli ekvivalent nuqtani indikatorsiz ham aniqlash mumkin.
3. J_2 suvli eritmadan tashqari organik erituvchilarda yahshi eriydi, shu sababli titrlashni suvsiz eritmalarda ham olib borish mumkin.

Yodometrik titrlash usulining kamchiliklari:

1. J_2 uchuvchan.
2. J^- havo O_2 ta'sirida oksidlanadi $4\text{J}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{J}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. Yodometrik titrlash usulini ishqoriy muhitda olib borilmaydi, chunki disproporciyalanish reaksiyasi boradi.
4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi sekin boradi.
5. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan cho'kma yoki boshqa aktiv

moddalarda J_2 adsorbciyalanadi.

6. J_2 va $Na_2S_2O_3$ eritmaları vaqt o'tishi bilan titrini o'zgartiradi.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar.

1. Hajmiy analizning oksidlanish-qaytarilish usullari va ularning mohiyati to'g'risida qisqacha ma'lumot bering.
2. Nernst tenglamasini yozib, undagi barcha qiymatlarga izoh bering.
3. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali nima? Unga ta'sir etuvchi omillarni ko'rsating.
4. Oksidlanish-qaytarilish usullarida ekvivalent nuqta qanday aniqlanadi? Misollar keltiring.
5. Oksidimetrik titrlashda avtokatalitik reaksiyasining ahamiyati nimada? Misollar bilan tushuntiring.
6. Oksidlanish-qaytarilish indikatorlari nima? Bu indikator rangi qanday kimyoviy jarayonlar natijasida o'zgaradi?
7. Oksidimetrik titrlash usuli yordamida qanday moddalar miqdorini aniqlash mumkin? Misollar keltiring.
8. Permanganatometrik usulining mohiyati nimada? Nima uchun $KMnO_4$ ning standart eritmasini bevosita uning tuzidan tayyorlab bo'lmaydi?
9. Yodometrik usulning mohiyati. Ishchi eritmalarini tayyorlash haqida qisqacha tushuncha bering.
10. Yodometrik analiz usuli bilan qanday moddalar miqdori aniqlanadi? Bu usulda to'g'ri, teskari va o'rinbosarni titrlashga misollar keltiring.
11. Titrimetrik analizda qo'llaniladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari qanday talablarga javob berishi kerak?
12. Permanganatometrik, yodometrik va hromatometrik analiz usullari qanday afzallik va kamchiliklarga ega.
13. 500 ml hajmli kolbada 1,8750 gr $KMnO_4$ eritildi. Eritmaning kislotali va ishqoriy muhit uchun normalligi va titrini hisoblang.
14. 0,02050 n $KMnO_4$ eritmasining a) $H_2C_2O_4$, b) Fe bo'yicha titrini hisoblang.

15. Kaliy permanganatning normalligi 0,01200 n ga teng. Uning $Na_2C_2O_4$ va KNO_2 bo'yicha titrini hisoblang.
16. 15 ml $H_2C_2O_4$ ni titrlash uchun 0,01830 n eritmasidan 8,30 ml $KMnO_4$ sarflandi. Oksalat kislotasining normal konsentratsiyasini va $KMnO_4$ bo'yicha titrini hisoblang.
17. $T_{KMnO_4 / H_2C_2O_4} = 0,00325$ g/ml bo'lgan $KMnO_4$ eritmasidan 1,5l tayyorlash uchun necha gr $KMnO_4$ kerakligini hisoblang. 50,20 ml $Na_2C_2O_4$ titrlash uchun (kislotali muhitda) $T_{KMnO_4} = 0,005751$ g/ml $KMnO_4$ eritmasidan 21,40 ml sarf bo'ldi. $Na_2C_2O_4$ ning shu eritmasidan 500,0 ml tayyorlash uchun necha gr $Na_2C_2O_4$ kerakligini hisoblang.
18. Tarkibida aralashmalari bo'lgan KNO_2 tuzining 0,9457 grammi 300 ml suvda eritildi. Bu eritmaning 20,00 ml ni titrlash uchun 16,85 ml ($T_{KMnO_4 / FeO} = 0,007984$ g/ml) kislotali muhitda $KMnO_4$ eritmasidan sarf bo'ldi. Namuna tarkibidagi KNO_2 ning % miqdorini hisoblang.
19. Agar 0,07000 g "temir" simni havo kiritmasdan H_2SO_4 da eritilgandan hosil bo'lgan $FeSO_4$, eritmasini titrlash uchun (kislotali muhitda) $KMnO_4$ ning 0,05000 n eritmasidan 14,42 ml sarf bo'ldi. "Temir sim" tarkibidagi temirning miqdorini grammlarda va %-larda hisoblang.
20. Tarkibida MnO_2 bo'lgan 0,2000 g ruda (kislotali muhitda) 25,00 ml $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ bilan ishlandi. Reaksiyaga kirishmay qolgan $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ni titrlash uchun (kislotali muhitda) $KMnO_4$ ning 0,2000 n eritmasi bilan teskari titrlanganda 20,00 ml sarf bo'ldi. Agar 25,00 ml $H_2C_2O_4$ eritmasini titrlash uchun 45,00 ml $KMnO_4$ eritmasi sarf bo'lishi ma'lum bo'lsa, rudadagi manganecning foiz miqdorini hisoblang.
21. Agar 25,00 ml $CaCl_2$ eritmasiga $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1000 n eritmasidan 40,00 ml qo'shib, hosil bo'lgan CaC_2O_4 cho'kmani ajratib olgandan so'ng reaksiyaga kirishmay qolgan ortiqcha $(NH_4)_2C_2O_4$ ni titrlash uchun $KMnO_4$ ning 0,0200 n eritmasidan 15,00 ml sarf bo'lsa, 250,0 millilitr $CaCl_2$ eritmasida necha gr kalsiy bo'ladi?

22. 0,1812 g kaliy hlorat tutgan eritmaga 100,00 ml 0,08520 n $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi qo'shilgan. Ortib qolgan natriy oksalatni titrlash uchun 48,69 ml 0,05 n KMnO_4 eritmasi sarf bo'lgan. Namuna tarkibidagi KClO_3 ning % miqdorini hisoblang.
23. 0,7327 g marmar toshning kislotada erishidan hosil bo'lgan eritmaga 1,4960 g $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tutgan eritmada qo'shib eritmaning umumiy hajmi 200,00 ml ga etkazilgan. Hosil bo'lgan cho'kma filtrlangan. Filtratning 25,00 ml ni titrlash uchun 0,05000 n 19,90 ml KMnO_4 eritmasidan sarf bo'lgan. Namuna tarkibidagi CaO ning % miqdorini hisoblang.
24. 2,6770 g tehnik Na_2SO_3 dan 200,00 ml eritma tayyorlangan. hosil bo'lgan eritmaning 20,00 ml ni titrlash uchun (kislotali muhitda) 19,20 ml KMnO_4 eritmasidan ($T_{\text{KMnO}_4/\text{Fe}} = 0,005585 \text{ g/ml}$) sarf bo'lgan. Namuna tarkibidagi Na_2SO_3 % miqdorini hisoblang.
25. Analiz qilinayotgan namuna tarkibida 6,00 mg glyukoza bor. Shu namunani titrlash uchun 0,0212 M KMnO_4 eritmasidan necha ml sarflanishini hisoblang.
26. 250,00 ml sig'imli o'lchov kolbasida 1,1250 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritildi. Tayyorlangan eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun 24,22 ml natriy tiosulfat sarf bo'ldi. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasining normal konsentratsiyasini va titrini hisoblang.
27. 0,05000 n 25,00 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasini titrlash uchun, qancha $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kerak?
28. 0,1150 g himiyaviy toza $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ saqlagan eritmaga kislotali sharoitda KJ qo'shilgan. Ajralib chiqqan yodni titrlash uchun 24,80 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarf bo'lgan. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ni titrini hisoblang.
29. 0,8432 g Na_2S saqlagan 200,00 ml eritmaning, 20,00 ml ni titrlashda 14,42 ml 0,1000 n yod eritmasidan sarf bo'lgan. Na_2S ning % miqdorini hisoblang.
30. 3,7900 g FeCl_3 saqlagan 250,00 ml eritmaning, 25,00 ml ga kislotali muhitda KJ qo'shildi. Ajralib chiqqan yod 32,10 ml 0,1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi bilan titrlandi. FeCl_3 ning % miqdorini hisoblang.
31. 500,00 ml 0,02000 m eritmada necha gr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ borligini va eritmaning yod bo'yicha titrini hisoblang.

32. 10,00 ml yod eritmasini titrlash uchun 13,00 ml 0,2660 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sarflandi. Yod eritmasining normalligini va eritmaning $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bo'yicha titrini hisoblang.

VII mavzu. CHO'KTIRISH VA KOMPLEKS HOSIL QILISH USULLARI

Tayanch iboralar:

- cho'ktirish usuli;
- cho'ktirish usulining turlari;
- mor usuli ;
- cho'ktirish usulida ekvivalent nuqtani aniqlash;
- cho'ktirish usulida ishlatiladigan indikatorlar;
- kompleksonometik titrlash usuli;
- kompleksonlar;
- metall-ohrom indikatorlar;
- suvning qattiqligini aniqlash.

7.1. Cho'ktirish usulining mohiyati

Cho'ktirish usuli, titrlashda biror qiyin eriydigan birikmalar hosil bo'ladigan reaksiyalarning qo'llanilishiga asoslangan.

Cho'ktirish usuli cho'ktiruvchi titrantning hossasiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

1. Argentometrik – titrant AgNO_3 ;
2. Merkurimetrik – titrant $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
3. Merkurometrik – titrant $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Cho'ktirish usulda bir qator shartlarga rioya qilish kerak:

- a) cho'kma amalda erimaydigan bo'lishi lozim;

b) cho'kma etarli darajada tez tushishi kerak (ya'ni, o'ta to'yingan eritmalarning hosil bo'lishi yuz bermasligi lozim);

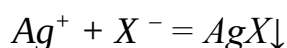
v) titrlash natijalari adsorbciya (birga cho'kish) hodisalari ta'sirida noto'g'ri bo'lib chiqmasligi lozim.

g) titrlashda ekvivalent nuqtani belgilab olish uchun imkoniyat bo'lishi kerak.

Bu talablar hajmiy analizda qo'llanilishi mumkin bo'lgan reaksiyalar sonini juda kamaytirib yuboradi.

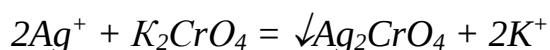
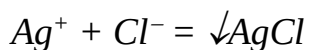
7.2. Argentometrik (Mor) usul

Bulardan eng ahamiyatlisi argentometrik (Mor) usul hisoblanadi. Mor usuli kumush ionlarining galogen ionlari bilan ta'sirlashib cho'kma hosil bo'lishiga asoslangan.

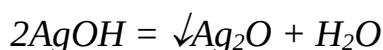
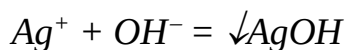


bu erda: X^- bilan Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- va boshqa anionlar ko'rsatilgan.

$AgNO_3$ va $NaCl$ ishchi eritma, K_2CrO_4 eritmasi esa indikator sifatida ishlatiladi. Ayniqsa, Mor usuli bilan hlorid va bromidlarni miqdorini aniqlash qulay. Hlorid (yoki bromid) eritmasiga 1-2 tomchi K_2CrO_4 eritmasi qo'shib, $AgNO_3$ ning standart eritmasi bilan titrlanganda, ekvivalent nuqta yaqinida eritmadagi Cl^- (yoki Br^-) ionlarining deyarli hammasi $AgCl$ (yoki $AgBr$) holida cho'kkanidan keyin eritmadagi ortiqcha tomizilgan $AgNO_3$ bilan K_2CrO_4 qizil rangli Ag_2CrO_4 cho'kmasini hosil qiladi. Reaksiya tenglamasi:



Mor usuli bilan titrlash faqat neytral muhitda olib boriladi. Kislotali muhitda Ag_2CrO_4 erib ekvivalent nuqtani aniqlash qiyin bo'ladi. Ishqoriy muhitda esa Ag^+ ionni OH^- ioni bilan ta'sirlashib $AgOH$ hosil bo'lib, Ag_2O ga parchalanadi:



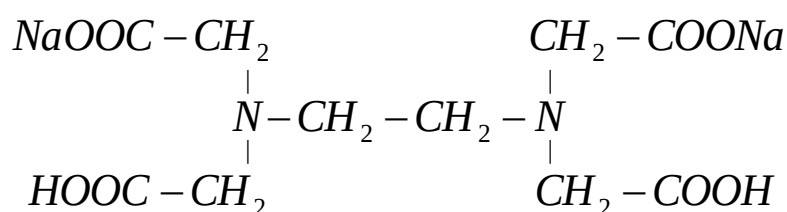
Bu usul yodid, rodanid ionlarini titrlashda qo'llanilmaydi, chunki kumush yodid va rodanid K_2CrO_4 ni kuchli adsorbciyalaydi, natijada ekvivalent nuqtani aniqlab bo'lmaydi.

7.3. Kompleks hosil qilish usuli

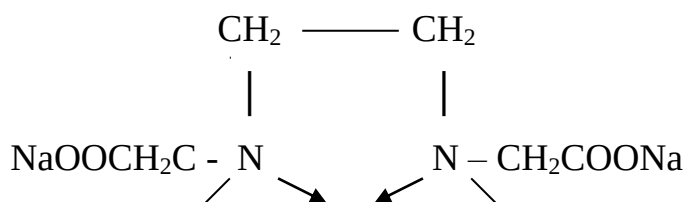
Kompleks hosil qilish usullari kompleks hosil qilish reaksiyalarining qo'llanishiga asoslangan.

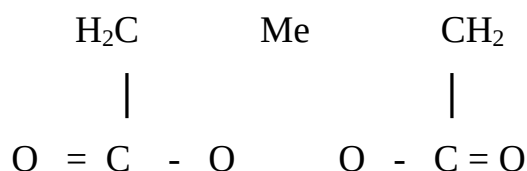
Masalan: Kompleks hosil qilish usulini qo'llab, kompleks hosil qilishga moyil bo'lgan kationlarni (Ag^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Ni^{2+}) va anionlarni (CN^- , F^- , Cl^- va hokazo) miqdorini aniqlash mumkin.

Ohirgi yillarda ko'pchilik kationlar bilan kompleks hosil qiladigan organik moddalar keng yoyildi. Bu moddalar kompleksonlar deyiladi. Ulardan eng muhimi ko'p sonli kationlarni aniqlash uchun ishlatiladigan "Trilon B" (etilendiamintetrasirka kislotaning ikki natriyli tuzi) dir. "Trilon B" ning ishchi eritmasi yordamida suvning umumiy qattiqligini aniqlash mumkin. Kompleksonlar ba'zi aminopolikarbon kislotalar yoki ularning tuzlaridir. Etilendiamintetrasirka kislota (EDTA) va uning tuzi – etilendiamintetrasirka kislotaning ikki natriyli tuzi (Trilon-B) turli kationlarni aniqlashda ishlatiladigan kompleksondir (komplekson-III): Uning formulasi:

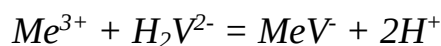
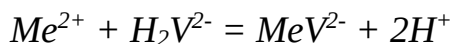


"Trilon-B" boshea kompleksonlar kabi turli metallar bilan suvda eriydigan ancha barqaror ichki kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunda metall - ionlari karboksil guruh ($-COOH$) dagi vodorod atomlari o'rnini egallaydi va shu bilan bir qatorda azot atomlari bilan koordinacion bog' orqali birikadi:





holda quyidagicha yozish mumkin



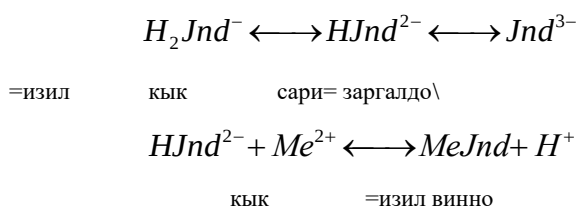
Reaksiya tenglamasidan ko'rinadiki reaksiya natijasida eritmada H^+ ionlari to'planadi. Kompleks birikma muhit $\text{pH}=8-10$ bo'lganda barqaror bo'ladi. Shuning uchun metall tuzlarini "Trilon-B" bilan titrlash ammiakli bufer eritma ishtirokida olib boriladi.

Trilon B hosil qilgan ichki kompleks birikmalarning beqarorlik konstantalari juda kichik (10^{-9} dan 10^{-18} gacha) bo'lib, bu esa birikmalarning ancha barqaror ekanligini ko'rsatadi. Masalan: Trilon B ning $K_{\text{бекор}, \text{Ca}^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-11}$, $K_{\text{бекор}, \text{Mg}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-9}$ ga teng. Ichki kompleks birikmalarning barqarorligiga harorat va organik erituvchilar, ayniqsa, eritma muhiti (pH) juda katta ta'sir qiladi.

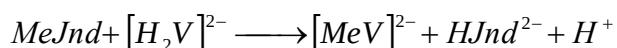
Ekvivalent nuqtani aniqlash. Kompleksonometrik titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash uchun organik bo'yoqlar: to'q-ko'k kislotali hrom, eriohrom qora T, hromogen ET-100, mureksid va boshqalar ishlatiladi. Bu indikatorlar metall ionlari bilan titrant - kompleksonlar hosil qiladigan kompleks birikmalarga nisbatan beqarorroq (juda kam barqaror) rangli kompleks birikmalar hosil qiladi.

Shuning uchun ham bu indikatorlar metallohrom-indikatorlar deyiladi.

Eriohrom qora T – 3 asosli kislota bo'lib dissocilanganda quyidagi ionlarni hosil qiladi.



"Trilon-B" bilan titrlanganda MeJnd kompleks birikma buziladi. Metall ionlari "Trilon-B" bilan bog'lanib, ancha barqaror kompleks birikmani hosil qiladi. Indikator anioni qayta eritmaga o'tib, uni ko'k rangga kiritadi.



=изил винно рангсиз рангсиз кык

pH=8-9 teng bo'lganda eritmaning rangi keskin o'zgaradi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan H^+ ionini bog'lab olish uchun titrlashni ammiakli bufer eritma ishtirokida olib boriladi.

Mavzu yuzasidan mashq va savollar:

1. Cho'ktirish usulining mohiyati nimada?
2. Cho'ktirish usulida ekvivalent nuqtani aniqlash.
3. Kompleksonlar haqida tushuncha bering
4. Metallohrom indikatorlari nima?
5. 25,00 ml 0,05 n $AgNO_3$ eritmasi bilan necha gr NaOH reaksiyaga kirishadi.
6. 46,16 $AgNO_3$ eritmasini titrlash uchun, titri 0,005000 g/ml teng bo'lgan 25,00 NaCl sarf bo'ldi. $AgNO_3$ titri va normaligini hisoblang
7. 0,7315 g NaCl eritib 250,0 ml standart eritma tayyorlandi. Tayyorlangan standart eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun 27,85 ml $AgNO_3$ sarf bo'ldi. $AgNO_3$ ning normaligini va titrini hisoblang.
8. 25,00 ml KJ ni titrlash uchun 0,1050 n 34,00 ml $AgNO_3$ eritmasi sarf bo'ldi. 250,0 ml KJ eritmasida necha gr KJ borligini hisoblang.
9. Tarkibida 6,50 g/l KCl saqlagan 12,00 ml eritmani titrlash uchun 0,1000 n $AgNO_3$ eritmasidan necha ml kerak?
10. Tarkibida 28,0 % hlor bo'lgan 0,2734 g namunani titrlash uchun 0,05000 n $Hg(NO_3)_2$ eritmasidan qancha hajm kerak?
11. 0,1000 n $AgNO_3$ eritmasidan 4 l 0,05000 n eritma tayyorlash uchun qancha suv olish kerakligini va eritmaning titrini hisoblang.
12. 0,02500 n 250,0 ml kumush nitrat eritmasini tayyorlash uchun tarkibida 3,98 % kumush saqlagan aralashmasidan necha gramm olinadi?
13. 0,1052 g himiyaviy toza NaCl saqlagan 20,00 ml eritmani titrlash uchun 0,05000 n li $AgNO_3$ eritmasidan necha ml sarf bo'ladi?

14. a) 15,00 ml 0,08888 n NaCl , b) 51,00 ml 0,1111 n KBr eritmalarini titrlash uchun 0,1000 n AgNO_3 eritmasidan necha ml sarflanishini hisoblang.
15. 1,5 l 0,02000 n eritma tayyorlash uchun "Trilon B" dan necha g olish kerak?
16. 20,00 ml "Trilon B" eritmasini titrlash uchun 0,1120 n. ZnSO_4 эритмасидан 19,50 ml sarflandi. "Trilon B" eritmasining normalligi va titrini hisoblang.
17. 1,3250 g quritilg CaCO_3 250,0 ml li o'lchov kolbasida eritildi. Tayyorlangan eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun 26,47 ml "Trilon B" eritmasi sarf bo'ldi. "Trilon B" eritmasini kaltsiy bo'yicha titrini va normal konsentratsiyasini hisoblang.
18. 100,00 ml suv "qora hromogen T" indikator ko'k rangga kirguncha 0,1012 n 19,20 ml "Trilon B" eritmasi bilan titrlandi. Magniyning suvdagi konsentratsiyasini mg ekv/l-da hisoblang.
19. Tarkibida Mg bo'lgan alyuminiy qotishmasidan 0,5000 g olib eritildi. Eritmadagi halaqit beradigan ionlar yo'qotilib, eritmani 20,00 ml ni titrlash uchun 12,06 ml 0,01000 n "Trilon B" eritmasidan sarf bo'ldi. Alyuminiy qotishmasi tarkibidagi Mg ni foiz miqdorini aniqlang.
20. Tarkibida Mn bo'lgan mis qotishmasidan 0,2062 g namuna olib, eritildi. Eritma tarkibidagi halaqit beradigan ionlar yo'qotildi. Eritmadagi Mn ionini titrlash uchun 15,42 ml 0,05000 n Trilon B eritmasi sarf bo'ldi. Qotishma tarkibidagi Mn ning foiz miqdorini aniqlang.
21. Tarkibida 20 % Al_2O_3 bo'lgan silikat qayta ishlanib, 10,00 ml 0,1000 n Trilon B bilan titrlandi. Analiz qilish uchun qancha miqdorda silikat olinganligini hisoblang.
22. 55,00 ml suvni titrlash uchun 0,5550 n "Trilon B" eritmasidan 4,00 ml sarflandi. Suvning qattiqligini hisoblang.
23. Suvning qattiqligi 9,0 mg-ekv/l. ga teng. Shu suvning 88,00 ml ni titrlash uchun 0,05550 n "Trilon B" eritmasidan necha ml sarflanadi?
24. 5,00 ml sut tarkibidagi kaltsiy tuzlari miqdorini aniqlash uchun 0,05550n. "Trilon B" eritmasidan 0,65 ml sarflandi. Sut tarkibidagi kaltsiy tuzlarining % miqdorini hisoblang.

II QISM

VIII Mavzu: FIZIK – KIMYOVIY ANALIZ.

Tayanch iboralar:

- Fizik – kimyoviy analiz usullari
- Analiz usullarining tavsifi
- Sezgirligi
- Analiz natijalarinig qayta takrorlanishi
- Analizning quyi chegarasi
- Aniqlilik
- Potenciometrik usulning nazariy asosi
- Elektrod
- Galvanik elementning EYuK ni o'lchash
- Elektrodning turlari
- Indikator elektrodi
- Taqqoslash elektrodi
- Ionselektiv elektrodi
- To'g'ri potenciometriya
- Potenciometrik titrlash
- Potenciometrik titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash
- Potencial sakrash
- Potencial sakrashga ta'sir qiluvchi omillar
- Potenciometrik titrlashda qo'llaniladigan reaksiyalar
- Potenciometrik titrlashda boradigan reaksiyalarga quyilgan talablar
- Potenciometrik titrlashning afzalligi va kamchiligi
- To'g'ri potenciometriya va potenciometrik titrlashni ishlatish sohalari

8.1. Fizik – kimyoviy analiz usullari.

Analizning fizik-kimyoviy usullari moddaning kimyoviy reaksiyalari jarayonida fizikaviy hossalarning o'zgarishini aniqlashga asoslangan.

Fizik – kimyoviy analiz usullarining turlari juda ko'p. Ulardan hozirgi vaqtda sanoat korxonalarida mahsulotlarning hossalarni o'rganishda, ilmiy-tekshirish laboratoriyalari ishlarida keng foydalaniladigani quyidagilar:

1. Elektrokimyoviy analiz usullari - elektrokimyoviy hodisalar vaqtida analiz qilinadigan eritmada o'zgaradigan elektrokimyoviy ko'rsatkichlarni o'lchashga asoslangan (potenciometrik, konduktometrik, amperometrik va boshqalar).
2. Spektral va boshqa optik analiz usullari - modda bilan elektromagnit nurlarning ta'siri natijasida turli o'zgarishlarni o'lchashga asoslangan (emission spektral analiz, atom-yutilish spektroskopiyasi, infraqizil nurlar spektroskopiyasi, spektrofotometrik va boshqalar)
3. Ajratish va koncentrlash usuli - moddalarning ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan (ekstraksiya, hromatografiya va hokazo).

8.2. Analiz usullarining tavsifi

Har qanday analiz usullari, sezgirligi, ochilish oralig'i, natijalarning qayta takrorlanishi (vosproizvodimost') va aniqligi bilan harakterlanadi.

1. Analiz usullarining Sezgirligi - koncentraciya o'zgarishi bilan o'lchanadigan ko'rsatkichning o'zgarishi demakdir. Sezgirlik miqdoriy jihatdan sezgirlik koefficienti bilan baholanadi.

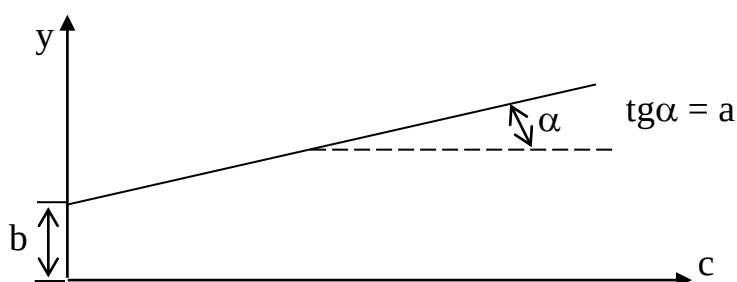
$$S = \frac{dy}{dc} \quad \text{yoki} \quad S = \frac{\delta y}{\delta c}$$

$$S - y = f(c)$$

Funkciya bo'lib, tajribada (y) ning (s) ga bog'liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

$$y = ac + b$$

bunda, a -sezgirlik koefficienti, b -analiz qilinadigan komponent bo'lmagandagi ($c=0$) u ning qiymati b ning qiymati grafikdan topiladi. (1-chizma)



1-chizma. Darajalash grafigi.

Bu to'g'ri chiziqli darajalash grafigi deyiladi.

2. Analiz natijalarining qayta takrorlanuvchanligi (voproizvodimost')- tasodifiy hatolarni ifodalaydigan va takroriy parallel o'lchashlardagi chetlanishlar darajasini ko'rsatadigan kattalik. Analiz natijalarining qayta takrorlanish mezon bo'lib har bir aniqlash natijasi bilan o'rtacha arifmetik natija o'rtasidagi farqdir.

$$\bar{y} = \frac{y_1 + y_2 + y_3 \dots + y_n}{n}$$

$$y_n = (y_n - \bar{y})$$

n – o'lchashlar soni

y_n - ning qiymati qancha kichik bo'lsa, aniqlash shunchalik aniq bajarilgan bo'ladi va tajribada tasodifiy hatolarga shuncha kam yo'l qo'yilgan bo'ladi. Standart chetlanish, dispersiya, variatsiya koefficientlari ham tasodifiy hatolarni harakterlaydi.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^{n-1} (y_1 - \bar{y})^2}{n-1}} \quad - \text{ standart chetlanish}$$

$$V = S^2 \quad - \text{ dispersiya}$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{y}} \quad - \text{ nisbiy standart chetlanish}$$

Hozirgi kunda analiz natijalarining qayta takrorlanishini hisoblash uchun, mahsus dasturlar asosida EHM - lardan foydalaniladi.

3. *Analizning quyi chegarasi* C_{min} - ma'lum sharoitda topilishi mumkin bo'lgan moddaning eng kam miqdori

$$C_{min} = \frac{y_{min} - \bar{y}_{sinov}}{S}$$

y - berilgan namunada o'lchanishi mumkin bo'lgan kattalikning eng kichik qiymati.

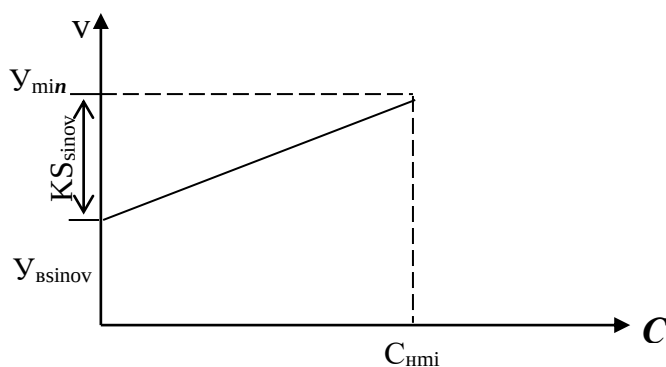
$\bar{y}_{sinov}$ - kattalikning holis tajribadagi o'rtacha qiymati.

S - sezgirlik koefficienti.

U_{min} - baholash uchun statistik mezon k dan (ishonchlilik ehtimolligini ifodalaydigan koefficient) va S holis tajribadagi standart chetlanishdan foydalaniladi.

$$y_{min} = \bar{y}_{sinov} + \kappa S$$

$\kappa=2,3 \dots$ (ko'pincha 3). Agar κ ning qiymati qancha katta bo'lsa, ochilish chegarasi (analitik signal) shuncha katta bo'ladi.



2- chizma. Ochilish chegarasi va eng kichik analitik signal orasidagi bog'liqlik.

Analizning quyi chegarasini baholash uchun sinov tajribalaridagi (kamida 12 marta tajribani takrorlash kerak) standart chetlanishini va sezgirlik koefficientini hisoblash kerak

$$C_{min} = \frac{\kappa S_{sinov}}{S}$$

$n>20$ o'lchashlarda S □ □ shuning uchun ochilish chegara baholash uchun 2,3 yoki 6 li mezon qabul qilingan.

4. *Aniqlilik* - olingan natijalarning haqiqiy qiymatga yaqinligini harakterlaydigan kattalik. Aniqlilik – sistematik, individual (shahsning hatosi) va uslubiy hatolarni harakterlaydi.

Sistematik hatolarni kamaytirish uchun quyidagilardan foydalanish mumkin: 1) Standart namunalardan foydalanish; 2) tortim massasini tanlash (varʼirovanie); 3) qoʻshish usuli; 4) analiz natijalarini bogʻliq usul natijalari bilan taqqoslash. Analizning aniqliligi quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$\varepsilon_x = t_{\alpha, f} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$$

α - ishonchlik (0.95; 0.98; 0.99).

f - erkinlik darajasi

n - oʻlchashlar soni

$t_{\alpha, f}$ - Stʼyudent koefficienti (18-jadval 285 bet.)

α u α α ishonchlik chegarasi topiladi.

8.3. Analizning potentsiometrik usuli.

Bu analiz usuli elektrokimyoviy analiz usullarining asosiylaridan biridir. Bu usul eritmaga tushirilgan elektrodlar (galʼvanik elementlar) da yuzaga keladigan potentsiallar farqi elektr yurituvchi kuchni oʻlchash bilan eritmada erigan modda miqdorini (koncentrasiyasini) aniqlashga asoslangan.

Maʼlumki, koʻpchilik texnologik jarayonlarda foydalaniladigan yoki hosil boʻladigan eritmalaridagi biror modda miqdorini aniqlash uchun shu modda tarkibidagi biror ion miqdori aniqlanadi. Aksariyat hollarda eritmada vodород ioni – H^+ miqdori, baʼzi hollarda Cl^- , Br^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , NH_4^+ .. ionlarning miqdori aniqlanadi. Shu olingan natijalarga asosanib ishlab chiqarish jarayonlari nazorat qilinadi yoki boshqariladi.

8.4. Potenciometrik usulning qisqacha nazariy asoslari.

Eritmada erigan modda (ion, ionning aktivligi) miqdori (S_{ion}) bilan elektrodlarda yuzaga keladigan potencial o'rtasida o'zaro to'g'ri bog'lanish mavjud bo'lib, u Nernst formulasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{ion}$$

Bu erda:

E - elektrodga yuzaga keladigan potencial, V yoki mV.

R - universal gaz doimiysi, 8,314 kJ mol⁻¹/grad.

T - absolyut harorat, K.

F - Faradey soni, 96500 Kl.

n - ionning zaryadi yoki berilgan (qabul qilingan) elektronlar soni.

E^0 - miqdori aniqlanayotgan ionning standart oksidlanish potenciali bo'lib, eritmada $S = 1 \text{ mol/l}$ bo'lganda elektrodga yuzaga keladigan potencial qiymati. Uning qiymati ma'lumotnomalarda berilgan bo'ladi.

$$\frac{2,3RT}{nF} = Q \text{ bilan belgilanadi, (19-jadval 298 bet.) uning qiymati}$$

$n=1$, $t=25^\circ \text{ S}$ bo'lganda 0,059 B

$n=2$, $t=25^\circ \text{ S}$ bo'lganda esa, 0,029 B

Ushbu formuladan ko'rinib turibdiki, elektrodlarda yuzaga keladigan potencial eritma bilan elektrodning sirt chegarasida elektron almashinuviyagina emas, balki eritmada potentsial aniqlovchi ion konsentratsiyasining o'zgarishiga ham bog'liqdir. Shuning uchun potensiometrik usulida neytrallashtirish, oksidlanish-qaytarilish, cho'kma hosil bo'lish va kompleks hosil bo'lish reaksiyalaridan foydalaniladi.

Nernst formulasiga ko'ra elektrodlarda yuzaga keladigan potencialning qiymati, potencial hosil qiluvchi ionning tabiatiga, haroratga, normal oksidlanish-qaytarilish potenciali – $E_{okcu/kayim}^0$ hamda ionning konsentratsiyasiga – C_{ion} bog'liq.

8.5. Potenciometrik usulda qo'llaniladigan asosiy tushunchalar

Elektrod – eritma bilan o'zining sirt chegarasida elektronlar yoki ionlar almashinuvi natijasida potentsiallar farqi yuzaga keladigan eritma va unga tushirilgan metall plastinkadan iborat elektrokimyoviy sistemadir.

Eng oddiy elektrod - ruh sulfat tuzi eritmasiga tushirilgan ruh plastinkasidir. Bunda eritmaga tushirilgan ruh plastinka "aktiv metall" bo'lgani uchun eriy boshlaydi, ya'ni oksidlanadi.

Natijada plastinka sirtida elektronlar qoladi, eritmaga esa ruh ionlar Zn^{2+} o'tadi. Plastinka sirti manfiy zaryadlanadi, plastinkaning sirtiga tegib turgan eritma musbat zaryadlanadi, ya'ni eritma bilan plastinka (o'rtasida) sirt chegarasida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi. Qo'sh elektr qavatda potentsiallar farqi yuzaga keladi va bu elektrod potentsiali deb aytiladi.

Elektroda yuzaga keladigan potentsial Nerst tenglamasi

$$E = E_{Zn/Zn}^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{Zn^{2+}}$$

bilan ifodalanadi. Har bir elektrod uchun yuqoridagi singari elektrod potentsialini hisoblash formulalari mavjud.

Elektrodlar ularda boradigan elektrokimyoviy reaksiyaning mehanizmiga va ishlatish maqsadiga ko'ra bir necha turli bo'ladi.

Birinchi tur elektrodlar – elektrod potentsiali eritmada potentsial hosil qiluvchi ionning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan elektrodlar. Bu elektrodlar eritmada o'z ionlariga nisbatan qaytar ishlaydigan, eritmaga tushirilgan metall plastinkalardir. Birinchi tur elektrodlarga misollar: Kumush elektrodi $AgNO_3$ eritmasiga tushirilgan Ag plastinkasi ($Ag/AgNO_3$); Mis elektrodi $CuSO_4$ eritmasiga tushirilgan Cu plastinkasi ($Cu/CuSO_4$); vodorod elektrodi, hidrogen elektrodi, shisha elektrodi va hokazolar. Bu elektrodlar ishlatilish maqsadiga ko'ra *indikator elektrodlar* deyiladi.

Shu elektrodlardan ayrimlari bilan yaqindan tanishib chiqaylik.

Normal vodorod elektrodi. Normal vodorod elektrodi (NVE) - tarkibida vodorod ionlari bo'lgan eritma (H_2SO_4) ga tushirilgan sirtiga vodorod gazi singdirilgan platina (Pt) plastinkasidan iborat sistema.

Bu elektrod sirtida quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi boradi:



Elektrodda yuzaga keladigan potencial quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$E = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{2,3RT}{F} \lg \frac{a_H}{p_{H_2}^{1/2}} = E_{2H^+/H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{H^+} - \frac{0,059}{2} \lg p_{H_2}$$

bunda, - vodorod gazining bosimi.

Vodorod elektrodning potenciali shartli ravishda istalgan haroratda ham nolga teng deb olingan. Elektrod $pH=1$ atm vodorod bilan to'ldirilib, $a_{H^+} = 1$ bo'lgan kislotaga tushirilganda elektrodning potenciali:

$$E_{NVE} = -0,059pH$$

ko'rinishiga keladi.

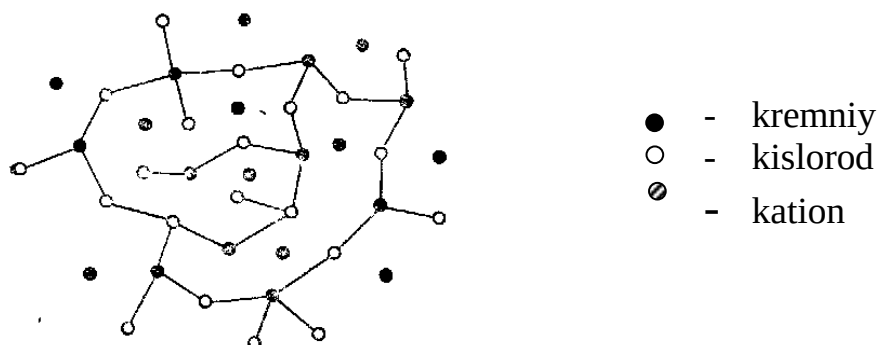
Demak, normal vodorod elektrodning potenciali eritmaning pH -iga, ya'ni eritmaning kislotaliligiga to'g'ri proporsionaldir. Normal vodorod elektrod asosan metallarning standart oksidlanish-qaytarilish potencialini o'lchashda foydalaniladi. Vodorod elektrodning potenciali quyidagi shartlarga rioya qilinganda doimiy bo'ladi:

- 1) juda toza vodorod va elektrolit qo'llanilganda;
- 2) elektrodni eritmaga muayyan chuqurlikkacha botirilganda;
- 3) elektrodga juda oz miqdorda tok berilganda;

Vodorod elektrodni nitrat, hlorat, permanganat, manganat, temir (III) singari oksidlovchilar va qaytaruvchilar bo'lgan, shuningdek to'yinmagan organik birikmalar, aminlar, nitrofenollar, alkolloidlar ishtirok etganda ishlatib bo'lmaydi.

Shisha (ionoselektiv membranali) elektrod. Shisha elektrod nazariyasini akademik B.P.Nikol'skiy tomonidan ishlab chiqilgan. Shisha elektrodidagi shisha membrana vodorod ionning konsentratsiyasi har hil bo'lgan ikki eritmani bir-biridan ajratib turadi. Bu vaqtda elektrod sirtida potencial yuzaga keladi. Tekshirishlarning ko'rsatilishiga ko'ra shisha to'rsimon kremniy-kislorod

zanjirlaridan iborat bo'lib, oradagi bo'sh joylar ishqoriy metallarning kationlari bilan band (1-chizma).



1-chizma. Shishaning tuzilishi.

Bo'sh joylardagi kationlar turning tuzilishini buzmasdan qaytar ravishda almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Vodorod selektiv shisha elektrodning sharsimon qismiga kumush hloridli elektrod joylashtiriladi va u 0,1 m HCl (yoki boshqa elektrolit) bilan to'ldiriladi. Bu tekshiriladigan eritmaga tushiriladigan yarim elementni tashkil etadi. Shisha elektrod potentsiali shisha membrananing har ikkala tomonidagi eritmalar potentsiallarining ayirmasiga tengdir.

Odatda ichki eritmaning potentsiali doimiy bo'lganligi uchun bu ayirma elektrod tushirilgan eritmaning potentsialiga teng bo'ladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$E_{sh.e\phi} = Const + 0,059 \lg a_{H^+}$$

$$E_{sh.e\phi} = Const - 0,059 pH$$

Ushbu formulalardan ko'rinib turibdiki, shisha elektrodi H^+ - ionlariga nisbatan qayta ishlaydigan elektrod bo'lib, undan asosan eritmalarining pH -ini o'lchashda, vodorod ionlarining miqdori – H^+ ni va shu kattaliklarga mos keladigan eritma potentsialini o'lchashda foydalaniladi.

Ikkinchi tur elektrodleri - elektrod potentsiali elektrodni hosil qiluvchi metall bilan kam eriydigan birikma hosil qiluvchi anionga nisbatan qaytar bo'lgan va potentsiali tashqi eritmada boshqa ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan elektrodlardir.

Bu tur elektrodlar amaliyotda asosan solishtiruvchi elektrodlar sifatida ishlatiladi. Solishtiruvchi (taqqoslash) elektrodlanga misollar: Kalomelʼ elektrod - KE, kumush hlorigli elektrod-KXE (20-jadval).

Kumush hlorigli elektrod.. Kumush hlorigli elektrod - KCl ning toʻyingan eritmasiga tushirilgan va sirti kam eriydigan AgCl moddasi bilan qoplangan kumush simdir. Uning formulasi: Ag/AgCl, Cl⁻.

KHE ning potentsiali Ag⁺ ga bogʻliq boʻlib, elektrod ichki eritmasidagi Cl⁻ ionlariga nisbatan qayta elektrodidir. Buning sababini KHE potentsiali -KHE ni hisoblash formulasini keltirib chiqarish bilan tushunish mumkin.

$$\text{Umuman, KHE uchun: } E_{KX\ominus} = E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+}$$

Lekin ichki eritmada Ag⁺ ionlari yoʻq. Bu ion elektrod sirtidagi AgCl ning dissosiyalanishi tufayli hosil boʻladi.

$$\text{Shunga asosan: } \mathcal{K}_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Bu ifodadan elektro-kimyoviy jarayonda qatnashadigan kumush ionning aktiv konsentratsiyasi: $a_{Ag^+} = \frac{\mathcal{K}_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$

ga tengligini eʼtiborga olsak, E_{KHE} quyidagi ifodaga teng boʻladi:

$$E_{KX\ominus} = E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,059 \lg \frac{\mathcal{K}_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,059 \lg \mathcal{K}_{AgCl} - 0,059 \lg a_{Cl^-}$$

Bu formuladagi $E_{Ag/Ag^+}^0 + 0,059 \lg \mathcal{K}_{AgCl} = E_{Ag/AgCl}^0$ ga teng boʻlib, 20°C da uning qiymati +0,2220 v ga teng. Bu qiymatni yuqoridagi formulaga qoʻysak: E = 0,2220 - 0,059 lg a_{Cl} boʻladi, bu formula KHE ning potentsialini hisoblash formulasi deyiladi.

Yuqorida aytilganidek, bu elektrodning potentsiali aCl⁻ ga bogʻliq. Agar ichki eritma sifatida 0,1 n KCl (HCl) eritmasidan foydalanilsa EKHE = +0,2900 v; agar 1n KCl (HCl) eritmasi boʻlsa, EKHE = +0,2370 v boʻladi.

Uchinchi tur elektrodleri. Bir hil anionga ega boʻlgan ikki kationdan biriga nisbatan qaytar elektrodlerdir. Bunga simobning simob va kaltsiy

oksalatidagi elektrodini misol qilib keltirish mumkin. Uning potentsiali ikkinchi metall ionning aktivligi bilan belgilanadi.

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg a_{Ca^{2+}}$$

Uchinchi tur elektrodning qaytarlik darajasi yuqori va ular elektrod metaliga nisbatan begona bo'lgan kationlarni aniqlash uchun indikator elektrod sifatida ishlatiladi.

Elektrodlar ishlatilishiga ko'ra ikki hil bo'ladi:

Indikator elektrodlar - tekshiriladigan eritmadagi ionning elektrod aktivligiga qarab potentsialini o'zgartiradigan elektrodlardir. Indikator elektrodleri elektrod-eritma sirti chegarasida boradigan elektrokimyoviy jarayonning mexanizmiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

- 1) oksidlanish-qaytarilish (redoks) elektrodlar; bunday elektrodlarda elektronlar almashinishi kuzatiladi;
- 2) birinchi, ikkinchi to'r metall va metallmas elektrodlar; bunday elektrodlarda elektron-ion almashinishi kuzatiladi;
- 3) Ionoselektiv membranali elektrodlar, bunday elektrodlarda ion almashinishi sodir bo'ladi.

Elektrodlar agregat holatlariga ko'ra qattiq (platina, kumush, grafit va boshqalar), suyuq (simob) va gaz (vodorod, hlor) elektrodarga bo'linadi. Bundan tashqari, elektrodlar aktiv (kumush, mis va boshqalar) va befarq (platina, oltin, grafit va boshqalar) elektrodarga bo'linadi.

Solishtirma elektrodlar - sifatida elektrod potentsialini o'lchash uchun mo'ljallangan qaytar (normal vodorod to'yingan kalomel, kumush hloridli, talliy hloridli va boshqa) elektrodlar (etalon sifatida) ishlatiladi.

Solishtirma elektrodlar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. potentsial belgilovchi elektrodning ichki reaksiyasi termodinamik qaytar bo'lishi kerak;
2. elektrod kam qutblanuvchan bo'lishi, ya'ni undan tok o'tganda o'z potentsialini nihoyatda kam o'zgartirishi kerak;

3. elektrod uzoq vaqt saqlanganda va turli hil sharoitlarda ham o'z potencialini o'zgartirmasligi shart.

Potenciometrik analiz usuli to'g'ri potenciometriya va potenciometrik titrlashga bo'linadi.

To'g'ri potenciometrik usuli yordamida ionlarning aktivligini (pH, pNO_3 va pK), dissociatsiya konstantasi, muvozanat konstantasi, kompleks birikmalarning barqarorlik konstantasi, yomon eriydigan moddalarning eruvchanlik ko'paytmasi kabi fizik-kimyoviy kattaliklarning qiymatlari o'lchanadi.

Bu usul ionlarning aktivligini to'g'ridan-to'g'ri aniqlashga imkon beradigan yagona usul hisoblanadi.

Bu usul quyidagi turlarga bo'linadi:

pH-metrik - eritmalarning pH qiymatlari, kislota va asoslarning (protolitlarning) kislotali-asosli konstantalari, protolitik xususiyatga ega bo'lgan kompleks birikmalarning barqarorlik konstantalari va shu kabilarni aniqlashga imkon beradi.

Ionometrik - pH -metriyaning rivojlanishi natijasida mustaqil usul bo'lib ajralgan zamonaviy usullardan biri. Bu usulda indikator elektrodi sifatida turli hil ionoselektiv elektrodlar qo'llaniladi.

Redoksmetrik - oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari va redoks juftlarning potenciallarini o'lchashga asoslangan usul bo'lib, uning yordamida redoks juftlarning standart va real potenciallari, ular asosida esa turli hil konstantalar hamda kinetik kattaliklar aniqlanadi.

Potenciometrik titrlash – aniqlanayotgan modda miqdoriga ekvivalent miqdorda aniqlovchi modda (standart) eritmasidan qo'shilganda elektrodlar sistemasida yuzaga keladigan, potenciallar ayirmasinnig keskin o'zgarishiga asoslangan miqdoriy analiz usulidir. Ekvivalent nuqta yaqinida elektrokimyoviy reaksiyalarning biri ikkinchisi bilan almashinadi.

Potencialning keskin o'zgarishiga potencial sakrash yoki titrlashning ohirgi nuqtasi (t.o.n) deyiladi. Potencial sakrashga quyidagi omillar ta'sir qiladi:

a) erituvchi va elektrolit foni tabiati ($\square$, K_{dis});

- b) elektrolitning koncentraciyasi;
- v) elektrod materiali va sirt yuzasi;
- g) harorat.

Potenciometriyada titrlashning ohirgi nuqtasini topish uchun quyidagi usullardan foydalaniladi:

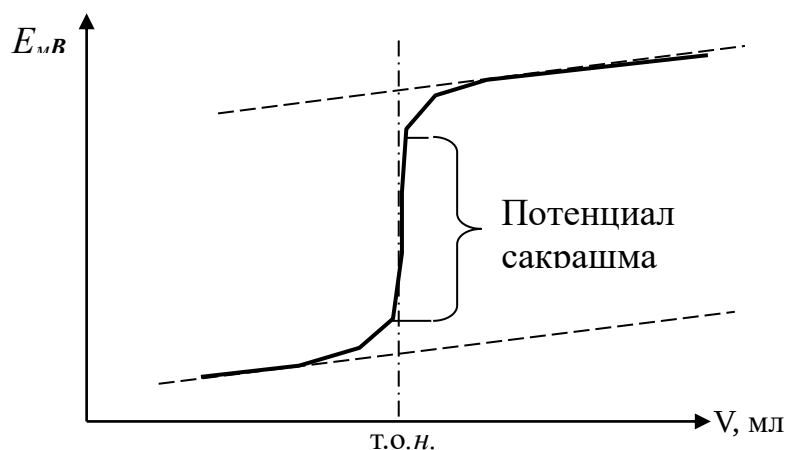
1. Hisoblash usullari.
2. Chizma usullari.

1. Hisoblash usullarida titrlanadigan modda eritmasiga titrantning eritmasidan teng (1ml.dan) miqdorda qo'shib har bir qo'shilgan hajm, unga to'g'ri keladigan potencialning qiymati va har ikki yaqin nuqta orasidagi potenciallar farqi ham qayd qilinadi.

ΔE eng katta bo'lgan soha ekvivalentlik nuqta joylashgan soha hisoblanadi.

2. Chizma usullar. Titrlashni ohirgi nuqtasini aniqlashning chizma usullari integral (to'liq), differencial (farqli), ikkinchi tartibli hosila va boshqa usullarga bo'linadi.

a) Integral usulida EYK ning titrant hajmi (V) ga bog'liqlik chizmasi chiziladi.

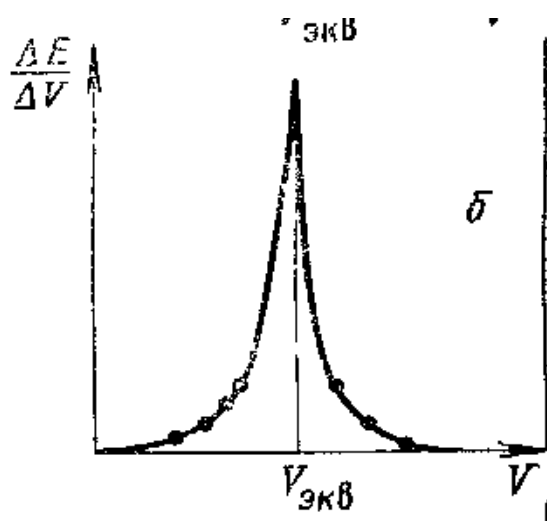


2- chizma. Potenciometrik titrlashning integral egri chizig'i

Bu chizma asosida ekvivalent nuqta va titrlashning ohirgi nuqtasini topish uchun o'rinmalar o'tkaziladi. O'tkazilgan o'rinmalar kesish nuqtalarining abscissalar o'qiga perpendikulyar bo'lgan balandligi topiladi. Bu balandlik teng

ikki qismga bo'linadi va kesishgan nuqtadan titrlash egri chizig'i bilan kesishguncha ordinatalar o'qiga parallel o'tkaziladi. Shu parallelning titrlash egri chizig'i bilan kesishish nuqtasidan esa abscissalar o'qiga perpendikulyar tushiriladi. Ushbu perpendikulyarning abscissalar o'qi bilan kesishish nuqtasi t.o.n siga to'g'ri keladi. (2-chizma)

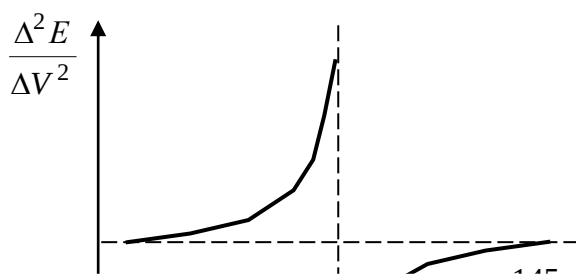
b) Differencial usul t.o.n sini topishning ancha oson va aniq usulidir; bunda $\Delta E / \Delta V$ nisbatning qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi chizmasi chiziladi. Cho'qqisimon egri chiziq cho'qqisidan abscissalar o'qiga tushirilgan perpendikulyar titrlashning ekvivalent nuqtasiga (t.o.n siga) to'g'ri kelgan hajmini ko'rsatadi. (3-chizma)



3-chizma. Potenciometrik titrlashning differencial egri chizig'i.

Differencial usulda t.o.n sini topishning aniqligini oshirish uchun ikkinchi tartibli hosila olish usulidan foydalaniladi.

v) Ikkinchi tartibli hosila olish usulida $\Delta^2 E / \Delta V^2$ ning qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqlik chizmasi chiziladi.



4-chizma. Potencio-metrik titrlashning ikkinchi darajasi-ning titrlash egri chizig'i.

Chizmadan ko'rinayaptiki, egri chiziqlar abscissa o'qining har ikkala tomonida joylashgan (4-chizma). Egri chiziqlarning uchlarini tutashtirganda abscissa o'qi bilan chiziqning kesishish nuqtasi t.o.n siga to'g'ri keladi.

Potenciometrik titrlash kislota - asosli (neytrallash), oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish va kompleks hosil bo'lish reaksiyalari asosida, shunday hossalarga ega bo'lgan moddalarni aniqlash va tekshirish uchun keng qo'llaniladi. Natijada, moddalarning koncentraciyasinigina emas, balki ularning turli hil konstantalarini ham aniqlash mumkin.

Potenciometrik titrlashda boradigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

- a) reaksiya tegishli yo'nalishda stehiometrik nisbatda ohirigacha borishi;
- b) kimyoviy reaksiyaning tezligi etarli darajada katta bo'lishi;
- v) kimyoviy reaksiya muvozanati tez qaror topishi;
- g) qo'shimcha reaksiyalar bo'lmasligi kerak.

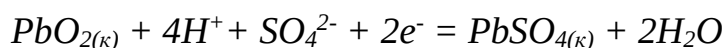
Potenciometrik va boshqa asboblarda yordamida titrlash usullarining, vizual (ko'z bilan kuzatiladigan) usullarga ko'ra bir qator afzalliklari mavjud. Ular quyidagilardan iborat:

- a) titrlashda sub'ektiv hatolarga yo'l qo'yilmaydi;
- b) aniqlashning sezuvchanligi ancha yuqori bo'ladi;
- v) loyqa va rangli eritmalarini titrlash mumkin;
- g) bir vaqtning o'zida aralashmadagi bir necha komponentni tabaqalab (ketma-ket) titrlash mumkin;
- d) titrlash jarayonini osongina avtomatlashtirish mumkin.

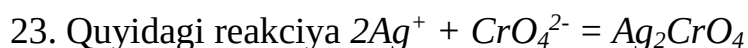
Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Potenciometrik analiz usuli nimaga asoslangan?
2. Elektrod nima va uning turlariga umumiy harakteristika bering?
3. Metall-eritma sirtida potencial hosil bo'lishiga sabab nima?
4. Elektrodning potencial qiymatiga qanday omillar ta'sir qiladi.
5. Potenciometrik titrlashning mohiyati nimada? Ekvivalent nuqta va potencial sakrama tushunchalarini izohlang.
6. Potenciometrik titrlashda ekvivalent nuqtani aniqlash usullarini tushuntiring.
7. Potencial sakrama va unga ta'sir qiluvchi omillarni tushuntiring.
8. Potenciometrik titrlashda boradigan reaksiyalarga qanday talablar qo'yilgan?
9. Nima uchun potenciometrik usul asosida galvanik element yotadi?
10. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun Nernst tenglamasini yozib izohlang.
11. Normal, real va muvozanat potenciali nima?
12. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yo'nalishi qanday aniqlanadi?
13. Potenciometrik titrlashning afzalliklari va kamchiliklari nimada?
14. Standart elektrod potenciali nima? Misollar bilan tushuntiring.
15. Galvanik element va uning EYK nima? Nima uchun potenciometrik usulda galvanik element bo'lishi shart?
16. EYK ning o'lchash nimaga asoslangan?
17. Indikator elektrod deb, nimaga aytiladi? Misollar keltiring.
18. Vodorod ko'rsatgich nima va uning qiymatini o'lchashda qanday elektrodlar ishlatiladi?
19. Indikator vodorod elektrodga nisbatan shisha elektrod qanday afzalliklariga ega?
20. Birinchi tur elektrodlar uchun Nernst tenglamasini yozing. Bunday elektrodning qiymati va ishorasi nimalarga bog'liq?

21. Suvli eritmada boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun Nernst tenglamasini yozing.



22. Suvli eritmalarining pH ning o'lchashda indikator elektrod sifatida qanday elektrodlar ishlatiladi?

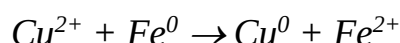


boradigan galvanik elementning sxemasini yozing.

24. Quyidagi reaksiya $Co + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Co^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$ boradigan galvanik elementning sxemasini tuzing.

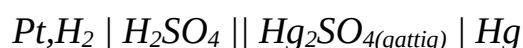
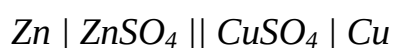
25. Vodorod elektrodning standart potentsiali deb nimaga aytiladi? Izoh bering.

26. Quyidagi kimyoviy reaksiya boradigan galvanik elementning shartli sxemasini keltiring.



27. Shartli elektrod potentsiali yoki vodorod shkalasiga nisbatan olingan elektrod potentsiali deb nimaga aytiladi?

28. Quyidagi galvanik elementlarda boradigan elektrokimyoviy reaksiyalarning tenglamalarini yozing.



29. Quyidagi reaksiya $Zn + 2Fe^{3+} \rightarrow Zn^{2+} + Fe^{2+}$ boradigan galvanik elementning sxemasini yozing.

30. Quyidagi reaksiya $Cd + CuSO_4 \rightarrow CdSO_4 + Cu$ boradigan galvanik elementning sxemasini yozing.

31. Gaz hlorli elektrodda - Cl^- / Cl_2 , Pt boradigan kimyoviy reaksiyani va uning elektrod potentsialini hisoblash formulasini yozing.

32. Kalomel elektrodda - $KCl, Hg_2Cl_2 / Hg$ boradigan kimyoviy reaksiya tenglamasini va uning elektrod potentsialini hisoblash formulasini yozing.

33. $Fe_2^+, Fe_3^+ / Pt$ - elektrodda boradigan kimyoviy reaksiya tenglamasini va uning elektrod potentsialini hisoblash formulasini yozing.

34. Pt, H₂ / HCl, AgCl / Ag galvanik elementda boradigan kimyoviy reaksiya va uning EYK-ni hisoblash formulasini yozing. Vodorodning bosimini birga teng deb oling.

35. Standart elektrod potensialning qiymati qanday omillarga bog'liq.

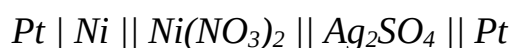
36. Ekvivalent nuqta yaqinida indikator elektrodning potensialini keskin o'zgarishiga sabab nima?

37. Potensial sakrashga sabab nima? Qanday omillar ta'sir qilishini ko'rsating va tushuntiring.

38. Eritmada pH = 6 bo'lganda, [H⁺] ni potenciometrik o'lchaganda shisha va kumush hlorid elektrodalarda boradigan reaksiya tenglamani yozing.

39. Bufer eritmalar yordamida shisha elektrodni darajalashni tushuntiring.

40. Berilgan galvanik elementning EYK $t = 25^{\circ}\text{C}$ da 0,250 V



0,1m qattiq

eritma

teng. Berilgan eritmadagi ionlarning aktivlik koefficientini toping.

41. 200 ml suvda 28 g ZnSO₄ eritilgan, eritmaga tushirilgan ruh elektrodning ($t=25^{\circ}\text{C}$) vodorod elektrodga nisbatan potensialini hisoblang.

42. Elementning Pt(H₂)| eritma | 1n.kalomelb elektrod EYK va $t = 30^{\circ}\text{C}$ da 0,600 V ga teng bo'lsa, eritmadagi [H⁺] konsentratsiyasini va pHni hisoblang ($E_{\text{H.K.E.}}=0,2816 \text{ V}$).

43. 200 ml HCl eritmasiga 3 ml 0,02 n HCl eritmasi qo'shildi. Indikator-hingidron elektrodning potentsiali 220 mV dan 260 mV gacha o'zgaradi. 25°C da HCl ning eritmadagi konsentratsiyasini (g-ekv/l) hisoblang.

44. Elementning Cu|CuSO₄| 0,1 n kalomelb elektrod $t = 20^{\circ}\text{C}$ da EYK = 0,250 V ga teng bo'lsa, eritmadagi [Cu²⁺] hisoblang ($E_{\text{H.K.E}} = 0,3368 \text{ V}$).

45. 50 ml 0,1 n HCl eritmasiga 20 ml 0,2 n ammiak eritmasi qo'shildi. Vodorod elektrodning ($t = 20^{\circ}\text{C}$) 0,1 n kalomelb elektrodga nisbatan potentsiali qanchaga o'zgaradi ($E_{\text{H.K.E}} = 0,3368 \text{ V}$)?

46. H_2SO_4 eritmasiga tushirilgan vodorod va to'yingan kalomel elektroddan iborat galvanik elementning EYuKi $t = 25^\circ\text{C}$ da $0,435\text{ V}$ ga teng eritmaning pHni aniqlang.

47. $10\text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 200 ml suvda eritildi. Tayyorlangan eritmaga tushirilgan alyuminiy elektrodning ($t = 25^\circ\text{C}$) $0,1\text{ n}$ kalomel elektrodga nisbatan potencialini hisoblang ($E_{\text{H.K.E.}} = 0,3365\text{ V}$).

48. 25°C da hingidron va kumush hlor elektrodlaridan iborat galvanik elementning EYuK. 254 mV ga teng bo'lsa, nitrat kislota eritmasidagi $[\text{H}^+]$ ni hisoblang.

49. $0,05\text{ n ZnCl}_2$ eritmasidagi ruh elektrodning ($t = 25^\circ\text{C}$) vodorod elektrodga nisbatan potencialini hisoblang.

50. 25 g CuSO_4 150 ml suvda eritildi. Tayyorlangan eritmaga tushirilgan mis elektrodning ($t = 30^\circ\text{C}$) vodorod elektrodga nisbatan potencialini hisoblang.

51. 100 ml HCl eritmasiga, H_2CO_3 saqlagan $1,5\text{ ml}$ $0,01\text{ n HCl}$ eritmasi qo'shildi. Indikator hingidron elektrodning potenciali 190 mV dan 210 mV ga o'zgardi. 25°C da HCl ning eritmadagi konsentratsiyasini (g-ekv/l) hisoblang.

52. Eritmadagi NaOH ning miqdorini potentsiometrik usulda aniqlash uchun $20,00\text{ ml}$ eritmasidan olib, $0,02\text{ n HCl}$ eritmasi bilan titrlaganda quyidagi natijalar olindi:

$V_{\text{HCl, ml}}$	10,00	15,00	17,00	17,50	17,90	18,00	18,10	18,50	19,00
$E, \text{ mV}$	382	411	442	457	498	613	679	700	709

Eritmadagi NaOH ning konsentratsiyasini (g/l) da hisoblang.

53. $20,0\text{ ml KCl}$ eritmasi $0,2000\text{ n AgNO}_3$ eritmasi bilan potentsiometrik titrlaganda quyidagi natijalar olindi:

$V_{\text{AgNO}_3, \text{ ml}}$	15,00	20,00	22,00	24,00	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
$E, \text{ mV}$	307	328	342	370	388	428	517	606	646
$V_{\text{AgNO}_3, \text{ ml}}$	15,00	20,00	22,00	24,00	24,5	24,9	25,0	25,1	25,5
$E, \text{ mV}$	307	328	342	370	388	428	517	606	646

KCl ning eritmadagi miqdorini, g/l da hisoblang.

54. Tarkibida kumush bo'lgan 1,8574 g qotishma, 100,0 ml sig'imli o'lchov kolbasida eritildi. Tayyorlangan eritmaning 25 ml va 0,09250 n NaCl eritmasi bilan potentsiometrik titrlanganda quyidagi natijalar olindi.

$V_{\text{NaCl}}, \text{ml}$	16,00	18,00	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
E, mV	689	670	652	634	594	518	441	401	383

Qotishma tarkibidagi kumushning % miqdori hisoblansin.

55. 20,00 ml CaCl_2 eritmasi 0,05000 n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasi bilan potentsiometrik titrlanganda quyidagi natijalar olindi:

$V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}, \text{ml}$	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
E, mV	382	411	442	457	498	613	679	700	709

Eritmadagi CaCl_2 ning konsentratsiyasini (g/l) hisoblang.

IX Mavzu: ANALIZNING KONDUKTOMETRIK USULI.

Tayanch iboralar:

- Elektr o'tkazuvchanlik
- Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik
- Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik
- Elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir qiluvchi omillar
- Eritma konsentratsiyasining ta'siri
- Haroratning ta'siri
- Erituvchi kimyoviy tabiatining ta'siri
- To'g'ri konduktometriya
- Konduktometrik titrlash
- Konduktometrik analiz usulining ishlatilishi
- Yuqori chastotali titrlash
- Yuqori chastotali titrlashning afzalliklari

9.1. Elektr o'tkazuvchanlik

Konduktometrik analiz usullari elektrolitlar (kislota, asos, tuz) eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchash bilan eritmada erigan modda miqdorini aniqlashga asoslangan bo'lib, tokning chastotasiga ko'ra past chastotali (10^3Gc) - konduktometriya va yuqori chastotali (10^6Gc) - yuqori chastotali titrlashga bo'linadi.

1. Elektr o'tkazuvchanlik. Qarshilikka teskari kattalik-elektr o'tkazuvchanlik deyiladi va quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$W = \frac{1}{R}, \text{ Om}$$

bunda, R - eritmaning qarshiligi, Om.

W - eritmaning elektr o'tkazuvchanligi, Om-

Eritmaning qarshiligi, (R, Om) eritmaga tushirilgan elektrodlar orasidagi masofaga l (sm) to'g'ri proporcional va elektrodning sirt yuzasiga S (sm^2) teskari proporcional:

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

bunda: $\square$ (Om, sm)-proporcionallik koefficienti yoki aniqrog'i o'tkazgichning solishtirma qarshiligi deyiladi.

Agar o'tkazgichning uzunligi $l=1$ sm va ko'ndalang kesim yuzasi $S=1\text{sm}^2$ bo'lsa, $\rho = R$ bo'ladi. Demak, solishtirma qarshilik 1 sm uzunlikdagi, kesim yuzi 1 sm^2 ga teng bo'lgan o'tkazgichning qarshiligidir.

2. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik. Solishtirma qarshilikka teskari qiymat solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (χ) deyiladi va quyidagi formula bilan ifodalaniladi:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Om} \cdot \text{sm}^{-1})$$

Shunday qilib, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik deb yuzalari 1 sm^2 bo'lgan o'zaro 1 sm masofada joylashgan elektrodlar orasidagi eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi.

3. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik. Qalinligi 1 sm va unga tushirilgan elektrodning sirt yuzasi 1 sm² teng bo'lgan 1 g-ekv elektrolit saqlagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik deyiladi (λ , Om·sm²/g-ekv) va u quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\lambda = H \frac{1000}{C}; \quad \lambda = H \cdot V$$

bunda, C - elektrolitning konsentratsiyasi, g-ekv,

V - 1 g-ekv erigan modda saqlagan eritmaning, sm³ dagi hajmi.

Ion (kation, anion) larning 1 sek-da tashigan tok miqdori (kulonda) quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$J = \frac{\alpha \cdot C \cdot E}{1000 \cdot l} SF(\nu_+ + \nu_-)$$

bunda, α - elektrolitning dissosiasiyalanish darajasi

E - elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi, V

$\nu_+ + \nu_-$ - potentsial 1 V bo'lganda kation va anionlarning 1 sm masofani o'tishdagi absolyut harakat tezligi

F - Faradey soni, 96500 kulon.

Om qonuniga muvofiq $W = J/E$, bunda elektr o'tkazuvchanlik:

$$W = \frac{\alpha \cdot C \cdot S}{1000 \cdot l} F(\nu_+ + \nu_-)$$

Umuman, $S = 1\text{sm}^2$, $l = 1\text{ sm}$ bo'lganda aniqlangan elektr o'tkazuvchanlik W, solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni H ifodalaydi.

$$H = \frac{\alpha \cdot C}{1000} F(\nu_+ + \nu_-)$$

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik $\lambda = H \cdot V$, $V=1000/C$ ekanligini bilgan holda:

$$\lambda = \alpha F(\nu_+ + \nu_-)$$

kelib chiqadi.

Ionlarning absolyut tezligi juda kichik bo'lganligi sababli, F marta katta bo'lgan qiymat-ionlarning harakatchanligidan ($\lambda_+ + \lambda_-$) (21-jadval 287 bet.) foydalanamiz:

$$H = \frac{\alpha \cdot C}{1000} (\lambda_+ + \lambda_-)$$

$$\lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \quad \text{yoki} \quad \lambda = \alpha \cdot \lambda^0$$

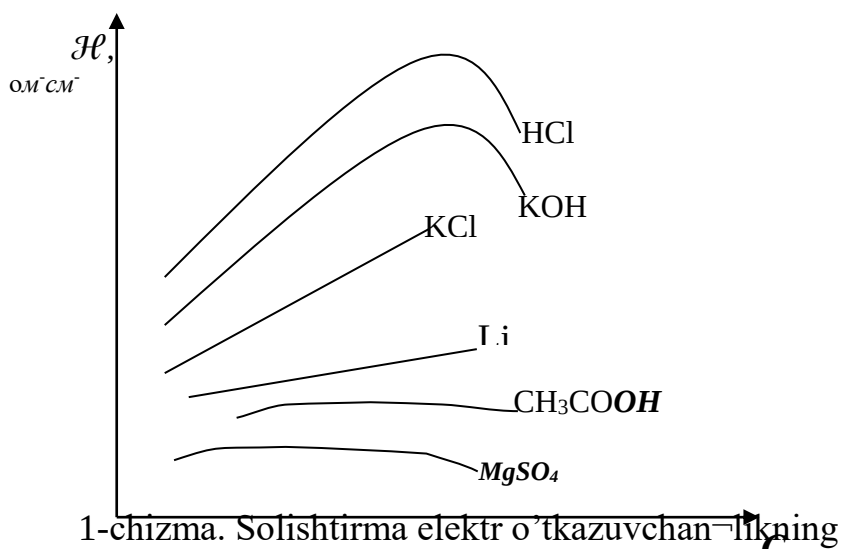
$$\alpha = 1 \text{ bolganda, } \lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$$

Shunday qilib, (chegara) cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi suyultirilgan eritma (chegara) ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklarning yig'indisiga yoki cheksiz suyultirilgan eritmada kation va anionlar harakatchanliklarning (21-jadval) yig'indisiga teng. Bu Kolbraush tomonidan ta'riflangan additivlik (ionlar harakatining mustaqillik) qonuni deyiladi. Elektr o'tkazuvchanlikning qiymati eritma konsentratsiyasi, harorat, erigan modda va erituvchi tabiatiga bog'liq.

9.2. Elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir qiluvchi omillar

1. Eritma konsentratsiyasining ta'siri.

Elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyasiga bog'liqligi elektrolitning tabiatiga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaning oshishi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ortishiga va ma'lum qiymatdan keyin kamayishiga olib keladi (1-chizma).



1-chizma. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi.

Eritma konsentratsiyasi oshishi bilan eritmada zaryadli zarrachalar soni oshadi, natijada elektr o'tkazuvchanlik ma'lum qiymatgacha oshadi, keyin esa kamayadi, chunki eritma konsentratsiyasi oshishi bilan eritmaning ion kuchi oshadi, natijada ionlar orasidagi masofa kichrayib, ion juftlari hosil bo'lib, ionlarning harakatchanligi kamayadi. Demak, konsentratsiya va ionlarning zaryadi qancha katta bo'lsa, eritmaning ion kuchi shuncha katta bo'ladi. Bu bog'lanish Onzager tenglamasi bilan ifodalandi.

$$\lambda = \lambda^0 - \beta \sqrt{\mu^0}$$

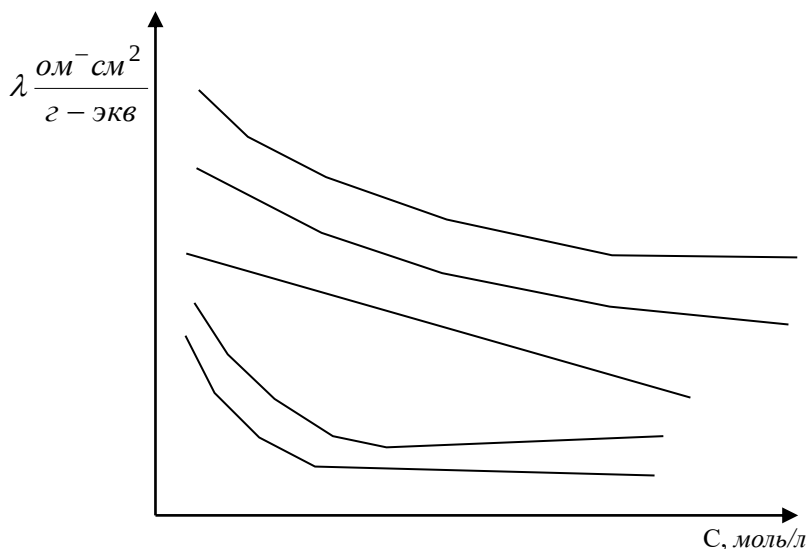
λ - berilgan konsentratsiyadagi eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi;

λ^0 - cheksiz suyultirilgan eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi;

μ^0 - eritmaning ion kuchi;

β - erituvchining kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lgan kattalik.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik eritmaning suyultirilishi bilan o'zgarib, eritma cheksiz suyultirilganida o'zining eng katta qiymatiga yotadi. Chunki eritma suyultirilishi bilan ionlar orasidagi o'zaro ta'sir susayib, ionlarning harakat tezligi ortadi (2- chizma).



2 – chizma. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Kuchsiz elektrolit eritmalarida konsentratsiyaning kamayishi bilan dissosiasiyalanish darajasi ortadi; cheksiz suyultirilganda elektrolit amalda to'liq

dissosilangan deb hisoblanadi. Bunday holda ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyasiga bog'liqligini Kolbraush tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{C}$$

λ - berilgan konsentratsiyadagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik.

λ_{∞} - cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik

A - doimiy qiymat

2. **Haroratning ta'siri.** Haroratning oshishi bilan eritmaning qovushqoqligi kamayib, ionlarning harakatchanligi oshadi. Harorat 1°C ga oshganda eritmaning elektr o'tkazuvchanligi 2-2,5% ga oshadi. Bu bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$H_t = (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

H_t - 0°C haroratdagi eritmaning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi;

α, β - elektrolitning kimyoviy tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan kattaliklar ;

t^0 - harorat.

Haroratning juda ham oshishib ketishi ionlar harakatini oshiradi. Natijada ionlarning to'qnashlar soni ko'payib qarshilik oshadi elektr o'tkazuvchanlik kamayadi.

3. **Erituvchi kimyoviy tabiatining ta'siri.** Eritmaning dissosialanish darajasi, ya'ni eritmadagi ionlar miqdori ($\pm$) erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga bog'liq. Bu kattalik qancha kichik bo'lsa, dissosialanish shuncha kam bo'ladi, eritmaning o'tkazuvchanligi ham kam bo'ladi.

Masalan: Suvning dielektrik singdiruvchanligi 78,3, benzolniki esa 2,3. Demak, suv yahshi erituvchi hisoblanadi. Bu bog'liqlikni quyidagi tenglamadan ham bilish mumkin.

$$F = \frac{g_1 \cdot g_2}{4^2 \varepsilon}$$

Ionlar orasidagi ta'sir kuchi, shu ionlar miqdoriga to'g'ri proporsional, ular orasidagi masofaning kvadratiga va erituvchining dielektrik singdiruvchanligiga teskari proporsional. Huddi shunday eritmaning elektr

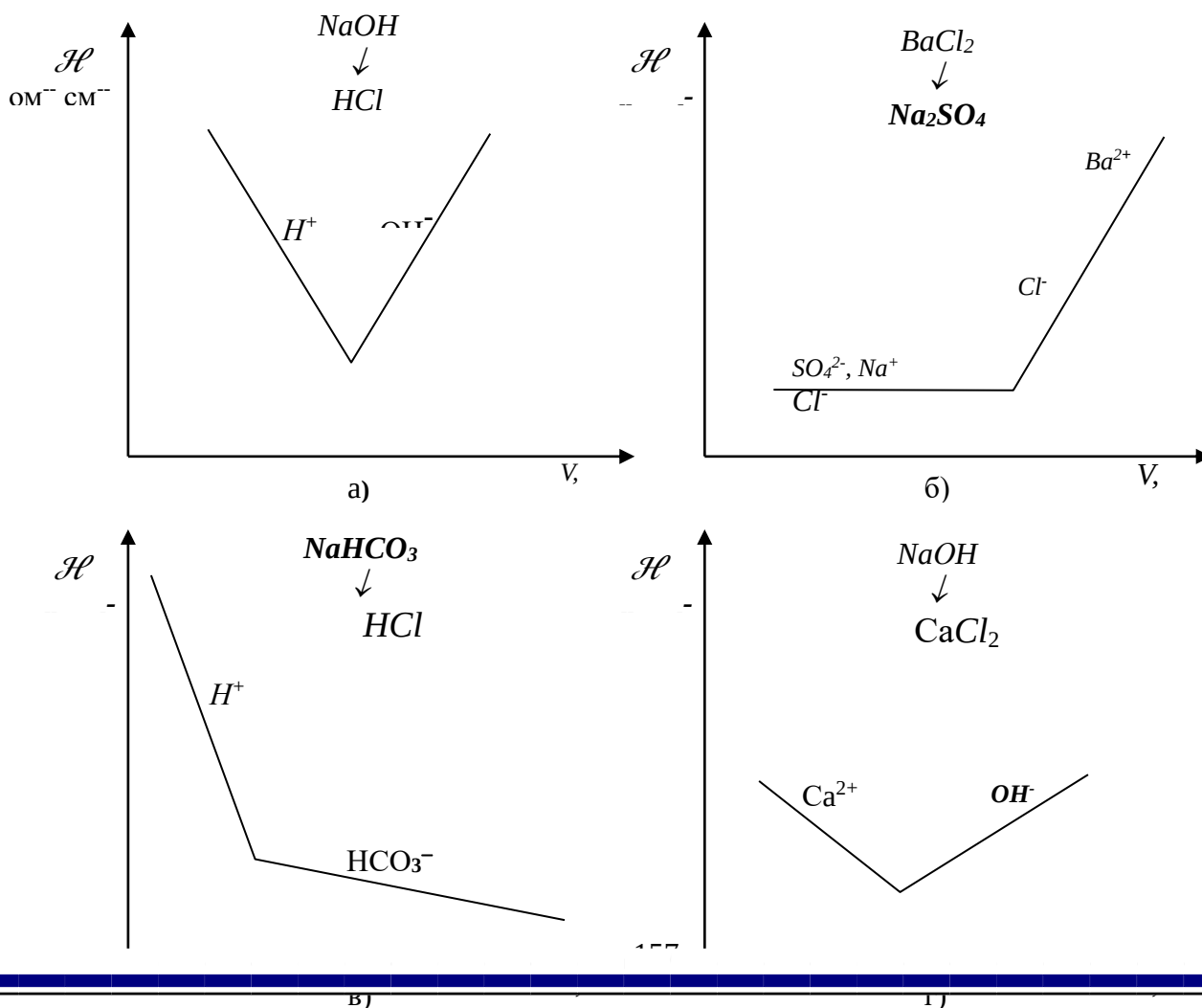
o'tkazuvchanligi erituvchining qovushqoqligiga ham bog'liq. Agar erituvchining qovushqoqligi qancha kichik bo'lsa, ionlar harakati shuncha tez bo'lib, elektr o'tkazuvchanlik shuncha katta bo'ladi.

Konduktometrik analiz usuli to'g'ri (bevosita) konduktometriya va konduktometrik titrlashga bo'linadi.

To'g'ri konduktometriya asosida eritma konsentratsiyasi bilan elektr o'tkazuvchanligi orasidagi bog'lanish yotadi. Bu usul bilan eritmada bo'lgan alohida elektrolitlarni miqdorini aniqlash, ayniqsa, oziq-ovqat mahsulotlari sifatini nazorat qilish mumkin.

Masalan: Suvning tozaligini, sut, vino, shifobahsh ichimliklar va boshqalar tarkibiy qismini aniqlash mumkin.

Konduktometrik titrlash – titrlash jarayonida eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'lchab boriladi. Olingan natijalar asosida (elektr o'tkazuvchanlikni titrant hajmiga bog'liqlik) titrlash egri chiziqlar chiziladi. Aniqlanadigan moddada ionlarning harakatchanligini turlicha bo'lganiga qarab, titrlash egri chiziqlarini ko'rinishi quyidagicha bo'ladi.



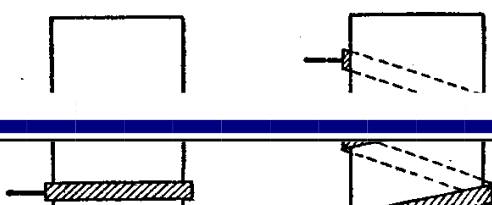
- a) Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash;
- b) Cho'kma hosil qilish reaksiyasiga asoslangan titrlash;
- v) Kuchli kislotani, kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzi bilan titrlash;
- g) Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzni kuchli asos bilan titrlash egri chiziqlari.

Ekvivalent nuqta titrlash egri chiziqlaridan topiladi va hisoblashlar olib boriladi. Konduktometrik titrlashda neytrallanish, oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish, qaytar va qaytmas reaksiyalardan foydalanish mumkin.

9.3. Yuqori chastotali titrlash.

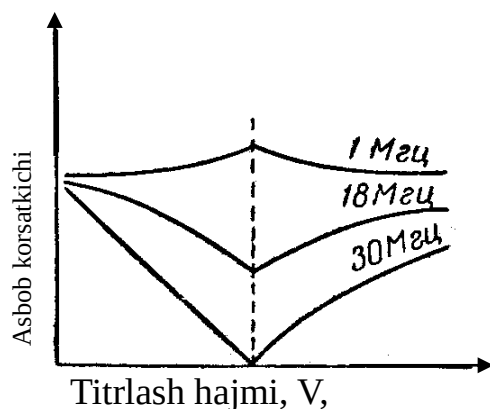
Yuqori chastotali titrlash usuli ham eritmaning elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan bo'lib, analiz qilinadigan eritma yuqori chastotali tebranish konturiga (elektr maydoniga) qo'yiladi. Bunda tokning chastotasi megogerca va bir necha ligogerca teng bo'ladi. Elektr maydoniga joylashtirilgan eritmadagi ionlar kichik chastotada tebranadi. Chastota amplitudasi oshirilganda ionlarning tebranishi kamayadi, ohirida ionlar harakat qilmaydi. Ayni vaqtda yuqori chastota molekulalarni deformatsiya qilib, deformatsion qutblanish hosil qiladi. Qutblangan molekulalar yuqori chastotali o'zgaruvchan tok maydonida harakat qila boshlaydi, natijada orientatsion qutblanishni hosil qiladi. Qutblanishning har ikkalasi eritmadagi ionlarni siljishiga olib keladi, natijada eritmada qisqa muddatli tok paydo bo'ladi. Molekulani qutblanishi eritmaning elektr o'tkazuvchanligini, dielektrik va magnit kirituvchanlik xususiyatini o'zgartiradi.

Yuqori chastotali titrlash asboblarning sxemasi konduktometrik (quyi chastotali) titrlash asboblari sxemasidan farq qilib, analiz qilinadigan eritma yacheykasi kondensator plastinkalari orasida yoki induktiv galtak ichida joylashtiriladi (3 - chizma).



3-chizma. Yacheykalar: a) kondensatorli yoki S - sig'imli, S-yachey ka.
v) induktiv yoki L - yacheyka.

Yuqori chastotali titrlashda elektrodlar eritmaga tushirilmaydi. Yuqori chastotali titrlashda asbobning asosiy qismi yuqori chastotali tebranish generatori hisoblanadi. Generatorning tebranish chastotasi titrlash egri chizig'ining ko'rinishiga kuchli ta'sir qiladi. (4 - chizma)



4-chizma. Asbob ko'rsatkichini titrant hajmiga bog'liqligi

Chizmadan ko'rinayaptiki ekvivalent nuqta chastota 25-30mc. dan katta bo'lganda aniq topiladi. Yuqori chastotali titrlash usulining quyi chastotali (konduktometrik) va potentsiometrik titrlashga nisbatan sezgirligi katta. Bundan tashqari yuqori chastotali titrlash bir necha afzalliklarga ega: elektrodlar eritmaga tushirilmaydi, rangli, quyuq smola, emulsiya, zaharli suv, organik erituvchilar muhitida ham analizni olib borish mumkin.

Yuqori chastotali titrlash usulida neytrallanish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan foydalanish mumkin.

Yuqori chastotali titrlash usulining kamchiligi asboblarining murakkab tuzilganligi, yacheyka doimiyligini saqlab turish qiyinligida.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Eritmada elektrolitlarning ionlarga, dissocialanish sabablarini tushuntiring.
2. Konduktometrik analiz usulining mohiyatini tushuntiring.
3. Solishtirma, molyar va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklar orasida qanday bog'lanishlar bor.
4. Elektrolit eritmalarining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi qanday fizik ma'noga ega?
5. Nima uchun elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashda doimiy tok emas, balki o'zgaruvchan tok ishlatiladi?
6. Eritma elektr o'tkazuvchanligini o'lchashda yacheyka doimiyligiga ta'sir qiluvchi omillarni ko'rsating.
7. Erituvchi sifatida suv o'rniga aceton ishlatilsa, kuchsiz elektrolitning dissociaciyalanish konstantasining qiymati o'zgaradimi? Nima uchun?
8. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik kuchli va kuchsiz elektrolitlar koncentraciyasiga qanday bog'liq?
9. Bevosita va bilvosita konduktometriya usullari orasida qanday farq bor. Qaysi bir usul ko'prok tanlash hususiyatga ega? Nima uchun?
10. Ekvivalent nuqta yaqinidagi qanday o'zgarish konduktometrik titrlashni tugatishga sabab bo'ladi?
11. Yuqori chastotali titrlashda yacheykalarining qanday turlari ishlatiladi?
12. Murakkab aralashmalarni konduktometrik titrlash qanday bajariladi. Titrlashdagi egri chiziqlarning ko'rinishiga misollar keltiring.
13. Konduktometrik titrlash egri chizig'i sillik bo'lsa, ekvivalent nuqta qanday aniqlanadi?
14. 0,1 n NaCl eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $79,2 \text{ sm}^2/\text{Om}$. Eritmaning qarshiligi 5 Om bo'lishi uchun sirt yuzasi 5 sm^2 teng bo'lgan parallel elektrodlar orasidagi masofa qanchaga teng bo'lishi kerak?
15. Cheksiz suyultirilgan KCl eritmasining ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $130,1 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2 / \text{g-ekv}$. Cl^- ionlarining tashish soni 0,504 teng. Eritmadagi K^+ va Cl^- ionlarining harakatchanligini hisoblang.

16. 180°C da zichligi $1,0255 \text{ g/sm}^3$ 4 % li sulfat kislota eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,1675 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ teng. Eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

17. Dissociaciyalanish konstantasi $1,76 \cdot 10^{-5}$ teng bo'lgan 0,1 n sirka kislota eritmasidagi $[\text{H}^+]$ va eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang .

18. Dissociaciyalanish konstantasi $1,79 \cdot 10^{-5}$ va darajasi 0,01 bo'lgan NH_4OH eritmasining konsentratsiyasini va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang. To'yingan AgBr eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,57 \cdot 10^{-7} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. Chegara ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $121,9 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2/\text{g-ekv}$ AgBr ning eruvchanligini hisoblang.

19. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi $109,9 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2/\text{g-ekv}$ bo'lgan 0,05 n KNO_3 eritmasiga tushirilgan elektrodlar orasidagi masofa 2 m, elektrodning sirt yuzasi 5 sm^2 teng. Shu eritmaning elektr o'tkazuvchanligi nimaga teng?

20. Yacheyka doimiyligi $0,5 \text{ sm}^{-1}$ bo'lganda 0,01 n KNO_3 eritmasining qarshiligi 423 Om. Eritmaning solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

21. Harorat 298 K 0,1 n NH_4OH eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $0,037 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. Shu eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligini va pHni hisoblang.

22. 180°C da ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi, $94,3 \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^2/\text{g-ekv}$ ga teng 1 n AgNO_3 eritmasi bo'lgan yacheykadagi elektrodning sirt yuzasi 25 sm^2 va ular orasidagi masofa 5,5 sm ga teng bo'lsa, eritmaning elektr o'tkazuvchanligini hisoblang.

23. Solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ Om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$ ga teng bo'lgan 0,0105 n NH_4OH eritmasining dissociaciyalanish konstantasini hisoblang.

X Mavzu: OPTIK ANALIZ USULLARI.

Tayanch iboralar:

- Optik analiz usullari
- Fotometriya usulining mohiyati
- Yutilish spektrlarining tabiati
- YOrug'lik nuri yutilishining qonuni
- Eritmaning optik zichligi
- Buger-Lambert-Ber qonuni
- Nur yutishining molyar so'ndirish koefficienti
- Nur yutilishining molyar so'ndirish koefficientiga ta'sir qiluvchi

omillar

- Buger-Lambert-Ber qonunidan chetlanishlar
- YOrug'lik yutilishining additivlik qonuni
- Fotometrik usulning afzalligi va kamchiligi
- Fotometrik usulning ishlatish sohalari
- Refraktometrik usuli
- Molyar refrakciya
- Refraktometrik usulning ishlatilishi
- Polyarimetrik usul
- Optik aktiv moddalarning turlari
- Polyarimetrik usulning ishlatilishi

Analizning optik usullari moddalarning elektromagnit nurlanish (yorug'lik nuri) energiyasi bilan ta'sirlashishi natijasida o'zgaradigan parametrlarni o'lchashga asoslangan. Analizning optik usullari quyidagilarga bo'linadi:

1. Refraktrometrik – moddaning yorug'lik nuri sindirish ko'rsatgichini o'lchashga asoslangan.

2. Nefelometrik – eritmaga to'shayotgan yorug'lik nurining eritmada yoyilish intensivligini o'lchashga asoslangan.

3. Turbidimetrik - eritmadan o'tgan yorug'lik nuri intensivligini o'lchashga asoslangan.

4. Polyarimetrik - qutblangan nur tekisligining burilish burchagini o'lchashga asoslangan.

5. Emission – atomning qo'zgalgan holatida, ya'ni elektronning bir energetik qavatdan boshqa energetik qavatga, o'tishida chiqqan nur intensivligini o'lchashga asoslangan.

6. Absorbction – moddalarning elektromagnit nurlarni tanlab yutishiga asoslangan, bo'lib yorug'lik nuri yutilishining asosiy qonuniga bo'ysunadi.

10.1. Yorug'lik nuri yutilishining asosiy qonuni. (Buger-Lambert-Ber qonuni)

Ma'lumki, modda atom yoki ionlar yorug'likni yutganda ularning energetik holati o'zgaradi, aniqrogi energiyasi kam E_1 holatdan energiyasi yuqori E_2 holatga o'tadi. Shu paytda modda tarkibida "elektron o'tish" ro'y beradi, bu o'tish faqat aniq energiyali yorug'lik nuri (kvant) yutilganda ro'y beradi. Bu yutilish faqatgina yutiladigan energiya kvantining miqdori shu elektron o'tishga to'g'ri keluvchi energiya farqi (ΔE) ga teng bo'lganda amalga oshadi, ya'ni

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

h - Plank doimiysi $6,625 \cdot 10^{-34}$ joule. Sek;

ν - yutilgan yorug'likning tebranish chastotasi, Gc.

Ko'rinib turibdiki, to'shayotgan yorug'likning bir qismi moddaga yutilib qoladi. Natijada to'shayotgan nurning bir qismi "qatlam" ga yutilib o'z intensivligini kamaytiradi. Moddadan o'tayotgan nur intensivligi (J) ning kamayishi (J/J_0), yutuvchi modda miqdori (C) va qatlami qalinligi (l) orasidagi bog'lanish yorug'lik yutilishining asosiy qonuni deyiladi. O'tayotgan nur intensivligi kamayishini o'lchash uchun, shu nurning toza erituvchidan o'tgandagi intensivligi J_0 -, aniqlanayotgan moddaning shu erituvchidagi eritmasidan o'tgandagi intensivligi J - ni solishtirish bilan erigan modda miqdori aniqlanadi. Bir hil materialdan iborat teng qalinlikdagi qatlamda eritmadan o'tgan yorug'likning tarqalishi va qaytishi teng bo'lib, ular intensivligining kamayishi eritmaning koncentraciyasiga bog'liqdir.

Har qanday eritmadan o'tgan nur intensivligining kamayishi o'tkazuvchanlik koefficienti bilan harakterlanadi:

$$T = \frac{J}{J_0}$$

bunda, T - o'tkazuvchanlik koefficienti

J va J_0 - o'tgan va tushgan nurlar intensivligidir

O'tkazuvchanlikning manfiy ishorali o'nli logarifmi eritmaning optik zichligi deyiladi:

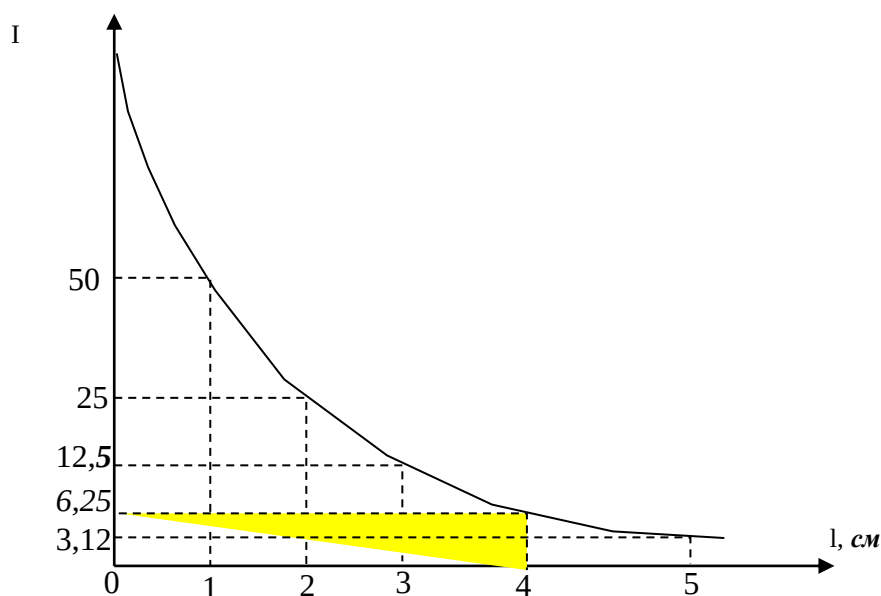
$$A = -\lg T = -\lg \frac{J}{J_0} = \lg \frac{J_0}{J} : A = \lg \frac{J_0}{J}$$

Eritmaning optik zichligi (A) bilan yutuvchi qatlam qalinligi orasidagi bog'lanish Buger (1729 y) va Lambert (1760 y) tomonidan o'rganilgan bo'lib, quyidagicha ifodalanadi:

$$A = R \cdot l$$

R - proporcionallik koefficienti;

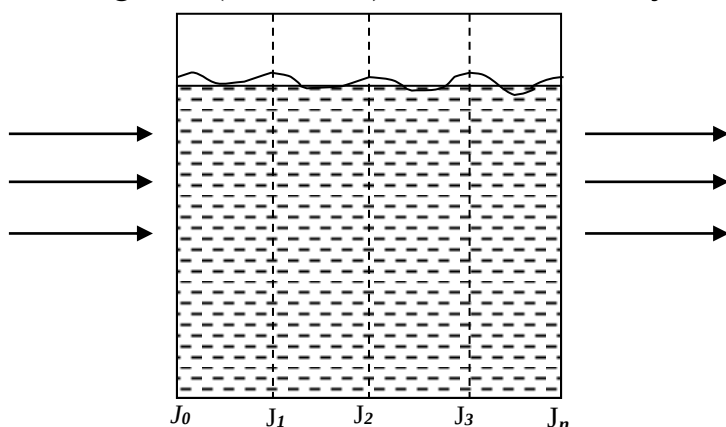
l - eritma qavatining qalinligi, ya'ni kyuvetaning o'lchami (sm).



1 - chizma. Buger - Lambert qonunining grafik ko'rinishi

Tabrif: Moddaning bir hil qalinlikka esa bo'lgan bir jinsli qatlamlari unga tushayotgan yorug'lik energiyasini teng ulushlarda yutadi. Bu bog'lanish grafikda (1-chizma) quyidagi ko'rinishda bo'ladi.

Yutuvchi qatlam teng qiymatlarga bo'lingan yorug'lik intensivligi har bir bo'lakdan o'tganda (2- chizma) n martadan kamayib boradi, ya'ni.



2-chizma. Yorug'lik oqimi intensivligining yutuvchi qatlam qalinligiga bog'liq holda o'zgarishi.

$$J_1 = \frac{J_0}{n}; \quad J_2 = \frac{J_1}{n} = \frac{J_0 / n}{n} = \frac{J_0}{n^2} \quad \text{va hokazo.}$$

Umumiy holda $J = J_0/n^l$ modda konsentratsiyasi doimiy bo'lganda yuqoridagi formuladan foydalanib yutuvchi qatlam qalinligini, yorug'lik kuchi qanchaga kamayishini nur yutilishning molyar so'ndirish koeffitsientini ham hisoblash mumkin.

$$n^l = \frac{J_0}{J} \quad \text{logarifimlasak,}$$

$$\lg \frac{J_0}{J} = l \cdot \lg n : \lg n = \varepsilon \quad \text{bilan belgilanib,}$$

nur yutilishining molyar so'ndirish koeffitsienti deyiladi. Unda, $\lg \frac{J_0}{J} = l \cdot E$ ifodaga ega bo'lamiz.

Eritma konsentratsiyasi bilan eritma optik zichligi orasidagi bog'lanish esa Ber qonuni (1852 y) bilan ta'riflanadi:

"Yutuvchi qatlam qalinligi o'zgarmas bo'lganda eritmaning optik zichligi erigan modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'ladi.

$$A = \lg \frac{J_0}{J} = R_1 C$$

R_l - proporcionallik koefficienti.

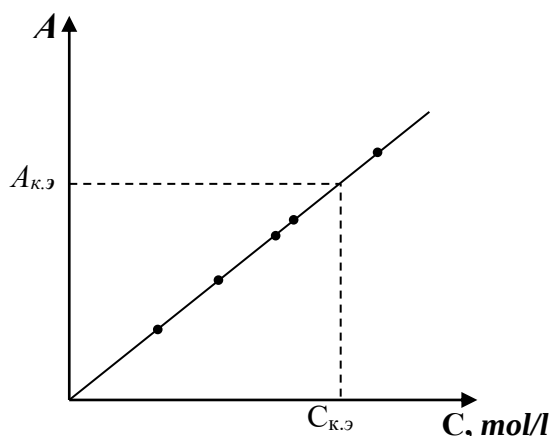
Buger - Lambert va Ber qonunlarini umumlashtirib, yorug'lik yutilishining asosiy qonuni formulasiga ega bo'lamiz:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{yoki} \quad T = 10^{-\varepsilon \lambda \cdot Cl}$$

$$-\lg T = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

ya'ni, eritmaning optik zichligi aniqlanuvchi moddaning molyar nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti (ε) ga, konsentratsiyasiga (C , mol/l) va yutuvchi qatlam qalinligi (l , sm) ga to'g'ri proporcional.

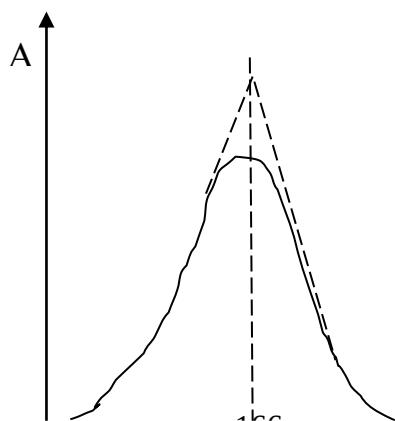
l -const bo'lganda eritmaga monohromatik nur tushganda, eritmaning optik zichligi bilan eritma konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish grafigi quyidagicha bo'lib (3-chizma) darajalash grafigi ham deyiladi.



3 - chizma. Darajalash grafigi.

10.2. Nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti.

Nur yutilishining molyar so'ndirish koefficientining fizik ma'nosi, $l = 1$ sm va $C=1$ mol/l bo'lganda eritmaning optik zichligi $A = \varepsilon C l$:



$$A = \varepsilon$$

Har bir modda o'zining nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti

$\lambda_{\max}$

λ_{HM}

bilan harakterlanadi.

4-chizma. Yutilish spektrining maksimumini aniqlash.

ε - ning qiymati nurning to'liqin uzunligi (λ), eritmaning haroratiga, erigan modda va erituvchining tabiati (hususiyati) ga bog'liq bo'lib, eritma konsentratsiya va yutuvchi qatlam qalinligiga bog'liq emas. Analiz qilinadigan har bir modda ma'lum bir to'liqin uzunlikdagi nurni ko'proq (4-chizma) yutadi va moddaning nur yutilish koefficienti shu to'liqin uzunligidagi nur bilan belgilanadi - ε_λ .

Analiz qilinishi mumkin bo'lgan moddalar uchun $\varepsilon \geq 10^3$ bo'lishi kerak. Tarkibida bir nechta rangli moddalar saqlagan eritmaning optik zichligi additiv xususiyatga ega, ya'ni bir moddaning yorug'lik yutish xususiyati, shu eritmadagi boshqa moddalarning ishtirok etishiga bog'liq emas. Eritma ning optik zichligi eritmadagi har bir rangli moddaning optik zichliklarini yig'indisiga teng.

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

$A_1, A_2 \dots A_n$ moddani va hokazo n-chi moddaning (optik zichligi). $A = \varepsilon C l$ ni hisobga olganda

$$A = l(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_n C_n)$$

10.3. Buger - Lambert - Ber qonunidan chetlanishlar.

Buger-Lambert-Ber qonuni tajribalarda (a) bir nechta marta to'g'ri tekshirilgan bo'lsa, ham ayrim hollarda tajribada Ber qonuniga e'tibor berilmasa chetlanishlar (b) bo'ladi. (5- chizma) Buger-Lambert-Ber qonunini qo'llash uchun quyidagilarga e'tibor berish kerak.



5- chizma. Eritma optik zichligini eritma kocentrasiyasiga bog'liqligi.

1.To'shadigan nur monohromatik ($\lambda = \text{const}$) bo'lishi kerak, shunda bu cheklanishni ko'rsatish uchun formula quyidagicha yoziladi:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

2.Nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti (ε) muhitning nurni sindirish ko'rsatgichiga bog'liq. Shu sababli kichik koncentraciyadagi eritmalar ishlatiladi, chunki ularni nur sindirish ko'rsatgichlari, erituvchini nur sindirish ko'rsatgichi bilan bir hil bo'ladi. Agar koncentraciyasi katta bo'lsa, nur sindirish ko'rsatkichini o'zgarishi qonundan chetlanishga olib keladi.

3. Aniqlash doimiy haroratda olib borilishi kerak (ya'ni termostatlarda bajariladi).

4. To'shadigan nur bogi dastasi (po'chok) parallel bo'lishi kerak.

5. Nur yutadigan zarrachaning tarkibi doimiy bo'lishi kerak, agar koncentraciya o'zgarishi bilan dissociaciyalanish parchalanish polimerlanish va boshqa o'zgarishlar bo'lsa, optik zichlikning koncentraciyaga bog'liqligi to'g'ri chiziqdan iborat bo'lmaydi, natijada ε ning qiymati ham o'zgaradi.

Masalan: $K_2Cr_2O_7$ eritmasini suyultirilganda $Cr_2O_7^{2-}$ -ionlarining koncentraciyasini kamayishi bilan birgalikda, kimyoviy ta'sir sodir bo'ladi:



Natijada eritmada $Cr_2O_7^{2-}$ ionlari o'rniga CrO_4^{2-} ionlari hosil bo'ladi. va - qiymatlari turlicha bo'lib, optik zichlikning qiymati ham o'zgaradi.

10.4. Optik analiz usullari bilan eritma konsentratsiyasini aniqlash yo'llari.

1. **Darajalash grafik usuli.** Buger-Lambert-Ber qonuniga asoslanib eritmaning optik zichligi bilan eritma konsentratsiyasi (standart eritma ishlatiladi) orasidagi bog'lanish grafigi chiziladi, bu ko'pincha darajalash grafigi deyiladi. Grafik kam deganda 3ta yoki 5ta nuqta asosida chiziladi. Noma'lum konsentratsiyadagi eritmaning optik zichligi aniqlanib, darajalash grafigidan ekstrapolyatsiya usulida eritma konsentratsiyasi topiladi(3-chizma).

2. **Nur yutilishining molyar so'ndirish koeffitsienti usuli.** Bu usulda bir nechta standart eritmalarining optik zichliklari aniqlanib, nur yutilishining molyar so'ndirish koeffitsientining qiymati $\square = A_{st}/lC_{st}$ hisoblanadi. Hisoblangan nur yutilishining molyar so'ndirish koeffitsientining o'rtacha qiymati olinadi. Noma'lum eritmaning optik zichligi o'lchanib, eritma konsentratsiyasi $C_x = A_n/\epsilon l$ formula bilan hisoblab topiladi. Modda miqdori $(m) = \frac{C_x \cdot M_A \cdot V_a \cdot V_K}{V_{pipetka}}$ formuladan foydalanib hisoblanadi.

M_A - aniqlovchi moddaning molyar massasi (ionlar uchun elementning atom massasi)

V_a - (aliquot) rangli eritma tayyorlash uchun olingan eritma hajmi

$V_{pipetka}$ - eritma tayyorlash uchun olingan hajm (o'lchov pipetkasining hajmi)

V_K - analiz qilinayotgan eritmaning umumiy hajmi (o'lchov kolbasi hajmi)

Usulning cheklanganligi shundaki, eritma konsentratsiyasi Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunadigan chegarada tayyorlanadi.

3. **Standart taqqoslash usuli.** Bu usulda ϵ -const va l -const bo'lganda standart va noma'lum eritmalarining optik zichliklari o'lchanib,

$$A_{cm} = \epsilon \cdot l \cdot C_{cm}$$

$$A_x = \epsilon \cdot l \cdot C_x$$

tenglama tenglashtirib o'zgarmas qiymatlar tashlab yuboriladi,

$$\frac{A_{CT}}{A_x} = \frac{C_{CT}}{C_x} \quad \text{bundan} \quad C_x = \frac{A_x \cdot C_m}{C_{CT}}$$

Analiz qilinayotgan eritma suyultirish usuli bilan tayyorlangan bo'lsa, modda miqdorini gramm yoki mg. da ifodalanadi.

$$g_x = C_x \cdot V_0 \cdot V_K / V_a$$

g_x - aniqlanuvchi modda miqdori, mg.

V_0 - optik zichligi o'lchanayotgan rangli eritma hajmi, ml.

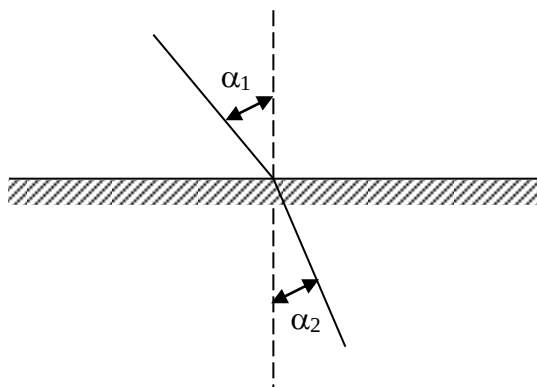
V_K - analiz qilinayotgan eritmaning umumiy hajmi (o'lchov kolbasi hajmi), ml.

V_a (aliquot) - rangli eritma tayyorlash uchun olingan eritma hajmi, ml.

10.5. Refraktometrik analiz usuli.

Refraktometrik analiz usuli analiz qilinadigan moddalarning nur sindirish ko'rsatkichining o'lchanishiga asoslangan. Har qanday toza modda ma'lum bir nur sindirish ko'rsatkichiga ega. Nur sindirish ko'rsatkichini qiymatiga qarab, moddalarning tozalik darajasi aniqlanadi.

Yorug'lik yo'nalishining bir muhitdan ikkinchi muhitga o'tishida o'zgarishi yorug'likning sinishi yoki refraktsiyasi deyiladi. Moddalarning



sindirish ko'rsatkichini o'lchaydigan asboblari refraktometrlar deb, analiz usuliga esa refraktometrik analiz usuli deyiladi.

Yorug'lik nuri ikki shaffof muhit sirt fazasida to'shayotganda bir qismi qaytadi, bir qismi ikkinchi muhitda tarqaladi (sinadi).

Yorug'likning ikkinchi muhitda tarqalishi yorug'likning sinish qonunlariga bo'ysunadi (fizika kursidan ma'lum).

1. Tushuvchi nur, singan nur va muhitlar chegarasidagi nurning tushish nuqtasiga tushirilgan perpendikulyar bir tekislikda yotadi.

2. Nurlarning tushish burchagi sinusi ($\sin\alpha_1$) ning nurni sinish burchagi sinusi ($\sin\alpha_2$) ga bo'lgan nisbati berilgan muhitlar uchun o'zgarmas miqdor bo'lib, ikkinchi muhitning birinchi muhitga nisbatan sindirish ko'rsatkichi (n) deyiladi.

$$n_2 = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} \quad (1)$$

Standart sharoitda moddalarning vakuumga nisbatan olingan sindirish ko'rsatkichi, absolyut sindirish ko'rsatkich deyiladi.

$$n_{2(a\bar{o}c)} = \frac{\sin \alpha_{(v\bar{a}k\bar{y}u\bar{u}m)}}{\sin \alpha_2} \quad (2)$$

$$n_{1(a\bar{o}c)} = \frac{\sin \alpha_{(v\bar{a}k\bar{y}u\bar{u}m)}}{\sin \alpha_1} \quad (3)$$

unda

$$n_{2(nuc)} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{\sin \alpha_{(v\bar{a}k\bar{y}u\bar{u}m)} \cdot n_{2(a\bar{o}c)}}{\sin \alpha_{(v\bar{a}k\bar{y}u\bar{u}m)} \cdot n_{1(a\bar{o}c)}} = \frac{n_{2(a\bar{o}c)}}{n_{1(a\bar{o}c)}} \quad (4)$$

nisbiy sindirish ko'rsatkich absolyut sindirish ko'rsatkichlarining nisbatiga teng.

(4) tenglamadan $n_{1(abc)} \sin \alpha_1 = n_{2(abc)} \sin \alpha_2$.

Havoga nisbatan olingan sindirish ko'rsatkich to'g'ridan-to'g'ri sindirish ko'rsatkich (n) deyiladi.

$$N_{abc} = n_{abc(abo)} \cdot n$$

Atmosfera bosimi va hona haroratida $n_{abc(iavo)} = 1,00027$ unda $n_{abc} = 1,00027 \square n$

Moddaning sindirish ko'rsatkichi uning tabiatini aniqlaydi. Uning qiymati tushayotgan nurning to'lqin uzunligiga va haroratga bog'liq. To'shayotgan yorug'likning to'lqin uzunligini kattalashishi bilan sindirish ko'rsatkichning qiymati kamayadi. Bir hil natijalarni olish uchun yorug'lik manbai sifatida ma'lum to'lqin uzunligiga ega bo'lgan (natriyli, simobli, vodorodli) lampalar ishlatiladi.

Harorat ko'tarilishi bilan suyuqliklarning sindirish ko'rsatkichlarini qiymati kamayadi. Shuning uchun sindirish ko'rsatkichining qiymati simvoli yoniga t^0 va $\square$ ni qiymati ko'rsatiladi.

Masalan: n_{589}^{25}

Lekin to'g'ridan - to'g'ri havo va suyuqlik chegarasida tushish yoki sinish burchagini o'lchash noqulay. Refraktometrlarda suyuqlik va ichki chegarasida tushish va sinish burchagi - to'la kaytish usulidan foydalanib o'lchanadi.

Sindirish ko'rsatkichi bilan moddaning zichligi (d) orasida (simbat) bog'lanish mavjud. Moddaning zichligi oshishi bilan sindirish ko'rsatkichini qiymati ham oshadi.

$$f_{(n)} = rd$$

r -proporcionallik koefficienti solishtirma refrakciya deyiladi.

r -ning moddaning molekulyar og'irligiga ko'paytmasi molekulyar (molyar) refrakciya deyiladi.

$$R = \mu \cdot r$$

Refrakciyaning hisoblashda Lorenc - Lorentcning nazariy formulasi keltirilgan

$$R = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot \frac{\mu}{d}$$

n – sindirish ko'rsatkich

μ - molyar massa

d – zichlik

Molyar refrakciyani hisoblash uchun bir hil haroratda moddaning zichligi va sindirgich ko'rsatkichi o'lchanib yuqoridagi formulaga quyib hisoblanadi.

Molyar refrakciya additiv hossaga ega bo'lib, molekuladagi atomlar refrakciyasining yig'indisiga teng.

Masalan: $R_{\text{CCl}} = R_{\text{C}} + 4R_{\text{Cl}} = 2,42 + 4 \cdot 5,97 = 26,36$

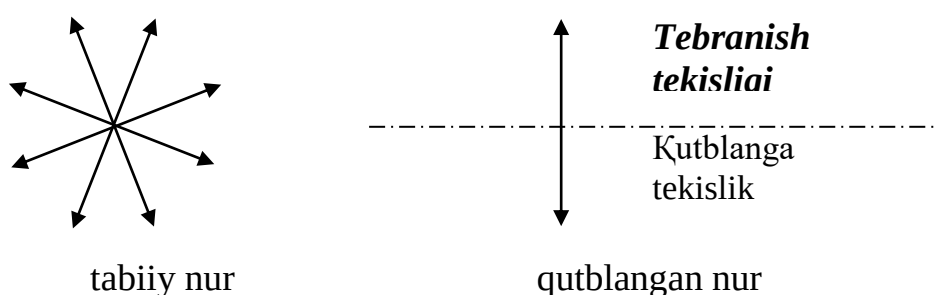
Atom refrakciya har bir element uchun aniqlangan (mahsus ma'lumotnomalarga keltirilgan). Tajriba yo'li bilan hisoblangan molyar refrakciya qiymati bilan nazariy hisoblangan refrakciya qiymat solishtirilib, yangi aniqlangan modda formulasi to'g'risida hulosa qilinadi. Demak, molyar refrakciya moddalarning tarkibini indentifikaciyalashda, ayniqsa, ahamiyatli.

Refraktometrik analiz usuli oziq-ovqat sanoatida (yog', asal, kofe) moddalarni tozaligini aniqlashda foydalaniladi.

Bu usul eng oddiy instrumental analiz usuli bo'lib, analiz uchun oz modda miqdori talab qilinib, tez va oson bajariladi.

10.6. Polyarimetrik analiz usuli.

1811 yil D.Arago kvarc kristallida va 1815 yil J.Bio eritmalarini aniqlashda qutblangan tekislik burilishini aniqladilar. Qutblangan nurning burilish burchagini o'rganishga asoslangan analiz usuliga polyarimetrik analiz usuli deyiladi. Ma'lumki, bir tekislikda tebranadigan nur qutblangan nur, tekislik esa tebranish tekisligi deyiladi.



Qutblangan nurga perpendikulyar tekislik qutblangan tekislik deyiladi.

Barcha modda va eritmalar qutblangan nurga bo'lgan munosabatiga qarab 2 ga bo'linadi.

1. Qutblangan nur tekisligini o'zgartiradigan optik aktiv moddalarga.
2. Qutblangan nur tekisligini o'zgartirmaydigan optik noaktiv moddalarga bo'linadi.

Moddalarning optik aktiv hususiyati ularning kristal panjarasi va molekulaning tuzilishi bilan harakterlanadi. Ana shu hususiyatlariga qarab optik aktiv moddalar ikki turga bo'linadi:

1) Qattik kristallar: kvarc SiO_2 , NaClO_3 va boshqalar. Ayrim ionlarni ochishda hosil qilinadigan kristall cho'kmalar. Masalan: $\text{TlAuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ va PbCl_2 optik aktiv hossaga ega. Bunday moddalarning kristal panjarasi buzilsa, eritilsa optik aktiv hususiyati yo'qoladi.

2) Ikkinchi tur optik aktiv moddalarga eritilgan yoki gaz holdagi moddalar kiradi. Ularning optik aktivligi molekulaning tuzilishiga bog'liq. Bularga organik moddalar: glyukoza, vino kislota, morfin, olma kislota va boshqalar misol bo'ladi. Masalan: olma kislota molekulasi tuzilishini ko'raylik.



Polyarimetrik analiz usulining vazifasi ikkinchi tur moddalarni aniqlashga asoslangan. Agar optik aktiv moddadan qutblangan nur o'tsa, u qutblangan tekislikni aylantiradi. Qutblangan tekislikni ma'lum bir burchakga burilishi qutblangan tekislikni burilish burchagi deyiladi. Qutblangan tekislikni burilish burchagi eritmadagi optik aktiv modda konsentratsiyasiga ($S, \text{g/ml}$), eritma qavatining qalinligiga (l) bog'liq.

$$\alpha = \alpha_{\text{sol}} \cdot l \cdot C$$

bunda,

α_{sol} – qutblangan tekislikni solishtirma burilishi.

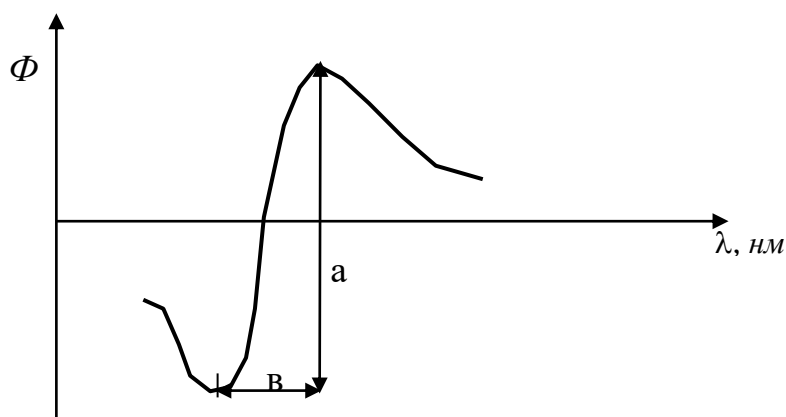
α_{sol} – qiymati qutblangan nurning to'lqin uzunligiga, haroratga, modda va erituvchining tabiatiga bog'liq.

Qutblangan tekislikni molyar burilishi (F) solishtirma burilishi (α_{sol}) va molyar massa (μ) ko'paytmasiga teng.

$$\Phi = \alpha_{\text{sol}} \cdot \mu$$

Qutblangan tekislikni solishtirma yoki molyar burilishining yorug'likni to'lqin uzunligiga bog'liqligi optik burilishining dispersiyasi deyiladi. To'lqin uzunlikni kamayishi bilan optik burilish oshadi. Yutilish spektri chiziqlari chegarasida, u maksimum qiymatga erishib, keyin tezda minimumga tushib, asta-sekinlik bilan oshadi (6-chizma). Bu o'zgarish Kotton effekti deyiladi.

$$a = (\Phi_{\text{max}} - \Phi_{\text{min}})/100$$



6- chizma. Optik buri-lish disper-siyasining egri chizig'i.

a – amplituda, b – Kotton effektini eni

Solishtirma va molyar burilish o'z ishorasini o'zgartirishi ma'lum tahliliy qiziqishga olib keladi. Qutblangan tekislikni burilishi kuzatilmaydigan yorug'likni to'lqin uzunligiga, to'lqin uzunligini nolb burilishi deyiladi. Qutblangan tekislikdagi to'lqin ikkita doimiy qutblangan komponent (unga buriladigan D va chapga buriladigan L) dan iborat bo'lib, tegishli muhitda har biri ma'lum molyar nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti α_L va α_D qiymatlarida ma'lum sindirish ko'rsatkichi n_L va n_D qiymatlarga ega bo'ladi. Nur yutilishining molyar so'ndirish koefficientlarini farqi aylanma dihiroizmni harakterlaydi.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_L + \varepsilon_D$$

U, huddi shunda molyar elliptiklikni ifodalaydi.

$$Q = 2,303 \frac{4500}{\pi} (\varepsilon_L - \varepsilon_D) = 3300 \Delta\varepsilon$$

Kotton effekti, optik burilish dispersiyasining egri chizig'i yordamida organik va koordinacion birikmalarni struktura stereo kimyoviy va fazoviy konformaciya tuzilishini baholash mumkin.

Polyarimetrik analiz usuli hozirgi kunda mineralogiya, mikrokimyo sanoatida mineral va kristall cho'kmalarni o'rganishda. Qand sanoatida moddalar tarkibidagi qand miqdorini aniqlashda. YOg' sanoatida refraktometrik analiz usuli

bilan birgalikda yog' tarkibini indentifikaciya (tahlil) lashda ishlatiladi. Formacevtika sanoatida dorilar tarkibini indentifikaciyalashda ishlatiladi.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Elektromagnitik nurlanishlar qanday kattaliklar bilan harakterlanadi?
2. Spektrning ko'rinish sohasiga qanday to'lqin uzunligidagi nur to'g'ri keladi?
3. Optik analiz usulining qanday turlarini bilasiz va ularga qisqacha izoh bering.
4. Analizning molekulyar absorbcion spektroskopik usuli nimaga asoslangan?
5. YOrug'lik nurining yutilish qonuniga ta'rif bering va formulasini yozing.
6. Yutilish va o'tkazuvchanlik nima va ular orasida qanday bog'liqlik bor?
7. Modda eritmaları qanday sharoitda yorug'likning yutilish qonuniga bo'ysinadi?
8. Fotometrik analiz usulida yorg'jlikning to'lqin uzunligi qanday tanlanadi?
9. Fotometrik analiz usulida reaksiyalarning qanday turlaridan foydalanish mumkin va ularga qanday talablar qo'yilgan?
10. Fotometrik analiz usulida darajalash grafigi qanday chiziladi va uning ahamiyati nimada?
11. Yutilishining additivlik qonuniga ta'rif bering va uni izohlang.
12. Taqqoslash eritmasi deb, nimaga aytiladi va u qanday maqsadda ishlatiladi?
13. Eritmalar tarkibini aniqlashda refraktometrik analiz usulidan har doim foydalanish mumkinmi?
14. Muhitning sindirish ko'rsatkichi bilan yorug'likning qaytishi o'rtasida qanday bog'lanish bor?
15. Qutblangan nur nima va u qanday olinadi?
16. YOrug'lik nurining qutblanganligini qanday aniqlash mumkin?

17. Moddalarning optik aktivligi nima bilan harakterlanadi?

18. 10 mg temir saqlagan 200 ml eritmaning optik zichligi 0,43 eritmaning nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti $4 \cdot 10^3$ teng. Eritma nur yutish qavati qalinligini hisoblang.

19. Nur yutish qavatining qalinligi 6 sm ga teng bo'lgan eritmadan o'tgan yorug'lik oqimi intensivligi boshlang'ich intensivligiga nisbatan 6 marta kamayganligi ma'lum bo'lsa, bu eritmaning optik zichligini hisoblang.

20. Moddaning fotokolorimetriya usuli bilan aniqlash mumkin bo'lgan eng kichik miqdorini quyidagilarga asoslanib hisoblang: $l = 3$ sm, $A = 0,03$, $\epsilon = 4 \cdot 10^3$).

21. Eritmaning nur o'tkazuvchanlik koefficienti 0,85 ga teng bo'lsa, eritmaning optik zichligini hisoblang ($\lambda = 435$ nm).

22. Eritmaning optik zichligi 0,65 ga teng bo'lsa, o'tkazuvchanlik koefficientini hisoblang (%).

23. 50 ml da 0,5 mg CuSO_4 tuzi erigan eritmaning optik zichligi 0,43 ga teng, nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti $2 \cdot 10^3$ ga teng bo'lsa, eritma nur yutish qavati qalinligini (l) hisoblang.

24. 200 ml eritmada permanganat ioni MnO_4^- ko'rinishida 0,24 mg marganec saqlagan eritmaning optik zichligi 0,63, eritma nur yutish qavatining qalinligi 2 sm ga teng bo'lsa, eritmaning nur yutishining molyar so'ndirish koefficientini hisoblang.

25. Kobalt ionlari bo'lgan 1,5 l eritma uchun $\epsilon_{406} = 1200$, $l = 1$ sm va $A = 0,52$ bo'lsa, eritmadagi Co^{2+} ionlarining sonini toping.

26. Sanoatdagi suvning tarkibidagi temir miqdorini aniqlash uchun, 100 ml suv buglatilib, o-fenontrolin bilan ishlanib 25 ml rangli eritma olindi. $l = 1$ sm, $\epsilon = 1100$ bo'lganda eritmaning optik zichligi 0,460 ga teng bo'lsa, eritma tarkibidagi temirning miqdorini mg/l da hisoblang.

27. Tarkibida 0,28 mg mis saqlagan 250 ml eritmaning optik zichligi 0,15 ($l=2$ sm) bo'lsa, eritmaning nur yutishining molyar so'ndirish koefficientini hisoblang.

28. Eritmaning optik zichligi 0,520 ga teng bo'lsa, o'tkazuvchanlik koefficientini hisoblang (%).

29. Eritmaning o'tkazuvchanlik koefficienti $\lambda = 430$ nm. da 23,6 % bo'lsa, eritma optik zichligini hisoblang.

30. Optik zichligi 0,233 ga teng bo'lgan eritmaga to'shayotgan yorug'lik oqimining intensivligi 5 marta kamayishi uchun, nur yutish qavatining qalinligi qanchaga teng bo'lishi kerak?

31. Tarkibida 5 mkg/ml Ni saqlagan kompleks eritmaning optik zichligi ($\lambda = 240$ nm, $l = 3$ sm) 0,643 ga teng. Eritmaning nur yutishining molyar so'ndirish koefficientini hisoblang.

32. Vismutning tiomochevinali (1/3 tarkibli) birikmasi nur yutilishining molyar so'ndirish koefficienti $3,5 \cdot 10^4$ ga teng. $\lambda = 322$ nm, $l = 2$ sm bo'lganda eritmaning optik zichligini hisoblang.

XI Mavzu: AJRATISH VA KONCENTRLASH USULI.

Tayanch iboralar:

- Analizning hromatografik usuli
- Hromatografik analiz usulining sinflari.
- Ajralish mexanizmiga ko'ra
- Fazalarning agregat holatiga ko'ra
- Bajarish texnikasiga ko'ra
- Qog'oz hromatografiyasi
- Taqsimlanish koefficienti (R_f)
- R_f ga ta'sir qiluvchi omillar
- Ion almashinish hromatografiyasi ionitlar
- Ionitlarning generatsiya va regeneratsiyasi
- Ion almashinish doimiyligi
- Ionlarning almashinish xususiyatiga ta'sir qiluvchi omillar
- Ionitning ion almashinish sig'imi
- Hromatografik usulning ishlatilishi

- Hromatografik usulning afzalliklari
- Ekstrakciya
- Taqsimlanish koefficienti
- Taqsimlanish doimiyligi
- Ajralib chiqish darajasi
- Ekstrakciya usulining ishlatilishi
- Ekstrakciya usulining afzalligi
- Asosiy ekstragentlar

Murakkab aralashmalarni analiz qilishda har bir modda (ion) lar uchun o'ziga hos analitik reaksiyalar kam. Shuning uchun moddaning sifat va miqdor tarkibini aniqlash maqsadida, aralashma oldin alohida komponentlarga ajratiladi. Ayrim vaqtlarda aniqlanayotgan modda (komponent) ning miqdori analiz qilinadigan eritmada aniqlanish oralig'iga nisbatan ancha kam bo'ladi. Bunday vaqtda analizni boshlashdan oldin koncentrlash (boyitish) amalga oshiriladi.

Ajratish va koncentrlash amalda ko'pincha birgalikda olib boriladi. Ko'pgina ajratish va koncentrlash usullari moddalarning ikki faza orasida taqsimlanishiga asoslangan.

Ajratish usuli ikki fazani fizikaviy tabiatiga, taqsimlanish bosqichiga qarat turkumlanishi mumkin.

Agar bir bosqichda taqsimlanish bo'lsa, statik: ko'p bosqichda taqsimlanish bo'lsa, dinamik yoki hromatografik usul deyiladi.

Fazalar agregat holatiga ko'ra: gaz (g), suyuq (c) yoki qattiq (q) taqsimlanishga bo'lish mumkin. Ikki faza orasida taqsimlansa fazalar qisqa qilib shunday belgilanadi: G-C, G-Q, C-C, C-Q.

Ajralish jarayoni mehanizmiga ko'ra: kimyoviy (qayta cho'ktirish), fizik-kimyoviy (ekstrakciya, hromatografiya, elektrokimyoviy va boshqa usullar) va fizikaviy (bug'lanish, suyuelanish oralig'i (zonnaya plavka), kristallash va boshqalar) kabilarga bo'linadi.

11.1. Analizning hromatografiya usuli.

Analizning hromatografik usuli asosida 1903 yilda rus olimi M.C.Cvet taklif qilgan sorbciya va desorbciya jarayonlari yotadi. Suyuq yoki qattiq modda sirtida boshqa modda molekulalari, atomlari yoki ionlarining yutilishi sorbciya (adsorbciya) deyiladi. O'z sirtiga yutuvchi modda sorbent (adsorbent), yutilgan modda esa sorbat (adsorbktiv) deyiladi. Sorbciyaga teskari jarayon sorbent sirtida yutilgan modda molekulalari (atomlari yoki ionlarining) boshlang'ich hossasini saqlagan holda ajralib chiqish hodisasi desorbciya deyiladi.

Demak, analizning hromatografiya usuli sorbent orqali o'tayotganda aralashmadagi komponentlarning sorbentga turlicha sorbciya va desorbciyalanish tufayli ularni bir - biridan ajratish va aniqlash usulidir.

11.2. Hromatografik analiz usulining sinflari.

Analizning hromatografik usuli quyidagi belgilariga ko'ra sinflanadi.

1. Analiz qilinadigan moddaning ajralish mehanizmiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

a) adsorbciyalanish hromatografiyasi - analiz qilinadigan aralashmadagi komponentlarning turlicha sorbciyalanish xususiyatiga asoslangan;

b) taqsimlanish hromatografiyasi - analiz qilinadigan moddaning o'zaro aralashmaydigan ikkita erituvchi orasida taqsimlanishiga asoslangan (qog'oz hromatografiyasi);

v) ion almashinish hromatografiyasi - analiz qilinadigan eritmadagi ionlarning ionit (sorbent) dagi harakatchanlik bilan ionlar almashinish jarayoniga asoslangan;

g) cho'ktirish hromatografiyasi - hromatografik kolonkadan o'tkaziladigan analiz qilinadigan modda bo'lgan tashuvchi (podvijnaya) faza cho'ktiruvchi bilan cho'kma hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan (EK).

Kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish hromatografiyasi ham shu singari kompleks hosil qilish va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan.

2. Analiz qilinadigan moddani o'zida saqlagan tashuvchi faza va harakatsiz (nepodvijnaya) faza agregat holatlariga ko'ra analizning hromatografik usuli quyidagilarga bo'linadi.

a) gaz adsorbciyalanish hromatografiyasi - analiz qilinadigan modda (gaz, bug) va tashuvchi faza gaz, harakatsiz faza qattiq sorbent (Al_2O_3 , $CaCO_3$) bo'ladi;

b) gaz suyuqlik hromatografiyasi - bunda harakatsiz suyuq faza qattiq inert sorbent sirti yoki kolonka devoriga yupqa qatlam qilib qoplangan bo'ladi;

v) Suyuqlik adsorbciyalanish hromatografiyasi - analiz qilinadigan modda vasharakatchan faza suyuqlik, harakatsiz faza qattiq sorbentdan iborat;

g) suyuqlik hromatografiyasi - harakatchan faza ham, harakatsiz faza ham suyuqlikdan iborat.

3. Bajarish texnikasiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi:

a) kolonkali;

b) yupqa qatlamli .

4. Bajarish mehanizmiga ko'ra:

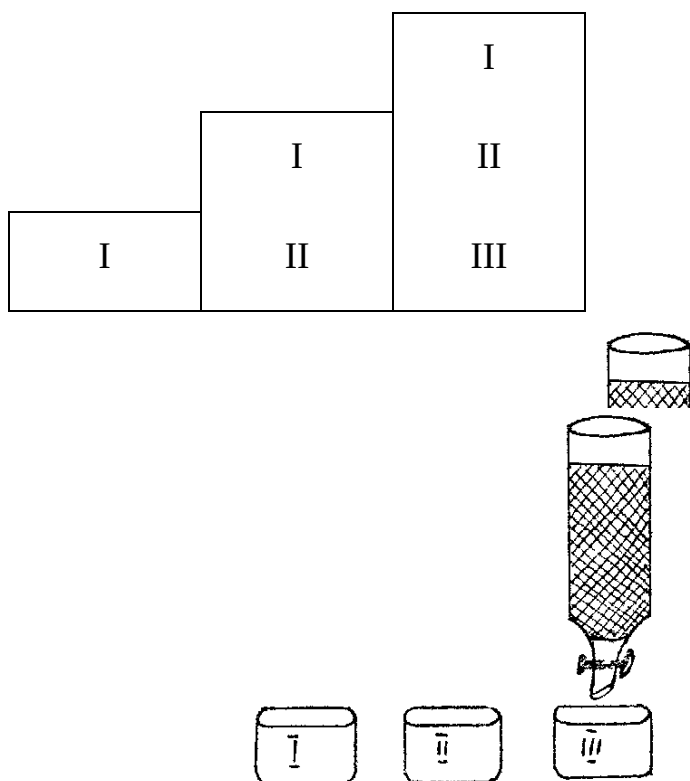
a) butun hajmi bo'ylab (frontalniy);

b) siqib chiqarish (vitesnitelniy);

v) elyuentli.

a) Butun hajmi bo'ylab analiz qilishda modda aralashmasi kolonkani yuqori qismidan uzluksiz qo'yiladi. Bunda kolonkadan toza erituvchi tomadi, keyin esa kam sorbciyalanadigan komponent, undan keyin birinchi va ikkinchi komponent

aralashmasi tomadi va hokazo. Bu usul yordamida faqat bir komponent toza holda ajratib olinadi.



b) Sikib chiqarish usulida analiz qilinadigan modda aralashmasi kolonkaga qo'yiladi. Ustidan esa yangi bir yahshi sorbciyalanadigan modda

qo'yiladi, natijada bu modda analiz qilinadigan komponentlarni birin-ketin kolonkadan siqib chiqaradi.

v) Elyuent usulda analiz qilinadigan eritma kolonkaga qo'yiladi. Kolonkada bir-birini koplagan hromatogramma hosil bo'ladi. Pastdagi qavatda eng toza komponent bo'ladi.

Bu qavatlarni bir-biridan ajratish uchun kolonka toza erituvchi bilan yuviladi. Natijada kolonkadan birin-ketin moddalar toza holda siqib chiqariladi. Sorbciyalanish hususiyatiga ko'ra moddalar birin-ketin ajralib chiqadi.

Hromatografiya analiz usulining ayrimlari bilan tanishib chiqamiz.

11.3. Adsorbciyalanish hromatografiyasi.

Adsorbciyalanish hromatografik analiz usuli aralashmalarning adsorbent yuzasida adsorbciyalanish (yutilish) va desorbciyalanish (yuvilish) jarayoniga asoslangan. Bu usulda kolonkadagi harakatsiz adsorbent bilan harakatlanuvchi, ajralayotgan aralashma eritmasi o'rtasida adsorbciya va desorbciya jarayonlarining cheksiz qaytarilishi va qayta – qayta muvozanat o'rnatilishi natijasida, aralashmadagi moddalar bir-biridan ajraladi.

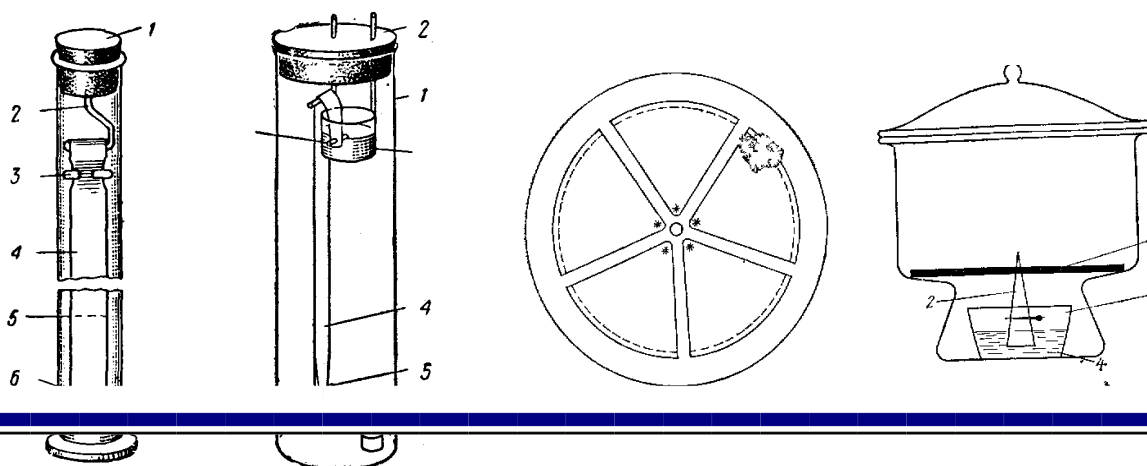
Moddalarning adsorbentda bog'lanishi va erituvchi bilan desorbtsiyalanishi bir hil bo'lganligi sababli, moddalar adsorbent ustuni - hromatografik kolonkaning yuqori qismidan pastga qarab surilib, har bir modda bir-biridan uzoqlasha borib, qavatlarga ajralib halqalar hosil qila boshlaydi va shu tarzda moddalar erituvchi bilan birga siljib yuvilib tushadi. Kolonkani yuvish uchun ishlatilayotgan erituvchida kamroq eriydigan moddalar keyinroq tushishi yoki boshqa erituvchi bilan surib tushirilishi mumkin. Bu yuvilib to'shayotgan moddalar eritmasi – elyuatni fraktsiyalarga bo'lib yig'iladi va har bir fraktsiya alohida-alohida tekshiriladi.

11.4. Qog'oz hromatografiyasi.

Qog'oz hromatografiyasi taqsimlanish hromatografiyasining bir ko'rinishi bo'lib, qog'ozda doim adsorbtsiyalangan holda bo'lgan suv harakatlanmaydigan faza (erituvchi), qog'ozning o'zi adsorbent bo'lib harakatchan faza esa oldindan suv bilan to'yintirilgan organik erituvchi yoki erituvchilarning aralashmalaridir.

Tekshiriladigan aralashma eritmasidan va shu aralashmada mavjud bo'lishi tahmin qilingan ma'lum moddadan yoki ma'lum moddalar eritmasidan hromatografik qog'ozga mikrokapilyar (yoki mikroshpric) yordamida bir necha tomchi (ma'lum hajmda) tomizib quritiladi. Keyin erituvchi bilan to'ldirilgan mahsus germetik kameraga tushirib qo'yiladi. Qog'oz hromatografiyasi erituvchining yo'nalishiga qarab hromatografiyaga bo'linadi:

(a) yuqoriga so'riluvchi (1-rezinali tikin, 2-shisha tayoqcha, 3-qistirg'ich, 4-qog'oz bo'lagi, 5-tugallanish chizig'i, 6-boshlanish chizig'i, 7-erituvchi);

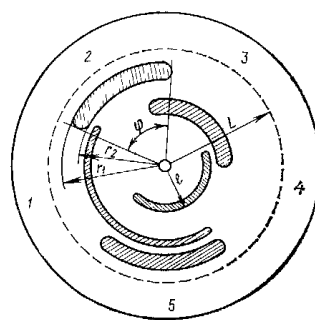


(b) pastga soʻriluvchi (1-shisha cilindr, 2-tikin, 3-harakatchan erituvchili shisha idish, 4-qogʻoz, 5-shisha tayoqcha, 6-harakatsiz fazali erituvchi);(v) gorizontal aylana boʻylab soʻriluvchi (1-aylana hromatografik qogʻoz, 2-konus (filʼtr qogʻozdan), 3-qistirgich, 4-harakatchan fazali idish).

Hosil qilingan halqadagi hromatogrammalarning yuzasi quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$S = (\pi \varphi / 360) (r_1^2 - r_2^2)$$

Harakatchan faza (suv bilan toʻyintirilgan organik erituvchi) qogʻozga shimilib, maʼlum balandlikkacha koʻtarilgach, hromatogramma kameradan olinadi va erituvchi etib borgan tugallanish chizigʻi belgilab olinadi. Shundan soʻng hromatogramma quritilib, mahsus tanlab olingan rang beruvchi moddalar bilan qayta ishlanadi, yaʼni ochiltiriladi.



Qogʻoz hromatografiyasida

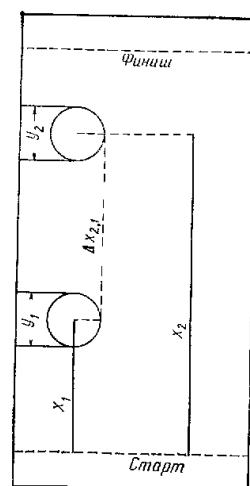
moddalarni ajralishini harakterlaydigan kattalik taqsimlanish koefficienti - R_f hisoblanadi:

$$R_f = \frac{X}{X_f}$$

X – harakat (start) ning boshlanish chizigʻidan aniqlanayotgan modda hosil qilgan dogʻning markazigacha boʻlgan masofa, mm.

X_f – harakatning boshlanish chizigʻidan harakatning tugallanish chizigʻidacha boʻlgan masofa,

R_f – qiymati qogʻozning turiga, haroratga, analiz bori-ladigan sharoitga, analiz qilinadigan modda va



mm.
olib

erituvchining tabiatiga bog'liq. Bir hil moddalar uchun doimiy sharoitda R_f ning qiymati o'zgarmas kattalikdir. Analiz jarayonida aniqlangan R_f ning qiymati qaysi moddaga to'g'ri kelishi toza moddalar uchun tuzilgan jadvalga solishtirib ko'riladi.

Adsorbent samaradorligini harakterlaydigan kattalik nazariy likopchalar soni quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$N = 16 \left(\frac{X}{Y} \right)^2$$

Y - dog'ning eni, mm.

Qog'ozda moddaning ajralish unumdorligining o'lchovi, nazariy ekvivalent likopchalar balandligi (NELB) hisoblanadi:

$$NELB = H = \frac{X_f}{N}$$

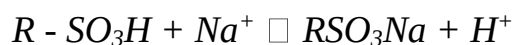
11.5. Ionalmashinish hromatografiyasi.

Ionalmashinish hromatografiyasi - eritmadagi erigan elektrolit ionlarining ionit (polielektrolit) tarkibidagi harakatchan ionlar bilan almashinish jarayoniga asoslangan analiz usulidir.

Ionit deb, tarkibida harakatchan ionlar bo'lgan anorganik va organik moddalarga, ya'ni o'ziga hos polielektrolitlarga aytiladi.

Ionitlar almashinadigan ionning turiga ko'ra ikkiga bo'linadi: kationitlar va anionitlar.

Tarkibidagi kationitlarini eritmadagi kationlarga almashtiradigan, molekulasida kislotalar $-SO_3H$, $-PO_3H$, $-COOH$, $-H$ va boshqa guruhlar saqlagan ionit (polielektrolit) lar kationitlar deyiladi. Kationitlarda boradigan ion almashinish reaksiyalari quyidagi tenglama orqali ko'rsatilgan:



kationit generaciyasi

Tarkibidagi anionlarini eritmadagi anionlarga almashtiradigan, molekulasida asos $-N^+H_3OH^-$; $N^+H_2OH^-$; N^+HOH^- va boshqa guruhlar saqlagan ionit (polielektrolit) lar anionitlar deyiladi:



anionit generaciyasi

Ionitlar ishlatilishidan oldin ular ma'lum o'lchamda maydalanib, distillangan suv bilan bo'ktirib qo'yiladi, so'ngra aralashmalardan yuvib

tozalanadi. Ionitlar aralashmalardan tozalangach, kislota yoki ishqor bilan ishlanib kislotali ionit - H^+ (kationit) yoki ishqoriy ionit - OH^- (anionit) ko'rinishiga o'tkaziladi. Ohirgi jarayon ionitning regeneratsiya (qaytadan ishlashga tayyorlash) qilish deyiladi.



kationit regeneratsiyasi



anionit regeneratsiyasi

Sharoitga qarab, eritmadagi ham kationlarni, ham anionlarni almashtira oladigan ionitlar, amfolitlar deyiladi. Ion almashinish reaksiyasi qaytar jarayon bo'lgani uchun va bunday hollarda muvozanat holati qaror topishini bilgan holda, moddalar massasining ta'siri qonuniga asoslanib, ion almashinish reaksiyalarini muvozanat konstantasini yozamiz.

Ion almashinish jarayoni umumiy holda quyidagi tenglama ko'rinishida ifodalanadi.



$$K_{A,B} = \frac{B[RAn][A]^+}{A[RAn][B]^+} \quad \text{yoki} \quad \frac{B[RAn]}{A[RAn]} = K_{A,B} \frac{[A]^+}{[B]^+}$$

Ionitdagi ionlarni $B[RAn] = \bar{B}$, $A[RAn] = \bar{A}$ bilan belgilasak,

$$\frac{\bar{B}}{\bar{A}} = K_{A,B} \frac{[B]^+}{[A]^+}$$

$K_{A,B}$ – ion almashinish doimiyligi, ionlarni bir-biriga nisbatan sorbcialanish xususiyatini xarakterlaydi.

Bunda uch holat bo'lishi mumkin:

a) $K_{A,B} < 1$ eritmadagi ionlar ionitdagi ionlarga nisbatan almashinish xususiyati katta, bunda ion almashinish jarayoni tez boradi;

b) $K_{A,B} > 1$ eritmadagi ionlar ionitdagi ionlarga nisbatan almashinish xususiyati kam, bunda ion almashinish jarayoni deyarli bormaydi;

v) $K_{A,B} = 1$ eritmadagi ionlar ionitdagi ionlar bilan almashinish xususiyati bir hil bo'ladi.

11.6. Ionlarning almashinish xususiyatiga ta'sir qiluvchi omillar.

Ionlarni tanlab yutilishi ionlarning va ionitlarning hossasiga bog'liq. Bu bog'liqlik quyidagilardan iborat:

1. Gidratlangan ionlar bilan ionitdagi ionogen guruhlar orasidagi elektrostatik ta'sir.
2. Eritmada va ionit fazasida ionlarning gidratlanish (solʻvatlanish) energiyasi.
3. Gidratlangan ionlarni eritmadagi va ionit fazasidagi strukturasi.
4. Almashingan ionlar bilan ionitdagi ionogen guruhlar orasida koordinatsion bog'ning hosil bo'lishi.
5. Ionitlarning bo'kishi va o'lchamiga bog'liq.

11.7. Ionitning ion almashinish sig'imi.

Ionitlarning kimyoviy hossasi quyidagi kattaliklar bilan harakterlanadi:

- 1) ion almashinish sig'imi;
- 2) nisbiy ion almashinish tezligi;
- 3) kimyoviy reagentlarga nisbatan barqarorligi.

Ionitning ion almashinish sig'imi deb, bir gramm ionit almashtira oladigan ionning milligramm - ekvivalent miqdorga aytiladi. Ionitlarning quyidagi ion almashinish sig'imlarini hisoblash mumkin. To'liq ion almashinish sig'imi. Statik - muvozanatdagi ionalmashinish sig'imi; Dinamik - harakat vaqtidagi ion almashinish sig'imi quyidagi soddalashtirilgan formula bilan hisoblanadi:

$$E = \frac{4V \cdot K \cdot N \cdot 100}{g(100 - W)} \quad \text{mg-ekv/g}$$

bunda,

V - titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH(HCl) eritmasining hajmi, ml;

g - ionatning miqdori. g;

N – NaOH (HCl) eritmasining nazariy olingan normal konsentraciyasi. g-ekv/l;

W - ionitning namligi. %;

K – 0.1 n NaOH (HCl) eritmasi uchun tuzatgich koefficienti.

11.8. Hromatografik analiz usulining ishlatilishi va afzalliklari.

Hromatografik analiz usuli oddiyligi. samaradorligi va har tomonlama (universal) ligi sababli. organik va anorganik kimyo, biologiya, tibbiyot, fizika, neft va neftni qayta ishlash va boshqa sohalarda turli hil masalarni hal qilishda ishlatiladi.

Masalan:

1. Murakkab organik va anorganik aralashmalarni alohida komponentlarga ajratishda.

2. O'simlik va hayvon organizimida juda kam miqdorda uchraydigan turli moddalar: vitaminlar, pigmentlar, glikozidlar, alkaloidlarni ajratish; er po'stlogida kam tarqalgan moddalarni, izotoplarni boyitishda;

3. Moddalarni qo'shimchalardan tozalashda;

4. Juda suyultirilgan eritmalarni koncentrlashda;

5. Moddalarning sorbtsiyalanish xususiyati bilan tuzilishi orasidagi bog'lanishga asoslanib molekulyar tuzilishini aniqlashda;

6. Moddalarni sifat va miqdor tarkibini identifikatsiyalashda;

a) Spirt, kon'yak - vino tarkibidagi aldegidlar, karbon kislotalar, oksikislotalarni aniqlashda;

b) Oziq-ovqat mahsulotlari tarkibidagi aminokislotalar va ularning hosilalarini aniqlashda;

v) YOg' tarkibidagi to'yingan, to'yinmagan karbon kislotalarni aniqlashda va hokazo.

Hromatografiya analiz usuli quyidagi afzalliklarga ega:

1. Eng kam miqdordagi modda miqdorini aniqlash (mkg, mkl (10^{-6} g, 10^{-6} ml bo'lishi) ya'ni sezgirligi katta.

2. Universal ya'ni turli hil funktsional guruhlar bo'lgan modda aralashmalarini analiz qilish mumkin.

3. Fizik-kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin, o'xshash modda (izomer) lar aralashmasini analiz qilish mumkin.

4. Modda aralashmalarini komponentlarga ajratish, ularni konsentratsiyasini oshirish, selektiv (tanlab ajratish), toza moddalar olish (preparativ) imkonini beradi.

11.9. Ekstraksiya analiz usulining nazariy asosi.

Ekstraksiya – moddalarni eritmadan yoki qattiq modda aralashmalaridan ajratib olish usullaridan biridir. Ekstraksiya ajralayotgan modda va aralashmalarining har hil erituvchilarda turlicha erishiga asoslangandir.

Ekstraksiya - murakkab fizik - kimyoviy jarayon bo'lib, moddaning bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlik orasida taqsimlanishi va massalar ta'siri

qonunlariga bo'ysinadi. Analizda suvli eritmalaridan moddalar organik erituvchilar yordamida ekstrakciya qilib olinadi. Ekstrakciyada quyidagi asosiy tushunchalar ishlatiladi.

Ekstrakciya reagent – toza organik erituvchi yoki biror reagent sifatida aniqlanadigan moddani suv fazasidan (izvlekayushiy) (siqib) ajratib chiqaruvchi modda.

Ekstrakt – suv fazasidan ekstrakciya qilingan, ya'ni ajratib olingan modda.

Reekstrakciya – ekstrakciyaga teskari jarayon.

Reekstragent – ekstraktdan suv fazasiga o'tgan eritma.

Reekstrakt – alohida olingan suv fazasidagi ekstrakt.

Ekstragentni fizikaviy yoki ekstrakciyalash hossasini yaxshilash, ba'zan suyultirish uchun inert organik erituvchilar ishlatiladi. Erigan A moddani ikki faza orasida taqsimlanishi, erigan modda koncentraciyasini bir fazada oshib, ikkinchi fazada kamayishi demakdir. Ma'lum vaqtdan keyin koncentraciyalar nisbatida dinamik muvozanat qaror topadi:



bunda,

A_c – A – moddaning suv fazasidagi miqdori;

A_0 – A – moddaning organik erituvchi fazasidagi miqdori.

Biror moddaning ikki fazada o'zaro aralashmaydigan ikkita suyuqliklarda ayni haroratda koncentraciyalarining nisbati o'zgarmas kattalik bo'lib *taqsimlanish koefficienti* deyiladi.

$$\mathcal{D} = \frac{[A]_0^n}{[A]_c^n} \quad (2)$$

n - modda taqsimlanishi

Taqsimlanish koefficientining qiymati haroratga, erigan modda va erituvchining tabiatiga bog'liq.

Moddaning bir fazadagi aktivligini ikkinchi fazadagi aktivligiga nisbati *taqsimlanish doimiyligi* deyiladi.

$$K = \frac{(A_{MLn})_0}{(A_{MLn})_c} = \frac{(MLn)_0}{(MLn)_c} \cdot \frac{(\gamma_{MLn})_0}{(\gamma_{MLn})_c} = \mathcal{D} \frac{(\gamma_{MLn})_0}{(\gamma_{MLn})_c} \quad (3)$$

Taqsimlanish koefficienti bilan taqsimlanish doimiyligi moddaning eruvchanligiga bog'liq. Agar erigan modda dissociaciyalanmagan molekula

ko'rinishida bo'lsa, taqsimlanish koefficienti bilan doimiyli moddaning har ikkala fazadagi eruvchanligining nisbatiga teng;

$$D = \frac{(E_A)_0}{(E_A)_c} \quad (4)$$

$(E_A)_0$ – moddaning organik eruvchidagi eruvchanligi

$(E_A)_c$ – moddaning suvdagi eruvchanligi

Ekstraksiyaning asosiy kattaliklaridan biri ajralib chiqish darajasi (omili (faktor yoki stepen' izvlecheniya)).

$$R = \frac{n(A)}{n(A)_v} \quad (5)$$

$n(A)$ – organik fazadagi moddaning miqdori.

$n(A)_v$ – moddaning suv fazasidagi boshlang'ich miqdori.

$$n(A) = [A]_0 \cdot V_0 \quad (6)$$

$$n(A)_u = C_A^0 \cdot V_c = [A]_0 V_0 + [A]_c V_c \quad (7)$$

C_A^0 – A moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi.

(5) formulaga (6) va (7) formuladagi qiymatlarni qo'yib surat va mahrajini $[A]_c V_c$ a bo'lib chiqsak.

$$R = \frac{[A]_0 V_0}{[A]_0 V_0 + [A]_c V_c} = \frac{[A]_0}{[A]_c} \cdot \frac{1}{\frac{[A]_0}{[A]_c} + \frac{V_c}{V_0}} = \frac{D}{D + \frac{V_c}{V_0}} = \frac{D}{D + \frac{1}{r}} \quad (8)$$

$$r = \frac{V_c}{V_0}$$

(8) tenglama bir va bir necha marta ekstraksiyalash jarayoni uchun ajralib chiqish darajasini hisoblash formulasidir. Bir marta ekstraksiyalagandan keyin,

$$C_A^0 V_c = [A_1] V_0 + [A_1]_c V_c \quad (9)$$

1 - ekstraksiyalash darajasi.

(9) ni (1) tenglamaga qo'yib $[A_1]_c$ ga nisbatan hisoblasak:

$$C_A^0 V_c = D[A_1]_c V_0 + [A_1]_c V_c \quad \text{bu erda}$$

$$[A_1]_c = \frac{C_A^0 \cdot V_c}{D V_0 + V_c} = \frac{C_A^0}{D r + 1} \quad (10) \text{kelib chiqadi.}$$

Shu formula yordamida ikkinchi marta ekstraksiyalagandan keyin ajralib chiqqan modda miqdori:

$$[A_2]_c = \frac{[A_1]_c}{D_r + 1} = \frac{C_A^0}{(D_r + 1)^2} \quad (11)$$

m marta ekstrakciyalagandan keyin ajralib chikan modda miqdori:

$$[A_m]_c = \frac{C_A^0}{(D_r + 1)^m} \quad (12)$$

bundan,

$$m = \frac{\lg \frac{C_A^0}{[A_m]_c}}{\lg(D_r + 1)} \quad (13)$$

(13) tenglamada berilgan ajralib chiqish darajasiga etishish uchun necha marta ekstrakciyalash kerakligini hisoblab olish mumkin. Masalan: 99% modda suv fazasidan ekstrakciyalanishi uchun

$$m = \frac{2}{\lg(D_r + 1)} \quad D_r = 1; \quad m = \frac{2}{0,3} = 7 \quad \text{marta}$$

$$D_r = 5; \quad m = \frac{2}{0,78} = 2,6 \quad \text{marta ekstrakciyalash kerak ekan.}$$

Ajralib chiqish darajasi m marta ekstrakciyalash uchun (5) va (12) tenglama quyidagicha hisoblab topiladi:

$$R_m = \frac{C_A^0 V_c - [A_m] \cdot V_c}{C_A^0 \cdot V_c} = 1 - \frac{C_A^0 V_c}{(D_r + 1)^m \cdot C_A^0 \cdot V_c} = 1 - \frac{1}{(D_r + 1)^m} \quad (14)$$

$$m = 1, r = 1 \quad \text{unda,} \quad R_1 = \frac{D}{D + 1}$$

Ikki moddani ajratishida - ajratish koefficienti amaliy ahamiyatga ega,

$$\chi = \frac{D_A}{D_B}$$

$\chi = 1$ bo'lsa ajratish mumkin emas

χ - ning qiymati 1 dan qancha ko'p farq qilsa, ajratish sharoiti to'g'ri bajariladi. Ajratib olishni harakterlovchi kattaliklardan yana biri boyitish omili

$$\frac{n(B)}{n(A)} = S_{A/B} \frac{n(B)_0}{n(A)_0}$$

bundan, boyitish omili,

$$S_{A/B} = \frac{n(B) \cdot n(A)_0}{n(A) \cdot n(B)_0} = \frac{R_B}{R_A} \quad (15)$$

ekstrakciya natijasida ajratiladigan moddalar miqdorining nisbati boshlang'ich eritmadagi moddalar miqdorlarining nisbatidan necha marta ko'payganligini harakterlaydi.

Boyitish omilli bilan taqsimlanish koefficienti va boshqa qiymatlar orasidagi bog'lanish (15) formulani (14) formulaga qo'yish bilan topiladi

$$S_{A/B} = \frac{[(D_B r + 1)^m - 1] \cdot [D_A r + 1]^m}{[(D_A r + 1)^m - 1] \cdot [D_B r + 1]^m} \quad (16)$$

$m = 1, r = 1$ bulganda

$$S_{A/B} = \frac{D_B(D_A + 1)}{D_A(D_B + 1)} \quad (17)$$

Masalan:

$D_A = 10^4$ bo'lsa, ajralish koefficienti

$\chi = D_A/D_B = 10^4/0,1 = 10^5$ katta qiymatga ega bo'ladi. Boyitish omili (17) formulaga nisbatan hisoblanganda

$$S_{A/B} = \frac{0,1(10^4 + 1)}{10^4(0,1 + 1)} \approx 0,1$$

Huddi shu qiymatda ajralish koefficienti. $\chi = 10^5$ taqsimlanish koefficienti $D_A = 10^2$ va $D_B = 10^{-3}$, bo'lganda boyitish omili

$$S_{A/B} = \frac{10^{-3}(10^2 + 1)}{10^2(10^{-3} + 1)} = 10^{-3}$$

bu qiymatga teng oldingiga nisbatan 2 marta kichik. Unda A modda organik erituvchiga 99% o'tadi, V modda esa faqat 0.1% o'tadi.

Demak, boyitish faktori atratish koefficientiga nisbatan moddalarning ajralish ehtimolligini to'g'ri harakterlaydi.

11.10. Ekstrakciya analiz usulining ishlatilishi va afzalliklari

Bu usul yordamida asosiy komponentlarni qo'shimchalardan tozalash va koncentrlash (boyitish) mumkin. Har bir modda yoki ionni ekstrakciyalash uchun o'ziga hos ekstragentlar ishlatiladi. Masalan: Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} ionlari hloroformda 8-oksihinolin bilan pH ning turli qiymatlarida ekstrakciyalanadi. Fe^{3+} (pH=2-10),

Al^{3+} (pH = 4,5-11), Mn^{2+} (pH = 6,5-10). Amalda Fe^{3+} (pH = 2,5-3), Al^{3+} (pH = 5), Mn^{2+} (pH = 10). Huddi shunday ekstrakciya usulidan sanoat miqyosida keng foydalanib, o'simliklardan tabiiy birikmalar, masalan, moy, efir moylari, oziq-ovqat bo'yoqlari, glyukozidlar, alkaloidlar, zamburug'lardan: antibiotiklar, turli dori – darmonlar va boshqalar ajratib olinadi.

Afzalliklari:

- 1) o'tkazish vaqtini qisqaligi;
- 2) cho'ktirish usuliga nisbatan ionlarni ajratish qulayligi;
- 3) analiz sezgirligini oshirish maqsadda eritmaning boytilganligi;
- 4) kimyoviy hossalari bir-biriga yaqin bo'lgan (tarkibiy tuzilishi, qaynash harorati va boshqa) moddalarni ajratish;
- 5) moddalarni miqdorini aniqlashda spektral-ekstrakciyalash, polyarografik-ekstrakciyalash, fotometrik - ekstrakciyalash usullaridan foydalanish mumkin.

11.11. Asosiy ekstragentlar

Ekstrakciyada ishlatiladigan asosiy ekstragentlar ikkiga bo'linadi:

Suvga nisbatan engil va suvga nisbatan og'ir:

- 1) suvga nisbatan engil ekstragentlarga benzol, toluol, spirtlar (butil, amil, izoamil), Efirlar (dietilefir, izopropilefir) va boshqalar misol bo'ladi;
- 2) suvga nisbatan og'ir ekstragentlarga hloroform, uglerod sul'fid, tetrahlor metan va boshqalar misol bo'ladi.

Ekstragentlar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

- 1) erituvchiga nisbatan zichligi kichik;
- 2) kimyoviy jihatdan inert;
- 3) kam uchuvchan;
- 4) portlamaydigan;
- 5) oksidlanmaydigan;
- 6) qayta ishlanadigan;
- 7) arzon.

Mavzu yuzasidan savol va mashqlar

1. Hromotografik analiz usulining mohiyati nima?
2. Hromotografik analiz usulining afzalligi va kamchiliklari nima?
3. Hromotografik kolonkaning ish unumdorligi nima bilan tavsiflanadi?
4. Nazariy ekvivalent likopchalar balandligi (NELB) qanday hisoblanadi?
5. Taqsimlanish va adsorbciyalanish hromatografiyasiga tavsif bering.
6. Qog'oz hromatografiyasining mohiyati nima?
7. Qog'oz hromatografiyasida qanday moddalar harakatchan va harakatsiz faza sifatida ishlatiladi?
8. Rt ning qiymati nimani harakterlaydi va unga qanday omillar ta'sir qiladi?
9. Qog'oz hromatografiyasida taqsimlanish koefficienti qanday hisoblanadi?
10. Ion almashinish hromatografiyasi nimaga asoslangan?
11. Ion almashinish reakciyalariga qanday talablar qo'yiladi?
12. Ionitlar - qanday moddalar va ularning qanday turlarini bilasiz?
13. Ion almashinish reakciyalari uchun muvozanat doimiysini yozing va unga ta'sir qiluvchi omillarni ko'rsating.
14. Ionitlarning hossalarga qanday omillar ta'sir qiladi?
15. Ionitlarni generaciya va regineraciya nima?
16. Ionitlarning dinamik ion almashish sig'imi nima?
17. Ionitlar - H^+ , OH^- , Cl^- shakllarga qanday o'tkaziladi?
18. Ion almashish hromatografiyasi qanday afzallik va kamchiliklarga ega.
19. Tarkibida Na_2SO_4 bo'lgan 2,0550 g namuna 100 sm³ distillangan suvda eritildi. Eritmadan 10,00 sm³ olib H^+ ko'rinishdagi kationitdan o'tkazildi. Filtratni titrlash uchun 10,25 sm³ 0,1550 m $NaOH$ eritmasidan sarf bo'ldi. Namuna tarkibidagi Na_2SO_4 ning % miqdorini hisoblang.
20. 100 ml 0,1 n HCl eritmasiga 5 g Na – kationit qo'shildi. Muvozanat qaror topgandan keyin $[H^+]$ koncentraciyasi 0,015 n ga kamaydi. Kationitning H^+ lari uchun statik ion almashinish sig'imini hisoblang.

21. KU – 2 markali 100 g smola bilan to'ldirilgan kolonkadan umumiy qattiqligi 12,4 mg ekv/l bo'lgan suv o'tkazildi. Filtratda kaltsiy ionlari hosil bo'lguncha, kolonkadan o'tkazilgan suvning hajmi 12 l ga teng bo'ldi. Smolaning ion almashinish sig'imini hisoblang.

22. 200 g smola bilan to'ldirilgan kolonkadan umumiy qattiqligi 8,5 mg ekv/l bo'lgan suv o'tkazildi. Filtratda kaltsiy ionlari hosil bo'lguncha kolonkadan o'tkazilgan suvning hajmi 12,5 g teng bo'ldi. Smolaning ion almashinish sig'imini hisoblang.

23. 250 ml li KCl eritmasidan 10,00 ml olib, H^+ shakldagi kationitdan o'tkazildi. Ajralib chiqqan kislota kolonkadan yuvib olinib, 0,1 n 12,50 ml $NaOH$ eritmasi bilan (metil oranj) titrlandi. Eritmadagi KCl ning miqdori, grammlarda topilsin.

24. Tarkibida $NaNO_3$ bo'lgan 2,000 g namuna 100 ml suvda eritildi, eritmaning 10,00 ml H^+ shakldagi kationit bilan to'ldirilgan kolonkadan o'tkazildi. Olingan elyuent 15,00 ml 0,1110 m $NaOH$ eritmasi bilan titrlandi. Namuna tarkibidagi $NaNO_3$ ning % miqdori hisoblansin.

25. AN – 18 markali anionitdan 200 ml 0,1 n $NaCl$ eritmasi o'tkazildi. Anionitning hlor ioniga nisbatan ion almashinish sig'imi 3,6 mg – ekv bo'lsa, eritmadagi hlor ionining hammasini almashinishi uchun necha gramm anionit kerak?

26. 0,9585 g mis (II) tuzi 500 ml li o'lchov kolbasida eritildi va eritma 45 g kationitdan o'tkazildi. Ajralgan N_2SO_4 ni titrlash uchun 26,40 ml 0,05 m $NaON$ eritmasi sarf bo'ldi. Namuna tarkibidagi misning massa ulushini (%) hisoblang.

27. 45,00 ml eruvchan sulfatlar saqlagan eritma kationitdan o'tkazildi. Ion almashinish natijasida olingan kislota titrlash uchun $T_{NaOH/ SO_4^{2-}} = 0,04002$ g/ml bo'lgan $NaON$ eritmasidan 20,80 sm³ sarf bo'ldi. Eritmadagi SO_4^{2-} ionning massa ulushini (%) hisoblang.

28. 0,8985 g $FeSO_4$ tuzi 250 ml li o'lchov kolbasida eritildi, eritmaning 25 ml kationitdan o'tkazildi. Ajralib chiecan N_2SO_4 ni titrlash uchun 0,02 m 15.20 ml $NaON$ eritmasidan sarflandi. Tuz tarkibidagi temirning (%) miqdorini toping.

29. Eruvchan sulʼfatlar eritmasining 50 ml kationitdan oʻtkazildi. Ion almashinish natijasida olingan N_2SO_4 ni titrlash uchun titri ($T_{KOH/ SO_4^{2-}} = 0,004502$ g/ml) boʻlgan KOH eritmasidan 25,40 ml sarf boʻldi. Eritmadagi SO_4^{2-} ionlarini miqdorini hisoblang.

30. Ekstrakciya usulining mohiyatini tushuntiring. Bu usul yordamida qanday muammolarni hal qilish mumkin?

31. Ekstrakciya usulida koʻp ishlatiladigan asosiy organik erituvchilarga misollar keltiring.

32. Taqsimlanish koefficienti va doimiysining maʼnosini tushuntiring.

33. Ekstrakciya usuli qanday afzallik va kamchiliklarga ega.

34. 1,00 mg dorivor modda saqlagan 100 ml suvli eritmani 10 ml hloroform bilan ekstrakciyalandi. Muvozanat qaror topgandan keyin organik faza qavatida 0,95 mg dorivor modda borligi aniqlandi. Taqsimlanish koefficienti (D) va taqsimlanish doimiyligi (K) qiymatlarini hisoblang.

35. 0,02 m pikrin kislotasini benzol bilan ikki marta ekstrakciyalaganda, ajratib olish darajasini aniqlang. $r = V_{benzol} / V_{suv} = 1 : 10$. Pikrin kislotasi benzol – suv sistemasida taqsimlanish koefficienti 40.

36. Taqsimlanish doimiysi (K) 30 ga teng boʻlganda, erigan moddani 99 % ajratib olish mumkinmi: a) 150 ml eritmani 30 ml benzol bilan bir marta ekstrakciyalaganda; b) uch marta huddi shunday ekstrakciya qilganda?

37. Agar boshlangʻich konsentrasiya $S_{suv}^0 = 0,10$ molʼ/l, taqsimlanish koefficienti $D = 410$. 100 ml hajmli eritmaning $pH=8$ ga teng boʻlsa, nikelʼ dimetilgliksimatni 2 ml hloroform bilan 2 marta ekstrakciyalaganda R_1 va R_2 ajratib olish darajalarini hisoblang.

38. $pH=7$ boʻlgan 50 ml kalay kupferan eritmasining 5 ml benzol bilan 3 marta ekstrakciyalaganda R_1 va R_2 ajratib olish darajalarini hisoblang ($C_{suv}^0 = 0,25$ molʼ/l, $D = 350$).

39. Hajmi 50 ml nikelʼ dimetilgliksimatli eritmani 10 ml hloroform bilan 4 marta ekstrakciyalaganda R_1 va R_4 ajratib olish darajalarini hisoblang ($C_{suv}^0 = 0,5$ molʼ/l, $D = 400$).

40. Pikrin kislotasining 0,025 n suvli eritmasi bilan uning 0,75 n benzolli eritmasi o'zaro aralashtirilgan. Pikrin kislotasi benzolda dissociyalanmasligini va suvli eritmada uning dissociyalanish konstantasi 0,9 ga tengligini bilgan holda 3 marta ekstrakciyalash natijasida moddaning ajralib chiqish darajasini hisoblang ($V_{\text{benzol}} - V_{\text{suv}} = 1 : 10$).

41. Ekstrakciyalanadigan 10 ml $1 \cdot 10^{-3}$ m HA moddaning organik erituvchidagi eritmasiga pH=3 bo'lgan 50 ml $1 \cdot 10^{-5}$ m M metall tuzining suvli eritmasi co'shildi. Metall ionining 30 % MA_2 ko'rinishida ekstrakciyalandi. Ekstrakciya doimiyligini va pH ning qiymatini hisoblang.

42. Mis ionlarining dietilditiokarbamat natriyning (DDT) 0,05 m eritmasi bilan ekstrakciyalandi. $r = V_{\text{DDT}} / V_{\text{suv}}$ bo'lganda ajratib olish darajasini va pHni hisoblang.

43. Koncentraciyasi $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bo'lgan kadmiy ionlari, 0,5 m (pH=6) 8 – oksihinolining hloroformdagi eritmasi bilan ekstrakciya qilindi. Fazalar hajmining nisbati 1:10 bo'lsa, ajratib olish darajasini hisoblang.

ILOVALAR

Kuchsiz kislota va asoslarning (25°C) dissocilanish konstantalarining qiymatlari

2 – jadval

Nomi	Formulasi	Dissocilanish konstantasi	pK
Ammoniy gidrooksid	NH_4OH	$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$	4,74
Oksalat kislota	$H_2C_2O_4$	$K = 5,6 \cdot 10^{-2}$	1,25
		$K = 5,4 \cdot 10^{-5}$	4,27
Ortofosfat kislotasi	H_3PO_4	$K = 7,1 \cdot 10^{-3}$	1,96
		$K = 6,2 \cdot 10^{-8}$	6,70
		$K = 4,2 \cdot 10^{-13}$	12,44
Sirka kislotasi	CH_3COOH	$K = 1,74 \cdot 10^{-5}$	4,74
Karbonat kislotasi	H_2CO_3	$K = 4,5 \cdot 10^{-7}$	1,76

		$K = 4,8 \cdot 10^{-11}$	7,20
Cianid kislotalari	HCN	$K = 5,0 \cdot 10^{-10}$	9,15
Sulfid kislotalari	H_2S	$K = 1,0 \cdot 10^{-7}$	6,99
		$K = 2,5 \cdot 10^{-13}$	12,89
Sulfid kislotalari	H_2SO_3	$K = 1,4 \cdot 10^{-2}$	1,76
		$K = 6,2 \cdot 10^{-8}$	7,20
Vodorod peroksid	H_2O_2	$K = 2,0 \cdot 10^{-12}$	
		$K = 1,0 \cdot 10^{-25}$	11,70
Chumoli kislotalari	$HCOOH$	$K = 1,5 \cdot 10^{-4}$	3,75
Vino kislotalari	$H_2C_4H_4O_6$	$K = 1,0 \cdot 10^{-3}$	3,04
		$K = 4,6 \cdot 10^{-5}$	4,37
Ortoborat kislotalari	H_3BO_3	$K = 6,0 \cdot 10^{-10}$	9,24
		$K = 1,8 \cdot 10^{-13}$	
		$K = 1,6 \cdot 10^{-14}$	
Nitrit kislotalari	HNO_2	$K = 6,9 \cdot 10^{-4}$	3,29
Ftorid kislotalari	HF	$K = 4,0 \cdot 10^{-10}$	3,17
Qo'rg'oshin gidroksidi	$Pb(OH)_2$	$K = 9,6 \cdot 10^{-4}$	7,52

Ayrim cho'kmalarning eruvchanlik ko'paytmasi (EK)ning qiymati

5- Jadval

Karbonatlar		$Mn(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-13}$	Bi_2S_3	$1,0 \cdot 10^{-9}$
$CaCO_3$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$Zn(OH)_2$	$1,2 \cdot 10^{-17}$	Ag_2S	$2,0 \cdot 10^{-50}$
$BaCO_3$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
Ag_2CO_3	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$Cu(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	SnS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
$CdCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$Cd(OH)_2$	$2,2 \cdot 10^{-14}$	Hloridlar	
$CoCO_3$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$Co(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$AgCl$	$1,78 \cdot 10^{-10}$
$SrCO_3$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$Hg(OH)_2$	$3,0 \cdot 10^{-26}$	Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$
$ZnCO_3$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$Sb(OH)_3$	$4,0 \cdot 10^{-42}$	$PbCl_2$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$Sn(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-27}$	Hromatlar	
$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$Sn(OH)_4$	$1,0 \cdot 10^{-57}$	$SrCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$PbCO_3$	$7,5 \cdot 10^{-14}$	$Pb(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	$CaCrO_4$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
$FeCO_3$	$3,5 \cdot 10^{-11}$	$AgOH$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$BaCrO_4$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
$CuCO_3$	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$Hg_2(OH)_2$	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$CuCrO_4$	$3,6 \cdot 10^{-6}$
Hg_2CO_3	$8,9 \cdot 10^{-17}$	$Bi(OH)_3$	$4,3 \cdot 10^{-31}$	Hg_2CrO_4	$5,0 \cdot 10^{-9}$
Sul'fatlar		Sul'fidlar		Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$
$CaSO_4$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	NiS	$3,2 \cdot 10^{-19}$	Фосфатлар	
$SrSO_4$	$3,5 \cdot 10^{-7}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$	$MgNH_4PO_4$	$2,5 \cdot 10^{-13}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$AlPO_4$	$5,7 \cdot 10^{-19}$
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	FeS	$5,1 \cdot 10^{-18}$	$CaHPO_4$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Gidroksidlar		CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	$BiPO_4$	$1,3 \cdot 10^{-23}$
$LiOH$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	$BaHPO_4$	$9,1 \cdot 10^{-8}$
$Mg(OH)_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	Ag_2S_5	$3,7 \cdot 10^{-38}$	$Zn_3(PO_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$Ca(OH)_2$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Ag_2S_3	$4,0 \cdot 10^{-25}$	Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$
$Al(OH)_3$	$1,0 \cdot 10^{-32}$	Sb_2S_3	$1,6 \cdot 10^{-23}$	$FePO_4$	$1,3 \cdot 10^{-22}$
$Fe(OH)_2$	$7,9 \cdot 10^{-16}$	Hg_2S	$1,0 \cdot 10^{-47}$	$Ni_3(PO_4)_2$	$5,0 \cdot 10^{-31}$
$Fe(OH)_3$	$3,7 \cdot 10^{-38}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$		

Suvli eritmalardagi baʼzi kompleks ionlarning beqarorlik konstantasi

6 – Jadval

Kompleks hosil qiluvchi ion	Kompleks ionning dissocilanishi	K	pK=lgK
Aq ⁺	$[Aq(NH_3)_2] \leftrightarrow Aq^+ + 2NH_3$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	7,17
Aq ⁺	$[Aq(CN)_2] \leftrightarrow Aq^+ + 2CN^-$	$1,08 \cdot 10^{-21}$	21
Al ³⁺	$[AlF]^{3-} \leftrightarrow Al^{3+} + 6F^-$	$2,0 \cdot 10^{-21}$	20,70
Cu ²⁺	$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	12,70
Cu ²⁺	$[Cu(CN)_4]^{2-} \leftrightarrow Cu^{2+} + 4CN^-$	$5,0 \cdot 10^{-28}$	27,30
Fe ²⁺	$[Fe(CN)_4]^{4-} \leftrightarrow Fe^{2+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-37}$	37
Fe ³⁺	$[Fe(CN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6CN^-$	$1,0 \cdot 10^{-44}$	44
Fe ³⁺	$[Fe(SCN)_6]^{3-} \leftrightarrow Fe^{3+} + 6SCN^-$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,50
Hq ²⁺	$[HqJ_4]^{2-} \leftrightarrow Hq^{2+} + 4J^-$	$1,5 \cdot 10^{-30}$	29,82
J ⁻	$[J_3]^- \leftrightarrow J_2 + J^-$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,89
Jn ²⁺	$[Jn(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Jn^{2+} + 4NH_3$	$2 \cdot 10^{-9}$	8,70
Co ²⁺	$[Co(SCN)_4]^{2+} \leftrightarrow Co^{2+} + 4SCN^-$	$6,31 \cdot 10^{-2}$	1,20
Co ²⁺	$[Co(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Co^{2+} + 6NH_3$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	4,39
Co ³⁺	$[Co(NH_3)_6]^{3+} \leftrightarrow Co^{3+} + 6NH_3$	$6,17 \cdot 10^{-36}$	35,21
Cd ²⁺	$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \leftrightarrow Cd^{2+} + 4NH_3$	$2,75 \cdot 10^{-7}$	6,56
Cd ²⁺	$[CdJ_4]^{2-} \leftrightarrow Cd^{2+} + 4J^-$	$7,94 \cdot 10^{-7}$	6,10

**Oksidlovchi va qaytaruvchilarning normal oksidlanish-qaytarilish
potenciali E°**

7 – Jadval

Yuqori oksidlanish darajasi	$+ \bar{n}e$	Quyi oksidlanish darajasi	E _{o,B}
F_2	$+ 2\bar{e}$	$2F^-$	+2,87
$S_2O_8^{2-}$	$+ 2\bar{e}$	$2SO_4^{2-}$	+2,05
$NaBiO_3 + 4H^+$	$+ 2\bar{e}$	$BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	+1,8
$H_2O_2 + 2H^+$	$+ 2\bar{e}$	$2H_2O$	+1,77
$MnO_4^- + 4H^+$	$+ 3\bar{e}$	$MnO_2 + 2H_2O$	+1,69
$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5\bar{e}$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$PbO_2 + 4H^+$	$+ 2\bar{e}$	$Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$ClO_3^- + 6H^+$	$+ 6\bar{e}$	$Cl^- + 3H_2O$	+1,45
Cl_2	$+ 2\bar{e}$	$2Cl^-$	+1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+ 6\bar{e}$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$MnO_2 + 4H^+$	$+ 2\bar{e}$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$O_2 + 4H^+$	$+ 4\bar{e}$	$2H_2O$	+1,229
$2IO_3^- + 12H^+$	$+ 10\bar{e}$	$I_2 + 6H_2O$	+1,19
Br_2	$+ 2\bar{e}$	$2Br^-$	+1,087
$HNO_2 + H^+$	$+ \bar{e}$	$NO + H_2O$	+0,99
$NO_3^- + 4H^+$	$+ 3\bar{e}$	$NO + 2H_2O$	+0,96
$O_2 + 4H^+ (10^{-7} M)$	$+ 4\bar{e}$	$2H_2O$	+0,815
$NO_3^- + 2H^+$	$+ \bar{e}$	$NO_2 + H_2O$	+0,80
Ag^+	$+ \bar{e}$	Ag	+0,799
Fe^{3+}	$+ \bar{e}$	Fe^{2+}	+0,771
$MnO_4^- + 2H_2O$	$+ 3\bar{e}$	$MnO_2 + 4OH^-$	+0,60
MnO_4^-	$+ \bar{e}$	MnO_4^{2-}	+0,56

$H_3AsO_4 + 2H^+$	$+2e^-$	$HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
J_2	$+2e^-$	$2I^-$	+0,536
$O_2 + 2H_2O$		$4OH^-$	+0,401
$SO_4^{2-} + 8H^+$	$+6e^-$	$S + 4H_2O$	+0,36
Cu^{2+}	$+2e^-$	Cu	+0,337
$SbO^+ + 2H^+$		$Sb + H_2O$	+0,212
$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+2e^-$	$H_2SO_4 + H_2O$	+0,17
Sn^{4+}	$+2e^-$	Sn^{2+}	+0,15
$S + 2H^+$	$+2e^-$	H_2S	+0,14
$NO_3^- + H_2O$	$+2e^-$	$NO_2^- + 2OH^-$	+0,01
$2H^+$	$+2e^-$	H_2	+0,00
$NO_3^- + 7H_2O$	$+8e^-$	$NH_4OH + 9OH^-$	-0,12
Pb^{2+}	$+3e^-$	Pb	-0,126
$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	$+2e^-$	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
Sn^{2-}	$+2e^-$	Sn	-0,140
Ni^{2+}	$+2e^-$	Ni	-0,23
Co^{2+}	$+2e^-$	Co	-0,28
Cd^{2+}	$+2e^-$	Cd	-0,402
Fe^{2+}	$+2e^-$	Fe	-0,440
$Bi_2O_3 + 2HO$	$+6e^-$	$2Bi + 6OH^-$	-0,46
S	$+2e^-$	S^{2-}	-0,48
$Fe(OH)_3$	$+e^-$	$Fe(OH)_2 + OH^-$	-0,56
Zn^{2+}	$+2e^-$	Zn	-0,763
$SO_4^{2-} + H_2O$	$+2e^-$	$SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0,93
Mn^{2+}	$+2e^-$	Mn	-1,19
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O$	$+2e^-$	$Zn + 4OH^-$	-1,216
Al^{3+}	$+3e^-$	Al	-1,66

$AlO_2^- + 2H_2O$	$+3\bar{e}$	$Al + 4OH^-$	-2,35
Mg^{2+}	$+2\bar{e}$	Mg	-2,37
Na^+	$+e^-$	Na	-2,713
Ca^{2+}	$+2\bar{e}$	Ca	-2,87
K^+	$+e^-$	K	-2,925

Студент коэффициентинг qiymatlari

18- Jadval

f	$\alpha = 0,95$	$\alpha = 0,98$	$A = 0,99$
1	12,7	31,82	63,7
2	4,30	6,97	9,92
3	3,18	4,54	5,84
4	2,78	3,75	4,60
5	2,57	3,37	4,03
6	2,45	3,14	3,71
7	2,36	3,00	3,50
8	2,31	2,90	3,36
9	2,26	2,82	3,25
10	2,23	2,76	3,17
11	2,20	2,72	3,1
12	2,18	2,68	3,05

$$\theta = \frac{2,3R \cdot T}{F} \text{ ning turli haroratdagi qiymati}$$

19 – jadval

Harorat, °C	0	5	10	15	20	25	30	35
$\theta = \frac{2,3R \cdot T}{F}$	0,0541	0,055	0,0561	0,0571	0,0581	0,0591	0,0501	0,0611

Kumush hlrid, hingidron va kalomel elektrodlarining turli haroratdagi standart potenciallarining qiymati

20 – jadval

Harorat	$E_{K.H.E.}$	E_{KE} 0,1nKCI	E_{NKE} 0,1n.KCI	H_{KE} to'yin.KCI	$E_{hin/gidr}$
0	0,2365	0,3380	0,2888	0,2601	0,7125
10	0,2314	0,3374	0,2864	0,2536	0,7102
15	0,2285	0,3371	0,2852	0,2503	0,7064
20	0,2256	0,3368	0,2840	0,2471	0,7027
25	0,2223	0,3365	0,2828	0,2438	0,6990
30	0,2190	0,3362	0,2816	0,2405	0,6953
35	0,2156	0,3359	0,2804	0,2373	0,6916
40	0,2121	0,3356	0,2792	0,2340	0,6879
45	0,2083	0,3353	0,2780	0,2308	0,6842

**Suvli eritmalarida ayrim ionlarning cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr
o'tkazuvchanlik qiymatlari (t = 25°C)**

21 –jadval

<i>Kation</i>	λ_0	<i>Anion</i>	λ_0
H^+	349,8	OH^-	198,3
NH_4^+	73,6	$\frac{1}{4} [Fe(CN)_6]^{4-}$	110,5
K^+	73,5	$\frac{1}{4} [Fe(CN)_6]^{3-}$	100,9
$\frac{1}{2} Pb^{2+}$	70	$\frac{1}{2} CrO_4^{2-}$	85
$\frac{1}{2} Fe^{3+}$	68	$\frac{1}{2} SO_4^{2-}$	80,0
$\frac{1}{2} Ba^{2+}$	63,6	J^-	78,8
$\frac{1}{3} Al^{3+}$	63,0	Br^-	78,1
Ag^+	61,9	Cl^-	76,4
$\frac{1}{2} Ca^{2+}$	59,5	$\frac{1}{2} CrO_4^{2-}$	74,0
$\frac{1}{2} Sr^{2+}$	59,5	NO_3^-	71,5
$\frac{1}{2} Cu^{2+}$	56,5	$\frac{1}{2} CO_3^{2-}$	69,3
$\frac{1}{2} Cd^{2+}$	54	ClO_4^-	67,4
$\frac{1}{2} Fe^{2+}$	53,5	F^-	55,4
$\frac{1}{2} Mg^{2+}$	53,1	CH_3COO^-	40,9
Na^+	50,1		
Li^+	38,7		

20°C da saxaroza eritmasining sindirish ko'rsatkichi

22 – jadval

Saxaroza, %	n_D^{20}	Saxaroza, %	n_D^{20}	Saxaroza, %	n_D^{20}
0	1,3390	30	1,3811	60	1,4418
2	1,3359	32	1,3847	62	1,4464
4	1,3388	34	1,3883	64	1,4509
6	1,3417	36	1,3920	66	1,4555
8	1,3448	38	1,3958	68	1,4608
10	1,3478	40	1,3997	70	1,4651
12	1,3509	42	1,4036	72	1,4700
14	1,3541	44	1,4076	74	1,4749
16	1,3573	46	1,4117	76	1,4799
18	1,3605	48	1,4151	78	1,4850
20	1,3638	50	1,4200	80	1,4901
22	1,3672	52	1,4242	82	1,4954
24	1,3706	54	1,4285	84	1,5007
26	1,3740	56	1,4329		
28	1,3775	58	1,4373		

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Vasil'ev V.P. Analiticheskaya ximiya. ch.1,2. M., izd-vo "Visshaya shkola", -1989. - 312 s.
2. Alekseev V.N. Kurs kachestvennogo ximicheskogo polumikroanaliza. 5-e izd. - M.: Ximiya, 1973, - 584s.
3. Alekseev V.N. Kolichestvenniy analiz. - 4e. izd.- M.: Ximiya,1972, - 504s.
4. Jvanko Yu.N., Pankratova G.V., Mamedova Z.I. Analiticheskaya ximiya i texno-ximicheskii kontrol vobshchestvennom pitanii M., Visshaya shkola, 1989.- 271 s.
5. Sh.N.Nazarov, Z.A.Aminov. «Analitik ximiya». T. O'qituvchi, 1984 y. 352 b.
6. Fiziko-ximicheskie metodi analiza. Pod red. V.B.Aleskovskogo Leningrad "Ximiya".- 1988. - 372 s.
7. Korenman Ya.I. Praktikum po analiticheskoy ximii. Voronej. Voronejskogo universiteta, 1986. 243 s
8. Charikov A.K. Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov ximicheskogo analiza. - L.: Ximiya, 1984. - 168 s.
9. Praktikum po fiziko-ximicheskim metodam analiza. Pod red. O.M. Petruhina - M.: Ximiya. - 1987. - 245 s.
10. Sbornik voprosov i zadach po analiticheskoy ximii (pod red. prof. Vasil'eva V.P.) M., "Visshaya shkola", 1976. 213 s
11. Dorohova E.N., Prohorova G.V. Analiticheskaya ximiya fiziko-ximicheskie metodi analiza. M. izd-vo "Visshaya shkola". -1991.-256s.
12. O.Fayzullaev «Elektrokimyoviy tekshirish usullari». T.O'qituvchi, 1995 y.
13. Kreshkov A.P. Osnovi analiticheskoy ximii T.1. Ximiya 1976 g.-472 s
14. Kreshkov A.P. Osnovi analiticheskoy ximii T.2. Ximiya 1976 g.-480 s
15. Kreshkov A.P. Osnovi analiticheskoy ximii T.3. Ximiya 1976 g.-471 s
16. Lyalikov Yu.S. Fiziko-himicheskie metodi analiza. - M.: Ximiya, 1973. - 536 s.

17. Bulatov M.I., Kalinkin I.I. Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim metodam analiza. L., Leningradskoe otделение. "Ximiya". - 1986. -432 s
18. Citovich I.K. Kurs analiticheskoy ximii M., "Visshaya shkola", 1972 god. – 400 s
19. Zvereva L.F., Chernyakov B.I. Texnohimicheskij kontrol' xlebopekarnogo proizvodstva. M., «Pishevaya promishlennost'», 1975 g. – 431 s