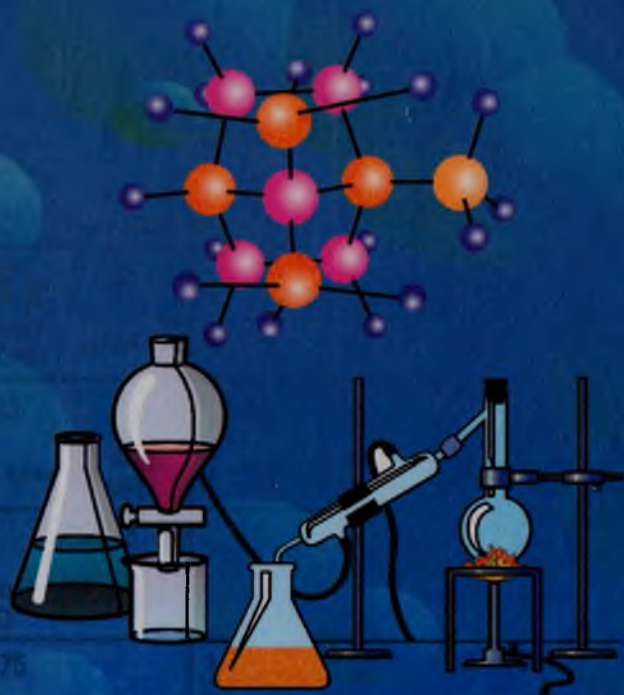


M. Mirkomilova

ANALITIK KIMYO



M. MIRKOMILOVA

ANALITIK KIMYO

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim
vazirligi oliy o'quv yurtlarining talabalari uchun
darslik sifatida tavsiya etgan*

УДК: 543(075)

ББК 24.4я 73

М 55

Mas'ul muharrir: k.f.n. *A. Rahimov*.

Taqrizchilar:

akademik *T.M. Mirkomilov* va dotsent *N.B. Boboyev*.

Muharrir — *R.S. Toirova*

Mirkomilova M.

М 55 Analitik kimyo: Oliy o'quv yurtlari talabalari uchun darslik//Mas'ul muharrir: *A. Rahimov*/. — T.: «O'zbekiston», 2010. — 464 b.

ISBN 978-9943-01-625-5

Ushbu darslik oliy o'quv yurtlarining kimyodan boshqa ixtisosga o'qiydigan talabalari uchun mo'ljallangan, lekin undan o'rta maxsus o'quv yurtlarining talabalari hamda kimyoviy analiz bilan shug'ullanuvchilar ham foydalanishlari mumkin.

УДК: 543(075)

ББК 24.4я 73

Muhabbat Sa'dullayevna Mirkomilova

ANALITIK KIMYO

Badiiy muharrir *X. Mehmonov*, Rassom *A. Suleymanov*.

Texn. muharrir *T. Xaritonova*, Musahhihlar *G. Azizova*, *N. Umarova*.

Kompyuterda tayyorlovchi *L. Abkerimova*

Nashr litsen. AI № 158, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 10.12.2010. Bichimi 84x108 1/32.
Ofset qog'oz. «Tayms» garniturada ofset bosma usulida bosildi. Shartli bosma tabog'i 24,36.
Nashr tabog'i 23,59. 1600 nusxada chop etildi. Buyurtma № 10-16.

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining «O'zbekiston» NMIU da bosildi,
100129, Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30.

Telefon: (371) 244-87-55, 244-87-20

Faks: (371) 244-37-81, 244-38-10.

e-mail: iptduzbekistan@mail.ru. www.iptd-uzbekistan.uz

ISBN 978-9943-01-625-5



21166/1

© «O'zbekiston» nashriyoti, 2001-y.
© «O'zbekiston» NMIU, 2010-y.

SO'ZBOSHI

Ushbu darslik oliy o'quv yurtlarining kimyodan boshqa ixtisosga o'qiydigan talabalari uchun mo'ljallangan, lekin undan o'rta maxsus o'quv yurtlarining talabalari hamda kimyoviy analiz bilan shug'ullanadigan barcha xodimlar foydalanishlari mumkin. Unda bo'lajak texnologlar modda, yarimmahsulot, tayyor mahsulotlarni (kaolin, qum, ohak, flomit, sement, shisha, gil) kimyoviy analiz qilish amaliyotini bilishlari hamda texnologik jarayonni, oziq-ovqat mahsulotlarini, atrof-muhitning ekologik tozaligini tahlil qilabilishlari kerakligi e'tiborga olingan.

Darslikda har qaysi bo'limning boshlanishida qisqa nazariy qism bayon etilgan, ya'ni massalar ta'siri qonuni, cruvchanlik ko'paytmasi, dissotsilanish, gidrolizlanish jarayoni, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari hamda ularning analitik kimyodagi ahamiyati va qo'llanishi bayon qilingan.

Darslik ikki bo'limdan iborat bo'lib, birinchi bo'lim sifat analizidan iborat; unda I—V analitik gruppalar kationlarining analizi hamda ayrim gruppalarining har bir kationlari uchun xos reaksiyalari keltirilgan. Sifat reaksiyalari fanni o'rganishda ko'p uchraydigan ionlarning xossalari nazarda tutgan holda tanlab olingan.

Ikkinchi bo'lim miqdoriy analizni o'z ichiga oladi, unda gravimetrik, titrimetrik analiz usullari keltirilgan.

Gravimetrik analiz quyida o'rtacha namuna olish usullari, cho'ktirish hamda hosil bo'lgan cho'kmani

filtrlash, yuvish, quritish, tarozida tortish va okklyuziyalar hamda hisoblash usullarini qamrab oladi.

Titrimetrik analizda hajmiy analiz usullari, neytrallash, cho'ktirish, kompleksometriya va oksidimetriya usullari keltirilgan.

Har qaysi bo'lim boshlanishida qisqacha umumiy material berilgan. Xalq xo'jaligini zamon talabiga yarasha rivojlantirishda xomashyo, yarimmahsulot va tayyor mahsulotlar sifatini oshirishga katta ahamiyat berilmoqda. Bu esa kimyoviy analizning aniqligini, tezligini oshirishni hamda texnologik jarayonlarni avtomatlashtirishni talab etadi. Shuning uchun ham darslikda analizning fizik-kimyoviy (instrumental) va avtomatlashtirilgan fizik usullariga katta e'tibor berilgan.

Har qaysi bobning oxirida materialni yanada chuqurroq o'zlashtirishga mo'ljallangan o'z-o'zini tekshirish uchun savollar berilgan.

Muallif qo'llanma qo'lyozmasini ko'rib chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan akademik T.M. Mirkomilovga, professorlar G.R. Rahmonberdiyev, Q.A. Ahmerov va D.Yu. Yusupovlarga, dotsent N. Boboyev, shuningdek, kimyo fanlari nomzodi A. Rahimovga o'zining chuqur minnatdorchiligini izhor qiladi.

Muallif kitobning sifatini yanada yaxshilashga qaratilgan fikr-mulohazalarni mamnuniyat bilan qabul qiladi.

KIRISH

ANALITIK KIMYO FANI VA UNING USULLARI

Analitik kimyo kimyoviy analizning nazariy asoslari va usullarini o'rganadigan fandır. Analitik kimyoning amaliy vazifasi moddalarning yoki ularning aralashmalari tarkibini aniqlashdan iborat. Kimyoviy analizda avval moddaning sifat tarkibi aniqlanadi, ya'ni u qanday elementlardan, element gruppalaridan yoki ionlardan tashkil topganligi, so'ngra moddaning miqdoriy tarkibi, modda tarkibidagi elementlar yoki ionlarning miqdoriy nisbatlari aniqlanadi. Ana shu xil analiz usullariga ko'ra *analitik kimyo sifat analizi va miqdoriy analiz* qismlariga bo'linadi.

Modda tarkibida qanday element yoki ionlar borligini aniqlash *sifat analizining* vazifasidir.

Tekshirilayotgan modda tarkibini tashkil etgan element yoki ionlar qanday miqdoriy nisbatda ekanini aniqlash *miqdoriy analizning* vazifasidir.

Tekshirilayotgan moddaning oldindan ma'lum bo'lgan biror tarkibiy qismining foiz hisobidagi miqdorini aniqlash zarur bo'lganda ham avval sifat analizi o'tkazishga to'g'ri keladi, chunki tekshirilayotgan moddada qanday elementlar yoki ionlar borligi bilib olingandan keyingina shu moddaning tarkibiy qismlarini miqdoriy jihatdan aniqlashning eng qulay usullarini tanlab olish mumkin.

Analitik kimyo kimyoga yaqin bo'lgan fanlar — mineralogiya, geologiya, fiziologiya, mikrobiologiya, shuningdek, tibbiyot, agronomiya va texnika fanlari amaliyotida ham muhim rol o'ynaydi. Biror jihati asosida

kimyoviy hodisalar bilan bog'langan ilmiy tekshirish ishlarida analitik kimyo usullaridan foydalanishga to'g'ri keladi.

Analitik kimyoga oid masalalarni kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar bilan ham hal qilish mumkin. Bu usullar tobora rivojlanmoqda va takomillashmoqda.

Sifat analizida kimyoviy usullar bilan ish ko'rilganda topilishi lozim bo'lgan element yoki ion o'ziga xos xossaga ega biror birikmaga aylantiriladi va ayni birikma hosil bo'lganligi o'ziga xos xususiyatlar orqali bilib olinadi. Bunda sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarish *analitik reaksiya*, bu reaksiyaga sabab bo'lgan modda esa *reagent (reaktiv)* deyiladi.

Noma'lum modda kimyoviy usullar bilan analiz qilinganda «tashqi effekt» kuzatiladi, ya'ni bunda eritmaning rangi o'zgaradi yoki modda cho'kmaga tushadi, ba'zan erib ketadi, gaz holdagi mahsulot ajralib chiqadi.

Fizikaviy va fizik-kimyoviy usullarning kimyoviy usullardan farqi ularda maxsus uskuna va asboblardan foydalanilishidir. Bu uskunalarda moddalarning o'zgarishi va fizikaviy xossalari o'rganiladi.

Fizikaviy usul bilan analiz qilinayotganda kimyoviy reaksiyalar sodir bo'lmaydi, faqat moddalarning fizik xossalari o'rganiladi. Masalan: spektral analizda moddaning yonishida, elektr toki va boshqa kuchlar ta'sirida nur yutilishi yoki chiqishi o'rganiladi. Spektrometrdan olingan spektrlar har biri alohida elementga taalluqli bo'lib, moddada qaysi element borligi uning spektriga qarab aniqlanadi, chiziqlarning to'q yoki ochligiga qarab esa elementning nisbiy miqdori haqida fikr yuritiladi.

Fizik-kimyoviy usulda analiz qilinayotgan moddaning sifat tarkibi fizik xossasi asosida aniqlanadi va kimyoviy reaksiya yordamida tegishli element topiladi. Masalan, kalorimetrik analizda biror ion yoki molekullarning borligi rangli eritmada o'tgan nurning yutilishi bilan aniqlanadi. Fizikaviy yoki fizik-kimyoviy usullarda no-

ma'lum moddaning sifat va miqdoriy tarkibi kimyoviy usuldagiga qaraganda tez va aniq topiladi. Bu usullarda analizni avtomatlashtirish mumkin, u holda uzoq masofadagi ma'lumotlarni analiz qilishga, masalan, okean tubidagi tuproqni yoki boshqa planeta atmosferasini tekshirishga imkon tug'iladi. Shuningdek, kimyoviy analizning ham qator afzalliklari bor.

Kimyoviy analiz yordamida quyidagi vazifalarni bajarish mumkin:

1. Moddaning kelib chiqishi (organik yoki anorganik) va tabiatini tekshirish;

2. Tarkibi va undagi asosiy komponentlar (qotishma tarkibidagi oltin) va begona aralashmalar (mis yoki kumush) miqdorini aniqlash;

3. Noma'lum birikmaning kimyoviy formulasini aniqlash;

4. Moddaning strukturasi aniqlash.

Kimyoviy analiz usullari xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llanilmoqda. Masalan: tibbiyotda, qishloq xo'jaligida tuproq tarkibini tekshirish va boshqalarda, atrof-muhitni muhofaza qilish usullarini ishlab chiqishda, oziq-ovqat sanoatida, metallurgiyada, neft kimyosida, plastmassa, keramika, shisha, qurilish materiallari ishlab chiqarishda va boshqa sohalarda kimyoviy analiz muhim ahamiyatga ega.

Juda toza moddalarni ishlab chiqarish, atom va yadro energiyasidan foydalanish, kosmik kemalarni uchirish, yannom'otkazgichlar va lazer texnikasini yaratish ishlarini kimyoviy analiz yordamisiz hal qilib bo'lmaydi. Normal texnologik jarayonni saqlash va yuqori sifatli mahsulot ishlab chiqarish uchun doimiy kimyoviy analiz o'tkazilib turiladi. Ishlab chiqarishda kimyoviy analiz yordamida quyidagi ishlar bajariladi:

1. Xomashyoning sifati va mahsulot ishlab chiqarishga yaroqliligi aniqlanadi;

2. Xomashyoning optimal tarkibi aniqlanadi;

3. Chala mahsulot tarkibi tekshiriladi va tartibga solinadi;

4. Tayyor mahsulotning sifati aniqlanadi;

5. Chiqindilar qayta foydalanish maqsadida kimyoviy analiz qilinadi;

6. Atrof-muhitni (havo, suv, tuproq) muhofaza qilish tadbirlari ishlab chiqiladi.

Kimyoviy analiz kriminalistikada, arxeologiyada, dunyo okeani va atmosferasini o'rganishda ham qo'llaniladi. Kimyoviy analiz yordamida kosmik apparatlar bilan quyosh sistemasidagi planetalar atmosferasi va tuprog'ining tarkibini o'rganishga muvaffaq bo'lindi.

Kimyoviy analiz oddiy, avtomatlashtirilgan va yarim-avtomatik usullar bilan olib boriladi. Hozirgi vaqtda ishlab chiqarishda kompleks avtomatlashtirilgan texnologiyalarda avtomatik analiz usulidan foydalaniladi.

Atrof-muhitni muhofaza qilish tadbirlarini amalga oshirishda kimyoviy analizning tezkor usullaridan foydalaniladi. Masalan, suvda va havoda zararli aralashmalarning paydo bo'lganligini, yadro reaksiyalarini, oziq-ovqatlarni va boshqalarni tekshirishda tezlik bilan analiz o'tkazish kerak bo'ladi.

ANALITIK KIMYONING RIVOJLANISH TARIXI

Analitik kimyoning amaliy usullari qadim zamonlardan, ba'zi tabiiy birikmalarni ularning xususiyatlariga qarab aniqlashdan boshlangan. Lekin u ilmiy fan sifatida, asosan XVII asrning o'rtalarida, R. Boyl fanga kimyoviy element haqidagi tushunchani kiritgandan keyin rivojlandi. R. Boyl ma'lum bo'lgan sifat reaksiyalarning hammasini tartibga soldi va o'zi bir necha reaksiyani tavsiya qilib, *«ho'l usul»* bilan qilinadigan analizga asos soldi.

XVIII asrda eritmalardan metallar (kationlar)ni gruppalari bilan ajratish usulining T. Bergman tomonidan

joriy etilishi sifat analizining rivojlanishida alohida ahamiyatga ega bo'ldi. Sifat analizining mikrokristallo-skopik analiz usuli M.V. Lomonosov va, ayniqsa, T.Ye. Lovitsning ilmiy ishlari tufayli vujudga keldi. U kalsiy tuzlari ishtirokida alangani qizil tusga bo'yalishidan foydalanib, tuzlar tarkibida kalsiyning mavjudligini bilib olish mumkinligini amalda ko'rsatdi. Bulardan tashqari, T.Ye. Lovits kashf etgan adsorbsiya hodisasi keyinchalik rus botanigi M.S. Svet tomonidan taklif etilgan *xromatografik analizda* keng tatbiq etildi.

Miqdoriy analizni ilmiy fan sifatida M.V. Lomonosov asoslab berdi. U dastlabki moddalarni va reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalarni tarozida tortib ko'rishni birinchi marta sistemali ravishda qo'lladi. Miqdoriy analiz usullaridan foydalanish XIX asrning boshlarida stexiometrik qonunlarning kashf etilishiga olib keldi. Bu qonunlarning J. Dalton ishlarida tajriba orqali tasdiqlanishi kimyoda atom nazariyasini qaror toptirdi. Bu nazariyaning kiritilishi miqdoriy analizning keyingi rivojlanishini tezlashtirdi.

1859-yilda R. Bunzen va G. Kirxgof sifat analizining fizikaviy usullaridan biri — spektral sifat analizini ishlab chiqdilar. XIX asrda elektrogravimetrik analiz ham rivojlandi. 1871-yilda N.A. Menshutkinning sifat va miqdoriy analizga doir «Analitik kimyo» kitobi chop etildi.

XIX asrning ikkinchi yarmi va XX asr davomida analitik kimyoning rivojlanishi anorganik, organik hamda tuzik kimyoning muvaffaqiyatlari bilan bog'liq bo'ldi. Organik sintezning tez sur'atlar bilan o'sishi ham analitik kimyo taraqqiyotiga juda katta ta'sir ko'rsatdi.

Organik reagentlarni (analitik kimyoda) cho'ktiruvchi sifatida dastlab M.A. Ilinskiy va L.A. Chugayevlar tatbiq etdilar.

Organik reagentlar *tomchi analizida* va *fotometrik analizda* keng qo'llaniladigan bo'ldi. Tomchi usulini N.A. Tananayev ishlab chiqdi.

Avstriyalik kimyogar F. Faygel ham tomchi analizi sohasida muhim ishlar qildi.

XIX asrning oxiri va XX asrning boshlarida fizik-kimyoning tez taraqqiy etishi ham analitik kimyoning rivojlanishiga katta ta'sir qildi. Eruvchanlik ko'paytmasi haqidagi V. Nernstning ishlari, shuningdek, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining mohiyatiga doir ishlar analiz uchun katta ahamiyatga ega bo'ldi. Rossiyada N.S. Kurnakov boshchiligida «*fizik-kimyoviy analiz*» deyiladigan yangi usulning paydo bo'lishi va uning murakkab sistemalarning kimyoviy tabiatini «tarkib — xossa» diagrammasini tuzish yo'li bilan aniqlashga imkon berishi analitik kimyo rivojiga katta hissa qo'shdi.

Keyingi yillarda analitik kimyoda yangi zamonaviy analiz usullari yaratildi. Analitik kimyoni rivojlantirishga doir ilmiy izlanishlar to'xtovsiz davom etmoqda.

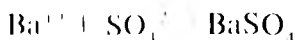
Kimyoviy nazoratni avtomatik usulda bajarish inson mehnatini yengillashtiradi, tannarxni arzonlashtiradi, mahsulot ishlab chiqarilishini uzluksiz nazorat qilib turishni, ishlab chiqarish texnologik ko'rsatkichlarining bir me'yorda saqlanishini ta'minlaydi va hokazo.

I bob
SIFAT ANALIZI

1-§. SIFAT ANALIZI USULLARI

Moddalar sifat analizining asosiy vazifasi tekshirilayotgan moddaning kimyoviy tarkibini va undagi kation hamda anionlarni aniqlashdan iborat. Sifat analizining asosini kimyoviy, fizikaviy hamda fizik-kimyoviy usullar tashkil etadi.

Sifat analiz kimyoviy usulda olib borilganda aniqlanmayotgan komponent (atom, ion, molekula)ni biror reagent ta'sirida tashqi o'zgarish bilan boradigan reaksiya natijasida cho'kmaga tushirish, rangli eritma hosil qilish yoki gaz ajralib chiqishi asosida aniqlanadi. Masalan, eritmada SO_4^{-2} ioni borligini aniqlash uchun u tuz (BaSO_4) holida cho'kmaga tushiriladi. Buning uchun tekshirilayotgan eritmaga H_2SO_4 va bariyning eruvchan tuzlari BaCl_2 ga qo'shiladi. SO_4^{-2} ioni ishtirokida quyidagi reaksiya boradi:



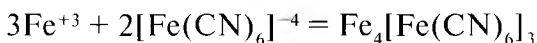
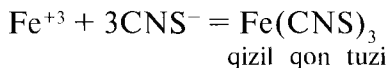
va oq kristall cho'kma hosil bo'ladi. Bu cho'kma HCl va HNO_3 da erimaydi.

Agar $\text{Cu}(\text{II})$ ning tuzli eritmasiga NH_4OH eritmasi ortiqcha miqdorda qo'shilsa, kompleks ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ hosil bo'lishi natijasida eritma ko'k rangga kiradi:



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

Kimyoviy reaksiyalar, asosan ikki xil — «*ho'l*» va «*quruq*» usulda olib boriladi. Agar reaksiyalar qattiq moddalar bilan olib borilsa, u holda bu reaksiyalar «*quruq*» usuldagi reaksiyalarga kiradi. Quruq usuldagi reaksiyalarni bajarish uchun aniqlanayotgan qattiq modda ikkinchi ma'lum qattiq reaktiv bilan ishqalanadi. Masalan, tiotsianat CNS^- ionini aniqlash uchun KCNS chinni plastinkada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tuzi bilan ishqalanadi. CNS^- ionlari bor bo'lgan aralashma qizil rangga bo'yaladi:



Quruq usuldagi reaksiyalarga alanga rangining bo'yalishi bilan boradigan reaksiyalar ham kiradi.

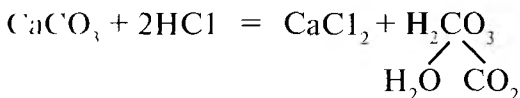
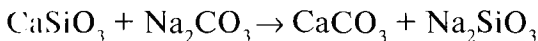
Tekshirilayotgan modda tarkibidagi ba'zi elementlar yonganda o'ziga xos rangli alanga hosil bo'ladi. Reaksiyani bajarish uchun tozalangan plastinka yoki xromlangan sim tekshirilayotgan eritma bilan ho'llanadi va alangaga tutiladi. Alanganing qaysi rangga kirishiga qarab eritmada qanday ion borligi aniqlanadi. Masalan, Na^+ ionni alangani sariq, K^+ esa binafsha rangga kiritadi.

Quruq usuldagi reaksiyalarda tekshirilayotgan modda simga yoki plastinkaga yuqtirilib, alangaga tutiladi. Alanganing qanday rangga bo'yalishiga qarab, modda tarkibida qanday tegishli ion borligi haqida fikr yuritiladi. Alangani bo'yash va rangli shisha hosil qilish usullari *pirokimyoviy usul* deb ataladi va u tog' jinslarini analiz qilishda keng qo'llaniladi.

Quruq usuldagi reaksiyalar sanoatda juda cheklangan miqdorda qo'llaniladi, chunki ayrim ionlarga rang hosil qilish xususiyatiga egadir. Bu xildagi reaksiyalar laboratoriyalarda va geologlarning ishlarida ko'proq qo'llaniladi.

Amaliyotda sifat analizida, asosan, eritmalarda boradigan reaksiyalardan foydalaniladi. Bunda analiz

qilinayotgan namuna avval erituvchida eritilib, so'ngra eritma tekshiriladi. Erituvchi sifatida distillangan suv, mineral kislotalar: HCl, HNO₃, H₂SO₄ eritmalari, ishqorlar, spirtlar ishlatiladi. Agar tekshirilayotgan modda yuqorida ko'rsatilgan erituvchilarda erimasa, u holda yuqori temperaturada qotishma hosil qilish va so'ngra eritish usullaridan foydalaniladi. Suyuqlantirish reaksiyalari mufel pechlarda 800—1000°C da olib boriladi. Analiz qilinayotgan modda avval chinni havonchada maydalanadi, keyin qotishma hosil qiluvchilar (quruq Na₂CO₃ + K₂CO₃ aralashmasi) bilan aralashtiriladi va so'ngra pechga qo'yiladi. Bunda analiz qilinayotgan modda qo'shilgan aralashma bilan birikib, eruvchan tuzlarni hosil qiladi. Masalan, kalsiy silikat CaSiO₃ suvda, kislota, ishqor va spirtlarda erimaydi. Lekin qotishmaga o'tkazish natijasida u suvda eriydigan Na₂SiO₃ tuzi holiga o'tadi, hosil bo'lgan CaCO₃ ham kislota eriydi:



2-§. ANALITIK REAKSIYALARNI BAJARISH USULLARI

Analitik reaksiyalar eritmada aniqlanayotgan moddaning miqdoriga va analiz uchun olingan eritmaning hajmiga qarab, sifat analizida *makro-*, *yarimmakro-*, *mikro-*, *ultramikro-*, *submikro-*, *subultramikroanaliz* usullariga bo'linadi. Analitik kimyo amaliyotida, asosan, makro-, yarimmakro- va mikroanaliz usullari qo'llaniladi. Ultramikro-, submikro- va subultramikroanaliz o'tkazish uchun esa maxsus sharoit va moslashtirilgan apparatlar kerak bo'ladi.

Makroanaliz usuli bilan reaksiya o'tkazishda tekshirilayotgan moddaning quruq og'irligi 0,5 g dan 1,0 g gacha yoki eritma holdagi hajmi 5 dan 10 ml gacha bo'lishi kerak, ya'ni bunda mikroanaliz o'tkazishda tekshirilayotgan moddaning og'irligi taxminan makroanalizdagidan 100 marta kam, ya'ni bir necha milligramm, eritma holda esa bir necha tomchi olinishi kifoya qiladi.

Yarimmikroanalizda quruq moddaning og'irligi 0,05—0,1 g oralig'ida, eritma holdagi hajmi esa 0,5—1,0 ml bo'lishi kerak.

Yarimmikroanaliz usulining makroanaliz usulidan farqi yo'q, lekin uning ba'zi afzalliklari bor. Masalan, analiz o'tkazish uchun oz modda talab qilinadi, reaktiv ham kam sarflanadi, analiz vaqti qisqaradi va sanitariya-gigiyena sharoiti yaxshilanadi. Ushbu darslikda sifat analizning yarimmikrousuli ko'rib chiqilgan.

Tekshirilayotgan moddaning og'irligi yoki hajmiga qarab reaksiyalar 2—5 ml hajmli probirkalarda tomchi va mikrokristalloskopik usullarda bajariladi. Bu usulda cho'kmani eritmadan ajratish uchun, asosan, sentrifugalashdan foydalaniladi, bug'latish esa tigellarda olib boriladi.

Tomchi analiz. Bu usul 1920-yilda N. A. Tananayev tomonidan yaratilgan bo'lib, analitik reaksiyalar reagentlarning bir necha tomchisi bilan chinni plastinkalarda yoki filtr qog'ozda o'tkaziladi. Shisha plastinkada tekshirilayotgan eritmaning bir tomchisiga bir tomchi reaktiv tomiziladi. Reaksiya natijasida cho'kma hosil bo'ladi yoki shisha plastinkada rang hosil bo'lishi kuzatiladi. Rang hosil qiluvchi tomchi reaksiyalar filtr qog'ozlarda ham o'tkaziladi. Aniqlanayotgan ionlarning har xil adsorbsion xossalriga qarab, qog'ozda bir yo'la 2—3 xildagi rangli halqalar hosil bo'lishi ham mumkin. Bunda 2—3 xil ionlarni aniqlash imkoni yaratiladi. Tomchi reaksiyalari metall va qotishmalarni «*qirindisiz usulda*»

analiz qilishda keng qo'llaniladi. Masalan: qotishma tarkibidagi temir ionini aniqlash uchun unga xlorid kislotasi (HCl) tomiziladi, bunda qotishma qisman eriydi (temir kationi hosil bo'ladi). Hosil bo'lgan eritma shisha plastinkaga olinadi va unga bir tomchi geksatsianoferrat (III) — $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tomiziladi. Ko'k rangning hosil bo'lishi namunada temir (II) ionini borligini ko'rsatadi.

Tomchi usuli juda sezgirligi, tanlovchanligi va o'ziga xosligi bilan ajralib turadi. Tomchi reaksiyalar orqali bir necha ion ishtirokida kerakli ionni aniqlash mumkin.

Mikrokristalloskopik analiz. Bu usul ionlar (elementlar)ning aniq geometrik shaklli kristallar hosil qilishiga asoslangan. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan kristallar mikroskop orqali ko'riladi. Reaksiyalar shisha plastinkada olib boriladi. Plastinkaga tekshirilayotgan eritmada va aniq reaktivdan bir tomchidan tomiziladi. Vaqt o'tishi bilan hosil bo'lgan kristallarning shakli va rangiga qarab kation yoki anion aniqlanadi. Masalan, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} va boshqa kationlarni mikrokristalloskopik usulda aniqlash mumkin.

Bu usulda mikroskop ishlatilganligi tufayli kam miqdordagi moddalarni ham aniqlash mumkin. Lekin mikrokristalloskopik reaksiyalar ishlab chiqarishda kam qo'llaniladi, chunki tekshirilayotgan eritmada begona komponent ham kristallar hosil qilishi, kerakli ionni aniqlashga xalaqit berishi mumkin.

3 §. SIFAT REAKSIYALARI VA ULARGA QO'YILADIGAN TALABLAR

Sifat analizini o'tkazishda foydalaniladigan reaksiyalar va ishlatiladigan reaktivlar ikki turga: umumiy va o'ziga xos (spetsifik) reaksiya hamda reaktivlar ionlarni ajratib olishda va aniqlashda ishlatiladi.

Agar qo'shilayotgan reaktiv bir yo'la eritmada bir necha ion bilan o'zaro ta'sirlashsa, u holda bu *umumiy*

reaktiv deyiladi, reaksiya esa *umumiy reaksiya* deyiladi. Bu usuldagi reaksiyalar asosan cho'ktirishda qo'llaniladi. Masalan, Cl^- , I^- , Br^- anionlarini cho'ktirish uchun sifat analizida Ag^+ kationidan foydalaniladi, natijada AgCl , AgI , AgBr cho'kmalari hosil bo'ladi. Umumiy reaksiyalar yordamida tekshirilayotgan eritmada qaysi gruppada ionlari borligi va ularni boshqa elementlardan ajratish mumkinligi haqida xulosa qilish mumkin. Shuning uchun umumiy reaksiyalar *ajratish reaksiyalari* ham deyiladi.

Eritmadagi aniqlanayotgan ionni topish uchun ishlatiladigan reaktiv *o'ziga xos reaktiv*, reaksiya esa *o'ziga xos* yoki *aniqlanish reaksiyasi* deyiladi. Masalan, kaliy geksatsianoferrat (III) bilan o'zaro ta'sir reaksiyasi Fe^{+2} kationiga xos reaksiyadir. Bunda eritmada Fe^{+2} bo'lgan taqdirdagina ko'k cho'kma hosil bo'ladi. Demak, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ reaktivi Fe^{+2} kationiga xos reaktivdir.

Ba^{+2} kationi kaliy dixromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ yordamida eritmada aniqlanadi. Ba^{+2} kationi ishtirokida bu eritma sariq rangli cho'kma hosil qiladi, ya'ni bariy xromat (BaCrO_4) va CrO_4^{-2} hosil bo'ladi.

Kimyoviy reaktivlarga qo'yiladigan talablar

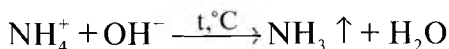
Kimyoviy reaksiyalarda ishlatiladigan moddalar *kimyoviy reaktivlar* deyiladi. Kimyoviy reaktivlarga qo'yiladigan asosiy talab ularning tozaligidir. Ifloslangan reaktivlar ishlatilganda tekshirilayotgan moddaning analizi noto'g'ri natijalarga olib keladi. Tozalik darajasiga qarab kimyoviy reaktivlar quyidagi sinflarga bo'linadi: texnik (T), toza (Ч) — bularda begona qo'shimchalarning miqdori 2% dan oshmaydi, analiz uchun toza (ЧДА) — begona aralashmaning miqdori 1% gacha, kimyoviy toza (XЧ) — aralashmalar miqdori 0,1% gacha, juda toza (BЧ) va alohida tozalangan (OCЧ). Oxirgi ikkita sinfga oid

reaktivlar nihoyatda toza, ya'ni ularda begona aralashmalar 0,01 — 0,00001% gacha bo'ladi.

Reaktivlarning tozalik darajasi GOST lar va texnik shartlar bilan belgilanadi. Ko'pgina analitik ishlarni bajarish uchun «XЧ» va «ЧДА» markali reaktivlardan foydalaniladi.

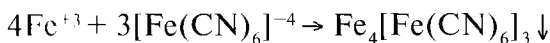
4-§. ANALITIK REAKSIYALARNING O'ZIGA XOSLIGI VA SEZGIRLIGI

Reaksiyalarning o'ziga xosligi. Alohida ionlarni aniqlashda shu ionga xos reaksiyalar muhim o'rin tutadi. Bunda izlanayotgan ionni boshqa ionlar ishtirokida ham aniqlash mumkin bo'ladi. Masalan, ammoniy kationi NH_4^+ ni ammoniy tuzlariga o'yuvchi ishqorlar NaOH yoki KOH qo'shib qizdirilganda gaz holdagi ammiak ajralib chiqishidan bilish mumkin:

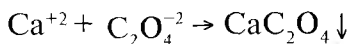


Ammiakning ajralib chiqayotganligi uning o'tkir hudidan yoki suv bilan namlangan qizil lakmus qog'ozning ko'karishidan bilib olinadi. Kimyoviy analizda ishlatiladigan hamma anorganik birikmalardan faqat ammoniy tuzlarigina ishqorlar bilan qizdirilganda gaz holdagi NH_3 ajralib chiqadi; shuning uchun ishqor ishtirokida va temperatura ta'sirida boradigan reaksiyalar ammoniy NH_4^+ kationiga xos reaksiya hisoblanadi.

Fe^{+3} kationi bilan kaliy geksotsianoferrat (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ orasidagi reaksiyalar faqat Fe^{+3} ga xosdir, chunki hosil bo'ladigan to'q-ko'k cho'kma $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ faqat Fe^{+3} kationiga xos:



Ko'p ionli aralashmaga qo'shilgan reaktiv faqat ba'zi ionlar bilan reaksiyaga kirishsa, bu reaksiya *selektiv* yoki *tanlovchan reaksiya* deyiladi. Masalan, tarkibida turli xil kationlar bor eritmaga ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi ta'sir ettirilganda u faqat Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} va Zn^{+2} kationlari bilangina reaksiyaga kirishadi va cho'kma tushadi:

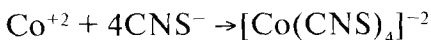


Bu reaksiya bittagina Ca^{2+} ga xos emas, u selektiv reaksiyalarga kiradi, chunki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ boshqa kationlar bilan Ba^{+2} , Sr^{+2} , Pb^{+2} , CaC_2O_4 ga o'xshash oq kristall cho'kmalar hosil qiladi.

Agar modda tarkibida faqat Ca^{+2} ni aniqlash lozim bo'lsa, u holda avval Ca^{+2} ni aniqlashga xalaqit beradigan kationlarni ajratib olish shart, shundan keyingina Ca^{+2} ni aniqlashga kirishish mumkin.

Xalaqit beradigan ionlarni eritmadan ajratib olishning imkoni bo'lmasa, unda ularni *niqoblash (maskirovka)* usulidan foydalaniladi. Xalaqit beradigan ionlarni niqoblash, organik birikmalardan sianid-, rodanid-, ftorid-, fosfat-, oksalat-, KCN, KCNS, NaF, Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ va boshqalardan foydalaniladi, niqoblash uchun organik birikmalardan, asosan vino kislota va limon kislota ishlatiladi.

Masalan, Co^{+2} kationini aniqlash uchun ammoniy rodanid NH_4CNS kristallidan solinadi. Bunda Co^{+2} ioni bo'lsa, ko'k rangdagi kompleks birikma hosil bo'lishi kerak:



Bu reaksiyaga eritmadagi Fe^{+3} kationi xalaqit beradi, chunki Fe^{+3} bilan ta'sirlashgan ammoniy rodanid —qizil rangli $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ tuzini hosil qiladi, natijada ko'k rang bilinmay qoladi. Shuning uchun Fe^{+3} ni «yashirish» maqsadida tekshirilayotgan eritmaga natriy ftorid qo'shiladi.

Natijada rangsiz barqaror kompleks anion $[\text{FeF}_6]^{-3}$ hosil bo'ladi: $\text{Fe}^{+3} + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_6]^{-3}$ va u Co^{+2} ni aniqlashga xalaqit bermaydi.

Reaksiyaning sezgirligi miqdor jihatdan bir-biri bilan bog'langan ikki ko'rsatkich — topilish minimumi va suyultirish chegarasi bilan xarakterlanadi.

Reaksiya bajarilayotganda moddaning ayni sharoitda topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdori *topilish minimumi* deyiladi va u mikrogrammlar, ya'ni grammning milliondan bir qismi ($1 \text{ mg} = 0,000001 \text{ g} = 10^{-6} \text{ g}$) bilan ifodalanadi.

Topilish minimumi bilan birga shu reaksiya yordamida topilishi mumkin bo'lgan eng kichik konsentratsiyani ifodalovchi *suyultirish chegarasi* ham ko'rsatiladi.

Suyultirish chegarasi I: D bilan ifoda qilinadi, bunda *D* — erituvchining topiladigan ion yoki moddaning 1 g o'zlik qismiga to'g'ri keladigan og'irlik miqdori.

Reaksiyalarning sezgirligi. Analitik kimyoda qo'llaniladigan reaksiyalar yetarli darajada sezgir bo'lishi kerak. Reaksiyaning sezgirligi shu reaksiya sodir bo'lganligi seziladigan minimal konsentratsiya bilan belgilanadi.

Modda yoki ionning reaksiya yordamida topilishi mumkin bo'lgan miqdori uning *topilish minimumi* deyiladi. Analitik kimyoda topilish minimumi grammning milliondan bir ulushini tashkil qiladi, ya'ni mikrogrammlar (μg) bilan ifodalanadi, K^+ kationining natriy geksaflobaltit (Hf) $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO})_6]$ ta'sirida topilish minimumi ya'ni kation K^+ ni eritmada aniqlash uchun umumiy eritmada miqdori 4 mg dan kam bo'lmasligi kerak, aks holda suyultirish chegarasi oshib ketadi va kationni aniqlab bo'lmaydi.

Suyultirish chegarasi deganda, eritma bir necha marta suyultirilgandan keyin ham izlanayotgan ionni aniqlash mumkin bo'lgan minimal konsentratsiya tushuniladi. Masalan, K^+ kationini aniqlash reaksiyasida unga $\text{Na}[\text{Co}(\text{NO})_6]$ ta'sir ettirilganda sariq rangli kristall

cho'kma $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ hosil bo'ladi. Reaksiyaning sezgirligi uning suyultirish chegarasi orqali belgilanadi — 1: 50000. Demak, K^+ kationini aniqlash uchun 50000 sm^3 (50 l) eritmada kamida 1 g kaliy kationi bo'lishi kerak.

Reaksiya sezgirligining oshishi, birinchi navbatda, tekshirilayotgan eritmada ion konsentratsiyasining oshishi bilan bog'liq. Shuning uchun ko'p suyultirilgan eritmalar aniqlash reaksiyasi boshlangunga qadar suvli vannada bug'latiladi. Reaksiyaning sezgirligi temperaturaga, eritmaning muhitiga va tekshirilayotgan eritmada boshqa komponentlarning borligiga ham bog'liq.

5-§ YARIMMIKROUSUL BILAN QILINADIGAN SIFAT ANALIZDA ISHLATILADIGAN KIMYOVIY IDISHLAR, ASBOBLAR VA USKUNALAR

Yarimmikroanalizda, asosan mikroanaliz prinsiplari saqlanib qoladi. Lekin ishlatiladigan reaktivlar miqdori juda kam bo'lganligi tufayli bu usulda birmuncha boshqa apparatlar va texnika qo'llaniladi. Gaz holdagi moddalar, masalan, karbonat angidrid (CO_2), vodorod sulfid (H_2S) olinayotganda Kipp apparati o'rniga gaz o'tuvchi nay o'rnatilgan probirka ishlatiladi.

Kimyoviy idishlar. Yarimmikroanalizda quyidagi shisha va chinni idishlardan foydalaniladi.

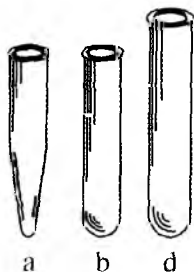
Probirkalar. Reaksiyalarni bajarish uchun konussimon va silindrsimon probirkalar ishlatiladi. Konussimon probirkalarning tubi ingichka bo'lib, kam miqdordagi cho'kmalar tushganda va rang hosil bo'lganda idish tubida yaqqol ko'rinadi. Idishdagi eritma miqdorini bilish uchun darajalangan probirkalar ham ishlatiladi (1-rasm).

Kapillyar pipetkalar. Ular shisha naychalardan yasalgan bo'lib, uzunligi 8—12 sm bo'ladi. Pastki uchlari kapillyar holda cho'zilgan. Yuqorigi uchiga esa rezina qalpoqcha yoki rezina nay kiydiriladi. Bu rezina nayga

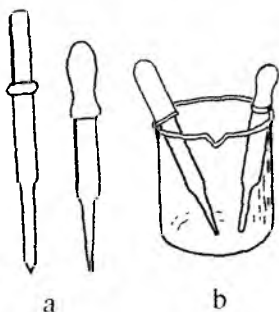
shiddatli zoldin joylangan bo'ladu. Rezina nay yoki qalqopchalarni siqib bo'shatish uchun pipetkaga eritma to'ldiriladi yoki undan bo'shatiladi. Kapillyar pipetkalar tekshirilayotgan eritmali probirkadan eritmani olib, kontrol tajriba o'tkazish uchun ishlatiladi. Pipetkalarni har gal ishlatgandan so'ng ularni distillangan suvda 2—3 marta chayiladi. Toza pipetkalar stol ustiga emas, balki distillangan suvli stakanga solib qo'yiladi (2-rasmga q.)

Stakan va kolbalar. Analitik reaksiyalarni bajarishda kimyoviy eritmalar va suyuqliklarni solish uchun kimyoviy ta'sirlarga chidamli stakan va kolbalar ishlatiladi (3-rasm). Stakanlar suyuqlikni quyish qulay bo'lishi uchun tumshuqli kolbalar konussimon va yumaloq bo'ladi. Bu idishlar qizdirishga chidamli yupqa shishadan yasaladi.

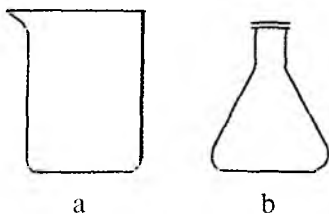
Yuvgichlar. Probirkalarga distillangan suv solishda va idish tubidagi cho'kmalarni yuvishda yuvgichlardan (4-rasm) foydalaniladi. Yuvgich tayyorlash uchun konussimon tubli kolbalarni olib, ularga ikki teshikli rezina tiqin tiqiladi va bu teshiklarga ta'bu kilgan shisha nay o'rnatiladi. Naylardan birining pastki uchi idishning tubiga borishi kerak, yuqorigi qismi



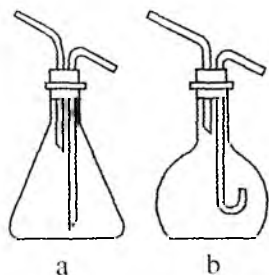
1-rasm. Probirkalar.



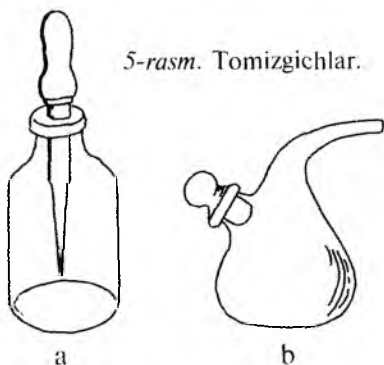
2-rasm. Kapillyar va pipetkalar.



3-rasm. Stakan kolbalar.



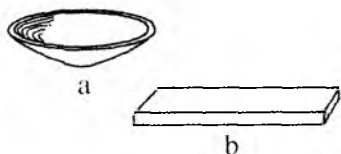
4-rasm. Yuvigichlar.



5-rasm. Tomizgichlar.

esa $60-70^\circ$ burchak ostida bukilgan bo'ladi. Yuqori uchiga rezina nay kiydirilib, kapillyarga ulanadi. Ikkinchi shisha nayning ham yuqorigi qismi bukilgan bo'ladi. Bu nay kolbaga havo puflash uchun xizmat qiladi.

Tomizgichlar. Konsentrlangan kislotalar, ishqor va ammiak eritmaları tomchilab ishlatilgani uchun ular tomizgichlarda yoki tomizgichli shisha idishlarda (5-rasm), mo'rili shkafda saqlanadi.

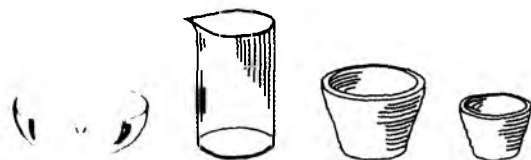


6-rasm. Soat oynasi va shisha plastinka.

Soat oynasi va shisha plastinka. Tomchi analitik reaksiyalar o'tkazish uchun soat oynasi ishlatiladi.

Ularning sirti qavariq ko'rinishga ega bo'lib, diametri 4—5 sm ni tashkil etadi. Mikrokrystaloskopik reaksiyalar o'tkazish uchun shisha plastinkalar ishlatiladi (6-rasm).

Chinni kosacha (stakan) va tigellar. Bu idishlar eritmalarıni qizdirishga xizmat qiladi. Masalan, eritmalarıni kosachalarda bug'latish qulaydir. Konsentrlangan sulfat kislotani suyultirayotganda katta miqdorda issiqlik chiqadi, shuning uchun bu jarayon chinni stakanlarda olib boriladi. Kichik hajmdagi eritmalarıni bug'latish va cho'kmalarıni qizdirishda chinni tigellar ishlatiladi (7-rasm).



1-rasm. Chinni kosacha, stakan va tigellar.

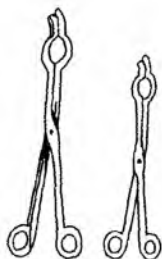
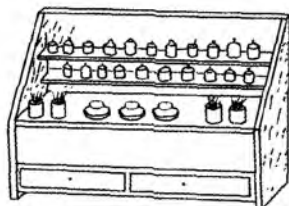
Kimyoviy idishlarni tozalash. Laboratoriya ishlarini bajarishdan oldin analiz uchun kerak bo'ladigan idish va uskunalarini taxt qilib qo'yish kerak. Ishni boshlashdan oldin idishlarni juda toza yuvish zarur, aks holda analiz natijasi katta xatoliklarga olib keladi.

Asosiy yuvish vositasi sifatida issiq suv ishlatiladi. *Musha idishning* devorlarida suv turib qolmasligi idishning yovshli yuvilganligini bildiradi. Agar idish devorlarida cho'kma qoldiqlari bo'lsa, u holda idish tozalagich (cho'tka) bilan ishqalab yuviladi. Tozalagichni ishlatayotganda ehtiyot bo'lish zarur, chunki tozalagichning uch qismi idishning tubiga tegib uni tirnashi yoki darz keltirishi mumkin. Buning oldini olish uchun tozalagich uchiga rezina qalpoqcha kiygizib qo'yish kerak. Idishni tozalagich bilan tozalab yuvgandan so'ng, uni issiq suv bilan chayib, albatta distillangan suvda 2—3 marta chayish lozim.

Agar qoldiqlar suv bilan to'liq yuvilmasa, unda bu idishni maxsus yuvish vositalari: kislota yoki xromli aralashma bilan yuvish lozim, shundan keyin yana distillangan suv bilan chayiladi.

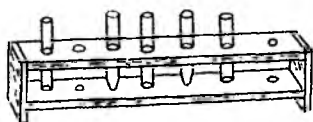
Uskunalar. Sifat analizda quyidagi uskunalar ishlatiladi: paz potchkalari, suv hammomlari, sentrifugalar, mikrokoplar, reaktivlar to'plami qo'yilgan shtativlar, tigel tutqichlar, probnikalar va hokazo (8—9—10-rasmlar).

Elektr sentrifugalar. Sifat analizi bajarilayotgan vaqtda cho'kma yengil va eritma hajmi kam bo'lsa, ularni filtrlash usuli bilan ajratib bo'lmaydi.

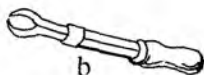


8-rasm. Sentrifuga va shtativ.

9-rasm. Tigel tutqichlar.



a



b

10-rasm. Probirkalar, shtativi bilan.

Yarimmikroanalizda choʻkma eritmadan sentrifuga yordamida ajratiladi. Bunda sentrifuga aylanganda zarrachalar markazdan qochma kuch taʼsirida tezda probirka tubiga choʻkma holida toʻplanadi va eritma tiniq boʻlib qoladi. Sentrifugada probirkalarni qoʻyish uchun 4 ta yoki 12 ta probirkaga

moʻljallangan alohida uyachalar bor.

Reaktivlar toʻplami qoʻyiladigan shtativlar. Yarimmikro-usulda reaktivlar juda oz sarflangani uchun ular 10–15 ml sigʻimli shisha idishlarda saqlanadi. Bu esa uncha katta boʻlmagan shtativda (8-rasm) ishga kerak boʻladigan koʻpgina reaktivlarni joylashtirishga va analizni shu joydan qoʻzgʻalmasdan bajarishga imkon beradi.

Shtativda reaktivli shisha idishlar qoʻyiladigan uyachali 3–4 ta tokcha bor. Pastki tokcha quruq reaktivlar uchun, yuqoridagi tokchalar esa eritmalar uchun moʻljallangan boʻladi.

6-§. ANALITIK KIMYO LABORATORIYASIDA ISHLASH TARTIBI

Sifat va miqdoriy analizdan laboratoriya ishlari o'tkazgan talabalar kimyoviy tajriba o'tkazish asoslarini, texnikasini va kelgusida boshqa laboratoriyalarda qanday ishlashni o'zlashtiradilar. Shuning uchun talabalar, avvalo, analitik kimyo laboratoriyasida ishlash tartibini puxta o'zlashtirib olishlari kerak, bu tartib hamma kimyoviy laboratoriyalar uchun umumiydir.

1. Ishni boshlashdan oldin talabalar darslikdan ishni bajarish uslubiyati bilan tanishadilar. Xalat kiyadilar.

2. Ish vaqtida tartibni saqlash, ish joyida va laboratoriyada tozalikka rioya qilishlari shart.

3. Ish joyini keraksiz buyumlar (sumka, idishlar, keraksiz asboblardan va hokazo) bilan qalashtirib yubormaslik kerak.

4. Reaktivlarni og'zi berk idishlarda saqlash lozim. Ishlatilgandan so'ng reaktivli idishlarning og'zini yopib, shlativdagi o'z o'rniga qo'yish kerak.

5. Gaz va tutum ajralishi bilan boradigan reaksiyalarni so'nma ventilyatsiyali shkafda o'tkazish zarur.

6. Reaktivlar, gaz, suv va elektr energiyasi isrof qilinishi kerak.

7. Ishlatilgan ishqorlar, kislotalar, simob birikmalarini, qo'riq'oshim qullidlarini umumiy kanalizatsiyaga oqizish zarur. Ularni alohida apatilgan idishlarga yig'ish lozim.

8. Yaxshi sozlangan, ko'k alanga berib yonuvchi gaz porchkalaridan foydalanish kerak.

9. Ish tugashi bilan elektr energiyasi, gaz va suvni o'churish, idishlarni yuvish, ish joyini tozalash va laboratoriyani tartibga keltirish kerak.

10. Ish jarayonida xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilish lozim.

Laboratoriya jurnalini tutish tartibi. Laboratoriya jurnalini tartibli va ko'rsatilgan shaklda tutish kerak. Dars vaqtida barcha jarayonni laboratoriya jurnaliga yozish shart emas. Sifat analizi bajarilayotganda natijalarni jurnalga quyidagi tartibda yozish tavsiya qilinadi:

1. Laboratoriya ishinin nomi.
2. Laboratoriya ishini olib borish tartibi.
3. Reaksiya tenglamalarining molekulyar va ionli holatdagi ko'rinishi, bu reaksiyalardan ko'zda tutilgan maqsad, bajarilish sharoiti va tashqi effekti (cho'kma hosil bo'lishi, gaz ajralishi yoki eritma rangining o'zgarishi).

7-§. XAVFSIZLIK TEXNIKASI

Laboratoriya ishlarini boshlashdan oldin talabalar xavfsizlik texnikasi qoidalari bilan puxta tanishgan bo'lishlari kerak. Bu qoidalar quyidagilardan iborat:

1. Konsentrlangan kislota va ishqor eritmaları, shuningdek, xromli aralashma bilan ishlayotganda ehtiyot bo'lish zarur. Ularning qo'lga va kiyimga tegishidan saqlanish lozim.

2. Konsentrlangan sulfat kislotani suyultirayotganda suvni kislotaga emas, balki aksincha, kislotani suvga ozozdan quyish kerak, chunki konsentrlangan sulfat kislotaga suv qo'shilganda katta miqdorda issiqlik chiqadi va oqibatda idishlardan tashqariga kislota sachrab ketishi mumkin.

3. Katta miqdordagi konsentrlangan kislota quyilayotganda rezina qo'lqop, fartuk va etik kiyish, himoya ko'zoynagini taqish kerak.

4. Konsentrlangan kislota, ishqor va ammiak eritmalarini pipetkaga og'iz yordamida chiqarib olish qatiyan man etiladi.

5. Qattiq holdagi moddalarni pinset yoki qisqichlar bilan dona-dona qilib, maydalanganini esa chinni qoshiqda olish kerak.

6. Zaharli moddalar, masalan, bariy, qo'rg'oshin, ~~metil~~metilnyak, stand bilan ishlayotganda ularni organizmga ta'sir etmasligi uchun respirator yoki doka bog'lami tutilib olish shart, ish tugagandan keyin esa qo'lni yuvulib yuvish kerak.

7. Kimyo laboratoriyasida ovqatlanish qat'iyan man etiladi.

8. Laboratoriyada yonuvchan va portlovchan moddalarni saqlash va ularga yaqin joyda alanga, elektr asboblari bilan ishlash taqiqlanadi.

Tibbiy birinchi yordam ko'rsatish. Laboratoriyada ishlayotganda xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilmaslik tufayli baxtsiz hodisalarga, shu jumladan I, II, III darajadagi kuyishlarga olib kelishi mumkin.

Birinchi darajali kuyganda teri qizaradi. Bunda kuygan joyga 90—95% li etil spirtga bo'ktirilgan paxta bosilishi lozim.

Ikkinchi darajali kuygan terida pufakchalar hosil bo'ladi. Bu holda terini 90—95% li etil spirt yoki 5% li $KMnO_4$ eritmasi bilan yuvib tashlash kerak.

Uchinchi darajali kuyganda teri juda qattiq shikastlanadi. Bunda shikastlangan joy toza doka bog'lami bilan bog'lamb, bemor tibbiyot bo'limiga olib borilishi kerak.

Teri konsentrlangan sulfat kislotada kuygan bo'lsa, shu joy dastlab quruq doka bilan asta-sekin artiladi, bundan so'ng yaxshilab, avval suv bilan, so'ngra natriy gidrokarbonat ($NaHCO_3$) ning 3% li eritmasi bilan yuviladi. Agar reaktiv ko'zga sachragan bo'lsa, ko'z mo'l miqdordagi suv bilan yuvilishi kerak, so'ngra tezda zararlangan kishini tibbiyot bo'limiga olib borish kerak. Teri suyultirilgan kislota yoki ishqor eritmasi ta'sirida kuygan, shu joy avval mo'l miqdordagi suv bilan yuvilishi kerak. So'ngra (agar kislota ta'sirida kuygan bo'lsa) natriy gidrokarbonat (ichimlik soda) eritmasi bilan, ishqor ta'sirida kuygan bo'lsa, shu joy sirka kislotaning 1% li

eritmasi bilan yuvilishi lozim. Agar og‘iz va lab kislota ta‘sirida kuygan bo‘lsa, bu organlarni o‘simlik yog‘ining suvli suspenziyasi bilan chayish kerak. Og‘iz va lab ishqorda yoki ammoniy gidrat ta‘sirida kuysa, bu organlar sirka yoki limon kislotaning 1% li eritmasi bilan chayilishi lozim.

Ammiak bilan zaharlanganda bemorga ko‘p miqdorda limon yoki sirka kislota qo‘shilgan suv ichirib, qusishga majbur qilish lozim. Shundan so‘ng o‘simlik moyi, tuxum oqsili yoki sut ichish lozim bo‘ladi. Agar tananing biror joyi jarohatlansa, o‘sha joy yodning spirtli eritmasi yoki 5% li vodorod peroksid bilan yuvib bog‘lanishi kerak. Agar jarohat jiddiy bo‘lsa, tibbiyot bo‘limiga murojaat qilish zarur.

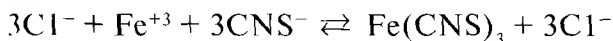
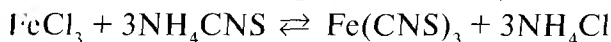
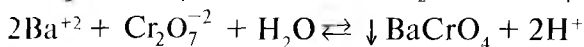
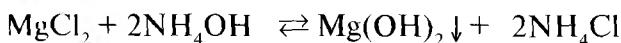
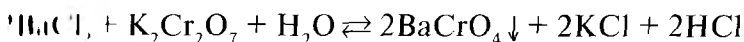
Yong‘inga qarshi xayfsizlik choralari. Agar yong‘in sodir bo‘lsa, gaz va elektr uskunalarni tezda o‘chirib, xonadan barcha yonadigan va portlaydigan moddalarni olib chiqish kerak. Olovni o‘t o‘chirgich, qum yoki asbest sholcha bilan o‘chirish lozim. Agar yong‘inni shu usulda o‘chirishning imkoni bo‘lmasa, o‘t o‘chiruvchilar komandasini yordamga chaqirish lozim bo‘ladi.

II bob

NAZARIY MASALALAR

8-§. MASSALAR TA'SIRI QONUNI

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



Bunday tenglamalarda tenglik belgisi (=) o'rniga qaytarlik belgisi (\rightleftharpoons) qo'yiladi. Bir vaqtda sodir bo'ladigan ikki reaksiyaning biri chapdan o'ngga tomon borsa (\rightarrow) *to'g'ri reaksiya*, o'ngdan chapga borsa (\leftarrow) *qaytar reaksiya* deyiladi.

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

Kimyoviy muvozanatning vujudga kelishiga sabab shuki, dastlab, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari va, demak, to'g'ri reaksiyaning tezligi katta bo'ladi; vaqt o'tishi bilan bu miqdorlar kamayib, hosil bo'layotgan moddalar konsentratsiyasi va teskari reaksiya tezligi ortadi va ma'lum vaqtdan keyin ular bir-biriga tenglashib qoladi.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyalarga kirishadigan moddalar konsentratsiyasining vaqt birligida

o'zgarishi bilan o'lanadi. Ma'lumki, molekulalar yoki ionlarning o'zaro to'qnashishi kimyoviy reaksiyalarni vujudga keltiradi, demak, bir xil sharoitda ularning to'qnashishlari qancha ko'p bo'lsa, reaksiyaning tezligi ham shuncha katta bo'lishi kerak. Reaksiyaning tezligi moddalar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, eritmadagi har bir molekula yoki ionning konsentratsiyasi qancha ko'p bo'lsa, ular shuncha tez to'qnashib turadi. Masalan, eritmada quyidagi qaytar reaksiya borayapti, deb faraz qilsak:



Bunda: A, B, C, D — reaksiyada ishtirok etgan eritmadagi moddalar miqdori.

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

Ma'lumki, reaksiyaga kirishadigan va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddalarning konsentratsiyalari bir litrdagi mol miqdori bilan ifodalanadi, tenglamalarda moddalarning konsentratsiyalari o'rta qavs ichiga olib ko'rsatiladi. Demak, to'g'ri reaksiyaning tezligini quyidagacha yozish mumkin:

$$v_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B] \quad (1)$$

Bunda: v_1 — to'g'ri reaksiyaning tezligi; K_1 — to'g'ri reaksiyaning tezlik konstantasi, deb ataluvchi proporsionallik koeffitsiyenti.

Agar $[A]$ va $[B]$ moddalar konsentratsiyalari 1 mol bo'lsa:

$$v_1 = K_1$$

Reaksiyaga kirishadigan har bitta moddaning konsentratsiyasi 1 mol/litr bo'lganda (yoki ularning ko'paytmasi birga teng bo'lsa) boradigan reaksiyaning shu sharoitdagi tezligi uning *tezlik konstantasi* deyiladi. Xuddi

shunga o'xshash, teskari reaksiyaning tezligini quyidagicha yozish mumkin:

$$v_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D] \quad (2)$$

Ilgari aytib o'tganimizdek, reaksiya davomida A va B moddalarning konsentratsiyalari borgan sari kamayib, C va D moddalarning konsentratsiyalari ortib boradi. Demak, vaqt o'tgan sari to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi noldan boshlab ortib boradi. Nihoyat, ma'lum vaqtdan keyin reaksiyalar tezligi tenglashib qoladi.

Reaksiyaga kirishayotgan moddalar sistemasining to'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari o'zaro tenglashganda kimyoviy muvozanat vujudga keladi.

Kimyoviy muvozanat vaqtida har bir moddaning qancha molekulasi reaksiyaga kirishsa, qarama-qarshi reaksiya natijasida ulardan shuncha miqdorda yana qayta hosil bo'ladi. Demak, kimyoviy muvozanat vujudga kelganda reaksiya borayotgan aralashmadagi moddalar konsentratsiyasi o'zgarmay qoladi. Bunda reaksiya go'yo to'xtab qolgandek bo'ladi; aslida esa ikkala reaksiya ham davom etaveradi, biroq ularning biri ikkinchisining natijasini yo'qqa chiqara boradi.

Shunday qilib, kimyoviy muvozanat *harakatchan* yoki *dinamik muvozanat*dir.

Muvozanat holatida $v_1 = v_2$ bo'ladi. Bu tenglamaga (1) va (2) tenglamalardagi v_1 va v_2 larning qiymatini qo'yamiz:

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

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

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

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

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

Xuddi shunga o'xshash,

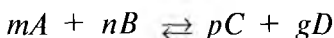


reaksiyaning muvozanat holatiga reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi quyidagi:

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

tenglamani qanoatlantirgan vaqtda vujudga keladi.

Umumiy holda:



reaksiya uchun (m , n , p va g) — stexiometrik koeffitsiyentlar muvozanat holatida:

$$K = \frac{[C]^p \cdot [D]^g}{[A]^m \cdot [B]^n}, \text{ bo'ladi.} \quad (4)$$

Mazkur tenglama (4) kimyoning eng asosiy qonunlaridan bo'lgan *massalar ta'siri qonunining* matematik ifodasi bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi:

Muvozanat holatida reaksiya natijasida hosil bo'lgan moddalar molyar konsentratsiyalari ko'paytmasining reaksiya uchun olingan moddalar molyar konsentratsiyalari ko'paytmasiga bo'lgan nisbati berilgan temperaturada shu reaksiya uchun doimiy son bo'lib, muvozanat konstantasi deyiladi.

Kimyoviy muvozanat konstantasi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasiga bog'liq emas va o'zgarmas bosim hamda temperaturada doimiylikicha qoladi.

Bosim hamda temperatura o'zgarganida muvozanat konstantasining qiymati ham o'zgaradi. Boshlang'ich moddalar konsentratsiyasining ortishi reaksiya mahsulotlarining hosil bo'lishini (demak, konsentratsiyasini) ko'paytiradi.

Kimyoviy muvozanat konstantasining qiymatiga qarab, sistemadagi to'g'ri yoki teskari reaksiya tezroq borayotganligi haqida fikr yuritish mumkin.

Muvozanat konstantasi K ning fizik ma'nosini uning k_1/k_2 ga tengligidan bilsa bo'ladi. K ning qiymati 1 dan katta bo'lsa, u berilgan temperaturada to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligidan katta ekanini ko'rsatadi. Agar K ning qiymati birdan kichik bo'lsa, bu teskari reaksiyaning katta tezlik bilan borayotganini bildiradi.

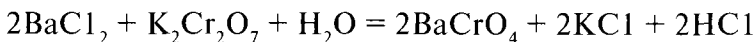
Demak, K ning son qiymatiga qarab, reaksiyaning qaysi tomonga borayotganini bilish mumkin. Agar muvozanat konstantasi K juda katta bo'lsa, bu to'g'ri reaksiya deyarli oxirigacha borishini, teskari reaksiya esa deyarli bo'lmayotganini bildiradi. Boshqacha qilib aytganda, bu holda muvozanat o'ngga siljigan bo'ladi. K ning qiymati juda kichik bo'lsa, asosan teskari reaksiya ketib, muvozanat chapga kuchli darajada siljigan bo'ladi. Niloyat, agar K ning qiymati birga yaqin bo'lsa, reaksiya qaytar bo'ladi.

Quyida sistemaning muvozanat holati K ning qiymatidan tashqari, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning dastlabki konsentratsiyalariga ham bog'liq bo'lishi ko'rsatilgan. Aksincha, muvozanat konstantasi K moddalarning dastlabki konsentratsiyasiga bog'liq emas. K ning doimiyligini ham xuddi ana shu ma'noda tushunmoq kerak. Chunki, A va B moddalarning konsentratsiyalari qanday bo'lishidan qat'i nazar:

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

nisbat muvozanat holatida, o'zgarmas temperaturada bir xil qiymatga ega bo'ladi. Temperaturaning har qanday o'zgarishi K qiymatining o'zgarishiga olib keladi. Boshqacha qilib aytganda, berilgan modda ma'lum bir temperaturada qandaydir muayyan eruvchanlikka ega bo'lsa, har bir temperatura uchun reaksiya muvozanat konstantasining ham ma'lum qiymati to'g'ri keladi.

Faraz qilaylik:



reaksiyada muvozanat qaror topgandan keyin reaksiya uchun olingan moddalarning birortasidan (masalan, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) qo'shiladi. Muvozanat darhol reaksiya mahsulotlari — BaCrO_4 , KCl va HCl hosil bo'lishi tomoniga siljiydi. Bu reaksiya:

$$\frac{[\text{BaCrO}_4]^2 \cdot [\text{KCl}]^2 \cdot [\text{HCl}]^2}{[\text{BaCl}_2]^2 \cdot [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

nisbat reaksiya konstantasi K ga teng bo'lguncha shu yo'nalishda davom etadi. Endi muvozanat hamma moddalarning boshqa konsentratsiyalarida vujudga keladi.

Xuddi shunga o'xshash, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddalardan birining, masalan, KCl ning qo'shilishi teskari reaksiyaning tezligini vaqtincha oshiradi. Shunday qilib, reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining qo'shilishi kimyoviy muvozanatni siljitadi va bu jarayon reaksiyada ishtirok etayotgan hamma moddalarning konsentratsiyalari massalar ta'siri qonuni tenglamasini qanoatlantirmaguncha davom etaveradi. Qo'shilgan modda qaysi reaksiyaga sarflansa, hamma vaqt shu reaksiyaning tezligi ortadi.

Bundan muhim xulosa chiqarish mumkin: *qaytar reaksiyalarda dastlabki moddalardan birini (masalan, BaCl_2 ni) yetarli darajada to'liq o'zgartirish uchun shu o'zgarishni vujudga keltiradigan reagentdan (mazkur*

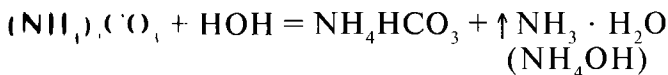
misolda bunday reagent $K_2Cr_2O_7$) mo'roq ta'sir ettirish kerak

Foydalanish qulay bo'lishi uchun, ko'pincha, muvozanat konstantasi K ning o'rniga muvozanat konstantasi ko'rsatkichidan foydalaniladi, bu ko'rsatkich muvozanat konstantasi logarifmining teskari ifodasidir:

$$pK = -\lg K$$

$pA = 0$ bo'lganda teskari reaksiya, $pK < 0$ bo'lganda esa to'g'ri reaksiya ko'proq sodir bo'ladi.

Analizlar o'tkazishda ko'pchilik kimyoviy reaksiyalar osonligicha borib, ma'lum miqdorda mahsulot hosil qilishning muhim ahamiyati bor. Muvozanat konstantasidan va muvozanatning siljishi mumkinligidan foydalamb, kimyoviy sistemaga reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birini mo'l miqdorda qo'shish orqali istalgan natijaga erishish mumkin. Masalan, analitik kimyoda ko'pchilik kationlarni cho'ktirish uchun ishlatiladigan ammoniy karbonat $(NH_4)_2CO_3$ eritmada gidrolizlanadi:



U reaksiyaning muvozanat konstantasi quyidagicha bo'ladi

$$K = \frac{[NH_4HCO_3] \cdot [NH_4OH]}{[(NH_4)_2CO_3] \cdot [H_2O]} = 15,3$$

K ning qiymati katta ekanligi ammoniy karbonatning ancha qismi gidroliz mahsulotlariga aylanganligini ko'rsatadi. Reaksiya mahsulotlaridan birining konsentratsiyasini, masalan, ammiakning konsentratsiyasini tesbitdan 10 marta oshirish bilan reaksiyaning muvozanatini chapga siljitish mumkin. Bunda muvozanat konstanta o'zgarmas bo'lganda boshlang'ich ammoniy karbonatning konsentratsiyasi ham 10 marta ortadi va

gidrolizlanish darajasi kamayadi. Bu holda Le-Shatelyening muvozanatni siljitish prinsipi amal qiladi: *Kimyoviy muvozanat holatida turgan sistemaga biror tashqi ta'sir o'tkazilsa, unda muvozanat shu ta'sirning kamayishiga olib keladigan tomonga siljiydi.*

Massalar ta'siri qonunining analitik kimyoda ahamiyati juda katta bo'lib, undan quyidagi sohalarda foydalaniladi:

1. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasini hisoblash.

2. Gidroliz konstantasini hisoblash.

3. Kompleks birikmalarning konsentratsiya barqarorligini hisoblash.

4. Yomon eriydigan cho'kmalarning hosil bo'lishini va ularning erishini hisobga olish.

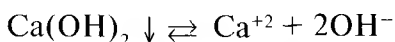
5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yo'nalishi.

Muvozanat konstantasining tenglamasini ifodalashda eritmada erigan holatda bo'lgan ionlar yoki molekulyar birikmalargina hisobga olinadi.

Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar cho'kma tarkibidan gazzimon modda ko'rinishida ajralib chiqayotgan bo'lsa, ularning eritmada faol miqdorini aniqlash mumkin bo'lmasa, uni doimiy deb qabul qilinadi va K bilan belgilanadi.

Erituvchi kimyoviy reaksiyaga kirishgan holatda uning miqdori doimiy deb qabul qilinadi.

Cho'kma ishtirokidagi reaksiyaning muvozanat konstantasi ushbu ko'rinishga ega bo'ladi:



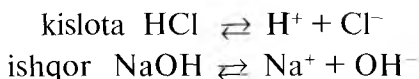
$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Ca(OH)}_2]}$$

$$K_1 \cdot [\text{Ca(OH)}_2] = [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

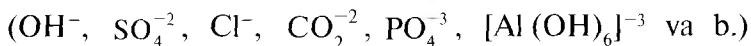
9-§. ELEKTROLIT ERITMALAR. ELEKTROLITIK DISSOTSILANISH NAZARIYASINING ASOSLARI

Elektrolitik dissotsilanish nazariyasini 1887-yilda S. Arrenius yaratgan. Bu nazariya bo'yicha hamma moddalar elektrolitlarga va elektrolitmaslarga bo'linadi. Elektrolitlarning suvdagi eritmaları va suyuqlanmalari o'zidan elektr tokini o'tkazadi. Bularga kislotalar, ishqorlar va tuzlar kiradi. Suyuqlanmalari va eritmaları o'zidan elektr tokini o'tkazmaydigan ko'pgina organik birikmalar elektrolitmaslar jumlasiga kiradi.

Elektrolitlarning molekullari suvda eriganda musbat va manfiy ionlarga dissotsilanadi. Masalan:



Bunda musbat zaryadli ionlar *kationlar*, manfiylari esa *anionlar* deb ataladi. Metallar, vodorod va ba'zi kompleks birikmalarning ionlari musbat zaryadli bo'lib, ular kationlar jumlasiga kiradi (K^+ , H^+ , Mg^{+2} , Fe^{+3} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ va hokazo). Manfiy zaryadlarga ega bo'lgan gidroksil gruppalari, kislota qoldiqlari va ba'zi kompleks birikmalarning ionlari anionlar jumlasidandir:



Suvda eritilgan elektrolit ionlarning suv molekullari bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida gidratlar yoki gidratlangan ionlar hosil qiladi. Boshqacha aytganda, dissotsilanish natijasida birikma ionlari bilan suv molekulasi kompleksi hosil bo'ladi. Gidratlangan ionlarda suv molekulasi miqdori o'zgarib turishi mumkin.

Vodorod kationi suvdagi eritmada bir molekula suv bilan gidratlangan bo'ladi $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$. U H_3O^+ formula

bilan ifodalanadi va *gidroksoniy ioni* deb ataladi. Shuning uchun suvdagi eritmalarda H^+ kationi bo'lmaydi va H_3O^+ holda ko'rsatiladi. Bu formula qisqartirilgan holda yozilganda suv molekulasini tushirib qoldiriladi va H^+ bilan ifodalanadi. Boshqa gidratlangan ionlarni yozishda, masalan, $[Fe(H_2O)_n]^{+3}$, $[Cl(H_2O)_n]^-$ tarzida emas, balki Fe^{+3} va Cl^- holda yoziladi.

Gidratlangan ionlar elektrolitik dissotsilanish natijasida hosil bo'ladi va elektronlarni berish yoki qabul qilish natijasida hosil bo'ladigan ionlar bir xil belgilanadi: H^+ , Fe^{+3} , Cl^- , NO_3^- va b. Elektrodga yetishgandan so'ng ionlar zaryadini yo'qotib, erkin atomga aylanadi. Ion xossalari esa shu element atomining xossalaridan farq qiladi. Masalan, xlor atomi xlor gazi Cl_2 ni hosil qiladi, u o'tkir hidli va zaharli, Cl^- ioni esa hidsiz va zaharli emas.

Elektrolitlar eritmalarini dissotsilanish darajasi α bilan ifodalanadi. Dissotsilanish — bu qaytar jarayon bo'lib, u hech qachon oxirigacha bormaydi va turli elektrolitlar turli darajada dissotsilanadi.

Elektrolitlar molekularining qancha miqdori ionlarga ajralganligini ko'rsatuvchi son elektrolitlarning *dissotsilanish darajasi* (α) deyiladi.

Dissotsilanish darajasi ionlarga ajralgan molekular sonining elektrolitni umumiy molekular soniga nisbati bilan ifodalanadi.

$$\alpha = \frac{\text{ionlarga ajralgan molekular soni}}{\text{umumiy molekular soni}}$$

$\alpha < 5\%$ kuchsiz, $\alpha \geq 30\%$ o'rta va $\alpha \geq 30\%$ dan ko'p bo'lsa, elektrolit kuchli bo'ladi.

Dissotsilanish darajasi tajriba yo'li bilan aniqlanadi va ma'lum son qiymati yoki foiz birliklarda ifodalanadi. Masalan, $\alpha = 0,6$ yoki 60% bo'lsa, bu elektrolit tarkibidagi har 100 ta molekuladan 60 tasi ionlarga

parchalangan, demakdir. Agar $\alpha = 0$ bo'lsa, u holda dissotsilanish sodir bo'lmaydi. Agar $\alpha = 100\%$ bo'lsa, u holda elektrolit ionlarga to'liq parchalanadi.

Dissotsilanish darajasi eritmaning konsentratsiyasi va temperaturasi bog'liq. Temperatura ko'tarilishi bilan α ham ortadi. Konsentratsiya ortishi bilan α kamayadi, chunki eritmada kation va anionlar bir-biriga qancha yaqin bo'lsa, ular shuncha bir-biriga kuchli tortiladi, ya'ni ionlar orasidagi masofa eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq.

Dissotsilanish darajasiga qarab, elektrolitlar uchta gruppaga bo'linadi: kuchli, o'rta va kuchsiz elektrolitlar.

Kuchli elektrolitlar eritmalarda to'liq dissotsilanadi. Masalan, anorganik kislotalar (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 va b.), ishqorlar (NaOH , KOH , LiOH), shuningdek, suvda eriydigan va erimaydigan tuzlar.

Mineral kislota va ishqorlarning faqat juda suyultirilgan eritmalarigina kuchli elektrolit xususiyatini namoyon qiladi. Kuchsiz elektrolitlarda modda molekulari kam miqdorda ionlarga parchalanadi. Ularga quyidagilar kiradi:

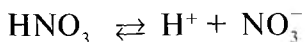
1. Anorganik kislotalar (H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2S , H_2BO_3 , HClO_3 , H_2CO_3 va b.).
2. Suvda kam eriydigan metall gidroksidlari, ammiakli suv, oddiy suv (H_2O , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ va b.).
3. Organik kislotalar ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOH va b.).

Elektrolit eritmalarning dissotsilanishi

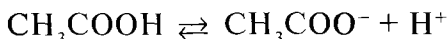
Kislota, ishqor va tuzlarning ionlarga ajralishi nazariyasi elektrolitik dissotsilanish orqali tushuntiriladi.

Kislotalarning dissotsilanishi. Dissotsilanish nuqtayi nazaridan suvdagi eritmalar dissotsilanganda faqat bitta vodorod kationini hosil qiladigan elektrolitlar *kislotalar* deyiladi. Bir molekula kislota dissotsilanganda hosil bo'ladigan vodorod kationining soniga qarab *kislotaning negizliliği* aniqlanadi.

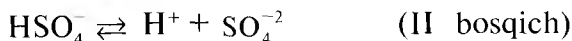
Bir negizli kislotalar dissotsilanganda bitta vodorod kationini hosil qiladi, dissotsilanish esa bir bosqichda boradi. Masalan:



Sirka kislota molekulasida CH_3COOH to'rtta vodorod atomi borligiga qaramasdan, bu kislota dissotsilanganda faqat karboksil gruppasidagi birgina vodorod kationi holida ajraladi va dissotsilanish bir bosqichda boradi:

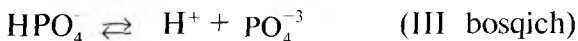
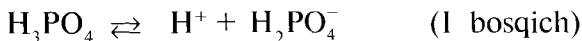


Ikki yoki undan ortiq negizli kislotalar vodorod kationini birin-ketin ajratib, bosqichli dissotsilanishga uchraydi. Masalan, sulfat kislotaning dissotsilanishi ikki bosqichda boradi:



Dissotsilanish birinchi bosqichda kuchliroq bo'ladi. Yuqoridagi tenglamadan ko'rinib turibdiki, H_2SO_4 eritmasida uch xil ion bor, ya'ni H^+ , HSO_4^- , SO_4^{-2} .

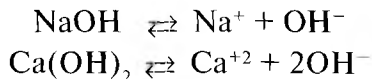
Uch negizli kislotalar, masalan, fosfat kislota uch bosqichda dissotsilanadi:



Dissotsilanish birinchi bosqichda kuchli boradi, uchinchi bosqichda esa juda kuchsiz bo'ladi. H_3PO_4 ning suvdagi eritmasida turli xil ionlar mavjud bo'ladi, ya'ni

vodorod H^+ , digidrofosfat $H_2PO_4^-$, gidrofosfat HPO_4^- va fosfat PO_4^{3-} .

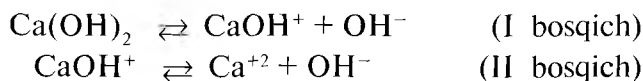
Gidroksidlarning dissotsilanishi. Eritmalar dissotsilanganda metall ioni bilan faqat gidroksil anionlariga parchalanadigan moddalar *gidroksidlar* deb ataladi:



Ko'pchilik gidroksidlar suvda erimaydi. Suvda eruvchan gidroksidlar *ishqorlar* deb ataladi (NH_4OH dan tashqari).

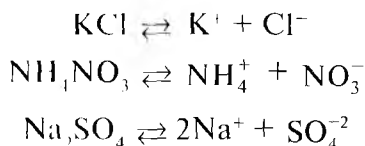
Bir molekula gidroksid dissotsilanganda hosil bo'lgan gidroksid ionlari soni shu modda gidroksidining necha kislotali ekanligini ko'rsatadi.

Masalan, $NaOH$ bir kislotali gidroksid, $Ca(OH)_2$ ikki kislotali gidroksid. Ikki kislotali gidroksid ikki bosqichda dissotsilanadi:

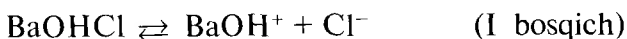


Tuzlarning dissotsilanishi. Tuzlar o'rta (normal), asosli, kislotali, qo'sh va kompleks tuzlarga bo'linadi. Masalan, normal tuz K_2CO_3 — kaliy karbonat, kislotali tuz $KHCO_3$ — kaliy gidrokarbonat, asosli tuz $Al(OH)Cl_2$ — alyuminiy gidroksixlorid, qo'shtuz $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — temir ammoniy sulfat, kompleks tuz $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — tetraammonis (II) sulfat.

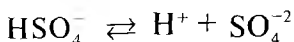
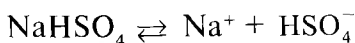
Normal tuzlarning elektrolitlari dissotsilanganda metall kationi (yoki ammoniy NH_4^+) bilan kislota qoldig'i anionga ajraladi. Masalan:



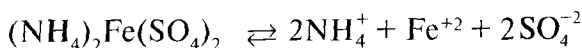
Asosli tuzlarning elektrolitlari ikki bosqichda dissotsilanganda birinchi bosqichda gidroksid kationi bilan kislota qoldig'i anioni, ikkinchi bosqichda metall kationi bilan gidroksid anioni hosil bo'ladi:



Kislotali tuzlarning elektrolitlari dissotsilanganda ikki xil turdagi kation: metall va vodorod kationlari hosil bo'ladi. Kislotali tuzlar eritmalarining dissotsilanishi bosqichli jarayondir. Masalan, natriy gidrosulfat eritmasi NaHSO_4 quyidagicha dissotsilanadi:

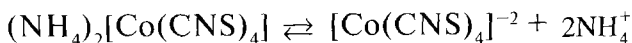
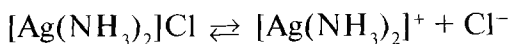


Qo'shtuzlarning elektrolitlari dissotsilanganda ikki xil turdagi metall kationlari hosil bo'ladi. Masalan, qo'shtuz — temir (II) ammoniy sulfat eritmasi shunday dissotsilanadi:

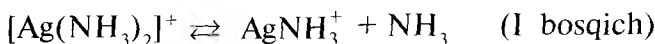


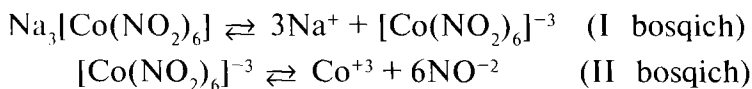
Kompleks tuzlarning elektrolitlari dissotsilanganda ikki turdagi ion, ya'ni oddiy va kompleks (murakkab) ion hosil bo'ladi. Kompleks ion ham kation, ham anion bo'lishi mumkin.

Masalan:



Kompleks ion bosqichli ionlanadi:



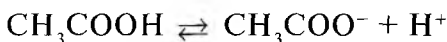


Bu yerda:

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — kompleks kation,

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$ — kompleks anion.

Elektrolit molekularining ionlanishi qaytar jara-yondir. Qarama-qarshi zaryadlangan ionlar eritmada o'zaro to'qnashganda bir-biriga tortishib, yana o'zaro birikishi va molekula (solvat) hosil qilishi mumkin. Gidratlar hosil qiluvchi suvni hisobga olmasdan turib, CH_3COOH ning ionlanish jarayonini quyidagi soddalashtirilgan tenglama bilan ifodalash mumkin:



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

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{diss.}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

yoki umumiy ko'rinishda:

$$K = \frac{C_k \cdot C_a}{C_m} \quad (1)$$

Bu yerda: C_k va C_a — kation va anionlarning konsentratsiyalari, C_m — berilgan elektrolitning ionlanmagan molekulari konsentratsiyasi, K — elektrolitning ionlanish konstantasi deyiladi. U elektrolitning ionlarga ajralish moyilligining o'lchovidir.

Haqiqatan ham, tenglama (1) dan ko'rinadiki, K ning qiymati qancha katta bo'lsa, ionlar konsentratsiyasi

C_k va C_A ham shuncha katta, ya'ni berilgan elektrolit shuncha kuchli ionlangan bo'ladi.

Binar elektrolitning, masalan: CH_3COOH ning har bir ajralayotgan molekulasini bittadan kation H^+ va bittadan anion CH_3COO^- berishini hisobga olsak va uning ionlanish darajasi α ga teng bo'lsa, ionlanish konstantasi tenglamasini boshqacha ko'rinishda yozish mumkin. Bunda eritmada C mol kislota, CH_3COOH ning ionlangan mollar soni C_α bo'ladi, bundan:

$$C_k = C_A = C_\alpha.$$

Sirka kislotaning umumiy konsentratsiyasi C dan ionlangan molekularlar C_α miqdorini ayirsak, uning ionlanmagan molekulari miqdori C_M ni topamiz:

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

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

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

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

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

$$C\alpha^2 = K \quad \text{va} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} \quad (3)$$

deb yozish mumkin.

Bundan ko'rinib turibdiki, *eritma suyultirilgan sari* (ya'ni C ning miqdori kamayishi bilan) *uning ionlanish darajasi ortib boradi*; bu tajribada ham kuzatiladi.

Elektrolitning birorta muayyan C konsentratsiyadagi ionlanish darajasi α ni tajribada o'lchab va bu kattaliklarni

tenglama (3) ga qo'yib, ionlanish konstantasini topish oson.

Misollar. 1) 0,1 n NH_4OH eritmasining ionlanish darajasini hisoblab toping.

Yechish. Formula (3) ga $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ va C ning son qiymatlarini qo'yamiz:

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

$$\alpha = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-4}} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%.$$

2) 0,1 n CH_3COOH eritmasining ionlanish darajasini hisoblab toping:

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

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Yechish:

$$K = 1,85 \cdot 10^{-5} = 0,0000185,$$

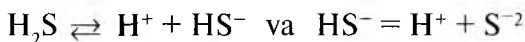
$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C}} = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,35 \cdot 10^{-2} = 1,35\% ,$$

$$K = C\alpha^2 = 0,1(1,35 \cdot 10^{-2})^2 = 1,85 \cdot 10^{-4}.$$

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

Masalan, 25°C da $K_{\text{HNO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{HF}} = 6,61 \cdot 10^{-4}$ ekanligi berilgan. Dissotsilanish konstantasi qiymatlariga ko'ra fluorid kislotaga nisbatan kuchli, chunki $K_{\text{HF}} > K_{\text{HNO}_3}$, degan xulosani chiqarish mumkin.

Shuni aytib o'tish kerakki, ikki va ko'p negizli kislotalar eritmasida ularning har xil ionlanish bosqichiga to'g'ri keladigan bir necha muvozanat bo'lib, bularning har birida ionlanish konstantasi bo'ladi. Masalan, sulfid kislotalarning ikki bosqichda ionlanishi uchun:



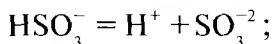
$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \quad \text{va} \quad K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 8,9 \cdot 10^{-8}; \quad K_{\text{HS}^-} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

Sulfit kislotalarning ikki bosqichda ionlanishi uchun:



$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = 1,7 \cdot 10^{-2}$$



$$K_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki,

$$K_{\text{H}_2\text{SO}_3} > K_{\text{HSO}_3^-}$$

Massalar ta'siri qonunini elektrolitlar va suvda suyultirilgan kuchsiz elektrolitlar uchun qo'llasa bo'ladi. Hamma kuchli elektrolitlar (kislota, ishqor va tuzlarning eritmalari) va kuchsiz elektrolitlarning suvdagi kon-

sentrlangan eritmalari massalar ta'siri qonuniga bo'y-sunavermaydi. Chunki bunday eritmalarda ionlararo ta'sir kuchining kattaligi tufayli (o'zaro tortishish kuchi paydo bo'ladi) ionlarning harakati suyultirilgan kuchsiz elektrolitlardagiga nisbatan kamroqdir.

Kuchsiz elektrolitning dissotsilanishiga bir ismli ionning ta'siri

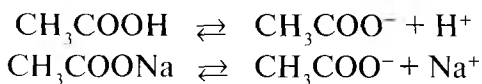
Massalar ta'siri qonuniga ko'ra reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birining konsentratsiyasini o'zgartirish yo'li bilan kimyoviy muvozanatni biror tomonga siljitish mumkin. Elektrolitning ionlanishida ham muvozanatni shu tariqa siljitish mumkin.

Agar kuchsiz elektrolit bo'lgan sirka kislotasi eritmasiga uning biror tuzi qo'shilsa, bir qancha «bir ismli» (ya'ni ayni elektrolitning ionlaridan biri bilan bir xil CH_3COO^- ionlari kiritilgan bo'ladi:

Bu quyidagi formula bilan ifodalangan muvozanatni buzadi:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

Buzilgan muvozanat H^+ ionlari bilan CH_3COO^- ionlari birikib, ionlanmagan CH_3COOH molekularini hosil qilishi natijasida qaytadan tiklanadi. Shunday qilib, kuchsiz elektrolit eritmasiga (bu o'rinda CH_3COOH) bir ismli ioni bor biror kuchli elektrolit (CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ va b.) qo'shilsa, kuchsiz elektrolitning ionlanish darajasi kamayadi:



Bunda sirka kislota eritmasidagi H^+ ionlarining konsentratsiyasi juda kamayib ketadi; natijada sirka kislota o'z tuzi ishtirokida nihoyatda kuchsiz kislotaga aylanib qoladi. Bir ismli ionning qo'shilishi shu ion mavjud bo'lgan asosiy elektrolitning dissotsilanishini kamaytiradi.

10-§. SUVLI ERITMALARDAGI KIMYOVIY REAKSIYALAR. IONLI REAKSIYALAR

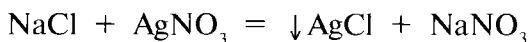
Elektrolitik dissotsilanish nazariyasiga asosan elektrolitlarning suvdagi eritmalarida reaksiyalar reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar molekulari orasida emas, ularning ionlari orasida sodir bo'ladi. Bunday reaksiyalar *ionli reaksiyalar* deyiladi. Arap reaksiya natijasida ionlarning oksidlanish darajasi o'zgarmasa, bunday reaksiyalar *ion almashinish reaksiyalari* deyiladi.

Ion almashinish reaksiyalarining yo'nalishi reaksiya mahsulotlarida qiyin eriydigan birikmalar, kam dissotsilanadigan molekularlar, shu jumladan, kompleks ionlar va birikmalar yoki gazsimon mahsulotlar hosil bo'lishi bilan belgilanadi.

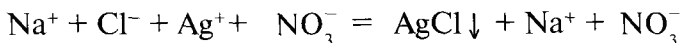
Ion almashinish reaksiyalarini uch xil reaksiyalar ko'rinishida — molekulyar, to'liq ionli va qisqartirilgan ionli ko'rinishda yozish mumkin. Bunda kam eriydigan (cho'kmalar), kam dissotsilanadigan (kuchsiz elektrolitlar) va gazsimon moddalar molekulyar holatda yoziladi.

Suvda eriydigan kuchli elektrolitlar ionli holatda yoziladi. Qisqartirilgan ionli shaklda esa faqat reaksiyada qatnashgan ion va molekularargina yoziladi.

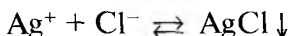
Reaksiya tenglamalarini molekulyar va ion shaklida ifodalaymiz. Natriy xlorid ($NaCl$) va kumush nitrat ($AgNO_3$) tuzlarining eritmaları orasidagi reaksiya natijasida kumush xlorid ($AgCl$) hosil bo'ladi. Reaksiya tenglamasini molekulyar holatda ifodalaymiz:



Cho'kmalar, gazlar va kuchsiz elektrolitlarni molekula shaklida yozishni e'tiborga olib, reaksiyani to'liq ionli shaklda ifodalaymiz:

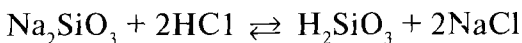


Reaksiyada qatnashayotgan bir ismli ionlarni (Na^+ va NO_3^-) reaksiya tenglamasidan tushirib qoldirsak, reaksiyaning qisqartirilgan ionli tenglamasi hosil bo'ladi:

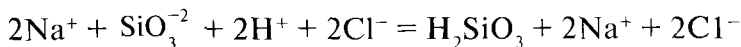


Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi nuqtayi nazaridan natriy (Na^+) kationlari va nitrat anionlari NO_3^- reaksiyada ishtirok etmaydi.

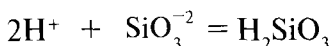
Natriy silikat (Na_2SiO_3) va xlorid kislota (HCl) orasidagi reaksiyani ham yuqoridagi tarzda ifodalaymiz. Bu reaksiya natijasida kuchsiz elektrolit — silikat kislota (H_2SiO_3) hosil bo'ladi. Shu reaksiyani molekulyar shaklda ifodalaymiz:



Agar dissotsilangan moddalar ionlar holida ifodalansa, bu reaksiyaning to'liq ionli tenglamasi quyidagicha bo'ladi:



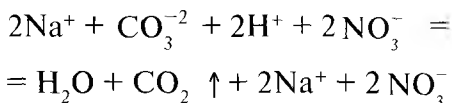
Reaksiyada qatnashmagan ionlarni (Na^+ va Cl^-) reaksiya tenglamasining ikkala tomonida qisqartirsak, reaksiyaning qisqartirilgan ionli tenglamasi hosil bo'ladi:



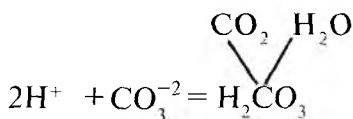
Yana bir misol. Natriy karbonat (Na_2CO_3) bilan nitrat kislota orasida bo'ladigan reaksiyada CO_2 gazi ajralib chiqadi. Bu reaksiyaning molekulyar tenglamasi quyidagicha:



Dissotsilangan molekullarni ion holda ifodalasak, bu reaksiyaning to'liq ionli tenglamasi quyidagicha bo'ladi:

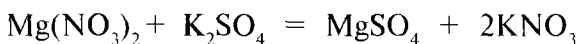


Reaksiyadagi bir ismli ionlarni (Na^+ va NO_3^-) tenglamaning ikkala tomonidan tushirib qoldiramiz, bunda reaksiyaning qisqartirilgan ionli tenglamasi hosil bo'ladi:

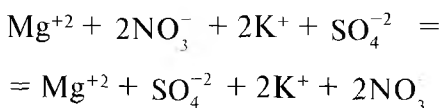


Yuqorida ko'rsatilgan reaksiyalar qaytmas reaksiyalar bo'lib, natijada cho'kma, kuchsiz elektrolit va gazsimon modda hosil bo'ladi.

Endi reaksiya natijasida cho'kma, gazsimon modda yoki kuchsiz elektrolit hosil bo'lmaydigan holni ko'rib chiqamiz. Masalan, magniy nitrat $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bilan kaliy sulfat K_2SO_4 orasida boradigan reaksiyaning molekulyar va ionli tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



to'liq ionli tenglamasi:



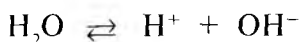
Reaksiyaning to'liq ionli tenglamasining ikkala tomonida ham bir xil ismli ionlar ishtirok etayapti. Haqiqatan ham $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ va K_2SO_4 tuzlari eritmalari aralashtirilsa, reaksiya borayotgan idishda biror o'zgarish

kuzatilmaydi. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasi bo'yicha bunday reaksiyalar sodir bo'lmaydi.

11-§. SUVNING IONLANISHI

Suv universal erituvchi hisoblanadi va u analitik kimyoda analizda ishlatiladi.

Analitik kimyoda sodir bo'ladigan reaksiyalarning ko'pchiligi suvli eritmalarda boradi. Suv kuchsiz elektrolit bo'lib, juda kam bo'lsa ham, quyidagi tenglamaga ko'ra dissotsilanadi:



Shuning uchun analiz qilinayotgan eritmada erigan molda ionlari bilan birga har doim H^+ va OH^- ionlari ham bo'ladi.

Suvning ionlanish darajasi juda kichik. Masalan, 25°C da 1 l suvning 1 : 10 000 000 (yoki 10^{-7}) mol igina ionlarga ajraladi. Modomiki, H_2O ning har qaysi molekulasidan ionlanish natijasida bittadan H^+ va OH^- ionlari hosil bo'lar ekan, ularning toza suvdagi konsentratsiyasi $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ g-ion/l bo'ladi.

H_2O ning ionlarga ajralish jarayoni boshqa kuchsiz elektrolitlardagidek, tepishli ionlanish konstantasining qiymati bilan ifodalaniishi mumkin:

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

Ionlanish konstantasining qiymatini hisoblash qiyin emasa. Malumki, 1 litr suvning (25°C da) og'irligi 997,8 g. H_2O ning molekulyar og'irligi 18,02. 1 litr suvda H_2O ning mol lar soni 25°C da:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997,8}{18,02} = 55,37 \text{ mol bo'ladi.}$$

Bundan:

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

$[\text{H}_2\text{O}]$ ni o'ng tomonga o'tkazib, tenglamani soddalashtiramiz:

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

25° C da toza suvda $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, demak, shu temperaturada $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$ g-ion/l.

Suv ionlarga juda kam ajralganligi uchun ionlanish darajasining har qanday o'zgarishi suv molekularining konsentratsiyasiga juda kam ta'sir qiladi. Shuning uchun yuqoridagi tenglamada keltirilgan $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ning miqdorini amalda o'zgarimas deb hisoblanadi. Shuningdek, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ning miqdori ham o'zgarimasdir. Demak, hosil bo'lgan tenglamaning o'ng tomoni, binobarin, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ko'paytma ham o'zgarimas sondir. Bu o'zgarimas miqdor suvning ion ko'paytmasi deyiladi va $K_{\text{H}_2\text{O}}$ bilan ifodalanadi (1-jadval).

Harorat ko'tarilganda $K_{\text{H}_2\text{O}}$ miqdori tez orta boradi.

1-jadval

Har xil temperaturadagi suvning ion ko'paytmasi, $K_{\text{H}_2\text{O}}$

Tempe- ratura, °C	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}}$	Tempe- ratura°, C	$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}}$
0	$0,11 \times 10^{-14}$	$0,33 \times 10^{-7}$	40	$2,95 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-7}$
10	$0,30 \times 10^{-14}$	$0,54 \times 10^{-7}$	50	$5,50 \times 10^{-14}$	$2,34 \times 10^{-7}$
20	$0,69 \times 10^{-14}$	$0,8 \times 10^{-7}$	60	$9,35 \times 10^{-14}$	$3,09 \times 10^{-7}$
25	$1,00 \times 10^{-14}$	$1,00 \times 10^{-7}$	80	$25,61 \times 10^{-14}$	$5,01 \times 10^{-7}$
30	$1,48 \times 10^{-14}$	$1,20 \times 10^{-7}$	100	55×10^{-14}	$7,4 \times 10^{-7}$

$[H^+]$ $[OH^-]$ K_{H_2O} tenglamaning ma'nosi quyidagicha H^+ yoki OH^- ionlarining konsentratsiyasi qanchalik o'zgarmasin, ularning ko'paytmasi suvli har qanday eritmada $25^\circ C$ da 10^{-14} g-ion/l ga teng o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi.

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

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

Xuddi shunga o'xshash, ishqoriy eritmalarda:

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

Neytral eritmalarda esa $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ g-ion/l bo'ladi.

Demak, har qanday suvli eritmada uning muhiti qanday bo'ladidan qat'i nazar, H^+ ionlari ham, OH^- ionlari ham bo'ladi kerak.

H^+ ionlarining konsentratsiyasi o'rnida bu qiymatning ma'niy logarifmidan foydalanish qulay, u *vodorod ko'rsatkichi* deb ataladi va *pH* bilan ifodalanadi:

$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-4}$ bo'lganda,

$$pH = -\lg 10^{-4} = (4) = 4.$$

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

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

Demak, kislotali eritmalarda $pH < 7$, ishqoriy eritmalarda esa $pH > 7$ va neytral eritmalarda $pH = 7$ bo'ladi. Shu bilan birga pH qiymati kamayishi bilan kislotalilik ham ortib boradi. Masalan, $pH = 2$ bo'lganda eritmaning muhiti $pH = 4$ bo'lgandagiga nisbatan ancha

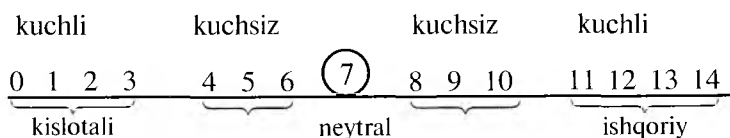
kislotali bo'ladi, chunki birinchi holatda H^+ ionlarining konsentratsiyasi (10^{-2}) ikkinchisi (10^{-4}) ga qaraganda 100 marta ortiq. Shunga o'xshash $pH = 12$ bo'lganda eritmaning muhiti $pH = 9$ ga qaraganda ancha ishqoriydir. Haqiqatan ham, birinchi holda OH^- ionlarining konsentratsiyasi:

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

Ikkinchi holda esa u:

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

pH to'g'risida aytilganlarning hammasini quyidagi sxemada ko'rsatish mumkin:



Bu sxemada pH ning chetki qiymatlari taxminan 1 n HCl eritmasidagi ($pH = 0$) va NaOH ning 1 n eritmasidagi ($pH = 14$) vodorod ionlarining konsentratsiyasiga to'g'ri keladi.

Albatta, $pH < 0$ bo'lgan kislotali eritmalar va $pH > 14$ bo'lgan ishqoriy eritmalar ham bo'lishi mumkin. Lekin ularning kislotali yoki ishqoriyligini 1 l eritmadagi kislota yoki ishqorning mol soni bilan ifodalash qabul qilingan.

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

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

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

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

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

$$pH + pOH = 14,25^\circ\text{C da}$$

yoki $pH = 14 - pOH$.

Har xil masalalarni yechishda H^+ ni pH ga va aksincha, pH ni H^+ ga aylantirib hisoblashga to'g'ri keladi. Bunday hisoblashlar bilan bir necha misolda tanishib chiqamiz.

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

$$\text{Yechish. } pH = -\lg [H^+] = -\lg (5 \cdot 10^{-4}) =$$

$$(\lg 5 + (-4)) = -(0,70 - 4) = 3,304; \quad pH = 3,30.$$

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

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

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

$$pH = 10,35; \quad pOH = 14 - 10,35 = 3,65; \quad pOH = 3,65$$

3-misol. $pH = 4,87$ ga teng bo'lgan eritmada H^+ va OH^- ionlarning konsentratsiyasi nechaga teng?

$$\text{Yechish. } -\lg[H^+] = pH; \quad pH = 4,87 = -(5 \cdot 0,13)$$

$$5 + 0,13.$$

$$[H^+] = 1,35 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,35 \cdot 10^{-5}} = 7,41 \cdot 10^{-8}$$

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

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

$$\text{Demak, } pH = -\lg (3 \cdot 10^{-3}) = -(0,08 - 3) = 2,92.$$

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

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

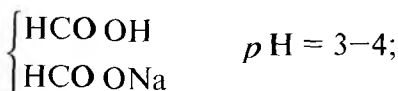
$$pOH = -\lg (5 \cdot 10^{-2}) = -(0,70-2) = 1,30,$$

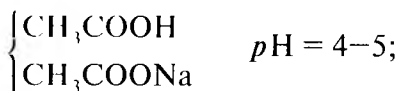
$$pH = 14-1,30 = 12,70.$$

12-§. BUFER ERITMALAR

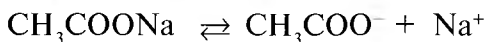
Eritmalarda boradigan ko'pgina reaksiyalar eritmaning kislotaliligi ma'lum miqdorda bo'lgandagina maqbul yo'nalishda boradi. Eritma pH ining o'zgarishi reaksiya yo'nalishining o'zgarishiga va yangi mahsulotlarning hosil bo'lishiga olib keladi. Eritmaning kislotaliligi kimyoviy reaksiya natijasida o'zgarishi mumkin, shu sababli eritmaning pH qiymatini berilgan holicha saqlab turish reaksiya jarayonining asosiy shartlaridan biri hisoblanadi. Eritma pH ining berilgan qiymati *bufer eritmalar* yordamida o'zgarmas holda saqlab turiladi. Bufer eritmalar kislota bilan unga to'g'ri keladigan (bir ismli ioni bor) asos aralashmasidan iboratdir. Bunday aralashmaga ozroq miqdorda kuchli kislota yoki kuchli asos qo'shilganda pH qiymati umuman o'zgarmaydi yoki kam o'zgaradi. Bufer eritmaning pH i u suyultirilganda ham juda oz o'zgaradi.

Quyidagi moddalarni bufer aralashma sifatida ishlatish mumkin:





Analitik kimyoda eng ko'p foydalaniladigan bufer eritmalaridan biri atsetatli buferdir, uning tarkibiga sirka kislotasi va natriy atsetat kiradi. Atsetatli bufer eritmasidagi muvozanatni ushbu sxema tarzida ko'rsatish mumkin:



Bunday sistemaning bufer ta'siri uning tarkibida ham vodorod, ham gidroksil ionlarini bog'laydigan ionlar borligidandir. Atsetatli buferga kuchli kislotasi qo'shilganida muvozanat chap tomonga, kuchli asos qo'shilganida esa o'ng tomonga siljiydi. Eritmada yetarli miqdorda sirka kislotasi va natriy atsetat borligi sababli uning pH i sezilarli darajada o'zgar olmaydi.

Bu fikrlarning to'g'riligini quyidagi hisoblar orqali isbotlash mumkin. Tarkibida 0,1 M CH_3COOH va 0,1 M CH_3COONa bor. 100 ml bufer eritmaga 1,0 ml 1M HCl yoki 1,0 ml 1,0 M NaOH qo'shilganida eritmaning pH i qanday o'zgarishini topamiz. Dastlab ko'rsatilgan konsentratsiyali boshlang'ich bufer eritmaning pH ini hisoblab aniqlaymiz. Agar x — vodorod ionlarining konsentratsiyasi $x = [\text{H}^+]$ bo'lsa, u holda $[\text{CH}_3\text{COOH}] =$

$= 0,1 - x$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + x$ bo'ladi. Bu qiymatlarni sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi ifodasiga qo'ysak, quyidagicha bo'ladi:

$$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,1 + x)}{(0,1 - x)};$$

bundan: $x = [\text{H}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ mol/l yoki

$$p\text{H} = 4,76$$

Shu eritmaga 1,0 M HCl dan 1,0 ml qo'shsak, (1) tenglama bilan ifodalangan muvozanat chapga siljiydi, CH_3COO^- konsentratsiyasi 0,01 mol/l ga kamayadi, kislota CH_3COOH konsentratsiyasi esa shuncha qiymatga ortadi. Bunda muvozanat holatida konsentratsiyalar quyidagilarga teng bo'ladi:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 - (0,01 - x) = 0,09 + x;$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 + (0,01 - x) = 0,11 - x.$$

Bunda: x — vodorod ionlarining muvozanat konsentratsiyasi, 0,01 — HCl eritmasining 100,0 ml gacha suyultirilganligini hisobga olgan holdagi konsentratsiyasi. Bu qiymatlarni sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi tenglamasiga qo'ysak, quyidagini hosil qilamiz:

$$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,09 + x)}{(0,11 - x)};$$

bundan: $x = [\text{H}^+] = 2,13 \cdot 10^{-5}$ mol/l yoki

$$p\text{H} = 4,67.$$

Ko'rinib turibdiki, 100,0 ml bufer eritmaga 1,0 ml 1,0 M HCl qo'shilganda uning $p\text{H}$ i 0,1 birlikdan kam o'zgaradi (4,76 o'rniga 4,67 bo'ldi).

Endi bufer eritmaga 1,0 ml 1,0 M NaOH qo'shilganda eritmaning $p\text{H}$ i qanchaga o'zgarishini hisoblab topa-

miz. NaOH eritmasini 100,0 ml ga qadar suyultirish hisobiga OH^- ionlar konsentratsiyasi 0,01 mol/l ga qadar kamayadi. Bufer eritmaga NaOH qo'shilganda reaksiya borishi natijasida CH_3COOH konsentratsiyasi ham shunchaga kamayadi, CH_3COO^- ionlar konsentratsiyasi esa ko'payadi va eritmada quyidagi konsentratsiya muvozanati qaror topadi:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - (0,01 + x) = 0,09 - x$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + (0,01 + x) = 0,11 + x$$

bundan: x — vodorod ionlarining muvozanat konsentratsiyasi.

Bu qiymatlarni sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi tenglamasiga qo'yib, quyidagilarni olamiz:

$$\frac{x(0,11 + x)}{0,09 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

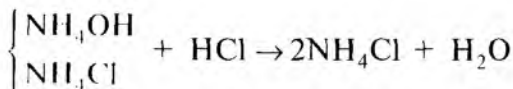
Bundan: $x = [\text{H}^+] = 1,42 \cdot 10^{-5}$ mol/l yoki $p\text{H} = 4,85$.

Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, 100,0 ml bufer eritmaga NaOH ning 1,0 M eritmasidan 1,0 ml qo'shilganda bufer eritmaning $p\text{H}$ i 0,1 dan kam birlikka (4,76 dan 4,85 gacha) o'zgaradi.

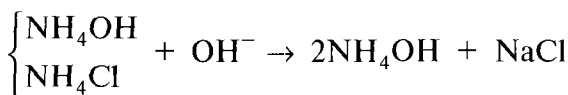
Shunday qilib, bufer eritma $p\text{H}$ qiymatini ma'lum darajada o'zgarimas holda saqlab turadi va uning kislota ta'sirida ham, ishqor ta'sirida ham o'zgarishiga yo'l qo'ymaydi.

Kuchsiz asoslar bilan ularning tuzlari aralashmasi, masalan, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ yoki nordon tuzlarning boshqa kislotalar va o'rta tuzlar bilan aralashmalari ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) va boshqalar ham bufer aralashmalariga kiradi.

Bufer eritmaga kuchli kislota, masalan, HCl ta'sir ettirilsa, tuz va suv hosil bo'ladi:



Agar bufer aralashmaga kuchli ishqor, masalan, NaOH ta'sir ettirilsa, kuchsiz asos va tuz hosil bo'ladi:



yoki ionli ko'rinishda: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

Bufer eritmaning pH qiymatini o'zgarmas holda saqlab turish xususiyati uning bufer sig'imi bilan aniqlanadi. Bufer sig'imi 1 litr bo'lgan bufer eritmaga uning pH ini bir birlikka o'zgartirish uchun qo'shish kerak bo'lgan kuchli kislota yoki kuchli asos miqdori (mol) bilan belgilanadi.

13-§. BUFER ERITMALARNING pH INI HISOBLASH

Kuchsiz kislota bilan ularning tuzlari aralashmasi.

Kuchsiz kislota CH_3COOH bilan uning tuzi CH_3COONa aralashmasini ko'rib chiqamiz. Sirka kislota ionlanish konstantasi tenglamasini yozamiz:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

Lekin CH_3COOH kuchsiz kislota bo'lgani uchun eritmada deyarli ionlanmaydi, ya'ni ionlanmagan molekula holda bo'ladi. Bundan tashqari, kislota ionlanishi bir xil ionli tuz ishtirokida yana ham kamayadi. Shuning uchun kislota ionlanmagan molekullari konsentratsiyasini uning eritmada umumiy konsentratsiyasiga teng deb qabul qilish mumkin.

Biroq, CH_3COONa tuzi to'liq dissotsilanadi, CH_3COOH esa juda kam dissotsilanadi, demak, erit-

madagi deyarli hamma CH_3COO^- anionlari tuzning dissotsilanishidan hosil bo'ladi. Tuzning har bir dissotsilangan molekulasiga bittadan CH_3COO^- ion bergani uchun quyidagicha yozish mumkin:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{tuz}}$$

Bularning hammasini hisobga olib, tenglama (1)dan $[\text{H}^+]$ ning qiymatini aniqlaymiz:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{yoki}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{kisl.}} \cdot \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Bu tenglamani logarifmlab, ishorani qarama-qarshisiga almashtirsak:

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

yoki

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

Bu yerda: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ — vodorod ko'rsatkich, $\text{p}K_{\text{kisl.}} = -\lg K_{\text{kisl.}}$ kislota kuchining ko'rsatkichi.

Kuchsiz asoslar bilan ularning tuzlari aralashmasi.

Masalan, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ aralashmasida NH_4OH ning ionlanish konstantasi tenglamasini yozamiz:

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

Bu tenglamadan $[\text{OH}^-]$ ning qiymatini topamiz:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} \cdot \frac{[\text{NH}_4\text{ON}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{asos.}} \cdot \frac{C_{\text{asos.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{asos.}} \cdot \frac{C_{\text{asos.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Bu tenglamani ham logarifmlab, ishoralarni qarama-qarshisiga almashtirsak:

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

yoki

$$p\text{OH} = pK_{\text{asos.}} - \lg \frac{C_{\text{asos.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Lekin $p\text{H} + p\text{OH} = 14$ deb ko'rsatilgan edi. Demak,

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH}$$

yoki

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{asos.}} + \frac{C_{\text{asos.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Tenglamadagi nisbatlar:

$$\frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz}}} \quad \text{yoki} \quad \frac{C_{\text{asos.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

1/10 yoki 10/1 bo'lishi mumkin. Agar konsentratsiya:

$$\frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz}}} = 1/10 \quad \text{bo'lsa, unda} \quad p\text{H} = pK_{\text{kisl.}} \pm 1$$

yoki

$$p\text{OH} = 14 - pK_{\text{kisl.}} \pm 1 \quad \text{bo'ladi.}$$

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

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

1-misol. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ bufer aralashmada har bir moddadan 0,1 mol dan bor, shu aralashmaning pH ini hisoblang. Shu aralashmaning 1 litriga quyidagilar: a) 0,01 mol HCl ; b) 0,01 mol NaOH qo'shilganda va aralashmani suv bilan 100 marta suyultirilganda pH qanday o'zgarishini ko'rsating.

Yechish. Sirka kislotasi uchun $\text{p}K = 4,76$ ekan. Ma'lumki,

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

yoki

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

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

Agar 1 litr 0,1 M CH_3COONa eritmasiga 0,01 mol NaOH qo'shilsa, $[\text{H}^+]$ ionlar konsentratsiyasi 0,11 g-ion/l gacha oshadi:

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

Xuddi shunga o'xshash 1 litr eritmaga 0,01 mol NaOH qo'shilsa, teng mol miqdorda CH_3COOH CH_3COONa ga aylanadi. Bundan:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,09}{0,11} = 4,84.$$

Nihoyat, eritmani 100 marta suyultirsak:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,001}{0,001} = 4,76$$

Demak, bufer aralashmaga oz miqdorda kislota yoki ishqor qo'shilganda, shuningdek, eritma suyultirilganda uning pH i deyarli o'zgarmay saqlanib qoladi.

2-misol. $NH_4OH + NH_4Cl$ bufer aralashmasi tarkibida har bir moddadan 0,1 mol dan bor. Shu aralashmaning pH i nimaga teng? 1 litr aralashmaga 0,01 mol HCl qo'shilganda; 1 litr aralashmaga 0,01 mol $NaOH$ qo'shilganda; aralashma suv bilan 10 marta suyultirilganda pH qanday o'zgaradi?

Yechish. Yuqoridagi tenglamaga binoan:

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{NH_4OH} + \lg \frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}$$

yoki

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 9,25.$$

0,01 mol HCl qo'shilganda C_{NH_4OH} qiymati kamayib, 0,09 M ga teng bo'lib qoladi. C_{NH_4Cl} qiymati esa ortib boradi va 0,11 M ga yetadi.

Demak,

$$pH = 14 - 4,75 + \frac{0,09}{0,11} = 9,15$$

1 litr aralashmaga 0,01 mol $NaOH$ qo'shilganda pH quyidagicha bo'ladi:

$$pH = 14 - 4,75 + \frac{0,11}{0,09} = 9,15$$

Eritma 10 marta suyultirilganda:

$$pH = 14 - 4,75 + \frac{0,01}{0,01} = 9,25 \quad \text{bo'ladi.}$$

Bufet aralashmaning pH ini amalda doimiy saqlab turish xususiyati uning ayrim komponentlari eritmaga kiritilgan (yoki reaksiya natijasida hosil bo'ladigan) kislota yoki ishqorlarning H^+ yoki OH^- ionlarini o'ziga bog'lab olishiga asoslangan. Albatta, bufer aralashmaning bu xususiyati cheksiz emas, uning chegarasi aralashmadagi komponentlarning konsentratsiyasiga bog'liq.

Masalan, agar 0,1 n ammoniyli bufer aralashmaning 1 litriga (ya'ni, konsentratsiyalari 0,1 n dan bo'lgan $NH_4OH + NH_4Cl$ aralashmasiga) 0,1 mol dan ortiq HCl yoki $NaOH$ qo'shilsa, har ikki holda ham eritmaning pH i keskin o'zgaradi. Chunki bufer aralashmadagi NH_4OH va NH_4Cl H^+ yoki OH^- ionlarini bog'lashga yetmaydi, ya'ni eritmaga qo'shilgan kuchli kislota yoki ishqor ortib qoladi va u pH ini keskin o'zgartiradi. Har qanday bufer aralashma faqat ma'lum miqdordagi kislota yoki ishqor qo'shilguncha pH ining doimiylikini saqlab turadi, ya'ni ma'lum bufer sig'imiga ega bo'ladi. Bufer eritmaning bufer sig'imi katta bo'lsa, u shuncha ko'p miqdordagi kislota yoki ishqor ta'siridan o'z pH qiymatini saqlay oladi. Analitik kimyo amaliyotida har xil reaksiyalar o'tkazishda bufer aralashmalardan keng foydalaniladi.

14-§. KATIONLAR VA ANIONLARNING ANALITIK GRUPPALARGA BO'LINISHI (KLASSIFIKATSIYASI)

Hamma kationlar o'ziga xos xususiyatga ega. Shu xususiyatlar va bu kationlarni cho'ktira oladigan gruppalar reaktivlari qanday ta'sir etishiga qarab hamma kationlar analitik gruppalariga ajratiladi. Gruppalariga ajratishning bir necha usullari — bir necha sxemalari bor. Ulardan

eng qulay va ko'p tarqalgani kationlarning vodorod sulfidga munosabati bo'yicha gruppalarga ajratishdir. Bu usul 1871-yilda N.A. Menshutkin tomonidan tavsiya etilgan. Vodorod sulfid yordamida kationlarni gruppalarga ajratish sxemasi 2-jadvalda keltirilgan. Bu usul bo'yicha kationlar 5 ta analitik gruppaga ajratiladi.

Murakkab aralashmadan grupp reaktivi yordamida kationlarni gruppaga ajratib olishda bo'lib-bo'lib analiz qilish usulidan foydalanish qulaydir.

Kationlarni klassifikatsiyalashning boshqa usullari ham bor. Masalan, ammiak-fosfatli, kislota-ishqorli, xromatografik va boshqa usullar.

Anionlarning hammaga ma'qul analitik klassifikatsiyasi mavjud emas, lekin anionlarni grupp reaktivlariga, oksidlanish-qaytarilish xossasiga, suyultirilgan va konsentrlangan kislotalarga munosabatiga qarab gruppaga ajratish mumkin (3-jadval).

I. Ma'lum anionlar bariy va kumush nitrat tuzlari eritmasi ta'sirida kam eriydigan birikmalar hosil qiladi. Bularga F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{-4}$, $[Fe(CN)_6]^{-3}$, NO_3^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , $As_3O_4^{3-}$, MnO_4^- va boshqa anionlar kiradi.

II. Oksidlovchi reaktivlarni, masalan, kaliy permanganatni quyidagi qaytaruvchi anionlar rangsizlantiradi: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{-4}$, NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} va b.

Qaytaruvchi reaktivlarni, masalan, yodid kislota yoki kislotali muhitdagi kaliy yodidni oksidlovchi anionlar: NO_3^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_2^- , MnO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{-3}$ va b. erkin yodgacha oksidlaydi.

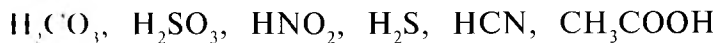
Kationlarning analitik gruppalariga bo'linishi (klassifikatsiyasi)

Anali- tik grup- palar	Gruppaga kiradigan kationlar	Gruppa reaktivi	Hosil bo'la- digan birik- malar	Gruppaning xususiyatlari
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} va boshqalar.	yo'q	—	Xloridlari, sulfatlari, sulfidlari, karbonatlari (Mg^{+2} dan tashqari) suvda eriydi
II	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2}	$(NH_4)_2CO_3$ $\left\{ \begin{array}{l} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} BaCO_3 \\ CaCO_3 \\ CrCO_3 \end{array} \right.$	Xloridlari, sulfidlari suvda, karbo- natlari kislo- tada eriydi. Sulfatlari suvda, kislotada va ishqorda erimaydi
III	Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Ca^{+2} , Ni^{+2}	$(NH_4)_2S$, $\left\{ \begin{array}{l} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} Al(OH)_3 \\ Cr(OH)_3 \\ ZnS, FeS, \\ Fe_2S_3, MnS. \\ CoS, NiS \end{array} \right.$	Xloridlari, sulfatlari suvda, sul- fidlari suyul- tirilgan kislo- tada eriydi
IV	Cu^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , As^{+3} , As^V , Sb^{+3} , Sb^V , Sn^{+2} , Sn^{IV}	H_2S HCl	CuS , CdS , Bi_2S_3 , HgS , As_2S_3 , As_2S_5 , SnS , SnS_2 , Sb_2S_3	Xloridlari suvda eriydi, sulfidlari suyultirilgan kislotada erimaydi
V	Ag^+ , I^- $[Hg^{+2}]$ Pb^{+2}	HCl	$AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Xloridlari, sulfidlari suvda, suyul- tirilgan kislo- tada erimaydi

Anionlarning klassifikatsiyasi

An-alitik gruppalar	Gruppaga kiradigan kationlar	Gruppa reaktivi	Hosil bo'ladigan birikmalar	O'ziga xos xususiyatlari
I	SO_4^{-2} , SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, CO_3^{-2} , PO_4^{-3} , CrO_4^{-2} , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$, SiO_3^{-2} , F^- , AsO_4^{-3} , AsO_3^{-3} , BO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ va b.	BaCl_2 neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda	BaSO_4 , BaSO_3 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_3$, BaCrO_4 , BaC_2O_4 , BaSiO_3 va b.	Bariyli tuzlari suvda erimaydi, kislotada eriydi (BaSO_4 dan tashqari). Hammasi oq cho'kma, faqat ioni sariq cho'kma hosil qiladi CrO_4^{-2}
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{-2} , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$, IO_3^- , ClO_3^- va b.	nitrat kislota muhitida AgNO_3	AgCl , AgBr , AgI , Ag_2S , AgCN va b.	Kumushli tuzlari suvda va kislotada erimaydi
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^- va b.	yo'q.	—	Bariy va kumushli tuzlari suvda eriydi

III. Kislota reaktivlar, masalan, suyultirilgan xlorid kislota anionlar bilan uchuvchan erkin kislotalar hosil qiladi:



Konsentrlangan sulfat kislota ko'pchilik anionlarni parchalab, qattiq S_2 , I_2 , suyuq ClO_2 , Br_2 yoki gaz holidagi CO , CO_2 , NO , SO_2 mahsulotlarni hosil qiladi.

Reaktivlar ta'siriga va o'ziga xos xususiyatlariga ko'ra hamma anionlarni uchta analitik gruppaga ajratish mumkin (3-jadval).

Kationlarga qarama-qarshi o'laroq, anionlar ko'pincha bir-birini topishga xalal bermaydi. Shuning uchun ularni bir-biridan ajratishga yordam beradigan reaksiyalardan ahyon-ahyonda foydalaniladi, xolos. Ko'pincha anionlar eritmani bo'lib-bo'lib tekshirish usuli bilan, ya'ni tekshirilayotgan eritmaning ayrim ulushlaridan topiladi. Shunga ko'ra, anionlarni analiz qilishda grupp reagentlari, odatda, gruppalarni bir-biridan ajratish uchun emas, balki ularning bor-yo'qligini aniqlab olish uchun qo'llaniladi. Ravshanki, agar biror gruppaga oid anionlarning yo'qligi aniqlansa, ayrim anionlarni topish uchun reaksiya qilinadi. Shunday qilib, anionlar gruppasini bor-yo'qligini aniqlash reaksiyalari umumiy analizni ancha osonlashtiradi.

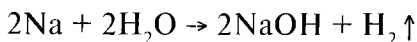
III bob

KATIONLARNING BIRINCHI ANALITIK GRUPPASIGA UMUMIY XARAKTERISTIKA

15-§. I GRUPPA KATIONLARINING REAKSIYALARI VA ULARNI ANALIZ QILISH TARTIBI

Birinchi analitik gruppaga K^+ , Na^+ , NH_4^+ va Mg^{+2} kationlari kiradi. Bu kationlarning hammasi rangsiz, shuning uchun ham anion rangli bo'lgan taqdirdagina (masalan: CrO_4^{-2} , MnO_4^- va b.) ularning tuzlari ham rangli bo'ladi. Kaliy, natriy va ammoniyning deyarli hamma tuzlari, shuningdek, ularning gidroksidlari suvda yaxshi eriydi. Bu gruppada kationlarning hammasini cho'ktiruvchi gruppada reagenti (reaktiv) yo'q, chunki birinchi gruppada kationlarining ko'pchilik tuzlari suvda yaxshi eriydi. Boshqa gruppada kationlar K^+ , Na^+ va Mg^{+2} kationlarini topishga xalaqit bergani uchun sistematik analizda bu kationlar eritmadan boshqa hamma kationlar to'liq yo'qotilgandan keyingina topiladi (4-jadval).

Kaliy va natriy D. I. Mendeleevning davriy sistemasi I gruppada elementlari qatoriga kiradigan juda aktiv ishqoriy metallardir, ular oddiy temperaturada suv bilan reaksiyaga kirishib, vodorod (gaz holda) ajraladi va tegishli gidroksidlar hosil qiladi:



Kaliy va natriy ishqoriy metallar bo'lgani sababli gidroksidlarining suvdagi eritmaları ionlarga to'liq ajraladi. Shuning uchun kuchli kislotalarning natriyli hamda kaliyli tuzlari gidrolizlanmaydi va ular eritmalarining muhiti neytral bo'ladi. Kuchsiz kislotalarning kaliyli yoki natriyli tuzlari eritmada kuchli gidrolizlangan bo'ladi hamda ularning eritmaları ishqoriy reaksiya ($pH > 7$) beradi.

Ammoniy gidroksid NH_4OH ammiakning suvdagi eritmasi bo'lib, kuchsiz asosdir. Uning 1 n eritmasida

ammakning ionlanish darajasi 0,4% ga yaqin. Shuning uchun kuchli kislotalar ammoniyli tuzlarining eritmalari kislotali reaksiya beradi ($pH > 7$). Masalan: 1 n NH_4Cl eritmasining pH i 4,6 ga teng.

4-jadval

I grupp kationlarining reaksiyalari

Reagentlar	Kationlar			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{+2}
$NaHC_4H_4O_6$	oq kristall cho'kma	—	oq kristall cho'kma	—
$Na_2[Co(NO_2)_6]$	sariq kristall cho'kma	—	sariq kristall cho'kma	—
KH_2SbO_4	—	oq kristall cho'kma	oq amorf cho'kma	oq kristall cho'kma
$(CH_3(COO)_2Zn +$ $1(C_2H_3COO)_2Mo_2 +$ $1(C_2H_3COOH)$	—	sarg'ish kristall cho'kma rux natriy uranil atsetat	—	—
KOH	—	—	NH_3 gaz holda ajralib chiqadi	oq amorf cho'kma
Nessler reaktivi $K_2[HgI_4] + KOH$	—	—	qizil-qo'ng'ir cho'kma	oq amorf cho'kma
$Na_2HPO_4 + NH_4OH$ NH_4Cl ishtirokida	—	—	—	oq kristall cho'kma
oksinolin	—	—	—	yashil-sarg'ish cho'kma
$(NH_4)_2CO_3 +$ $1NH_4Cl + NH_4OH$	—	—	—	—
Alangani qanday rangga kiritishi	binafsha	sariq	—	—

I grupp kationlaridan Mg^{+2} ioni alohida ajralib turadi; u aslida I va II analitik grupp kationlari o'rtasida oraliq holatni egallaydi: shu sababli uni I gruppaga ham, II gruppaga ham kiritish mumkin. Mg^{+2} ioni birinchi grupp kationlaridan: K^+ , NH_4^+ va Na^+ dan o'z xossalariga ko'ra farq qiladi. $Mg(OH)_2$ suvda yomon eriydi, kuchsiz asoslar qatorida turadi. $MgCO_3$, $(MgOH)_2CO_3$, $Mg_2(PO_4)_2$, $MgHPO_4$, $Mg(OH)PO_4$ tuzlar ham suvda kam eriydi.

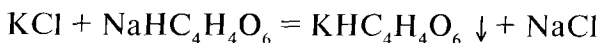
Lekin magniy gidroksikarbonat ammoniy tuzlari ishtirokida suvda eriydi. II grupp kationlari ammoniy karbonat ta'sirida, NH_4Cl ishtirokida cho'ktirilgani uchun Mg^{+2} ioni analiz davomida II grupp bilan cho'kmasdan, I grupp kationlari bilan eritmada qoladi. Shuning uchun uni I grupp kationlari bilan birga o'rganish qulay.

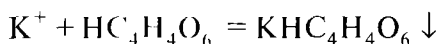
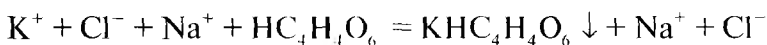
Ionlarning xossasini va o'ziga xos reaksiyalarini o'rganishda shart-sharoitlarga (temperatura, ion konsentratsiyasi, cho'kmaning kislota va ishqorlarda erish-erimasligi va boshqalarga) e'tibor berish kerak. Shuning uchun cho'kmani olgandan so'ng unga turli kislotalarning (mineral kislotalar va sirka kislota) ta'sirini sinab ko'rish, shuningdek, cho'kmaning ishqorlarda eruvchanligini tekshirish tavsiya etiladi.

16-§. K^+ KATIONINING REAKSIYALARI

K^+ kationini aniqlashda reaksiyalar KCl , K_2SO_4 yoki KNO_3 tuzlaridan birortasining suvdagi eritmasidan reaktivlar ta'sirida cho'kma hosil qilishdan foydalanib o'tkaziladi.

1. *Natriy gidrotartrat* — vino kislotaning natriyli nordon tuzi ($NaHC_4H_4O_6$) kaliy tuzlarining eritmalari bilan oq kristall cho'kma — kaliy gidrotartrat $KHC_4H_4O_6$ hosil qiladi:



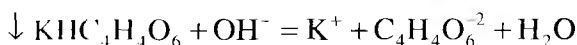
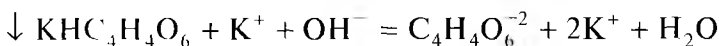
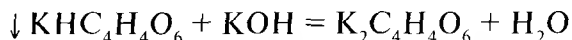
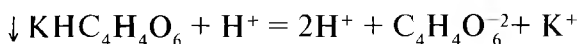
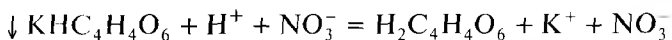
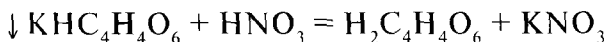


Bu reaksiyalardan ko‘rinib turibdiki, reaksiyada faqat K^+ va $HC_4H_4O_6$ ionlarga ishtirok etadi, boshqa hamma ionlarni tenglamadan tushirib qoldirish mumkin.

Reaksiyani o‘tkazish uchun konussimon probirkaga kaliy tuzi (KCl , KNO_3 , K_2SO_4) eritmasidan 4—5 tomchi solib, $NaHC_4H_4O_6$ eritmasidan shuncha tomchi qo‘shiladi. Uy temperaturasida cho‘kma tushmasligi mumkin. Shuning uchun reaksiyani sovitib olib borish kerak. Reaksiya o‘tkazilayotgan probirka suv oqimiga tutib turilsa va shisha tayoqcha bilan probirka devorlari ishqalansa cho‘kmaning hosil bo‘lishi tezlashadi.

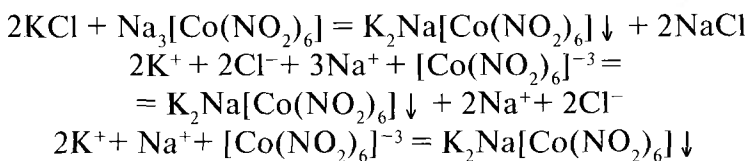
Hosil bo‘lgan cho‘kma kuchli kislotalarda, ishqorlarda va issiq suvda eriydi. Faqat CH_3COOH da erimaydi. Ko‘proq miqdorda sovuq suvda ham eriydi. $KHC_4H_4O_6 \downarrow$ tuzining eruvchanligi birmuncha yuqori bo‘lgani uchun reaksiyani kaliy tuzlarining yuqori konsentratsiyali eritmalarida ($pH = 5—7$ bo‘lgan eritmalarda) sovuq sharoitda o‘tkazish kerak.

Analiz uchun qo‘llaniladigan eritmaning muhiti neytral (yoki juda kuchsiz kislotali) bo‘lishining sababi shuki, kislotali muhitda cho‘kma tartrat kislota hosil qilib eriydi, ishqoriy muhitda o‘rta yoki qo‘shaloq tuzlar hosil qiladi:



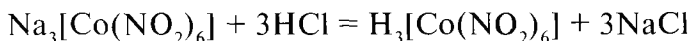
Reaksiya natijasida ko‘pincha biroz vaqtdan keyingina cho‘kma ajratadigan o‘ta to‘yingan eritmalar hosil bo‘ladi. Ishqalash, chayqatish va shunga o‘xshash mexanikaviy ta’sirlar cho‘kma hosil bo‘lishini tezlashtiradi.

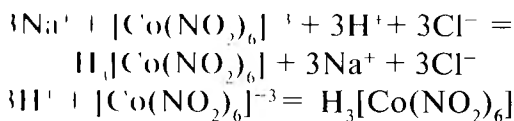
2. *Natriy kobaltnitrit* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ kaliy tuzlari eritmasi bilan, asosan $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ tarkibli sariq cho‘kma kaliy-natriy geksanitrokobaltat, kobaltning III valentli kompleks tuzi hosil bo‘ladi:



NH_4^+ ioni ham xuddi shunday cho‘kma hosil qiladi va kaliy ionini topishga xalaqit beradi, shuning uchun reaksiyalarni NH_4^+ ioni ishtirokisiz o‘tkazish kerak.

Analiz o‘tkazish uchun yangi tayyorlangan $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ eritmasini darhol ishlatish lozim, chunki u saqlanganida parchalanib, pushti rangli Co^{+2} ionlari ajralib chiqadi va reaktiv ish uchun yaroqsiz bo‘lib qoladi. Bunday bo‘lmasligi uchun eritmada CH_3COOH yoki $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ yordamida neytral yoki kuchsiz kislotali muhit hosil qilinadi. Sirka kislotali muhitda reaktiv ham, hosil qilingan cho‘kma ham barqaror bo‘ladi. Analiz qilinayotgan aralashmada yodidlar bo‘lsa, reaktiv buziladi, chunki oksidlanish $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ sodir bo‘lib, bu jarayonda reaktiv tarkibidagi nitrit ioni qatnashadi. Kuchli kislotali muhitda $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ kaliy ioni bilan cho‘kma hosil qilmaydi, chunki kuchsiz kislotali muhitga ega bo‘lgan geksanitrokobaltat gidrid $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ hosil qiladi:

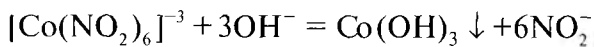
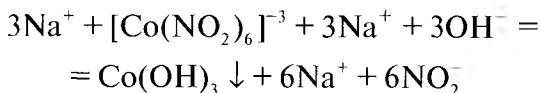
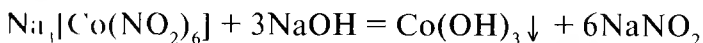




Bu modda $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ xlorid kislotasi ta'sirida parchalanadi va Co(III) dan Co(II) gacha qaytariladi; eutma pushti rangga bo'yaladi:



Ishqoriy muhitda natriy kobaltnitrit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ parchalanadi va Co(OH)_3 cho'kmasini hosil qiladi:



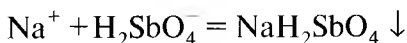
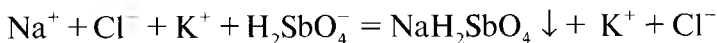
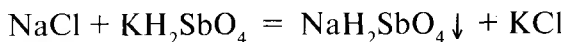
Reaksiyalarni bajarish uchun kaliy tuzi eritmasidan probirkaga 2—3 tomchi olib, ustiga yetarli miqdorda reaktiv oz ozdan qo'shiladi. Reaksiya yetarli darajada sezgir.

Alanganing bo'yalishi. Kaliy tuzlari gaz gorelkasining rangsiz alangasini sariq tusga bo'yaydi, chunki kaliy tuzlari oz miqdorda natriy tuzlari bilan aralashgan bo'ladi. Natriy esa alangani sariq tusga kiritadi. Alangaga ko'k shisha orqali qaralsa, sariq rang shishada yutilib, binafsha rang yaxshi ko'rinadi. Tajriba o'tkazish uchun shisha tavoqcha kavsharlangan platina (Pt) yoki nixrom sim avval konsentrlangan xlorid kislotada yuvib tozalanadi. Tozalangan sim KCl eritmasida yoki konsentrlangan xlorid kislotada ho'llanib, kaliyning biror tuziga tekkiziladi, bunda simga kristallardan bir nechtasi yuqib qoladi. Sim gaz gorelka alangasining pastki qismidan kiritilib, uning yuqori temperaturali qismiga tomon asta-sekin ko'tariladi va alanga rangining bo'yalishi kuzatiladi.

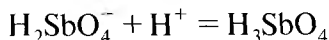
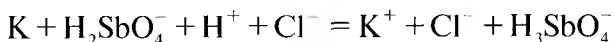
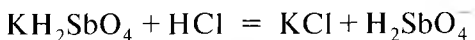
17-§. Na⁺ KATIONINING REAKSIYALARI

Bu reaksiyalar NaCl, Na₂SO₄ yoki NaNO₂ tuzlaridan birortasining suvdagi eritmasi bilan o'tkaziladi.

Kaliy digidroantimonat KH₂SbO₄ (ortosurma kislota H₃SbO₄ ning kaliyli nordon tuzi) natriy tuzlarining eritmalari bilan oq kristall cho'kma — natriy digidroantimonatni hosil qiladi:

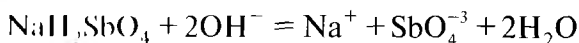
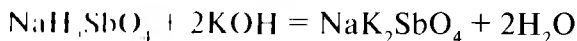


Reaksiyani qilib ko'rish uchun probirkaga natriy tuzi eritmasidan 2—3 tomchi solib, unga reagent eritmasidan KH₂SbO₄ ham xuddi shuncha qo'shiladi va probirka devorlari shisha tayoqcha bilan ishqalanadi. Bunda cho'kma hosil bo'ladi. (Cho'kma kristall holatda ekaniga ishonch hosil qilinadi, bu NaH₂SbO₄ ning muhim belgisi.) Buning uchun cho'kma batamom tushguncha eritma tinch qo'yiladi, keyin probirkaning og'zi teshikli tiqinlar bilan berkitiladi va probirka to'nkariladi. Bunda probirka devorlarida kub shaklidagi yirik kristallar ko'rinadi. Reaksiya neytral muhitda o'tkaziladi. Kislotali muhitda reaktiv KH₂SbO₄ parchalanib, metaantimonat kislota HSbO₃ ning oq amorf cho'kmasi hosil bo'ladi:



NaH₂SbO₄ cho'kmasiga NaOH ta'sir ettirilganda suvda eruvchan natriy antimonat Na₃HSbO₄ o'rta tuzi hosil

bo'ladi (faqat cho'kmaga KOH ta'sir ettirilganda, natriy-kaliy antimonat NaK_2SbO_4 hosil bo'ladi):



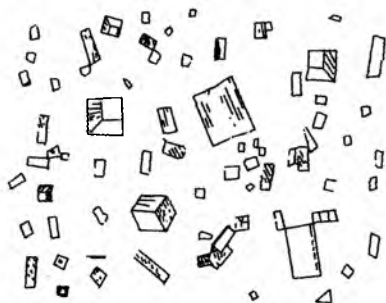
Bu Na^+ ionini ishqoriy muhitda aniqlab bo'lmashligini ko'rsatadi.

Kislota muhitli eritmalarini neytral holga keltirish uchun faqat KOH eritmasidan foydalaniladi (NH_4OH eritmasidan foydalanib bo'lmaydi, chunki bu eritmadagi NH_4^+ ionini tekshirilayotgan eritmadagi Na^+ ni aniqlashga xalaqit beradi). Ishqoriy muhitdagi eritmalar HCl va sirka kislota bilan neytrallanadi. Agar cho'kma hosil qilish zarur bo'lsa, u holda konsentrlangan eritmalaridan foydalaniladi. Bu reaksiyalarning seziluvchanligi kamroqdir.

Reaksiyalarni bajarish uchun natriy tuzining 2—3 tomchi eritmasiga teng hajmda reaktiv — KH_2SbO_4 qo'shiladi. Tekshirilayotgan eritmali probirka sovuq suv oqimiga tutib turiladi, ayni vaqtda probirka devorlarining ichki yuzasi shisha tayoqcha bilan ishqalanadi; reaksiya natijasida oq kristall cho'kma hosil bo'ladi.

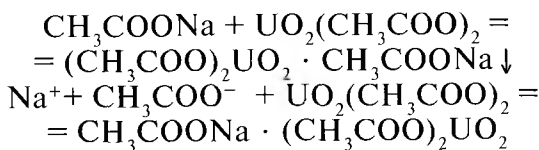
2. *Mikrokristalloskopik reaksiya o'tkazish uchun* uranil atsetat $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ dan foydalaniladi. Tekshirilayotgan eritmadan (neytral yoki sirka kislotali muhitda) bir tomchisi shisha plastinka ustida ehtiyotlik bilan bug'latiladi. Quruq qoldiq qolgandan keyin unga 1—2 tomchi uranil atsetat qo'shiladi, shisha tayoqcha bilan aralashtiriladi. Bir necha minutdan so'ng $\text{C}_2\text{H}_3\text{COONa}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ — natriy uranil atsetat — sariq rangli kristallar hosil bo'ladi. Ularni mikroskopda ko'rish mumkin. Ular to'g'ri tetraedrlar yoki oktaedrlar shaklida bo'ladi (11- va 12-rasmlar).

11-rasm. $K_2PbCu(NO_3)_6$
kristallari.



12-rasm.
 $CH_3COONa(CH_3COO)_2UO_2$
kristallari.

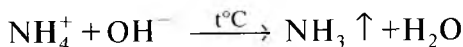
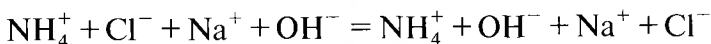
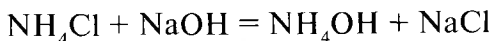
Reaksiya tenglamasi:



Bu reaksiya Na^+ ioniga xos va sezgirdir.

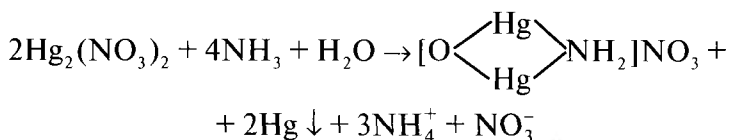
18-§. NH_4^+ KATIONINING REAKSIYALARI

1. O'yuvchi ishqorlar ($NaOH$, KOH) bilan ammoniy tuzlarining eritmaları qo'shib qizdirilganda, gaz holda ammiak ajralib chiqadi:



Ajralib chiqayotgan ammiakni o'tkir hididan, namlangan qizil lakmus qog'ozning ko'karishidan, konsentrlangan xlorid kislotasi bilan ho'llangan shisha tayoqcha ammiak ajralayotgan probirka og'ziga yaqinlashtirilganda «oq tutun» hosil bo'lishidan, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ tuzining eritmasi bilan ho'llangan filtr qog'oz probirkadan chiqayotgan gaz ta'sirida qorayishidan bilib olish mumkin.

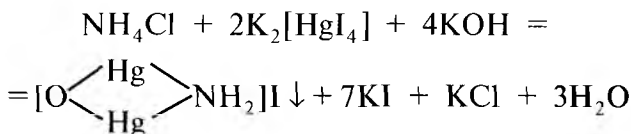
Simob (I) nitrat tuzi bilan NH_3 ning o'zaro ta'sirlashuv reaksiyasi quyidagicha boradi:



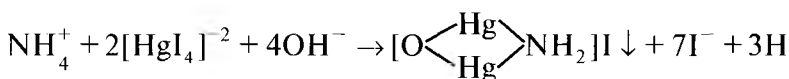
Hosil bo'lgan simob metalli qog'ozni qora tusga kiritadi.

Buni tajribada ko'rish uchun ammoniy tuzining 2—3 tomchi eritmasi yoki ozgina quruq tuzi solingan probirkaga 3—4 tomchi ishqor tomiziladi va probirka og'ziga namlangan lakmus qog'oz tutib turgan holda probirka suv hammomida qizdiriladi. Qizil lakmus qog'ozning ko'karishi reaksiya sodir bo'lganligini bildiradi.

Nessler reaktivi bilan o'tkaziladigan reaksiya. Nessler reaktivi $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ va KOH aralashmasi ammoniy ionlari bilan qizil-qo'ng'ir cho'kma — oksodimerkurammoniy hosil qiladi:



yoki ionli holda:

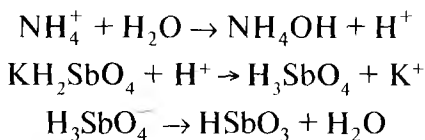


Tajriba o'tkazish uchun ammoniy tuzining 1 tomchi eritmasiga 1—2 tomchi Nessler reaktividan qo'shiladi. Qizil-qo'ng'ir rangli cho'kma hosil bo'lishi kuzatiladi. Bu reaksiya nihoyatda sezgirli bilan ajralib turadi.

NH₄⁺ ionining K⁺ va Na⁺ ionlari reaktivlari ta'siriga munosabati. Biz NH₄⁺ ionining eng muhim sifat reaksiyalarini o'rganib oldik, endi uning K⁺ va Na⁺ ionlarini topishda ishlatiladigan reaktivlar ta'siriga qanday munosabatda bo'lishini ko'rib chiqaylik. Bu I grupp kationlarini sistematik analiz qilish yo'lini tushunib olish uchun juda zarurdir.

a) NaHC₄H₄O₆, Na₃[Co(NO₂)₆] lar NH₄⁺ ionlari bilan cho'kma hosil qiladi. Bu cho'kma K⁺ ionlari hosil qiladigan cho'kmadan deyarli farq qilmaydi. Demak, NH₄⁺ ning bo'lish K⁺ ni topishga xalaqit beradi.

b) KH₂SbO₄ ammoniy tuzlarining kislota muhitli eritmalari bilan reaksiyaga kirishib (gidrolizlanadi), oq amorf cho'kma HSbO₃ hosil qilishi mumkin:

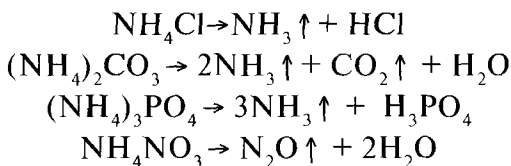


Demak, NH₄⁺ ning bo'lishi bu reaktiv (KH₂SbO₄) bilan Na⁺ ni topishga ham xalaqit beradi.

Lekin uranilatsetat bilan qilinadigan mikrokrystaloskopik reaksiyadan foydalanib, NH₄⁺ ishtirokida ham Na⁺ ionini topish mumkin.

NH₄⁺ kationini eritmadan yo'qotish. Eritmadagi natriy va kaliy kationlarini aniqlash uchun, dastlab eritmadagi ammoniy kationini yo'qotish zarur. Shuning uchun tekshirilayotgan eritmadan ozroq olib, ammoniy kationiga sifat reaksiya o'tkaziladi. Agar eritmada ammoniy ioni bo'lsa, uni yo'qotish uchun ammoniy tuzlarining qiz-

dirilganda parchalanib, gazsimon moddalar hosil qilishidan foydalaniladi (eritmani bug‘latib, so‘ngra qizdirilsa tuz tarkibidagi NH_3 gaz holatida chiqib ketadi. Uni hididan bilish mumkin. Masalan:



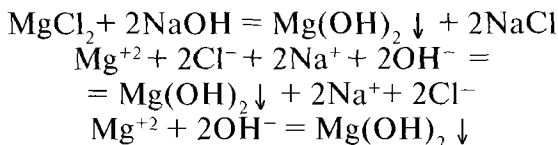
Ammoniy ionini $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ — geksametilentetraamin (yoki urotropin) shaklida bog‘lab yo‘qotish ham mumkin. Buning uchun ammoniy ioni bor eritmaga ozroq formaldegid (formalin) CH_2O eritmasi qo‘shiladi, bunda ammoniy ioni organik birikma $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ hosil qiladi:



Hosil bo‘lgan vodorod ionlarining konsentratsiyasi kamaytirib turilsa, reaksiya to‘liq boradi. Buning uchun reaksiyon aralashmaga natriy karbonat eritmasi qo‘shiladi, u vodorod ionlarini kamaytirish bilan birga eritmadagi boshqa grupp kationlarini, masalan, Mg^{+2} ionini (agar ular eritmada bo‘lsa) karbonatlar (yoki gidroksidlar) holida cho‘ktiradi. Karbonatlarni eritish kerak bo‘lsa, eritmaga sirka kislota ham qo‘shiladi.

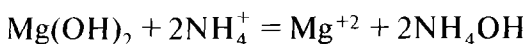
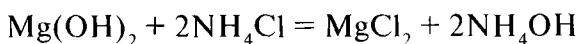
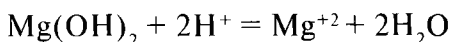
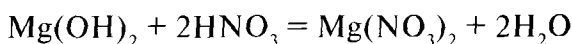
19-§. Mg^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

1. O‘yuvchi ishqorlar bilan reaksiyalar. O‘yuvchi ishqorlar KOH yoki NaOH magniy kationlari bilan oq amorf cho‘kma hosil qiladi:



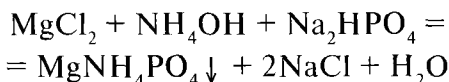
Ushbu reaksiya yordamida birinchi analitik grupp kationlaridan Mg^{+2} ajratiladi, chunki K^+ , Na^+ , NH_4^+ ning gidroksidlari suvda yaxshi eruvchandir. Cho'ktirishda NH_4OH dan foydalanish maqsadga muvofiq emas, chunki NH_4OH kuchsiz asos bo'lib, eritmada kam dissotsilanadi va OH^- ionlarining konsentratsiyasi eritmada yetarli bo'lmaydi.

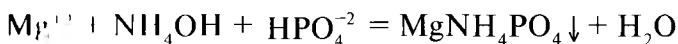
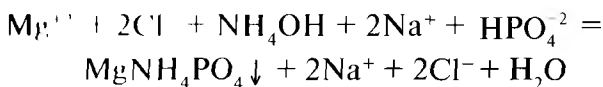
$Mg(OH)_2 \downarrow$ cho'kmasi asos bo'lganligi sababli kislotalarda eriydi. Bu cho'kma ammoniy tuzlarida ham eriydi, chunki ammoniy tuzlarining dissotsilanishidan hosil bo'lgan NH_4^+ kationi eritmadagi OH^- ionlarini bog'lab, juda kam dissotsilanadigan NH_4OH ni hosil qiladi va eritmadagi OH^- ionlari konsentratsiyasini keskin kamaytiradi:



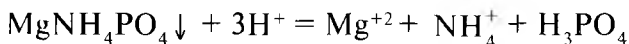
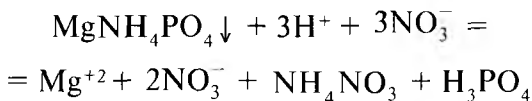
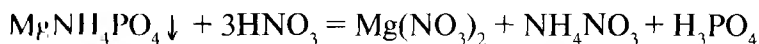
Bu jarayonni tajribada ko'rish uchun probirkaga magniyning biror tuzi eritmasidan 2—3 tomchi solib, unga shuncha miqdor ishqor eritmasi qo'shiladi. Bunda amorf cho'kma hosil bo'ladi. Boshqa probirkaga magniy tuzi eritmasidan 2 tomchi solib, unga dastlab NH_4Cl ning to'yingan eritmasidan 2 tomchi, so'ngra NH_4OH eritmasidan 2 tomchi tomiziladi. Cho'kma hosil bo'lmaydi.

2. Natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 magniy tuzlari bilan NH_4OH va NH_4Cl ishtirokida reaksiyaga kirishib, mineral kislotalarda va CH_3COOH da eriydigan qo'shtuz — magniy ammoniy fosfat $MgNH_4PO_4$ — oq kristall cho'kma hosil qiladi:





Hosil bo'lgan cho'kma quyidagi reaksiya bo'yicha kislotalada eriydi:



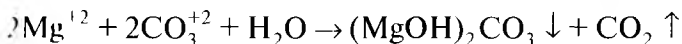
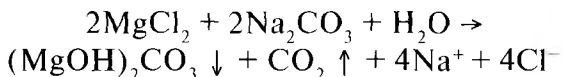
Magniy ammoniy fosfat 6 molekula suv bilan birga kristallanadi; uning formulasi $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dir.

Reaksiyani o'tkazish uchun magniy tuzning 2—3 tomchi eritmasiga xuddi shuncha miqdorda NH_4OH qo'shiladi; hosil bo'lgan cho'kma $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eriguncha aralashmani chayqatib turgan holda NH_4Cl eritmasidan qo'shiladi.

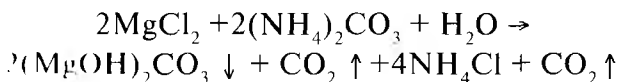
Tiniq eritmaga Na_2HPO_4 reaktividan 4—5 tomchi qo'shib, shisha tayoqcha bilan aralastirib turiladi. Ba'zan cho'kma hosil bo'lishi uchun 10—15 minut vaqt ketadi.

3. Eruvchan karbonatlar bilan bo'ladigan reaksiyalar

Mg^{+2} kationi Na_2CO_3 va K_2CO_3 tuzlarining eritmalari ta'sirida gidroksituzlar hosil qilib, cho'kmaga tushadi:



Magniy kationi ammoniy karbonat ta'sirida cho'kmaga to'liq tushmaydi:



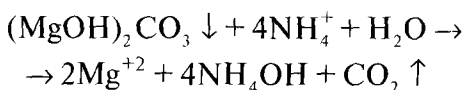
Laboratoriya daftariga yozish tartibi

№	Kation Anion	Ta'sir etadigan reaktiv	Reaksiyani olib borish sharoiti	Reaksiya tengla- masi	Shu kation borligining alomatlari
1.	NH_4^+	NaOH , KOH	Ishqoriy muhit, suv hammomaidaicitiladi		O'tkir hidli, rangsiz, ammiakgazi ajralib chiqadi. Namlangan lakmus qog'ozini ko'kradi.
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$					
2.	K^+	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Kuchsiz kislotali		Sariq kristall cho'kma tushadi. Mineral kislotalar eriydi. Ishqoriy muhit
$2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$ $2\text{K}^+ + \text{Na}^{+2} + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow$					
3.	Mg^{+2}	NaOH KOH	Ishqoriy muhit		Oq amorf cho'kma hosil bo'lib, kislotalarda eriydi
$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ $\text{Mg}^{+2} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$					

Hisobot tuzish tartibi

Analiz nomi	Ta'sir ettiradigan reaktiv va sharoit	Kuzatiladigan o'zgarish	Xulosa	Cho'kmaning tarkibi	Eritmada qolgan ionlar
1 Dastlabki va tekshirildi ionini topish (alohida namunadan)	Nessler reaktivi ishqoriy muhit	a) qo'ng'ir cho'kma tushadi b) cho'kma tushmaydi		$[I_2Hg_2NH_2]I$	
2 II grupp kationlari karbonatlarini cho'ktrish (alohida namunada)	$(NH_4)_2CO_3$ NH_4OH NH_4Cl ishtirokida	oq cho'kma	II grupp kationlari bor	$CaCO_3$ $BaCO_3$ $SrCO_3$ bo'lishi mumkin	sentrifugatda K^+ , Na^+ , Mg^{+2} , bo'lishi mumkin
3 II grupp kationlari karbonatlarini eritish	CH_3COOH qo'shib isitish yo'li bilan	eriydi	—	—	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} ionlari bo'lishi mumkin
4 Ba^{+2} ionini topish va ajratish	$K_2Cr_2O_7$ qo'shib isitish yo'li bilan	sariq kristall cho'kma	Ba^{+2} bor	$BoCrO_4$	Sr^{+2} , CO^{+2} ionlari bo'lishi mumkin
5 Sr^{+2} ionini topish va ajratish	$(NH_4)_2SO_4$ konsentrlangan eritma isitish yo'li bilan	a) oq cho'kma tushadi. b) oq kristall cho'kma tushmaydi	Sr^{+2} bor yoki Sr^{+2} yo'q	$SrSO_4$ —	— —

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ta'sirida tushgan cho'kma $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ hamda ammoniy tuzlarida eriydi:



Tekshirilayotgan aralashmada NH_4Cl tuzi mavjud bo'lsa, cho'kma umuman hosil bo'lmaydi. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ tuzining ammoniy tuzlarida eruvchanligidan foydalanib, magniy kationi ikkinchi grupp kationlaridan ajralib, birinchi grupp kationlari qatorida o'rganiladi.

Karbonatlar bilan bo'ladigan reaksiyani o'tkazish uchun probirkadagi magniy tuzining 2—3 tomchi eritmasiga xuddi shuncha Na_2CO_3 eritmasidan qo'shiladi va aralashma qaynaguncha qizdiriladi. Shundan keyin cho'kma hosil bo'lishi tekshirilayotgan eritmada Mg^{+2} kationi borligini bildiradi. Laboratoriya daftariga yozish hisoboti va hisobot tuzish tartibi 5- va 6-jadvallarda berilgan.

20-§. I ANALITIK GRUPPA KATIONLARI ARALASHMASINING ANALIZI

Birinchi analitik grupp kationlarining aralashmasini analiz qilishda quyidagi uch narsani unutmasligimiz kerak (7-jadval).

1. Birinchi gruppaning Na^+ va K^+ ionlari ammoniy ionini topishga xalaqit bermaydi. 2. K^+ ionini topishga ammoniy ionlari xalaqit beradi. 3. KH_2SbO_4 yordamida Na^+ ionlari borligini aniqlashga NH_4^+ va Mg^{+2} ionlari xalaqit beradi.

Shuning uchun birinchi grupp kationlari aralashmasi quyidagi tartibda analiz qilinadi. Avvalo, berilgan eritmaning pH i aniqlanadi (buning uchun indikatorlardan yoki universal indikator qog'ozdan foydalaniladi). Nessler reaktivi yordamida ammoniy ionining bor-yo'qligi aniqlanadi, chunki ammoniy kationi natriy va kaliy

ionlarini topishga xalaqit beradi. Kationlarning birinchi analitik gruppasiga reaktivlarning ta'siri 4-jadvalda berilgan. Jadvaldan Na^+ va K^+ kationlarini cho'ktiradigan ayrim reaktivlar NH_4^+ ioni bilan ham cho'kma hosil qilishi ko'rib turibdi.

1. Eritmaning pH ini aniqlash. pH indikatorlar to'plami yoki universal indikator yordamida aniqlanadi.

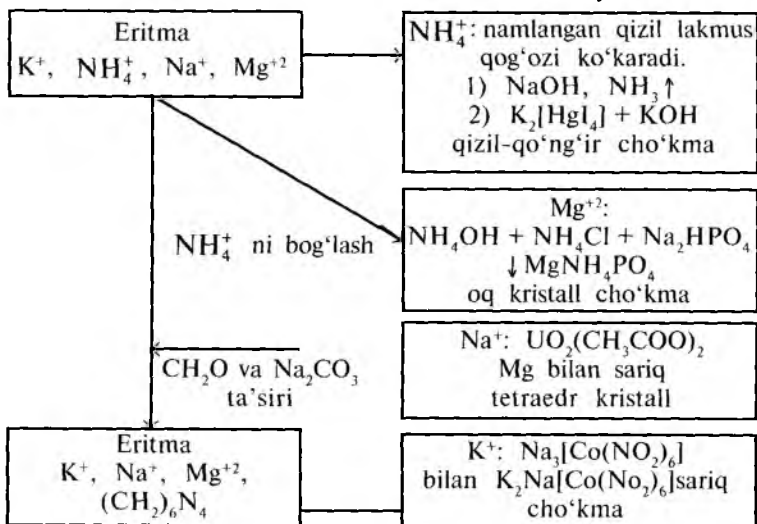
2. Ammoniy ionini aniqlash. Yuqorida aytib o'tilganidek, eritmada ammoniy ionlarining bo'lishi K^+ va Na^+ ni topishga xalaqit beradi, shuning uchun analizni ammoniy ionlari bor-yo'qligini aniqlashdan boshlash kerak. K^+ va Na^+ ionlari esa, aksincha, NH_4^+ ionini topishga xalaqit bermaydi, chunki analiz sharoitida faqat ammoniy tuzlarini ishqorlar bilan qizdirganda ammiak hosil bo'lishi mumkin.

NH_4^+ ni aniqlash uchun tekshiriladigan eritmada probirkaga 1—2 tomchi olib, NaOH ning 2 n eritmasidan 2—4 tomchi qo'shiladi va probirka og'zi suvda namlangan qizil lakmus qog'ozi bilan berkitiladi. Qizil lakmus qog'ozning ko'karishi yoki fenolftalein bilan namlangan qog'ozning qizarishi eritmada ammoniy ioni borligini bildiradi.

NH_4^+ ionini topish uchun boshqa usuldan foydalanish mumkin, ya'ni bir tomchi tekshirilayotgan eritmaga 2—3 tomchi Nessler reaktivi ta'sir ettirish ham mumkin. Qizil-qo'ng'ir cho'kma hosil bo'lishi NH_4^+ ning borligini ko'rsatadi.

3. Mg^{+2} ionini aniqlash. I gruppaning boshqa kationlari Mg^{+2} ni topishga xalaqit bermaydi. Shuning uchun uni tekshirilayotgan eritmaning bir qismidan to'g'ridan to'g'ri topish mumkin. Buning uchun eritmaning 2—3 tomchisiga HCl ning 2 n eritmasidan 2—3 tomchi qo'shib, kislotali muhit hosil qilinadi, so'ngra 2—3 tomchi Na_2HPO_4 tomiziladi va aralashtirib turgan holda eritma ishqoriy muhitga kimguncha NH_4OH eritmasidan tomchilatib

I gramma kationlari aralashmasining analizi

Ayrim kationlarni topish
reaksiyasi

qo'shiladi. Agar bunda cho'kma tushmasa, aralashma biroz tinch qoldiriladi; kristall holatdagi oq cho'kma $MgNH_4PO_4$ hosil bo'lishi eritmada Mg^{+2} borligini ko'rsatadi.

4. NH_4^+ ni yo'qotish. Agar eritmada NH_4^+ ionini bo'lsa, uni K^+ ionini topishdan oldin yo'qotish kerak. Buning uchun tekshirilayotgan eritmadan 12—15 tomchisi kichkina tigelga solinadi, ustiga konsentrlangan HCl yoki HNO_3 eritmasidan bir necha tomchi qo'shiladi va aralashma quriguncha bug'latiladi. Keyin ammoniy tuzlari batamom parchalanguncha (ammiak chiqishi to'xtaguncha) qizdiriladi. Sovigandan so'ng tigeldagi quruq qoldiqdan ozginasini olib, konussimon probirkaga solinadi va 2—3 tomchi distillangan suv hamda 2—3 tomchi Nessler reaktividan qo'shiladi. Qizil-qo'ng'ir cho'kma hosil bo'lishi NH_4^+ ning to'la yo'qotilmaganligini bildiradi.

Shunday bo'lganda tigeldagi quruq qoldiqqa konsentrlangan HCl yoki HNO₃ eritmasidan yana qo'shiladi, bug'latiladi va qizdiriladi. Bu ishlar NH₄⁺ ga qilingan reaksiya (Nessler reaktivi ta'siri) ammoniy ioni mutlaqo yo'qligini ko'rsatguncha bir necha marta takrorlanadi.

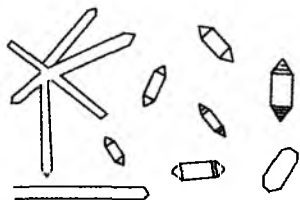
Tekshirilayotgan eritmaga konsentrlangan HCl yoki HNO₃ eritmasidan qo'shib, NH₄⁺ butunlay yo'qotilgandan keyin eritma konussimon probirkaga quyiladi. Agar eritmada MgOHCl loyqasi yoki cho'kmasi bo'lsa, unga 5—10 tomchi CH₃COOH qo'shiladi; bunda magniy birikmalarining cho'kmalari erib ketadi.

I grupp kationlarini analiz qilishda ammoniy ionini geksametilentetraamin-urotropin (CH₂)₆N₄ shaklida bog'lab ham yo'qotish mumkin.

5. Kaliy ionini aniqlash. NH₄⁺ ioni yo'qotilgan eritmadan probirkaga 1—2 tomchi solinadi, lakmus qog'oz yordamida uning muhiti tekshiriladi. Kislotali eritmani NaOH bilan, ishqoriy eritmani esa CH₃COOH bilan neytrallab, neytral eritmaga Na₃[(Co(NO₂)₆)] eritmasidan 2—3 tomchi qo'shiladi. Sariq tusli cho'kmaning K₂Na[Co(NO₂)₆] hosil bo'lishi eritmada K⁺ ioni borligini ko'rsatadi.

6. Natriy ionini aniqlash. Tekshirilayotgan eritmaning 1 tomchisi shisha plastinkada quriguncha bug'latiladi va butunlay sovigandan keyin qoldiqqa 1 tomchi uranil atsetat UO₂(CH₃COO)₂ eritmasi tomiziladi. Mikroskop ostida qaralganda CH₃COONa(CH₃COO)₂UO₂ (natriy uranil-atsetat) ning tetraedr yoki oktaedr shaklidagi kristallari kuzatilsa, bu tekshirilayotgan eritmada Na⁺ ioni borligini ko'rsatadi (12- va 13-rasmlar).

Natriyni topish uchun qilinadigan yuqoridagi reaksiyalarda shuni nazarda tutish kerakki, K⁺ ionining konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, u ham kristall holidagi cho'kma CH₃COOK · (CH₃COO)₂ · UO₂ hosil qiladi. Mikroskop ostida tekshirilganda bu cho'kma ignasimon



13-rasm.
 $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$
kristallari.

kristall shaklida bo'ladi (13-rasm). Shuning uchun uni natriyning tegishli tuzi cho'kmasidan farq qilish oson.

21-§. SAVOL VA MASHQLAR

1. Nima uchun I grupp kationlarining umumiy reagenti yo'q?

2. Kaliy digidroantimonat yordamida Na^+ ning bor-yo'qligini aniqlash uchun qanday shartlarga rioya qilish kerak?

3. Na^+ va K^+ ionlarining bor-yo'qligini Mg^{+2} kationi ishtirokida aniqlash mumkinmi?

4. Eritmada NH_4^+ kationini qanday qilib topish mumkin?

5. NH_4^+ ioni eritmadan qanday yo'qotiladi?

6. K^+ ioniga xos reaksiyalarni yozib chiqing.

7. Nima uchun Mg^{+2} ioni I grupp kationlari bilan birga o'rganiladi?

8. I gruppaning sistematik analizini gapirib bering.

9. Quyidagilarning: a) 0,005 n HCl eritmasining; b) 0,015 n KOH eritmasining pH i nimaga teng?

10. Tarkibida: a) $2 \cdot 10^{-4}$ g-ion/l $[\text{H}^+]$; b) 0,08 g-ion/l $[\text{OH}^-]$ bo'lgan eritmalarning pH i qanchaga teng?

11. Eritmalardan birining pH i 2,63 ga, ikkinchisniki esa 12,45 ga teng. Shu eritmalardagi H^+ va OH^- ionlarining konsentratsiyalarini toping.

IV bob

II ANALITIK GRUPPA KATIONLARI

Kationlarning II va bundan keyingi gruppalarida kationlarning ko'pchiligi reaktivlar ta'sirida qiyin eriydigan birikmalar holida cho'kadi va ularni bir-biridan ajratish ham qiyinlashadi. Shu sababli cho'kmalarning hosil bo'lishi va erishidagi jarayonlarning nazariy asoslarini bilish muhim ahamiyatga ega. Quyida ana shunday nazariy masalalar qisqacha ko'rib chiqiladi.

22-§. GETEROGEN SISTEMALARDAGI MUVOZANAT. ERUVCHANLIK KO'PAYTMASI

Ilgari *gomogen* (bir jinsli) sistemadan iborat elektrolitlar eritmasida ionlar muvozanatiga doir masalalarni ko'rib chiqqan edik. Analitik kimyoda anchagina murakkab *geterogen* (ko'p jinsli) sistemalar bilan ham ish olib borishga to'g'ri keladi. Masalan, moddaning to'yingan eritmasi va uning shu eritmadagi cho'kmasidan iborat sistema, bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlik va u bilan muvozanatda turgan gaz geterogen sistemalarga kiradi.

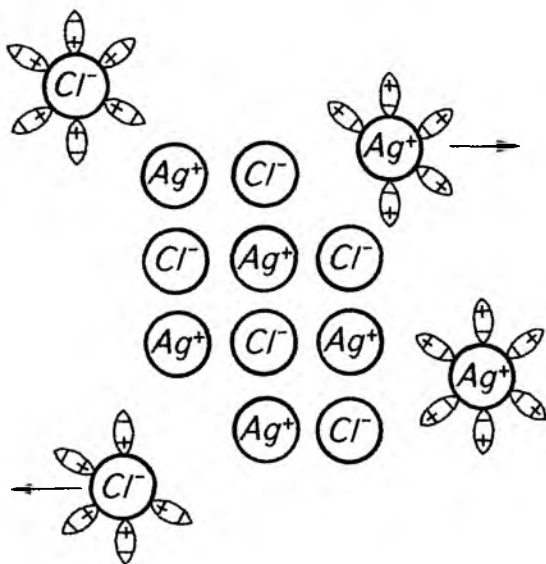
Geterogen sistemalarning bir-biridan chegara sirtlari bilan ajraladigan ayrim qismlari *faza* deb ataladi. Masalan, to'yingan eritma va undagi cho'kma geterogen sistemaning ayrim fazalaridir.

Bironta qiyin eriydigan tuz, masalan, AgCl , suvga solingan bo'lsin. Bu tuzning kristallarini vujudga keltirgan Ag^+ va Cl^- ionlari yaqin turgan suv dipollari tomonidan tortiladi va asta-sekin kristall sirtidan ajralib, ionlar gidrati holida eritmaga o'ta boshlaydi. Bu tuzning erish

jarayonidir. Lekin ana shu erish jarayoni bilan bir qatorda unga teskari bo'lgan jarayon — eritmada AgCl ning cho'kish jarayoni ham sodir bo'ladi. Chunonchi, hosil bo'lgan Ag^+ va Cl^- ionlarining gidratlari o'z harakati davomida AgCl kristallari bilan to'qnashadi va kristall panjaraning qarama-qarshi zaryadlangan ionlari tomonidan tortilib, ba'zan gidratsizlanadi va gidratsizlangan ionlar kristallar sirtiga qaytadan cho'kadi (14-rasm).

Bu vaqtda dinamik muvozanat vujudga keladi va vaqt birligida qancha Ag^+ va Cl^- eritmaga o'tsa, shuncha ionlar eritmada cho'kmaga tushadi, ya'ni to'yingan eritma hosil bo'ladi.

Bu ikki qarama-qarshi jarayonning borishi hamisha dinamik muvozanat holatiga olib keladi, bunda vaqt birligida qattiq fazaning sirtidan qancha Ag^+ va Cl^- ionlari eritmaga o'tib tursa, shuncha ionlar eritmada cho'kmaga o'tadi.



14-rasm. AgCl ning cho'kma hosil qilish sxemasi.

Muvozanat boshlangandan keyin eritmada Ag^+ va Cl^- ionlarining ko'payishi, shuningdek, qattiq faza miqdorining kamayishi ham to'xtaydi. Demak, qattiq fazasi bilan dinamik muvozanatda bo'lgan eritma *to'yingan eritma* deyiladi.

Bu muvozanatni boshqaruvchi umumiy qonunni keltirib chiqarish uchun Ag^+ va Cl^- ionlarining eritmaga o'tish jarayoni tezligini V_1 va ularning qaytadan AgCl kristallari sirtiga cho'kish jarayoni tezligini V_2 bilan belgilaymiz.

Tezlik V_1 (ya'ni qattiq fazaning sirtidan vaqt birligida eritmaga o'tadigan Ag^+ va Cl^- ionlarining miqdori) sirtidagi Ag^+ va Cl^- ionlari soniga proporsionaldir. Vaqt o'tishi bilan ionlarning bu soni o'zgarmaydi, deb qabul qilish mumkin. Demak, erish tezligini o'zgarmas temperaturada doimiy deb hisoblash mumkin:

$$V_1 = K_1 \cdot P$$

bu yerda: K_1 — o'zgarmas temperaturadagi doimiy miqdor,
 P — cho'kmaning eritmaga tegib turgan sirti.

Qaytar jarayon, ya'ni Ag^+ va Cl^- ionlarining eritmadan AgCl cho'kmasi sirtiga cho'kish tezligi V_2 ana shu ionlarining cho'kma sirti bilan to'qnashish soniga bog'liq. Oxirgi kattalik ionlarning eritmadagi konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional ravishda o'zgaradi. Demak,

$$V_2 = K_2[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot P$$

bu yerda: K_2 — o'zgarmas temperaturadagi doimiy miqdor.

To'yingan eritmada muvozanat qaror topgani uchun $V_1 = V_2$ bo'ladi, ularning qiymati qo'yilsa:

$$K_2 \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot P = K_1 \cdot P$$

$$\text{yoki } [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{K_1}{K_2}$$

Ikki o'zgarmas doimiy qiymatlarning nisbati $\frac{K_1}{K_2}$ ham o'zgarmas kattalikdir, uni EK (eruvchanlik ko'paytmasi) bilan belgilaymiz:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = EK_{AgCl} = \text{Const}$$

$$EK_{AgCl} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ g-ion/l}$$

EK qiymati tuzning qanchalik eruvchanligini ko'rsatadi. Qiyin eruvchan ($AgCl$) elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasini o'zgarmas temperaturada saqlab turish xossasiga *eruvchanlik ko'paytmasi* deyiladi.

Agar kam eruvchan elektrolitning tarkibi $A_n B_m$ formulaga muvofiq kelsa, elektrolitning dissotsilanish tenglamasi:



ga muvofiq eruvchanlik ko'paytmasi:

$$EK_{A_n B_m} = [A^{i+}]^n \cdot [B^{k-}]^m \text{ ga teng.}$$

Muvozanat paytida yuqorida yozilgan tenglama ham massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi, o'zgarmas temperaturada:

$$K = \frac{[A^{i+}]^n [B^{k-}]^m}{[A_n \cdot B_m]}$$

yoki cho'kmaning konsentratsiyasi $[A_n B_m]$ doimiy deb qabul qilinsa, unda:

$$K[A_n B_m] = [A^{i+}]^n \cdot [B^{k-}]^m$$

$$K[A_n B_m] = EK_{A_n B_m} = \text{Const}$$

$EK_{A_n B_m}$ — cho'kmaning eruvchanlik ko'paytmasi.

Masalan, qiyin eriydigan cho'kma $Ba_3(PO_4)_2$ uchun:

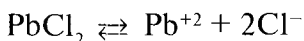
$$EK_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{+2}]^3 [\text{PO}_4^{-3}]^2$$

Moddaning eruvchanlik ko'paytmasi eruvchi moddaning tabiatiga, temperaturaga va erituvchiga bog'liq.

Moddaning eruvchanligi ma'lum bo'lsa, undan foydalanib EK ning qiymatini hisoblab topish mumkin. Aksincha, EK ning qiymatidan foydalanib, moddaning eruvchanligini hisoblash mumkin (1 litr eritmadagi mollar yoki grammlar sonini aniqlash mumkin). Buni misollarda ko'rib chiqamiz:

1-misol. To'yingan PbCl_2 eritmasining 1 litrida 25°C da 11 g PbCl_2 borligi ma'lum. EK_{PbCl_2} ni hisoblang.

Yechish. 1 g-mol PbCl_2 278 g ga teng, eruvchanlik mol/l bilan ifodalansa, $11 : 278 = 0,039$ yoki $3,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Bu tuz quyidagi tenglama bo'yicha dissotsilanadi:



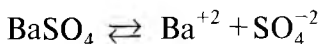
Eritmadagi PbCl_2 tuzi ionlar holatida bo'ladi. Ionlarning konsentratsiyasi: $[\text{Pb}^{+2}] = 3,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l.

$$[\text{Cl}^-] = 7,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l.}$$

$$EK_{\text{PbCl}_2} = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot (7,8 \cdot 10^{-2})^2 = 237,9 \cdot 10^{-6} = 2,4 \cdot 10^{-4}$$

2-misol. Xona temperaturasida $EK_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ g-ion/l. BaSO_4 tuzining eruvchanligini hisoblab toping.

Yechish. Moddaning mol/l bilan ifodalangan izlanayotgan eruvchanligini x bilan belgilaymiz. BaSO_4 tuzi n molekulasining har biri eritmada n mol/l Ba^{+2} va n mol/l SO_4^{-2} ionlariga dissotsilanadi:



Demak, $[\text{Ba}^{+2}] = n \text{ mol/l,}$

$$[\text{SO}_4^{-2}] = n \text{ g-mol/l,}$$

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

$$n = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ g-mol/l.}$$

BaSO_4 tuzining grammlarda ifodalangan eruvchanligi quyidagicha topiladi:

1 mol BaSO_4 tuzi — 233,4 g keladi.

$1,05 \cdot 10^{-5}$ BaSO_4 tuzi — x g keladi.

$$x = \frac{233,4 \cdot 1005,10}{1} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ g-mol/l.}$$

3-misol. 25°C da AgCl eritmasining 1 litrida $1,86 \cdot 10^{-3}$ g tuz bor. EK_{AgCl} ni hisoblab toping.

Yechish. Avval AgCl ning to‘yingan eritmasida molyar konsentratsiyasini topamiz. AgCl ning molyar massasining og‘irligi 143,3 ga tengligini e‘tiborga olsak:

$$C_{\text{AgCl}} = \frac{1,86 \cdot 10^{-3}}{143,3} = 1,3 \cdot 10^{-5}.$$

Har bir g-mol AgCl eriganda 1 g-ion Ag^+ va 1 g-ion Cl^- hosil bo‘lgani uchun, AgCl ning to‘yingan eritmasida bu ionlarning konsentratsiyasi ham shunday bo‘ladi. Demak,

$$\begin{aligned} EK_{\text{AgCl}} &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (1,3 \cdot 10^{-5})(1,3 \cdot 10^{-5}) = \\ &= 1,69 \cdot 10^{-10} \quad EK_{\text{AgCl}} = 1,69 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

Cho‘kma hosil bo‘lishi va uning erishi bilan EK orasidagi bog‘lanish. Eruvchanlik ko‘paytmasi qoidasiga muvofiq, *berilgan qiyin eriydigan elektrolit ionlari konsentratsiyalarining ko‘paytmasi — “ionlar ko‘paytmasi” berilgan temperaturada eruvchanlik ko‘paytmasiga teng vaqtdagina eritma shu elektrolitga nisbatan to‘yingan bo‘ladi.*

Ionlar ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasidan ortiq bo'lsa, eritma o'ta to'yingan bo'ladi va bunday eritmadan erigan moddaning bir qismi vaqt o'tishi bilan qattiq faza holida ajraladi (cho'kadi).

Haqiqatan ham, elektrolitning ionlar konsentrasiyasini oshirish bilan shu elektrolit ionlarining qattiq faza sirtiga cho'kish tezligini oshiramiz. Ionlar ko'paytmasining qiymati eruvchanlik ko'paytmasi qiymatiga tenglashganda har ikkala tezlik — erish va cho'kish tezliklari baravarlashadi. Agar ionlar ko'paytmasining qiymati eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan oshib ketsa, u holda cho'kish jarayonining tezligi erish jarayoni tezligidan ortib ketadi va eritmadan cho'kma ajralishi ko'payadi.

Shunday qilib, AgCl uchun quyidagicha yozish mumkin:

a) to'yinmagan eritmada $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < EK_{\text{AgCl}}$,

b) to'yingan eritmada $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = EK_{\text{AgCl}}$,

d) o'ta to'yingan eritmada $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > EK_{\text{AgCl}}$.

Elektrolitning to'yinmagan eritmasini to'yingan va hatto o'ta to'yingan eritmaga aylantirish mumkin. Buning uchun unga tarkibida shu eritmadagi biror ion bilan bir ismli ioni bor elektrolit qo'shish kerak.

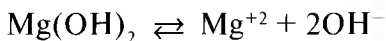
Haqiqatan ham, agar AgCl ning to'yinmagan eritmasiga oz-ozdan HCl yoki KCl qo'shsak, dastlab 25°C da $EK_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ dan kam bo'lgan ionlar ko'paytmasi asta-sekin unga tenglashadi, va nihoyat, undan ortib ketadi. Shunga muvofiq, to'yinmagan eritma to'yingan eritmaga va o'ta to'yingan eritmaga aylanadi.

Yuqorida aytilganlarga ko'ra, *qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchanligi ularning eritmasiga tarkibida shu eritmadagi ionlarning biri bilan bir ismli ioni bor kuchli elektrolit kiritilganda kamayadi.*

Lekin tajriba shuni ko'rsatadiki, faqat bir ismli ionga ega bo'lgan tuzlarga emas, balki bunday ioni bo'lmagan tuzlar ham elektrolitlarning eruvchanligiga ta'sir etadi.

Bunday hollarda, ko‘pincha eruvchanlik ortadi. Masalan, BaSO_4 , SrSO_4 va CaSO_4 cho‘kmalarining eruvchanligini NaCl , KCl , NaNO_3 tuzlari sezilarli darajada oshiradi. Masalan, 1 l eritmadagi BaSO_4 tuzining eruvchanligi $1,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l ga teng. Shu eritmaga 0,1 mol NaNO_3 tuzi qo‘shilsa, BaSO_4 ning eruvchanligi $2,3 \cdot 10^{-5}$ mol/l ga yetadi. Demak, qo‘shilgan NaNO_3 tuzi BaSO_4 ning eruvchanligini taxminan 2,2 marta oshiradi. Bunday qo‘shiladigan tuz eritmasining konsentratsiyasi qancha katta bo‘lsa, eruvchanlik shuncha ko‘proq ortadi. Bu hodisa *tuz effekti deb* ataladi.

Suvda qiyin eriydigan elektrolit cho‘kmasini eritish uchun shu cho‘kmaga cho‘kma ionlaridan birini bog‘lay oladigan boshqa elektrolit qo‘shish kerak. Shu sababli magniy gidroksid cho‘kmasi va magniyning asosli tuzlari ammoniy tuzlari bo‘lgan muhitda erib ketadi. Magniy gidroksid cho‘kmasi bor eritmada quyidagi muvozanat holati vujudga keladi:



Bu geterogen sistemaga NH_4Cl eritmasidan qo‘shilganda NH_4^+ ionlari OH^- ionlarini bog‘lab, kam dissotsilana-digan NH_4OH molekularini hosil qiladi. Natijada erkin ionlar konsentratsiyalarining ko‘paytmasi $[\text{Mg}^{+2}] \cdot < < \cdot [\text{OH}^-]^2 < EK_{\text{Mg(OH)}_2}$ bo‘lib qoladi, ya’ni to‘yingan eritma to‘yinmagan eritmaga aylanadi. Shu sababli Mg(OH)_2 cho‘kmasi yana eritmaga o‘tadi. Erish jarayoni:

$$EK_{\text{Mg(OH)}_2} = [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{OH}^-]^2$$

bo‘lguncha davom etadi.

Demak, oz eriydigan kuchli elektrolit eritmasida ionlar konsentratsiyalarining ko‘paytmasi shu moddaning eruvchanlik ko‘paytmasidan kichik bo‘lsa, cho‘kma eriydi.

O‘xshash tarkibli tuzlarning EK qiymatlari ma’lum bo‘lsa, ularning cho‘kmaga tushish ketma-ketligini

oldindan aytib berish mumkin. Masalan, Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} ionlari sulfatlarining cho'kmaga tushish tartibi ularning EK qiymatlariga bog'liq:

$$EK_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-10} < EK_{SrSO_4} = 3,6 \cdot 10^{-7} < EK_{CaSO_4} = 6,62 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/l}$$

Avval $BaSO_4$, keyin $SrSO_4$ va oxiri $CaSO_4$ cho'kmaga tushadi.

Bu qonuniyatni tarkibi bir xil bo'lgan tuzlar uchun qo'llash mumkin emas. Masalan, $EK_{AgCl} > EK_{Ag_2CrO_4}$ bo'lishiga qaramasdan, kumush xlorid tuzining eruvchanligi Ag_2CrO_4 ning eruvchanligidan kam bo'ladi.

23-§. CHO'KMA HOSIL BO'LISHIGA TA'SIR ETUVCHI OMILLAR

Cho'ktirilayotgan kationning cho'kmaga to'liq o'tkazilishi qo'shilayotgan cho'ktiruvchi reagentning miqdoriga va dissotsilanish yoki gidrolizlanish darajasiga, cho'ktirilayotgan eritma pH ining qiymatiga bog'liq.

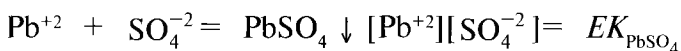
Eruvchanlik ko'paytmasi qoidasi cho'kmalarning eruvchanligiga bir ismli ionlarning ta'sirini oldindan bilishga imkon beradi.

Kimyoviy reaksiya natijasida cho'kma hosil bo'lishi yoki uning erib ketishi sodir bo'ladigan hollarda eruvchanlik ko'paytmasi qoidasidan foydalanish ancha qulay.

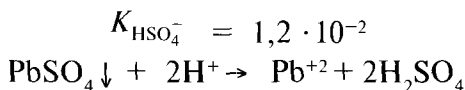
Masalan, qo'rg'oshin tuzi eritmasi biror eruvchan xlorid, chunonchi $NaCl$ bilan aralashtirildi, deylik. Bunda Pb^{+2} ionlari Cl^- ionlari bilan uchrashib, $PbCl_2$ cho'kmasini hosil qilishiga imkoniyat bor. Lekin qo'rg'oshin (II) xloridning haqiqatda cho'kishcho'kmasligi eritmaning shu tuzga nisbatan o'ta to'yingan bo'lishiga bog'liqdir. Eritma esa Pb^{+2} va Cl^- ionlari konsentratsiyalarining ko'paytmasi EK_{PbCl_2} ning $25^\circ C$ da

$1,6 \cdot 10^{-5}$ ga teng bo'lgan qiymatidan ortiq bo'lgandagina o'ta to'yingan bo'lishi mumkin. Demak, berilgan sharoitda mazkur tuzning cho'kish yoki cho'kmasligini nazariy jihatdan oldindan aniqlash mumkin.

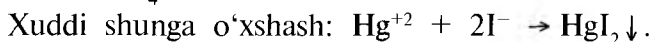
Agar hosil bo'ladigan cho'kma suvda birmuncha eruvchan bo'lsa, biror ionni to'liq cho'ktirish uchun cho'ktiruvchi reaktivdan biroz ortiqcha, ya'ni reaksiya tenglamasi talab qiladigan miqdordan ko'proq olinadi (taxminan 1,5 marta ko'proq qo'shiladi). Masalan,



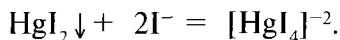
Reaksiyada qancha ko'p H_2SO_4 qo'shsak Pb^{+2} ioni shuncha ko'p cho'kadi, deb o'ylash mumkin bo'lardi. Ammo haqiqatda bunday emas, sulfat kislotani juda ham ortiqcha qo'shsak, u cho'kmaning eruvchanligini kamaytirish o'rniga oshirib yuboradi, chunki bunda ionlanish konstantasi:



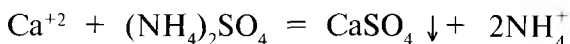
bo'lgan HSO_4^- ionini hosil qiladi.



Reaksiyada I^- ni juda ham ortiqcha qo'shsak, $[\text{HgI}_4]^{-2}$ kompleks ion hosil bo'lishi tufayli, cho'kma butunlay erib ketadi:

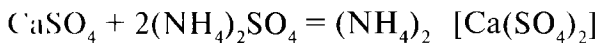


Ikkinchi misol. Ca^{+2} kationini cho'ktirishda $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tuzidan reaktiv sifatida foydalaniladi:



Bu yerda CaSO_4 cho'kma hosil bo'ladi. Agar cho'kmali eritmaga $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ reaktivdan qo'shishni davom

ettirsaq, suvda eruvchan kompleks tuz hosil bo'ladi va cho'kma erib ketadi:



Amfoter gidroksidlarning cho'kmalari ham cho'ktiruvchi reaktiv, ya'ni ishqorning ortiqcha miqdorida eriydi:

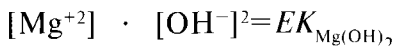


Alyuminat ioni hosil bo'ladi.

Ba'zan ikkinchi grupp kationlarining suvda erimaydigan karbonatlari biokarbonatlarga aylanib, cho'kmadan eritmaga o'tadi.

Biror ionni to'liq cho'ktirish uchun ishlatiladigan reaktivning dissotsilanish darajasi muhim ahamiyatga ega, chunki cho'ktiruvchi ionning konsentratsiyasi reaktivning dissotsilanish darajasiga bog'liq. Masalan, Mg^{+2} ioni NH_4OH yoki NaOH yordamida cho'ktirilishi mumkin. Ammo, NH_4OH ta'sir ettirish orqali eritmadagi Mg^{+2} kationlarning barchasini cho'kmaga tushirib bo'lmaydi. Bunga sabab shuki, 0,1 M konsentratsiyali NaOH eritmasida $\alpha = 100\%$, shunday konsentratsiyali NH_4OH eritmasida esa $\alpha = 1\%$ ga teng. Demak, cho'ktiruvchi OH^- ionlarining konsentratsiyasi NH_4OH dan foydalanilganda NaOH dan foydalanilgandagiga nisbatan 100 marta kam bo'ladi.

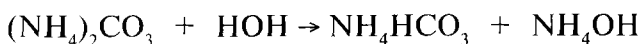
Eruvchanlik ko'paytmasiga ko'ra:



tenglamadan $[\text{OH}^-]^2 = [100]^2 = 10000$ ekanligi ma'lum bo'ladi. Bu degan so'z, gidroksil ionlari konsentratsiyasining 100 marta kamayishi cho'kmaga tushmasdan qolgan Mg^{+2} kationlari sonini 10000 martaga oshiradi, demakdir.

Ionni cho'ktirishni to'liq amalga oshirish uchun yaxshi dissotsilanuvchi, ya'ni dissotsilanish darajasi $\alpha > 50\%$ bo'lgan reaktivlardan foydalanish zarur.

Cho'ktirish jarayonida ishlatiladigan reaktivlarning gidrolizlanishini ham hisobga olish kerak. Kuchli asos va kuchsiz kislotadan, kuchsiz asos va kuchli kislotadan hamda kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlar eritmada gidrolizlanadi. Masalan, ikkinchi grupp kationlarining umumiy reagenti bo'lgan ammoniy karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ asosan gidrolizlanadi:



NH_4HCO_3 ning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan HCO_3^- anioni kationlarni cho'ktirish uchun yaroqsiz. Boshqacha aytganda, bu reagentning gidrolizlanishi to'liq cho'ktirish jarayoniga aks ta'sir ko'rsatadi. Gidrolizning oldini olish hamda muvozanatni chapga siljitish maqsadida eritmaga NH_4OH qo'shiladi.

Eritmaning muhiti ($p\text{H}$) ham cho'kma hosil bo'lish jarayoniga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Har bir ionning to'la cho'kishi uchun vodorod ionlarining konsentratsiyasi ma'lum qiymatda bo'lishi kerak. Demak, cho'ktirishni amalga oshirishdan oldin eritmaning $p\text{H}$ ini tekshirish zarur.

Analiz o'tkazishda eritmaga kislota, ishqor yoki bufer aralashma qo'shish bilan kerakli $p\text{H}$ qiymat hosil qilinadi. Kislota yoki ishqorni shunday tanlash kerakki, ular keyingi o'tkaziladigan analizlarga xalaqit bermaydigan bo'lsin. Masalan, K^+ ionini aniqlashdan oldin, agar muhit kislotali bo'lsa, eritmani faqat NaOH bilan neytrallash mumkin, chunki NH_4OH tarkibidagi NH_4^+ ioni K^+ ionini aniqlashga xalaqit beradi.

24-§. CHO‘KMANING ERISHI

Ionlarni qiyin eriydigan birikmalar holida cho‘ktirish bilan bog‘liq har xil masalalarni hal qilishda eruvchanlik ko‘paytmasi qoidasi qanday ahamiyatga ega ekanligini yuqorida ko‘rib chiqdik. Analiz uchun muhim bo‘lgan teskari masalani, chunonchi qiyin eriydigan cho‘kmalarni eritmaga o‘tkazish shart-sharoitlarini topish masalasini hal qilishda ham bu qoidaning ahamiyati juda katta.

Masalan, $Mg(OH)_2$ cho‘kmasini eritib, eritmadan Mg^{+2} ionini topish kerak bo‘lsin. Bu cho‘kma ustidagi eritma $Mg(OH)_2$ ga to‘yingan bo‘ladi. Demak, undagi ionlar ko‘paytmasi:

$$\begin{aligned} [Mg^{+2}] \cdot [OH]^{-2} &= EK_{Mg(OH)_2} = \\ &= 6 \cdot 10^{-10} \text{ ga teng (25}^\circ\text{C da).} \end{aligned}$$

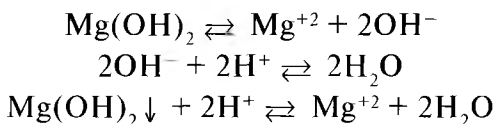
Agar shu eritmaga biror kislotadan ozroq qo‘shsak, kislotaning vodorod ionlari eritmadagi gidroksid ionlarini bog‘lab, ionlanmagan H_2O molekularini hosil qiladi va natijada ionlar ko‘paytmasi $[Mg^{+2}] \cdot [OH]^{-2}$ eruvchanlik ko‘paytmasi $EK_{Mg(OH)_2}$ dan kichik bo‘lib qoladi. Eritma magniy gidroksidga to‘yinmagan bo‘lib qoladi va uning cho‘kmasi eriy boshlaydi, yangi eritmaga cho‘kmadan Mg^{+2} va OH^- ionlari o‘ta boshlaydi. Bu jarayon ionlar ko‘paytmasi $[Mg^{+2}] \cdot [OH]^{-2}$ yana $EK_{Mg(OH)_2}$ ga tenglashguncha davom etadi, so‘ngra muvozanat qaror topadi. Agar kislotaga qo‘shishni davom ettirsak, muvozanat holati buzilib, cho‘kmaning yangidan yangi miqdori eritmaga o‘taveradi. Nihoyat cho‘kmaning hammasi erib ketadi.

Shunday qilib, *biror cho‘kmani eritish uchun uning eritmaga o‘tayotgan ionlaridan birini shu ion bilan oz dissotsilanadigan birikma hosil qiluvchi ion ta’sir ettirib bog‘lash kerak.*

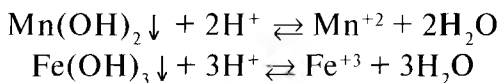
Bu qoidani quyidagicha izohlash ham mumkin. Ionlar ko‘paytmasi $[Mg^{+2}] \cdot [OH]^{-2}$ muvozanat vaqtida doimiy

va taxminan $EK_{Mg(OH)_2}$ ga teng bo'lgani sababli, eritmadagi ionlardan birining konsentratsiyasi o'zgartirilsa, ikkinchi ionning ham konsentratsiyasi o'zgarib ketadi. Masalan, Mg^{+2} ionining eritmadagi konsentratsiyasini kamaytirish, ya'ni uni cho'ktirish uchun, cho'ktiruvchini ko'proq qo'shish, ya'ni OH^- ionlarining konsentratsiyasini oshirish zarur.

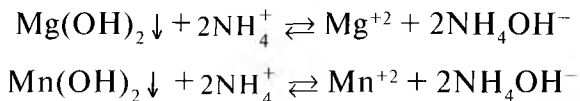
Aksincha, eritmadagi Mg^{+2} ionining konsentratsiyasini oshirish, ya'ni $Mg(OH)_2$ cho'kmasini eritish zarur bo'lsa, OH^- ionlarini qandaydir kuchsiz elektrolitning ionlanmagan molekulasini tarzida bog'lash bilan uning konsentratsiyasini kamaytirish lozim. $Mg(OH)_2$ ga kislotalar ta'sir ettirilganda boradigan reaksiyani quyidagi tenglamalar bilan ifodalash mumkin:



Qiyin eriydigan boshqa asoslar ham kislotalarda xuddi shunday eriydi, masalan:

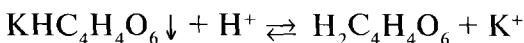


Bir qator gidroksidlar faqat kislotalardagina emas, balki ammoniy tuzlarida ham eriydi:



Lekin NH_4OH ga nisbatan ancha kuchli ionlangani sababli, eritmadagi OH^- ionlarining konsentratsiyasi kislota qo'shgandagidek ko'p kamaymaydi. Demak, ammoniy tuzlarining asoslarni eritish xususiyati kislotalarnikiga nisbatan ancha kam va yaxshi eruvchan ba'zi asoslarga ammoniy tuzlarida eriydi.

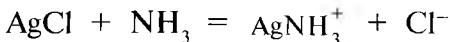
Kuchsiz kislotalarning qiyin eriydigan tuzlari kislotalarda eriydi, chunki kislotalarning H^+ ionlari tuzlarning anionini bog'lab, kuchsiz kislotalarning ionlanmaydigan molekullarini hosil qiladi:



Bu yerda cho'kmadan eritmaga o'tayotgan $HC_4H_4O_6^-$ anionlari H^+ ionlari bilan birikib, tartrat kislotalarning nihoyatda oz ionlanadigan molekullari $H_2C_4H_4O_6$ ni hosil qiladi. Eritmada bu anionlarning konsentratsiyasi kamayib, $KHC_4H_4O_6$ cho'kmasining erishi hisobiga K^+ ionlarining konsentratsiyasi ortib boradi.

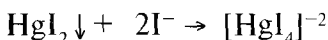
Kuchli kislotalarning qiyin eriydigan tuzlari, masalan: AgI , $BaSO_4$, $SrSO_4$, $AgCl$ va boshqalar kislotalarda erimaydi, chunki bu holda kam ionlanadigan birikmalar hosil bo'lmaydi.

Kumush xlorid kislotalarda erimagani holda ammiakning suvdagi eritmasida oson eriydi. Bunga sabab shuki, cho'kmadan eritmaga o'tadigan Ag^+ ionlari NH_3 molekullari bilan bog'lanib, $[Ag(NH_3)_2]^+$ kompleks ionini hosil qiladi.



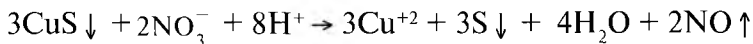
Bunda Ag^+ ioni konsentratsiyasining kamayishi eritma bilan cho'kma o'rtasidagi muvozanatning buzilishiga va cho'kmaning eritmaga o'tishiga sabab bo'ladi.

Xuddi shunga o'xshash HgI cho'kmasi KI^- da oson eriydi, chunki undan eritmaga o'tgan Hg_2^{+2} ionlari KI^- ning dissotsilanishi natijasida hosil bo'lgan ortiqcha I^- ionlari bilan birikib, $[HgI_4]^{-2}$ kompleks ionlarini hosil qiladi:



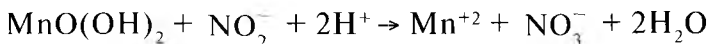
Demak, bu yerda eritmaga bir ismli ion I^- ning kiritilishi HgI_2 cho'kmasining eruvchanligini ko'paytiradi.

Nihoyat, har xil oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari natijasida ham cho'kma erib ketishi mumkin. Masalan, HCl va H_2SO_4 da erimaydigan CoS , NiS , CuS , Bi_2S_3 va boshqa sulfidlar konsentrlangan HNO_3 da qizdirilganda osonlik bilan erib ketadi. CuS ning erishi quyidagicha tenglamaga muvofiq boradi:



Bu reaksiyaning mohiyati shundaki, cho'kmadan eritmaga o'tayotgan S^{-2} ionlari nitrat kislotaga ta'sirida S gacha oksidlanadi. Natijada eritmada S^{-2} ionlarining konsentratsiyasi kamayib, Cu^{+2} ionlarining konsentratsiyasi ortadi, ya'ni CuS cho'kmasi eriydi.

Ba'zan cho'kmani eritish uchun uning tarkibiga kirgan birorta elementni qaytarishga to'g'ri keladi. Masalan, to'rt valentli marganes gidroksidi $MnO(OH)_2$ sulfat kislotaga H_2SO_4 da erimaydi, ammo, agar eritmaga KNO_2 yoki $NaNO_2$ tuzi qo'shilsa, u holda Mn^{IV} ionlari Mn^{+2} gacha qaytariladi, natijada uning gidroksidi yaxshi eriydi:



25-§. II ANALITIK GRUPPA KATIONLARINING UMUMIY TAVSIFI

Ikkinchi analitik gruppaga kationlariga Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} ionlari kiradi. Ular D. I. Mendeleevning elementlar davriy sistemasida II gruppaning asosiy gruppachasiga joylashgan ishqoriy-yer metallidir. Kalsiydan bariyga tomon metallarning aktivligi ortib boradi. CaO , SrO , BaO oksidlar suvda erib, gidroksidlar hosil qiladi. Ularning gidroksidlari kuchli ishqorlar hisoblanadi. Suvdagi eritmalarda bu kationlar rangsiz bo'ladi. Ikkinchi gruppadagi kationlar turli anionlar bilan birikib, qiyin

eriydigan tuzlar hosil qiladi va shu jihatdan birinchi grupp kationlarining ko'pchiligidan farq qiladi. Masalan, II grupp kationlarining sulfatlari, fosfatlari, oksalatlar va karbonatlari suvda qiyin eriydi. BaS, SrS va CaS sulfidlar esa yaxshi eriydi, shu xossasiga asoslanib, ikkinchi grupp kationlarini suvda erimaydigan III—IV grupp kationlaridan ajratish mumkin.

II grupp kationlarini I grupp kationlaridan karbonatlar CaCO_3 , SrCO_3 va BaCO_3 holda ajratish qulay. Bu tuzlarning eruvchanlik ko'paytmasi ancha kichik (10^{-9}) va shuning uchun ularni amaliy jihatdan to'liq cho'ktirish mumkin. Shu bilan birga II grupp kationlari karbonatlar holda cho'ktirilganda olingan cho'kmani keyingi analiz uchun eritmaga o'tkazish juda osonlashadi, chunki sulfatlar kislotada erimagani holda kuchsiz kislot tuzlari bo'lgan karbonatlar kislotada oson eriydi. Nihoyat, cho'ktiruvchi CO_2^{-2} ionlarning ortiqchasini chiqarib yuborish ham qiyin emas. Buning uchun eritmaga ozgina kislot qo'shish kifoya, bunda karbonat kislot hosil bo'lib, u darhol CO_2 bilan H_2O ga parchalanadi.

II grupp kationlari cho'ktirilganda hosil qilinadigan tuzlar suvda nihoyatda oz eriydigan, ya'ni ularning eruvchanlik ko'paytmasi mumkin qadar kichik bo'lishi kerak. Chunonchi, II grupp kationlarning ba'zilarini suvdagi eritmasidan sulfatlar holda to'la cho'ktirib bo'lmaydi, chunki, masalan, CaSO_4 ning eruvchanlik ko'paytmasi ancha katta:

$$EK_{\text{CaSO}_4} = 2,37 \cdot 10^{-25} \text{ g-ion/l.}$$

Bundan tashqari, sulfatlar kuchli kislotaning tuzlari bo'lgani uchun kislotalarda erimaydi, binobarin, ularni I grupp kationlardan ajratilgandan keyin yana eritmaga o'tkazish ancha qiyin bo'ladi.

II gruppni fosfatlar va oksalatlar holda ajratish ham qiyin, chunki eritmaga kiritilgan PO_4^{-3} va $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ionlari

bundan keyingi analizni murakkablashtirib qo'yadi. Shuning uchun II analitik gruppada kationlarini analiz qilishda ularni I gruppada kationlaridan karbonatlar CaCO_3 , BaCO_3 va SrCO_3 holida cho'ktirish orqali ajratish kerak.

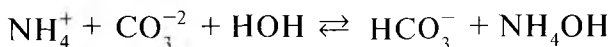
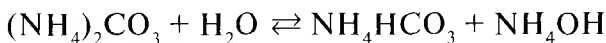
II gruppada kationlarini umumiy reagenti sifatida faqat ammoniy karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ishlatilishi mumkin, chunki bu maqsad uchun Na_2CO_3 yoki K_2CO_3 ishlatiladigan bo'lsa, eritmaga Na^+ yoki K^+ ionlarini oldindan kiritib qo'ygan bo'lamiz va bu ionlar analiz qilinayotgan eritmada oldin bo'lgan-bo'lmaganligini aniqlash qiyin bo'lib qoladi. Ammoniy ionini kiritish esa xatoga olib kelmaydi, chunki u eritmaga II gruppaning umumiy reagenti ta'sir ettirilishiga qadar eritmaning bir qismidan topiladi.

26-§. II GRUPPA REAGENTINING IKKINCHI GRUPPA KATIONLARIGA TA'SIRI

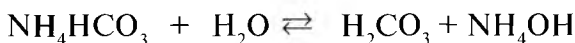
Yuqorida aytib o'tilganidek, II gruppada kationlarini umumiy reagent $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ yordamida cho'ktirish qulay, lekin ularni bu reagent ta'sirida to'la cho'ktirishning muhim shartlaridan biri, eritmada zaruriy pH yaratishdir.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — ammoniy karbonat kuchsiz kislota (H_2CO_3) va kuchsiz asos (NH_4OH) dan hosil bo'lgan tuz bo'lgani uchun suvdagi eritmalarida kuchli gidrolizlangan bo'ladi. Ma'lumki, ikki va ko'p asosli kislotalarning tuzlari bosqichli gidrolizlanadi.

Gidrolizlanish tenglamalari quyidagicha yoziladi:



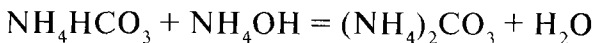
(I bosqich)



(II bosqich)

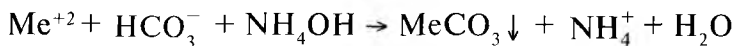
Gidrolizlanish reaksiyasi tenglamasidan ko'rinib turibdiki, eritmada HCO_3^- ionlari ham bo'ladi, uning kationlar bilan hosil qiladigan tuzlari $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ va $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ lar suvda yaxshi eriydi.

Gidroliz jarayonini to'xtatish uchun eritmaga NH_4OH qo'shish maqsadga muvofiqdir. Bunda muvozanat chapga, ya'ni ammoniy bikarbonatning ammoniy karbonatga aylanishi tomoniga siljiydi:



Shu sababli ammoniy karbonat eritmasi taxminan ekvivalent miqdordagi NH_4OH bilan ammoniy tuzi NH_4Cl — II grupp kationlarining aralashmasidan iborat, ya'ni u $\text{pH} \sim 9,2$ bo'lgan ammoniyli bufer eritmada. II grupp kationlarining uchala karbonati ham to'la cho'kadi. Karbonatlari suvda eriydigan K^+ , Na^+ va NH_4^+ kationlari esa eritmada qoladi.

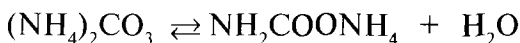
II grupp kationlarini ammoniy karbonat ta'sirida cho'ktirish reaksiyasi ushbu tenglamaga muvofiq boradi:



bu yerda: $\text{Me}^{+2} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$, Ca^{+2} va Sr^{+2}

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, reaksiyada NH_4OH sarflanib, eritmada NH_4^+ ioni yig'ilib qoladi.

Bundan tashqari, ammoniy karbonat, qisman, ammoniy karbaminatga ham aylanishi mumkin (karbamin kislota NH_2COOH ning tuzi), u ham II grupp kationlarini cho'ktirmaydi:

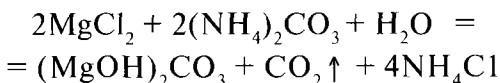


Shuning uchun sotiladigan ammoniy karbonatda hamma vaqt anchagina miqdorda karbaminat bo'ladi va u tayyorlanadigan eritmada CO_3^{-2} ionining konsentratsiyasini birmuncha pasaytiradi. Ammo uni eritmada yo'qotish

oson, buning uchun II grupp kationlari taxminan 80°C atrofida isitilgan eritmadan cho'ktiriladi: harorat ko'tarilishi bilan yuqorida keltirilgan reaksiya muvozanati chapga, ya'ni ammoniy karbaminatning ammoniy karbamidga aylanishi tomoniga siljiydi. Eritma isitilganda amorf holda cho'ka boshlagan karbonatlarning kristall cho'kmaga aylanishi ham tezlashadi.

Shunday qilib, II grupp kationlarini ularning grupp reagenti ta'sirida ammoniy xlorid va ammoniy gidroksid ishtirokida ($pH = 9,2$ bo'lganda), eritmani 80°C gacha qizdirish yo'li bilan cho'ktirish kerak. Bu vaqtda $CaCO_3$, $SrCO_3$ va $BaCO_3$ cho'kmaga tushib, I grupp kationlari kiritilgan ammoniy tuzlari bilan birga eritmada qoladi.

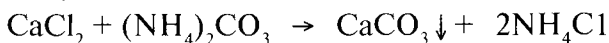
Ammoniy karbonat ta'sir ettirilganda erkin kislotalar neytrallanadi, natijada muhit ishqoriy bo'lib, Mg^{+2} kationi gidroksikarbonat hosil qiladi va u cho'kmaga tushishi mumkin:



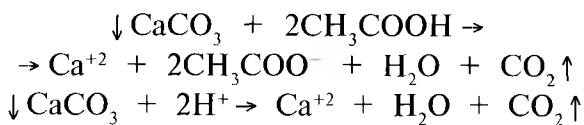
Eritmaga NH_4Cl tuzi eritmasidan qo'shilsa, muvozanat chapga suriladi va Mg^{+2} ioni eritmada qoladi. Bundan tashqari, $Mg(OH)_2$ ham NH_4Cl ta'sirida yaxshi eriydi, chunki NH_4Cl ning konsentratsiyasi ortadi.

Demak, bufer eritma qo'shilganda, NH_4OH ning sarflanishi va NH_4^+ ionining yig'ilishi pH ning qiymatini o'zgartira olmaydi.

Grupp reagentining ta'sirini o'rganish uchun alohida probirkalarga $BaCl_2$, $SrCl_2$ va $CaCl_2$ eritmalaridan 2—3 tomchidan olib, ularning har biriga NH_4OH va NH_4Cl ning 2 n eritmasidan 1 tomchidan qo'shiladi va probirkani suv hammomida qizdirib turib, $(NH_4)_2CO_3$ eritmasi ta'sir ettiriladi. Bunda oq cho'kmalar — $BaCO_3$, $SrCO_3$ va $CaCO_3$ hosil bo'ladi, masalan:



II gramma kationlarining karbonatlari CO_2 gazini hosil qilib parchalanadigan kuchsiz karbonat kislotaning tuzi bo'lgani sababli, kislotalarda oson eriydi:



II gramma kationlarining reaksiyalari 8-jadvalda berilgan.

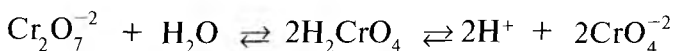
8-jadval

II gramma kationlarini aniqlash reaksiyalari

Reagentlar	Kationlar		
	Ba^{+2}	Sr^{+2}	Ca^{+2}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	oq cho'kma BaCO_3	oq cho'kma SrCO_3	oq cho'kma CaCO_3
Na_2HPO_4	oq cho'kma BaHPO_4	oq cho'kma SrHPO_4	oq cho'kma CaHPO_4
H_2SO_4 va eruvchan sulfatlar bilan	oq cho'kma BaSO_4	oq cho'kma SrSO_4	oq cho'kma CaSO_4
CaSO_4	oq cho'kma (shu zahoti tushadi) BaS_2O_4	oq cho'kma (darhol tushmaydi). SrSO_4	—
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	oq cho'kma BaS_2O_4	oq cho'kma SrC_2O_4	oq cho'kma CaC_2O_4
K_2CrO_4	sariq cho'kma BaCrO_4	sariq cho'kma SrCrO_4	—
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONa}$	BaCrO_4	—	—
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{NH}_4\text{Cl}$	—	—	oq cho'kma $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
alanga rangining bo'yalishi	sarg'ish-ko'k	och-qizil	qizil-g'isht rangga kiradi

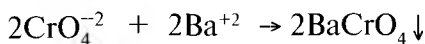
27-§. Ba⁺² KATIONINI ANIQLASH REAKSIYALARI

1. Kaliy bixromat K₂Cr₂O₇ bilan o'tkaziladigan reaksiya. Ba⁺² ionlari bor eritmaga K₂Cr₂O₇ ta'sir ettirilganda BaCr₂O₇ emas, balki sariq cho'kma BaCrO₄ hosil bo'ladi. Bunga sabab shuki, K₂Cr₂O₇ eritmasida Cr₂O₇⁻² ionlaridan tashqari, shu ionlarning suv bilan o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan oz miqdordagi CrO₄⁻² ionlari ham bo'ladi:

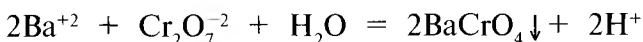
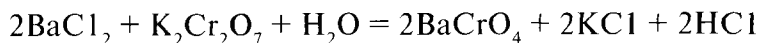


$$K_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{-2}]^2}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l.}$$

Ammo, CrO₄⁻² ionlarining konsentratsiyasi BaCrO₄ ning eruvchanlik ko'paytmasi BaCr₂O₇ ning eruvchanlik ko'paytmasidan oldinroq o'z qiymatiga yetishi uchun yetarli bo'ladi. Shuning uchun ham BaCrO₄ cho'kmaga tushadi:

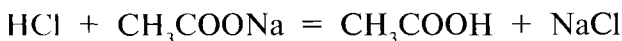


Reaksiyaning yakuniy tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

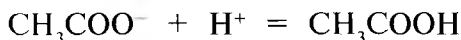


BaCrO₄ cho'kmasi kuchli kislotalarda eriydi, ammo CH₃COOH da erimaydi. Reaksiyaning amalga oshish jarayonida kuchli kislota (HCl) da BaCrO₄ cho'kmasi eriydi, ya'ni cho'kish to'liq bo'lmaydi. Cho'ktirish

CH_3COONa ishtirokida olib borilsa, kuchli kislota o'rniga kuchsiz sirka kislota hosil bo'ladi:



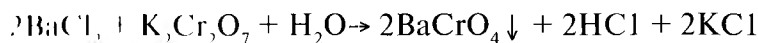
yoki



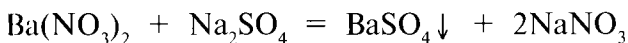
BaCrO_4 cho'kmasi CH_3COOH da erimaydi. CH_3COONa tuzi bilan CH_3COOH aralashmasi $\text{pH} \approx 5$ bo'lgan bufer aralashma hosil qilib, natijada BaCrO_4 to'liq cho'kadi.

Sr^{2+} va Ca^{2+} ionlari $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bilan cho'kma hosil qilmaydi. Ba^{2+} ni topishda xalaqit bermaydi. Bu reaksiya faqat Ba^{2+} ni topish uchunгина emas, balki uni Ca^{2+} va Sr^{2+} ionlardan ajratishda ham qo'llaniladi.

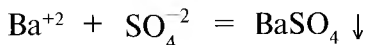
Ba^{2+} ionni aniqlash uchun tekshirilayotgan eritmaning 2—3 tomchisiga 1—2 tomchi CH_3COONa eritmasidan va kaliy bixromat eritmasidan 2—3 tomchi qo'shiladi, bunda Ba^{2+} bo'lganda sariq cho'kma BaCrO_4 hosil bo'ladi:



2. Eruvchan sulfatlar yoki sulfat kislota bilan o'tkaziladigan reaksiyadan ham Ba^{2+} ionlarini aniqlashda foydalaniladi. Ba^{2+} ionlari SO_4^{2-} anionlari ishtirokida oq cho'kma BaSO_4 hosil qiladi.

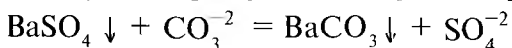
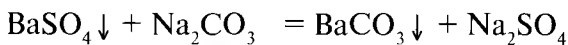


yoki

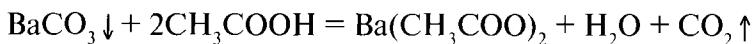


Reaksiyani o'tkazish uchun tekshirilayotgan eritmaning 2—3 tomchisiga 2—3 tomchi sulfat kislota (yoki eruvchan sulfatlar K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tuzlari eritmasi) qo'shiladi. Ba^{2+} kationi bor bo'lsa, reaksiya natijasida oq cho'kma — $\text{BaSO}_4 \downarrow$ hosil bo'ladi.

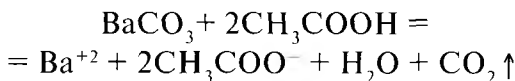
BaSO₄ choʻkmasi kislotalarda (HCl, H₂SO₄, HNO₃) erimaydi. Analiz qilinayotgan eritmada BaSO₄ ning choʻkma holida boʻlishi analizni qiyinlashtiradi. Bunday hollarda, avvalo, choʻkma ajratib olinadi, keyin suvda eruvchan holatga oʻtkaziladi. Ba⁺² kationini suvda eruvchan holatga oʻtkazish uchun, choʻkma ustiga Na₂CO₃ tuzining toʻyingan eritmasidan quyiladi va aralashma qizdiriladi:



Bu qaytar jarayon boʻlganligi uchun choʻkma ustidagi eritmani bir necha marta yangilash kerak (yaʼni, Na₂SO₄ reaksiya muhitidan yoʻqotilsa, muvozanat oʻngga siljiydi). Hosil qilingan BaCO₃ choʻkmasini CH₃COOH da eritish mumkin:



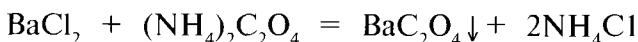
yoki

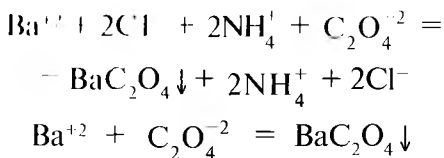


Bariy sulfatni BaCO₃ ga aylantirishni quruq usulda ham amalga oshirish mumkin. Buning uchun BaSO₄ choʻkmasi 5—6 hissa koʻp miqdordagi Na₂CO₃ va K₂CO₃ tuzlari aralashmasi bilan tigelda suyuqlantiriladi, soʻngra aralashma sovutiladi va suvda yuviladi.

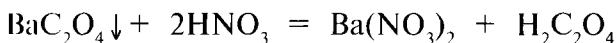
Hosil boʻlgan Na₂SO₄ va K₂SO₄ ortiqcha miqdordagi Na₂CO₃ va K₂CO₃ bilan birgalikda suvda erib ketadi, BaCO₃ esa choʻkmada qoladi. Choʻkma eritmada ajratiladi, suv bilan yuviladi va CH₃COOH da eritiladi.

3. Ammoniy oksalat bilan oʻtkaziladigan reaksiya. (NH₄)₂C₂O₄ tuzi Ba⁺² ionlari bilan oq choʻkma BaC₂O₄ hosil qiladi:

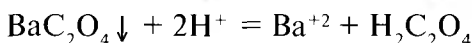
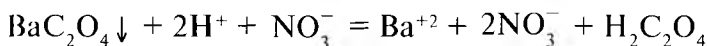




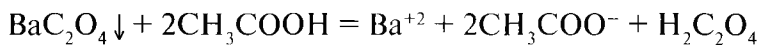
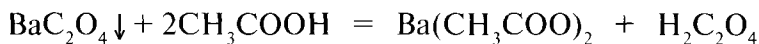
Cho'kma HCl va HNO₃ kislotalarda eriydi:



yoki



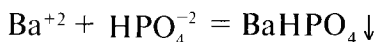
Qizdirilganda esa konsentrlangan sirka kislota ham eriydi:



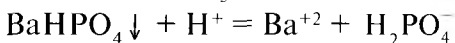
Reaksiyani o'tkazish uchun tekshirilayotgan eritmaning 2—3 tomchisiga 2—3 tomchi ammoniy oksalat qo'shiladi. Ba⁺² ishtirokida BaC₂O₄↓ oq cho'kmasi — bariy oksalat tushadi.

4. Natriy gidrofosfat bilan bo'ladigan reaksiya.

Na₂HPO₄ Ba⁺² ioni bilan oq kristall cho'kma BaHPO₄ hosil qiladi:

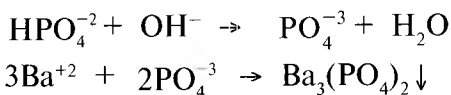


Bariy gidrofosfat BaHPO₄ cho'kmasi mineral kislotalarda (HCl va HNO₃) da eriydi:



Natriy gidrofosfat tuzi Na₂HPO₄ Ca⁺² va Sr⁺² ionlari bilan ham oq cho'kma — SrHPO₄ va CaHPO₄ hosil qiladi. Ular ham kislotalarda eriydi.

Agar reaksiya ishqor yoki ammiak ishtirokida olib borilsa, HPO_4^{-2} ionlari PO_4^{-3} ga aylanadi va o'rtta tuz cho'kmaga tushadi:

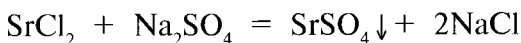
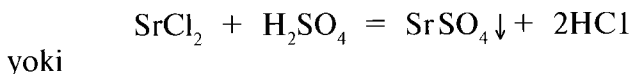


Cho'kmaga kislotalarning ta'siri BaHPO_4 ga ta'siri kabidir.

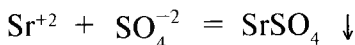
5. Alanganing bo'yalishi. Bariyning xlorid va nitrat tuzlari BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ gorelkaning rangsiz alangasini sarg'ish-yashil tusga kiritadi.

28-§. Sr^{+2} KATIONINI ANIQLASH REAKSIYALARI

1. *Sulfat kislota va eriydigan sulfatlar* Sr^{+2} kationi bilan oq cho'kma hosil qiladi:



ionli ko'rinishda:



Lekin SrSO_4 ni SrCO_3 ga aylantirish BaSO_4 ni BaCO_3 ga aylantirishga nisbatan osonroq bo'ladi, chunki BaSO_4 ga qaraganda SrSO_4 ning eruvchanligi biroz ko'proq.

Sr^{+2} ni aniqlash reaksiyasini amalga oshirish uchun tekshirilayotgan eritmaning 2—3 tomchisiga 2—5 tomchi sulfat kislota yoki eruvchan sulfat tuzlari eritmasi qo'shiladi. Sr^{+2} bor bo'lsa eritma loyqalanadi.

2. *Gipsli suv bilan o'tkaziladigan reaksiya.* Gipsli suv, ya'ni gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ning suvdagi to'yingan eritmasi, Sr^{+2} ionini bilan SrSO_4 cho'kmasini hosil qiladi.

Buning sababi shuki, gips suvda qiyin eriydigan modda bo'lsa ham, uning eruvchanlik ko'paytmasi EK_{CaSO_4} stronsiy sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi EK_{SrSO_4} dan ancha katta ($EK_{CaSO_4} = 2,37 \cdot 10^{-5} > EK_{SrSO_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$).

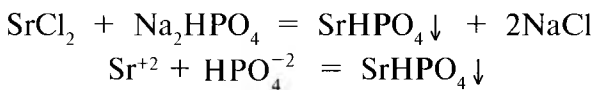
Shuning uchun $CaSO_4$ ning to'yingan eritmasidagi SO_4^{-2} ionlarining konsent-

ratsiyasi $SrSO_4$ ning eruvchanlik ko'paytmasi o'z qiymatidan ortib ketishi uchun yetarli bo'ladi. Ammo, eritmada SO_4^{-2} konsentratsiyasi har qalay juda kam bo'lgani uchun, reaksiya natijasida $SrSO_4$ ning cho'kmasi emas, balki loyqa hosil bo'ladi. Eritmani isitish loyqa hosil bo'lishini tezlashtiradi.

Bariy tuzlari ham $EK_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10} > EK_{SrSO_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$ bo'lgani sababli gipsli suv ta'sirida $BaSO_4$ loyqa hosil qiladi: bunda loyqa shu zahoti hosil bo'ladi. Demak, $CaSO_4$ yordamida Sr^{+2} ionini faqat Ba^{+2} ionini ajratilgandan keyingina topish mumkin.

Reaksiyani bajarish uchun tekshirilayotgan eritmaning 2—3 tomchisiga 5—6 tomchi gipsli suv tomiziladi. Eritmaning asta-sekin loyqalanishi unda Sr^{+2} kationi borligini bildiradi.

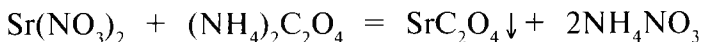
3. *Natriy gidrofosfat* Sr^{+2} ionini bilan Na_2HPO_4 kislotalarda (sirka kislotada ham) eriydigan oq cho'kma hosil qiladi:



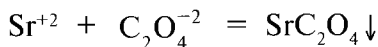
4. *Ammoniy oksalat bilan o'tkaziladigan reaksiya.* Sr^{+2} ioniga $(NH_4)_2C_2O_4$ ta'sir ettirilganda oq cho'kma SrC_2O_4 hosil bo'ladi:



15-rasm.
 $K_2SrCu(NO_2)_6$ ning
kristallari.



yoki



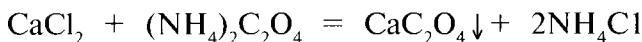
Cho‘kma mineral kislotalarda qizdirilganda esa konsentrlangan CH_3COOH da ham eriydi.

5. *Mikrokristalloskopik usulda o‘tkaziladigan reaksiya.* Stronsiy kationining biror tuzi eritmasidan soat oynasiga bir tomchi olinadi, ustiga 2% li $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ eritmasidan 1 tomchi tomiziladi va aralashma quriguncha bug‘latiladi. Quruq modda sovitilib, 2 tomchi 0,5 M CH_3COOH da eritiladi. Tiniq eritmaga KNO_2 ning kristallaridan bir necha dona tashlanadi, biroz vaqt o‘tgandan so‘ng mikroskop yordamida tomchining chetlarida kub, to‘rtburchak shaklidagi ko‘kimtir-yashil rangli mayda kristallar hosil bo‘lganligini ko‘rish mumkin (15-rasm). Ular uchlamchi nitrit $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ kristallaridir.

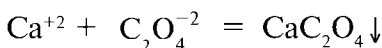
6. *Alangani bo‘yash reaksiyasi.* Stronsiyning uchuvchan tuzlari gaz gorelkasi rangsiz alangasini och-qizil tusga kiritadi.

29-§. Ca^{+2} KATIONINI ANIQLASH REAKSIYALARI

1. *Ammoniy oksalat bilan o‘tkaziladigan reaksiya.* $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bilan Ca^{+2} ionini mineral kislotalarda eriydigan, lekin sirka kislotada erimaydigan oq cho‘kma — kalsiy oksalat CaC_2O_4 hosil qiladi:

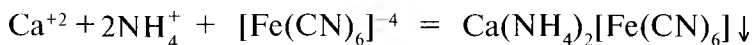
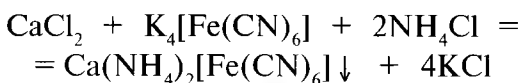


yoki



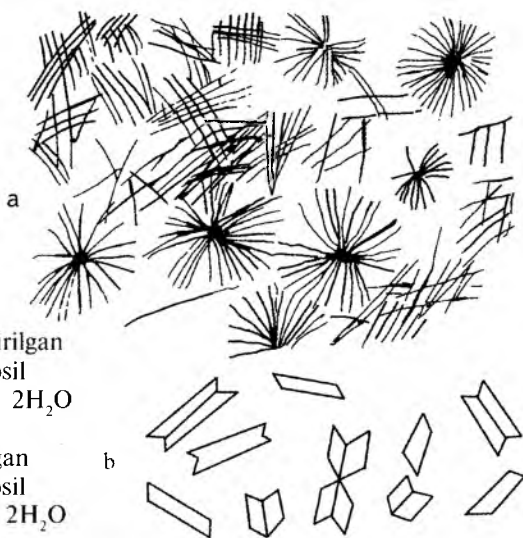
Ca^{+2} ionining ana shu muhim sifat reaksiyasiga eritmada $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bilan xuddi shunday cho‘kma hosil qiluvchi Ba^{+2} va Sr^{+2} ionlarining bo‘lishi xalaqit beradi.

2. *Kaliy geksatsianoferrat (II) bilan o'tkaziladigan reaksiya.* $K_4[Fe(CN)_6]$ kompleks tuz ammoniyli bufer eritma ishtirokida Ca^{+2} kationi bilan oq kristall cho'kma — kalsiy ammoniy geksatsianoferrat hosil qiladi:



3. *Ba⁺² ioni ham ma'lum konsentratsiyada $K_4[Fe(CN)_6]$ ta'sirida cho'kma hosil qilishi mumkin.* Shu sababli eritmada Ba^{+2} ioni bo'lsa, bu reaksiyadan Ca^{+2} ni aniqlashda foydalanib bo'lmaydi.

4. *Mikrokristalloskopik reaksiya.* Shisha plastinkaga tekshirilayotgan eritmadan 1 tomchi tomiziladi va unga H_2SO_4 ning 2 n eritmasidan ta'sir ettiriladi, so'ngra aralashma sekin bug'latiladi. Tomchi atrofida hoshiya hosil bo'la boshlashi bilan isitish to'xtatiladi. Bunda gips kristallari $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ hosil bo'lganligini mikroskop ostida kuzatish mumkin (16-rasm).



16-rasm. *a* — suyultirilgan eritmalardan hosil bo'ladigan $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallari;
b — konsentrlangan eritmalardan hosil bo'ladigan $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristallari.

Ushbu reaksiyani eritmada Ba^{+2} yoki Sr^{+2} ionlari bo'lganda ham bajarish mumkin, chunki $BaSO_4$ yoki $SrSO_4$ tuzlari kristallarining shakli $CaSO_4$ nikidan farq qiladi.

Alanganing bo'yashi. Kalsiyning uchuvchan tuzlari rangsiz alangani och-qizil rangga kiritadi.

II grupp kationlari Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} aralashmasining analizi.

II grupp kationlarini aniqlash reaksiyalari umumlashtirilgan holda 8-jadvalda berilgan. 8-jadvaldan ko'rinib turibdiki, kalsiy va stronsiy ionlarini topishga bariy ionlari xalaqit beradi. Shuning uchun kalsiy ionlarini topishdan oldin bariy ionlarini eritmadan yo'qotish kerak. Ikkinchi grupp kationlarining aralashmasi quyidagi tartibda analiz qilinadi.

Tekshiriladigan eritmadan alohida probirkalarga oz-ozdan olib, ayrim kationlarning bor-yo'qligi tekshirib ko'riladi. Bunda, avvalo, eritmaning pH i aniqlanadi, so'ngra kationlarni topishga o'tiladi (9-jadval).

1. Ba^{+2} kationini topish va ajratish. Analiz qilinayotgan eritmaning ustiga $CH_3COOH + CH_3COONa$ bufer aralashmadan qo'shib, pH qiymati 4—5 ga yetkaziladi va $K_2Cr_2O_7$ eritmasidan ta'sir ettirib, $BaCrO_4$ — sariq cho'kma hosil qilinadi; sariq cho'kma eritmada Ba^{+2} ioni borligini ko'rsatadi. To'q sariq rang eritmada Ba^{+2} ioni ko'pligini ko'rsatadi. Aralashma 1—2 minut davomida qizdiriladi, so'ngra $BaCrO_4$ cho'kmasi sentrifugalab ajratiladi. Cho'kmada $BaCrO_4$, eritmasida esa Sr^{+2} va Ca^{+2} ionlari qoladi.

2. Sr^{+2} va Ca^{+2} ionlarini cho'ktirish. Avvalo, Ba^{+2} ionini cho'ktirish uchun qo'shilgan $K_2Cr_2O_7$ ning ortiqchasini eritmadan yo'qotish kerak, chunki u o'zining to'q sariq rangi bilan Sr^{+2} ni aniqlashga xalaqit beradi. Buning uchun eritmada ishqoriy muhit hosil bo'lguncha ($pH > 10$) quruq Na_2CO_3 dan qo'shiladi va probirkadagi aralashma 2—3 minut davomida suv hammomida

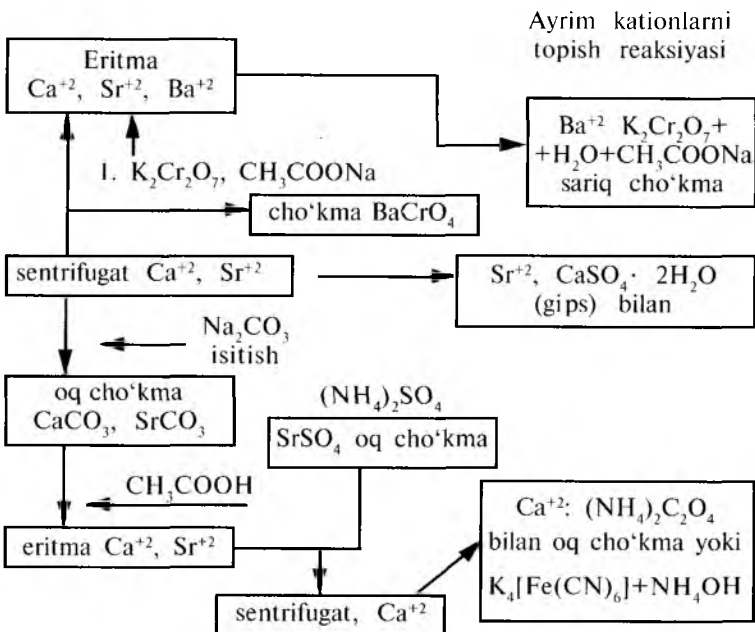
qizdiriladi. So'ngra cho'kmaga tushgan CaCO_3 va SrCO_3 larni sentrifugalab, eritmadan ajratiladi, yuviladi va quyidagi tartibda tekshiriladi. Tarkibida xromatlar va ortiqcha Na_2CO_3 tuzi bo'lgan sentrifugat tekshirilmaydi.

Sr^{+2} ionini topish va ajratish. SrCO_3 va CaCO_3 lardan iborat cho'kma CH_3COOH ning 4—5 tomchi 2 n eritmasida eritiladi. Hosil bo'lgan eritmadan 1—2 tomchi olib, unga 2—3 tomchi gipsli suv qo'shiladi va aralashma qizdiriladi. Birozdan keyin SrSO_4 ning oq loyqasi hosil bo'lishi eritmada Sr^{+2} ionining mavjudligini ko'rsatadi.

Sr^{+2} ionini Ca^{+2} kationidan ajratish uchun sentrifugatning hammasiga 8—10 tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ eritmasidan va 4—5 tomchi NH_4OH eritmasidan qo'shiladi va

9-jadval

II analitik grupp kationlari aralashmasini analiz qilish tartibi sxemasi



aralashiriladi, so'ngra aralashma 10—15 minut qizdiriladi. Natijada SrSO_4 cho'kmasi hosil bo'ladi, Ca^{+2} ioni esa $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bilan $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ tarkibli suvda eriydigan kompleks tuz hosil qiladi va eritmada qoladi.

Cho'kmani SrSO_4 sentrifugalab eritmadan ajratiladi; sentrifugatdan Ca^{+2} ioni topiladi.

Ca^{+2} kationini topish. Sentrifugatdan (CaSO_4 eritmasi) 2—3 tomchi olib, unga ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasidan 4—5 tomchi qo'shiladi va qizdiriladi. Oq cho'kma CaC_2O_4 ning hosil bo'lishi eritmada Ca^{+2} ionining borligini bildiradi.

30-§. I—II GRUPPA KATIONLARI ARALASHMASINI ANALIZ QILISH TARTIBI

Analiz qilinayotgan eritmadan (I—II gramma kationlari aralashmasidan) toza probirkaga oz-ozdan olib, quyidagicha tekshiriladi (10-jadval):

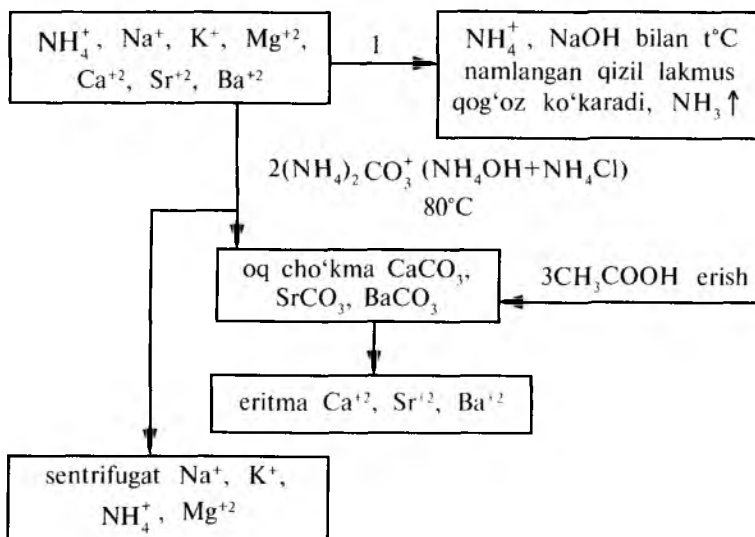
1. Eritmaning pH i aniqlanadi, bunda indikatorlar to'plami yoki universal indikatoridan foydalanish mumkin.

2. Avval Nessler reaktivi yordamida NH_4^+ kationi topiladi, chunki NH_4^+ ioni II gramma reagenti $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bilan eritmaga kiritiladi va shuning uchun ham uning dastlabki eritmada bor-yo'qligini gramma reaktivini qo'shishdan oldin tekshirib ko'rish shart.

3. II gramma kationlarining sulfatlari bor-yo'qligi tekshirib ko'riladi, bu tajriba faqat cho'kma bo'lgandagina o'tkaziladi. Agar analiz qilinayotgan eritmada cho'kma mavjud bo'lsa, cho'kmani chayqatib hosil qilingan loyqa suyuqlikdan boshqa probirkaga 2—3 tomchi solinadi va unga 2—4 tomchi 2n HCl eritmasidan qo'shiladi. Bunda cho'kma erib ketmasa, bu hol II gramma kationlarining sulfatlari borligini bildiradi. Bunda tekshirilayotgan eritmaning 12—15 tomchisiga 2 n H_2SO_4 dan 4—5 tomchi

I va II analitik grupp kationlari aralashmasini analiz qilish tartibi sxemasi

Ayrim kationlarni topish reaksiyasi



qo'shiladi, suv hammomida 2—3 minut davomida isitiladi, bunda bariy, stronsiy va kalsiy sulfatlar to'liq cho'kadi, cho'kma sentrifugalash yo'li bilan eritmadan ajratiladi va so'ngra suv bilan yuviladi.

4. II grupp kationlari bor-yo'qligini sinab ko'riladi. Analiz qilinayotgan eritmalarda sulfatlar cho'kmasi bor-yo'qligidan qat'i nazar, unda II grupp kationlarining mavjudligini tekshirib ko'rish kerak, chunki CaSO_4 biroz eruvchan bo'lgani uchun eritmada qolishi mumkin. Buning uchun eritmaning 2 tomchisiga, ishqoriy muhitga kelguncha NH_4Cl ning 2n eritmasidan qo'shiladi, keyin $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eritmasidan 2—3 tomchi tomizib, 80°C gacha

suv hammomida qizdiriladi. Cho'kma hosil bo'lishi tekshirilayotgan eritmada II grupp kationlari borligini ko'rsatadi.

Agap cho'kma hosil bo'lmasa, tekshirilayotgan eritma I grupp kationlari aralashmasining analizi kabi tekshiriladi. Eritmada NH_4^+ ko'pligini esdan chiqarmaslik kerak. Analiz qilishdan oldin, NH_4^+ ionini eritmadan yo'qotish zarur.

5. Ikkinchi grupp kationlarini I grupp kationlaridan ajratiladi. II grupp kationlarini I grupp kationlaridan ajratish juda zarur, chunki II grupp kationlari K^+ , Na^+ va Mg^{+2} ionlarini aniqlashda ishlatiladigan Na_2HPO_4 va $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ reaktivlar ta'sirida cho'kmaga tushadi.

Universal indikator qog'ozi yordamida tekshirib turib (u och-qizil rangga emas, balki pushti rangga kirishi kerak), tekshirilayotgan eritmaning muhiti ishqoriyga ($\text{pH}—9$ ga) yetkaziladi. Buning uchun eritmaga NH_4OH va NH_4Cl ning 2n eritmalaridan bir necha tomchidan qo'shib, pH aniqlanadi. Agar $\text{pH} < 9$ bo'lsa, yana NH_4OH qo'shiladi. Agar $\text{pH} > 9$ bo'lsa, NH_4Cl qo'shiladi. Kerakli muhit hosil qilingach, eritma qizdiriladi va unga 8—10 tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eritmasidan qo'shiladi. Probirkadagi aralashmani yaxshilab chayqatib, suv hammomida 1—2 minut qizdiriladi, so'ngra sentrifugalanadi va cho'kmani eritmadan ajratmay turib, modda to'la cho'kkanligini bir tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eritmasi ta'sirida tekshirib ko'riladi (agar qo'shilgan $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ta'sirida cho'kma ustidagi eritma loyqalanmasa, demak, II grupp kationlari to'la cho'kmaga tushgan bo'ladi). II grupp kationlari to'liq cho'ktirilganligiga ishonch hosil qilingandan keyin, cho'kma eritmadan ajratiladi va issiq suv bilan yuviladi. So'ngra CaCO_3 , BaCO_3 va SrCO_3 lar cho'kmasi tekshiriladi (9-jadval). I grupp kationlarini aniqlash uchun cho'kma ustidagi eritmadan, ya'ni sentrifugatdan foydalaniladi.

II grupp kationlari karbonatlaridan iborat cho'kmaning erishi. Tarkibi BaCO_3 , SrCO_3 va CaCO_3 dan

iborat bo'lgan cho'kmaga 8—10 tomchi CH_3COOH ning 2 n eritmasidan qo'shiladi va suv hammomida qizdiriladi. Karbonatlar erib, tiniq eritma hosil bo'ladi. Agar reaktiv tarkibida qisman SO_4^{-2} ionlari bo'lsa, BaSO_4 , SrSO_4 va CaSO_4 tuzlari CH_3COOH da erimasdan loyqa hosil qilishi mumkin. Loyqa sentrifuga yordamida ajratiladi.

Sentrifugat 5-§ da bayon etilgan tartibda analiz qilinadi.

I—II gramma kationlari aralashmasi analizi 10-jadvalda berilgan.

31-§. SAVOL VA MASHQLAR

1. Nima uchun $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — ammoniy karbonat II gramma kationlarining umumiy reaktivi hisoblanadi?

2. Qanday pH da II gramma kationlari to'la cho'kmaga tushadi?

3. BaCO_3 va CaCO_3 cho'kmalarini qanday qilib eritish mumkin?

4. II gramma kationlari cho'kmasini to'la cho'ktirish uchun qanday shartlarni bajarish kerak? Misol bilan tushuntiring.

5. Nima uchun Ba^{+2} ioni $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ta'sirida cho'ktirilganda BaCr_2O_7 emas, BaCrO_4 cho'kmaga tushadi; eruvchanlik ko'paytmasi yordamida tushuntiring.

6. MgNH_4PO_4 ning eruvchanligi $8,6 \cdot 10^{-3}$ g-ion/l ga teng, uning eruvchanlik ko'paytmasini toping.

7. CaCO_3 ning eruvchanligi 0,0069 g-ion/l ra teng. *EK* ni hisoblang.

8. Teng konsentratsiyada Ba^{+2} va Ca^{+2} ionlari bo'lgan eritmaga $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ va $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ning bir xil normal va teng hajmdagi eritmaları aralashmasini ta'sir ettiramiz. Reaksiya natijasida qanday birikmalar cho'kmaga tushadi?

9. II gramma kationlarining o'ziga xos reaksiyalarini va ularning qo'llanilish shartlarini aytib bering.

10. CaSO_4 ni ortiqcha miqdorda qo'shilgan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ning konsentrlangan eritmasida erishini tushuntirib bering.

V bob

III ANALITIK GRUPPA KATIONLARI

32-§. III GRUPPANIING UMUMIY TAVSIFI

Kationlarning III analitik gruppasiga Al^{+3} , Cr^{+3} , Zn^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} metallarining ionlari va ba'zi kam tarqalgan elementlarning kationlari kiradi.

Sulfidlar holida cho'kadigan III analitik gruppaga kationlari elementlar davriy sistemasining to'rtinchi katta davri o'rtalarida joylashgan, ya'ni bu kationlar atomlarining uchinchi elektron qavatlarini 8 dan 18 elektrongacha to'lib boradigan elementlarga tegishlidir. Shuning uchun ham bu kationlar tugallanmagan tashqi elektron qavatga ega, 18 elektronli tugallangan qavatga ega bo'lgan Zn^{+2} ioni bundan mustasno, lekin u o'zining xususiyati (vodorod sulfid ta'sirida cho'kishi) jihatidan III va IV analitik gruppaga kationlari o'rtasida turadi (11- va 12-jadvallar).

Bu gruppaga kiruvchi kationlar I va II analitik gruppaga kationlaridan tegishli sulfidining suvda erimasligi bilan farq qiladi. Lekin ular suyultirilgan kislotalarda oson eriydi. Bu xossasi bilan uchinchi gruppaga kationlarining sulfidlari to'rtinchi va beshinchi gruppaga kationlari sulfidlaridan farq qiladi.

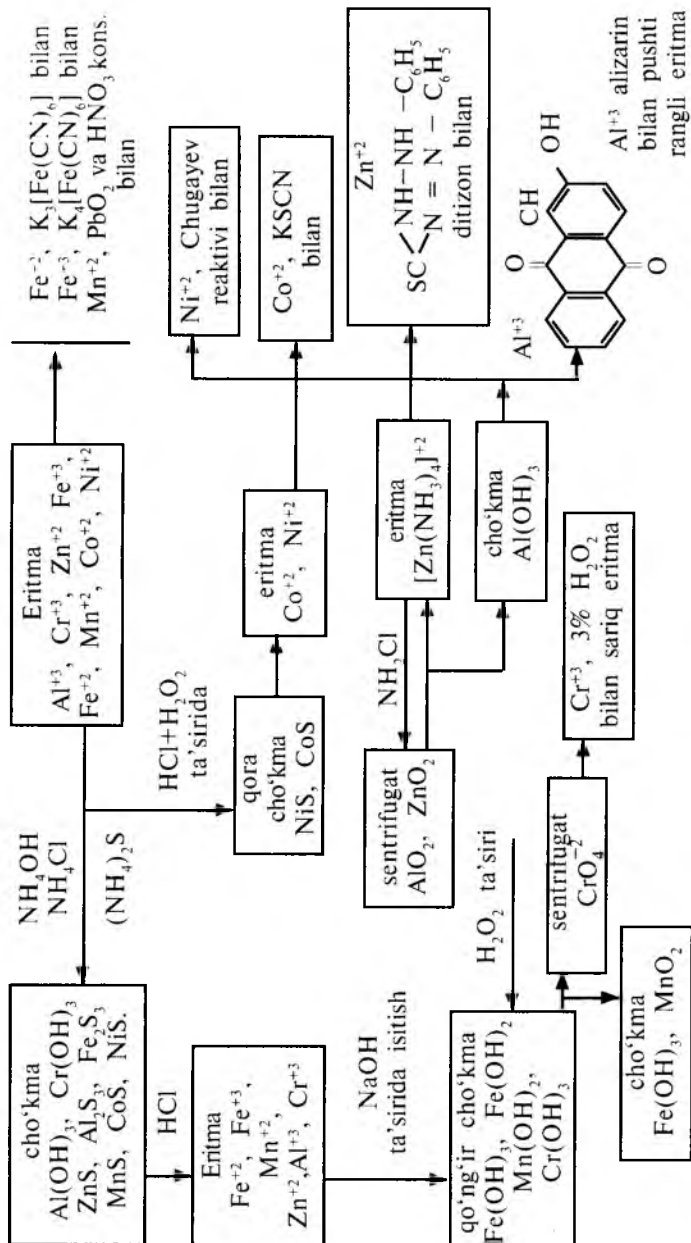
Uchinchi gruppaga kationlarini cho'ktirish uchun vodorod sulfid H_2S ishlatib bo'lmaydi, chunki u kuchsiz elektrolit bo'lganligi sababli eritmada S^{-2} ionlari shunchalik kam bo'ladiki, natijada uchinchi gruppaga kationlari sulfidlarining (ZnS dan tashqari) eruvchanlik ko'paytmasi o'z qiymatiga yetmaydi. Agar Na_2S yoki K_2S tuzlaridan umumiy reagent sifatida foydalanilsa, III gruppaga kationlarini to'liq cho'ktirish mumkin, lekin bunda eritmaga Na^+ va K^+ ionlar qo'shib qoladi.

III gramma kationlarining reaksiyalari

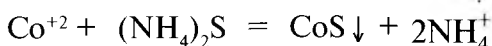
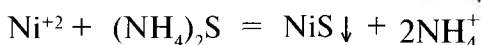
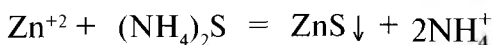
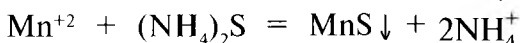
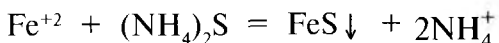
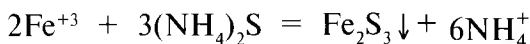
Reagentlar	kationlar							
	Al ⁺³	Cr ⁺³	Fe ⁺³	Fe ⁺²	Mn ⁺²	Zn ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²
NH ₄ OH va ammoniy tuzlari ishtirokida (NH ₄) ₂ S	oq cho'kma Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	yashil-kulrang yoki ko'kish binafsha rang cho'kma Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	qora cho'kma Fe ₂ S ₃	qora cho'kma FeS	och-sariq cho'kma, MnS	oq cho'kma ZnS	qora cho'kma CoS	qora cho'kma NiS
H ₂ S(HCOOH) va HCOONH ₄ ishtirokida	--	--	Fe ⁺² gacha qaytariladi, S cho'kmasi	--	--	bu ham	--	--
NaOH yoki KOH (ortiqcha bo'lmasin)	oq cho'kma Al ₂ O ₃ · xH ₂ O	yashil-kulrang yoki binafsharoq kulrang cho'kma Cr ₂ O ₃ · xH ₂ O	qo'ng'ir cho'kma Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O	yashilroq qo'ng'ir-lashib boruvchi cho'kma Fe(OH) ₂	qo'ng'ir-lashib boruvchi oq cho'kma Mn(OH) ₂	oq cho'kma Zn(OH) ₂	asosli tuzlar-ning o'zgaruvchan tarkibli ko'k cho'kmasi	yashilroq cho'kma Ni(OH) ₂
Mo'l miqdorda KOH yoki NaOH isitiladi	rangsiz eritma [Al(OH) ₄] ⁻	bu ham	bu ham	bu ham	bu ham	rangsiz eritma [Zn(OH) ₄] ⁻²	pushti rang cho'kma Co(OH) ₂	bu ham
Ishqoriy muhitda H ₂ O ₂ isitiladi	bu ham	sariq rangli eritma	--	qo'ng'ir cho'kma Fe ₂ O ₃ · xH ₂ O	qo'ng'ir cho'kma MnO ₂ · xH ₂ O	bu ham	to'q-qo'ng'ir cho'kma Co ₂ O ₃ · xH ₂ O	--

NH_4OH (ortiqcha miqdorda bo'lmasin)	oq cho'kma $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	yashil-kulrang yoki binafsha rang cho'kma $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	—	yashilroq qo'ng'irla-shib boruvchi cho'kma $\text{Fe}(\text{OH})_2$	qo'ng'irla-shib boruvchi oq cho'kma $\text{Mn}(\text{OH})_2$	oq cho'kma $\text{Zn}(\text{OH})_2$	asosli tuzlar-ning o'zgaruvchan tarkibli ko'k cho'kmasi	asosli tuzlar-ning o'zgaruvchan tarkibli yashil cho'kmasi
Mo'l miqdordagi NH_4OH ammoniy tuzlari ishtirokida	bu ham	bu ham	—	—	—	rangsiz eritma $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	qo'ng'ir sariq eritma $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+2}$	och-binafsha rang eritma
CH_3COONa (isitiladi)	bu ham	Eritmada $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ $(\text{CH}_2\text{COO})_6\text{OH}$	qo'ng'ir cho'kma $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6\text{OH}]$	—	—	—	—	—
Na_2HPO_4	oq cho'kma AlPO_4	CrPO_4 yashil cho'kma	FePO_4 sarg'ish cho'kma	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ oq cho'kma	$\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2$ oq cho'kma	$\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$ oq cho'kma	$\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2$ binafsha rangli cho'kma	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ yashil rang cho'kma

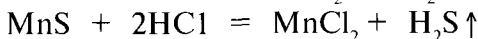
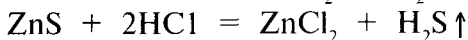
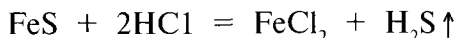
III gramma kationlarining aralashmasini analiz qilish tartibi



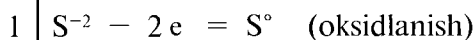
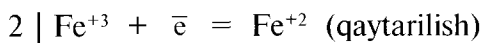
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tuzi uchinchi grupp kationlari uchun umumiy reaktiv sifatida ishlatiladi; neytral va ishqoriy muhitda ($\text{pH} = 7-9$), ammoniy sulfid ta'sirida Al^{+3} va Cr^{+3} ionlari sulfidlari holida emas, $\text{Al}(\text{OH})_3$ va $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gidroksidlar ko'rinishida cho'kmaga tushadi. Qolgan barcha ionlar esa umumiy reagenti ta'sirida sulfidlar holida cho'kmaga tushadi.



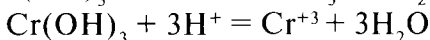
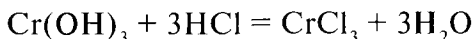
NiS va CoS dan boshqa hamma sulfidlar suyultirilgan xlorid kislotada eriydi:



Fe_2S_3 xlorid kislotada eriganda Fe^{+3} ioni Fe^{+2} ga qadar qaytariladi va erkin oltingugurt hosil bo'ladi, shuning uchun eritma loyqalanadi:



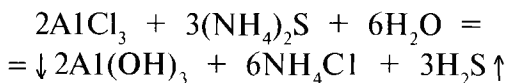
Alyuminiy va xrom gidroksidlarining erish reaksiyalari:



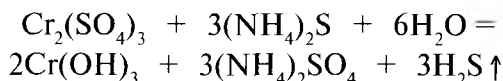
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tuzining gidrolizlanishidan eritmada S^{-2} va OH^- ionlari hosil bo'ladi. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ va $\text{Al}(\text{OH})_3$

gidroksidlarining eruvchanlik ko'paytmasi Cr_2S_3 va Al_2S_3 larning *EK* (eruvchanlik ko'paytmasidan) kichik bo'lgani uchun xrom hamda alyuminiy gidroksidlari cho'kmaga tushadi.

Gidroksidlarning hosil bo'lishi quyidagi tenglamalarga muvofiq keladi:



yoki



$\text{Al}(\text{OH})_3$ va $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gidroksidlar uchinchi gruppadagi boshqa kationlarining sulfidlari singari, kuchli kislotalarning suyultirilgan eritmalarida eriydi.

Uchinchi gruppada kationlarining sulfidlari va gidroksidlarining osongina kolloid holatga o'tishining oldini olish maqsadida, kationlarni cho'ktirish jarayoni elektrolitkoagulyator NH_4Cl ishtirokida va qizdirish bilan olib boriladi. Eritmaga NH_4Cl tuzi qo'shilganda u NH_4OH ta'sirida Mg^{+2} ionlari hosil qiladigan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ning cho'kmaga tushishiga yo'l qo'ymaydi.

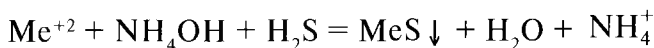
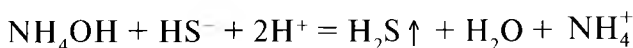
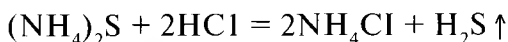
Cho'ktirish uchun qo'llaniladigan reaktivlar NH_4OH va $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yangi tayyorlangan bo'lish kerak, aks holda ular havo tarkibidagi CO_2 ni yutib, qisman $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ga aylanadi. III gruppada umumiy reaktivi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tarkibida $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ning (ammoniy sulfat tuzining ham) bo'lishi uchinchi gruppada kationlari bilan birgalikda ikkinchi gruppada kationlarining ham cho'kishiga sabab bo'ladi.

Xulosa qilib aytganda, uchinchi gruppada kationlari ammoniyli bufer eritma ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) muhitida ($\text{pH} = 9,2$) ammoniy sulfid bilan cho'ktiriladi. Ana shundagina birinchi va ikkinchi gruppada kationlari eritmada qoladi.

III gramma kationlarining reagenti ammoniy sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ularni neytral va ishqoriy muhitda sulfidlar va gidroksidlar holida cho'kmaga tushiradi.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ta'sirida Fe_2S_3 , FeS , CoS , NiS — qora rangli cho'kmalar, MnS — kulrang, ZnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$ — yashil rangli cho'kmalar hosil bo'ladi.

Muhit hosil qilish uchun $p\text{H} = 8-9$ bo'lgan ammoniy gidroksid ishlatiladi, u ammoniy sulfidning gidrolizlanishiga yo'l qo'ymaydi:

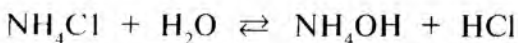


33-§. TUZLARNING GIDROLIZLANISHI

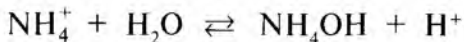
Analizda tuzlarning gidrolizlanishi muhim ahamiyatga ega. Chunonchi, ko'pchilik tuzlar eritmalarining $p\text{H}$ qiymati ularning gidrolizlanish darajasi bilan belgilanadi. Ayrim reaktivlarning gidrolizlanishi qiyin eruvchan tuzlar (masalan, Al_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ va b.) o'rniga tegishli metall gidroksidlar ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sr}(\text{OH})_3$ va b.) cho'kmasini hosil bo'lishiga ham olib keladi. Bundan ko'rinib turibdiki, gidroliz jarayoni analitik kimyoni o'rganishda alohida ahamiyatga ega.

Erigan tuz ionlarining suv ionlari H^+ va OH^- bilan o'zaro ta'siri **gidroliz** deb ataladi. Gidrolizlanish uch xil bo'ladi: 1. Kation bo'yicha gidrolizlanish; 2. Anion bo'yicha gidrolizlanish; 3. Ham kation, ham anion bo'yicha gidrolizlanish.

1. *Kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning*, masalan, NH_4Cl , NH_4NO_3 , CuSO_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 ning *gidrolizlanishi* kation bo'yicha gidrolizlanishga kiradi. Bunday tuzlarning suvdagi eritmalarida suvning OH^- ionlari kationga bog'lanadi va eritmada H^+ ionlari to'planadi, masalan:

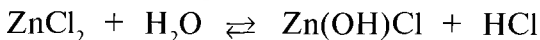


yoki

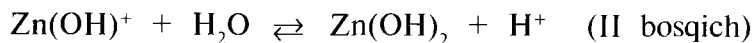
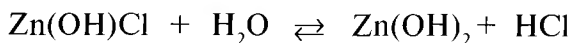
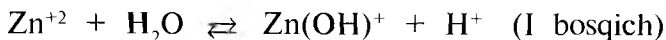


Shunday qilib, NH_4Cl eritmasi gidroliz natijasida kislotali muhitga ega bo'ladi.

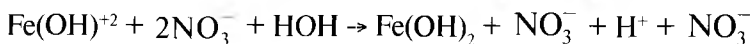
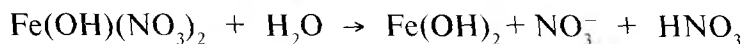
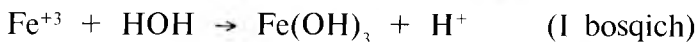
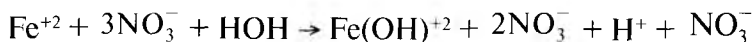
Tuz kationi ko'p zaryadli bo'lganda gidroliz bosqichli bo'ladi:



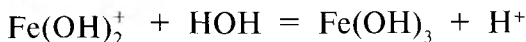
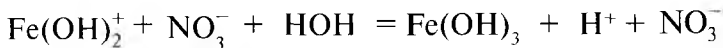
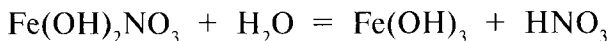
yoki



III grupp kationlarining kuchli kislotalar bilan hosil qilgan tuzlari eritmasi gidroliz natijasida kislotali muhitga ega bo'ladi. Masalan, Fe(OH)_3 bilan HNO_3 ta'sirida hosil bo'lgan tuzning — $\text{Fe(NO}_3)_3$ ning gidrolizlanishida gidroliz kation orqali uch bosqichda o'tadi: I va II bosqichda gidrolizlanish natijasida gidroksi tuzlar $\text{Fe(OH)(NO}_3)_2$ va $\text{Fe(OH)}_2\text{NO}_3$ hosil bo'ladi:



Asosiy gidroliz I bosqichda, ozroq ikki bosqichda o'tadi. Temperatura oshirilganda III bosqich gidroliz ham sodir bo'ladi:



Gidroliz natijasida $\text{Fe(NO}_3)_3$ kislotali muhit hosil qiladi, ($\text{pH} < 7$), chunki eritmada H^+ ionlari ko'payadi.

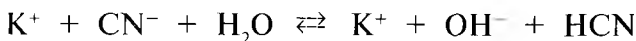
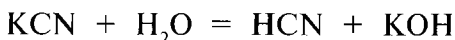
2. *Kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi* Na_2CO_3 , KCN , NaCH_3COO va h. anion bo'yicha gidrolizlanishga kiradi. Sianid kislotalarning tuzi, masalan, KCN kuchli asosdan hosil bo'lgan tuz suvda eritilganda K^+ va CN^- ionlariga ajraladi. K^+ ionlari suvning OH^- ionlari bilan to'qnashib, dastlab ionlanmagan KOH molekulasini hosil qiladi. Ular suv dipollari ta'sirida qaytadan K^+ va OH^- ga ajraladi. Lekin, CN^- ionlari H^+ bilan uchrashib juda kuchsiz, kam ionlanadigan sianid kislota ($K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$) hosil qiladi. Bu jarayonni sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



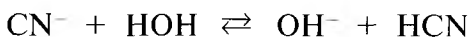
Reaksiya borishi jarayonida OH^- ionlari asta-sekin to'plana boradi. Shuning uchun tuzning gidrolizlanishi hosil bo'ladigan HCN kislotalarning ionlanishi ta'sirida paydo bo'lgan OH^- va H^+ ionlari konsentratsiyalarining ko'paytmasi suvning ionlar konsentratsiyasi ko'paytmasi ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$) bilan tenglashguncha davom etadi. Shundan keyin muvozanat qaror topadi. Muvozanatda OH^- ionlari konsentratsiyasi H^+ ionlari konsentratsiyasidan ancha ortiq bo'ladi. Boshqacha aytganda, tuz eritmasi neytral muhitga emas, balki ishqoriy muhitga ($\text{pH} > 7$) ega bo'ladi.

Gidroliz tenglamasi ionli shaklda yozilsa, eritmaning ishqoriy muhitga ega ekanligi, ayniqsa, yaqqol ko'rinadi.

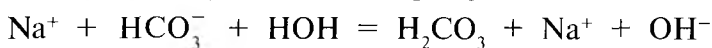
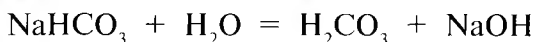
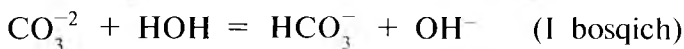
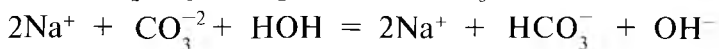
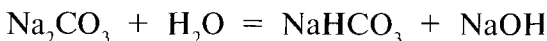
Buning uchun H_2O bilan HCN kuchsiz elektrolit ekanligini e'tiborga olib, ularni molekula holida, KCN bilan KOH ni esa ion holida ifodalaymiz va reaksiyaning ionli tenglamasini yozamiz:



yoki



Kuchli asos bilan ikki negizli kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuz Na_2CO_3 ning suvdagi eritmasi ham ikki bosqichda gidrolizlanadi:

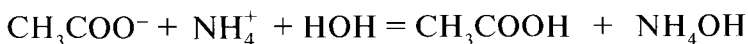
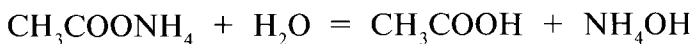


Na_2CO_3 tuzini gidrolizi natijasida eritmada OH^- ionlari ko'payadi ($pH > 7$).

3. *Kuchsiz asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizida* gidroliz ham kation, ham anion orqali o'tadi va **aralash gidroliz** deyiladi.

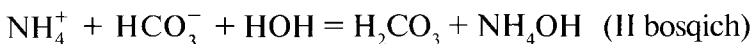
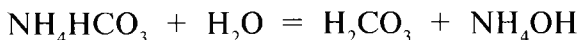
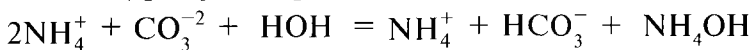
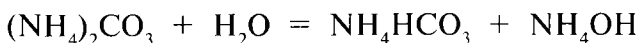
Bunday tuzlarning eritmaları gidrolizlanishi natijasida hosil bo'ladigan asos va kislotalarning dissotsilanish konstantalarining qiymatlari bir-biriga yaqin bo'lganda, ya'ni ularning kuchlari amalda teng bo'lganda eritmasi neytral muhitga ega bo'ladi. Kuchsiz kislota va unga nisbatan kuchliroq asosdan hosil bo'lgan tuzlarning, masalan: $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$ eritmaları gidrolizlanish natijasida ishqoriy muhit hosil qiladi ($pH = 9,2$).

Ammoniy atsetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ tuzi kuchsiz ishqor NH_4OH va kuchsiz kislota CH_3COOH dan hosil bo'ladi. Shu tuzning gidrolizini ko'rib chiqamiz:



Gidroliz natijasida kuchsiz asos va kuchsiz sirka kislota hosil bo'ladi. NH_4OH ($1,76 \cdot 10^{-5}$) va CH_3COOH ning ($1,76 \cdot 10^{-5}$) dissotsilanish konstantalari deyarli baravar bo'lganligi sababli H^+ va OH^- ionlarning bog'lanishi ham bir xil bo'ladi, shuning uchun eritma amaliy jihatdan neytral muhit ($\text{pH} = 7$) ga ega bo'ladi.

Ko'p negizli kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar bosqichli gidrolizlanadi, bunda oraliq mahsulot sifatida nordon tuzlar hosil bo'ladi. Masalan, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — kuchsiz asos kationi NH_4^+ va kuchsiz kislota anioni CO_3^{-2} dan hosil bo'lgan tuz quyidagicha gidrolizlanadi:

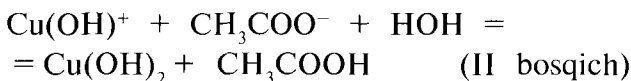
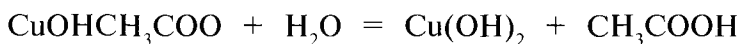
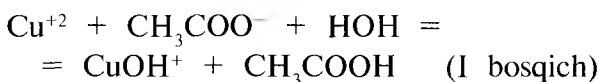
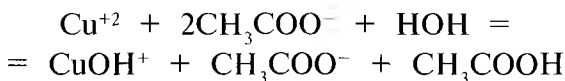
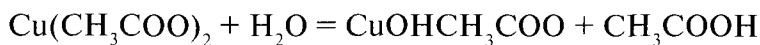


Gidroliz natijasida $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tuzi I bosqichda eritmada HCO_3^- anionlari va NH_4OH gidroksid hosil qiladi. NH_4OH ning dissotsilanish darajasi HCO_3^- nikiga qaraganda kattaroq (13-jadval), shuning uchun eritmaning muhiti kuchsiz ishqoriy bo'ladi. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mis atsetat —

Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasi, Kg

Elektrolit	Dissotsilanish konstantasining tenglamasi	Kg, 25°C da, g-ion/l
NH_4OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,79 \times 10^{-5}$
HNO_2	$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$	$4,5 \times 10^{-4}$
H_2SO_3	$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$	$1,2 \times 10^{-2}$
H_2S	$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$	$1,08 \times 10^{-7}$
	$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$	$1,0 \times 10^{-15}$
H_2CO_3	$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	$4,3 \times 10^{-7}$
H_3PO_4	$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^{-2}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$1,1 \times 10^{-2}$
	$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{-3}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4]}$	$2,0 \times 10^{-7}$
	$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{-3}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$0,9 \times 10^{-12}$
CH_3COOH	$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,86 \times 10^{-5}$

kuchsiz gidroksid kationi bilan kuchsiz kislota anionidan hosil bo'lgan tuzning suvdagi gidrolizini ikki bosqichda quyidagicha yozish mumkin:



Gidroliz tenglamalaridan ko'rinib turibdiki, gidroliz ham kation, ham anion bo'yicha o'tmoqda. Gidroliz natijasida kuchsiz kislota hosil bo'ladi. CH_3COOH ning dissotsilanish darajasi $(\text{CuOH})\text{CH}_3\text{COO}$ ning dissotsilanish darajasiga qaraganda kattaroq, shuning uchun mis atsetatning suvdagi eritmasi kuchsiz kislotali muhitga ega bo'ladi.

Kuchli gidroksidlar kationlari bilan kuchli kislotalar anionlaridan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchramaydi. Bu tuzlarning suvdagi eritmaları neytral muhitga ega bo'ladi.

34-§. KOLLOID SISTEMALAR

Uchinchi gruppа kationlarining sulfidlari va gidroksidlari eritmada mayda zarrachalar holda tekis taqsimlanib, kolloid eritmalar hosil qilishga moyil. Xususan, mishyak va nikel sulfidlari, temir gidroksidlarining kolloid eritmaları juda barqarordir. Kolloid eritma hosil bo'lishi tufayli cho'kma hosil bo'lmaydi yoki

eritmani sentrifugalash yo‘li bilan undan cho‘kmani ajratish mumkin bo‘lmay qoladi. Shuning uchun kolloid eritma hosil bo‘lishiga yo‘l qo‘ymaslik yoki bunday eritma hosil bo‘lgan taqdirda uning barqarorligini buzishga to‘g‘ri keladi. Demak, kolloid eritmalar va ularning hosil bo‘lish sabablarini bilish analitik kimyoda muhim ahamiyatga ega. Shu sababli, kolloid eritmalar va ularning ayrim xossalarini yana bir bor eslab o‘tish lozim bo‘ladi.

Agar moddaning juda kichik zarrachalari boshqa modda ichida bir tekis tarqalsa, *dispers sistema* hosil bo‘ladi. Mana shu mayda zarrachalar yig‘indisi *dispers faza*, ular tarqalgan muhit esa *dispers muhit* deyiladi. Dispers sistemalar bir-biridan, avvalo, disperslik darajasi, ya‘ni zarrachalarning katta-kichikligi bilan farq qiladi. Zarrachalar qancha kichik bo‘lsa, disperslik darajasi (D) shuncha katta bo‘ladi va aksincha.

Dispers fazaning zarrachalari qattiq modda bo‘lgan taqdirda hosil bo‘lgan dispers sistema *suspenziya*, zarrachalar suyuq bo‘lganda *emulsiya*, zarrachalar gaz holatda bo‘lganda esa *ko‘piklar* deyiladi. Suspenziyaga misol qilib loyqa suvni olish mumkin, emulsiyaga esa sutda tarqalgan yog‘ misol bo‘la oladi, sutda yog‘ning juda mayda tomchilari *muallaq* holda turadi.

Zarrachalarning kattaligi 100 nm dan 1 nm gacha bo‘lsa, bunday dispers sistema *kolloid eritma* yoki *zol* deyiladi. Zarrachalar 1 mm dan kichik bo‘lsa, bunday sistema *chin eritma* deyiladi. Chin eritmalar ko‘rinishidan bir jinsli va gomogen sistemadir. Ularda dispers zarrachalarni mikroskop ostida ham ko‘rib bo‘lmaydi. Aksincha, suspenziya va emulsiya hamda kolloid eritmalardagi har bir dispers zarracha, odatda, bir necha molekuladan iborat bo‘lib, ularning bir jinsli sistema emasligi sezilib turadi.

Kolloid eritmalarning juda mayda zarrachalarini odatdagi mikroskop bilan ko‘rib bo‘lmaydi. Ularni

ultramikroskop yordamida ko'rish mumkin. Suspenziya, emulsiya va kolloid eritmalar *mikrogeterogen sistemalar* hisoblanadi.

Mikrogeterogen kolloid eritmalar gomogen chin eritmalaridan o'zining optik xususiyatlari bilan ham farqlanadi. Agar kolloid eritma orqali yorug'likning kuchli nuri o'tkazilsa, dispers fazaning zarrachalari tushayotgan yorug'likni sochishi tufayli ko'rinadigan bo'lib qoladi; bunda yorug'likning yoyilishi natijasida qorong'ida yaxshi ko'rinadigan yorug'lik konus — *Tindal effekti* vujudga keladi. Chin eritmalar orqali o'tayotgan yorug'lik esa sezilarli darajada yoyilmaydi.

Chin eritmalar har xil filtr va pardalardan, oddiy qog'ozdan, loydan, qumdan, pergament, sellofan va boshqalardan o'taveradi. Suspenziya va emulsiyalarning zarrachalari esa oddiy qog'ozdan yoki loydan qilingan filtrdan o'tmaydi, kolloid eritmalarining zarrachalari bunday filtrdan bimalol o'tadi. Shuning uchun oddiy filtrda filtrlash yo'li bilan kolloid eritmalaridagi dispers fazani dispers muhitdan ajratib bo'lmaydi. Ammo tabiatda uchraydigan yoki sun'iy yo'l bilan tayyorlanadigan teshikchalari juda kichik ($\eta = 100 \text{ m}\mu$) pardalar borki, ulardan hatto kolloid eritmalarining zarrachalari ham o'tolmaydi. Chunonchi, kollodiydan, pergament yoki sellofan qog'ozdan yasaladigan «kolloid membranalar» shunday pardalar jumlasidandir.

Chin va kolloid eritmalar termodinamik barqarorligi va elektr xossalari jihatdan ham bir-biridan farq qiladi.

Chin eritmalar uzoq vaqt davomida o'z holatini saqlab turadi va barqaror sistemalar hisoblanadi. Kolloid eritmalarda dispers fazasi bo'lganligi sababli sistemada erkin sirt energiya ham katta bo'ladi. Shuning uchun kolloid eritmalar termodinamik jihatdan barqaror bo'lmaydi, vaqt o'tishi bilan zarrachalar bir-biriga yopishib yiriklashadi va cho'kmaga tushishi ham mumkin, disperslik darajasi o'zgaradi, erkin sirt energiyasi ka-

mayadi, termodinamik muvozanat qaror topadi. Zarrachalarning yiriklanishi — *koagulyatsiya*, cho‘kmaga tushishi — *sedimentatsiya* deb ataladi.

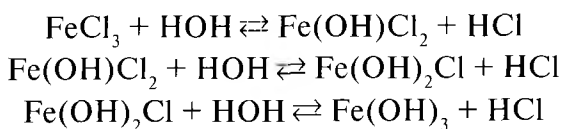
Professor N.P. Peskov fikricha, kolloid eritmalarning barqarorligi ikki xil: agregativ va kinetik (yoki sedimentatsion) bo‘ladi. Kinetik barqarorlik diffuziya va Broun harakatiga yoki zarrachalarning solishtirma og‘irligiga, o‘lchamlariga, temperaturaga, muhitning qovushoqligiga bog‘liq. Zarracha qancha og‘ir bo‘lsa, kinetik barqarorligi shuncha kam bo‘ladi. Agregativ barqarorlik esa Deryagin — Landau nazariyasi bo‘yicha zarrachalar orasidagi o‘zaro tortishish va itarilish kuchlari ta‘siriga bog‘liq. Tortilish kuchlari (fizikaviy *Van-der-Vaals kuchlari*) molekulalararo kuchlar, itarilish kuchlari esa *elektrostatik* kuchlardir.

Molekulyar tortilish kuchlari zarrachalarni bir-biriga tortib, to‘qnashtirib, yirik agregatlarni hosil qilib, cho‘kmaga tushiradigan kuchlardir. *Itarilish kuchlari* kolloid zarrachalardagi bir xil elektr ishorali zaryadlar ta‘sirida hosil bo‘lib, zarrachalarning tortilishiga va yiriklashishiga qarshilik ko‘rsatadigan kuchdir. Bu kuchlarning barqarorlikka ta‘siri zarrachalararo masofaga bog‘liq. Zarrachalararo masofa kam bo‘lganda, itarilish kuchlarining ta‘siri kattaroq bo‘lib, zarrachalarni bir-biridan uzoqlashtiradi, kolloid eritmaning barqarorligi saqlanadi. Bir-biridan uzoqlashgan zarrachalararo masofa oshishi bilan tortilish kuchlarining ta‘siri ham oshib, zarrachalarni bir-biriga to‘qnashtirishga harakat qiladi.

Kolloid zarrachalarning zaryadi borligiga kolloid eritma orqali tok o‘tkazib ishonch hosil qilish mumkin. Bunda ko‘pchilik kolloid zarrachalar, masalan, metall va metall sulfidlarning zarrachalari anodga boradi, ya‘ni ular manfiy zaryadlangan bo‘ladi. Aksincha, boshqa zarrachalar, masalan, metall gidroksidlarining zarrachalari katodga yo‘naladi, ya‘ni musbat zaryadlangan bo‘ladi.

Kolloid zarrachalarning zaryadlari ko'pgina hollarda zarrachalar (yadrolar) eritmadan bir xil ionlarni adsorbsiya qilishi (solvatlanishi) natijasida hosil bo'ladi. Bu ionlar ko'pincha bir ismli, ya'ni shu zarrachalarning kristall panjarasi tarkibiga kirgan ionlar bo'ladi.

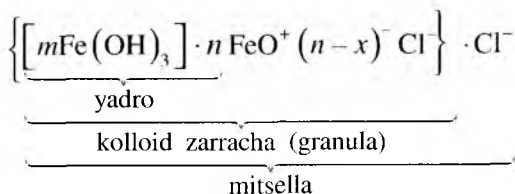
Masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning zarrachalari yuzasida FeO^+ ionlari adsorbilanadi va barcha kolloid zarrachalarni musbat zaryadli qilib qo'yadi. Buni FeCl_3 tuzi tarkibidagi Fe^{+3} ionining gidrolizlanishi natijasida kolloid holatga o'tishi misolida aniq ko'rish mumkin. FeCl_3 tuzining gidrolizlanishi tenglamasi:



Oraliq mahsulot $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ bir molekula suvni yo'qotib, FeOCl ga aylanadi: $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeOCl} + \text{H}_2\text{O}$. U, o'z navbatida, quyidagicha dissotsilanadi:

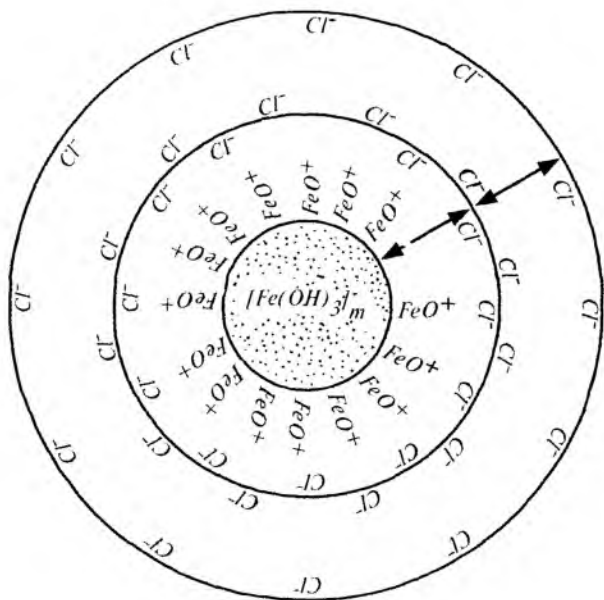


Eritmada FeO^+ va Cl^- ionlari paydo bo'ladi. Suvda erimaydigan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gidroksidga FeO^+ va Cl^- ionlarining ta'sirida quyidagi tuzilishga ega bo'lgan kolloid zarrachalar hosil bo'ladi:



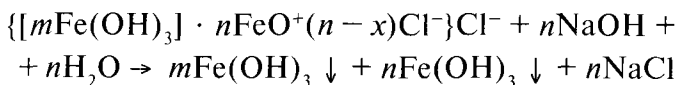
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ mitsellasining tuzilish sxemasi 17-rasmda ko'rsatilgan.

Kolloid zarrachalardagi zaryadlar yo'qotilsa, ularning zaryadsiz yadrolari tortilib, o'zaro birikadi va yirik



17-rasm. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ mitsellasining tuzilishi.

zarracha — agregatlar hosil qilib cho‘kmaga tushadi, ya’ni kolloid sistema buziladi va koagulyatsiyalanadi. Koagulyatsiyani vujudga keltiruvchi ion kolloid zarracha zaryadiga teskari zaryadlangan bo‘lishi kerak. Masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ning kolloid eritmasi uchun tarkibida OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ioni mavjud bo‘lgan birikmadan, ya’ni ishqor va tuz eritmasidan qo‘shish kerak. Kolloid zarracha quyidagicha sxemaga muvofiq zaryadsizlanadi:



Ba’zi nazariyalarga ko‘ra, koagulyatsiyalovchi ionlar ikkilamchi elektr qavatining birinchi (potensial aniqlovchi) yoki ikkinchi qavatiga kirib, zarrachalarning

zaryadini kamaytiradi (neytralizatsion nazariya) yoki ikkilamchi elektr qavatni siqib, uning koagulyatsiyadan himoya qilish xossalarini yo'qotadi (konsentratsion nazariya).

Elektrolit-koagulyator sifatida ammoniyli tuzlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir, chunki ularni qizdirish yo'li bilan yo'qotish oson, ular analizga uncha xalal bermaydi. Agar kolloid eritmaning koagulyatsiyalanishida hosil bo'ladigan cho'kma kislotalarda erimasa, unda koagulyator sifatida xlorid kislotalardan foydalanish mumkin. Ba'zan buzilgan kolloid eritma yana qayta tiklanadi. Masalan, kationlarning kam eruvchan tuzlari cho'kmasini tozalash maqsadida yuvilayotganda bu jarayon amalga oshadi. Bu jarayon *peptizatsiya* deb ataladi. Peptizatsiyaning oldini olish uchun cho'kmalar toza suvda emas, balki koagulyator — elektrolitning suyultirilgan eritmasi bilan yuvilishi kerak.

Koagulyatsiyaning vujudga kelishida samarali ta'sir etuvchi omillardan biri temperatura hisoblanadi. Shuning uchun ham uchinchi gruppada kationlari $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yordamida cho'ktirilayotganda eritma qizdiriladi va unga elektrolit-koagulyator sifatida NH_4Cl qo'shiladi. Ana shu tadbirlarni amalga oshirish bilan kolloid eritmalarning hosil bo'lishiga yo'l qo'yilmaydi va ionlarning to'liq cho'kishiga erishiladi. Peptizatsiyaga yo'l qo'ymaslik uchun cho'kma ammoniy xlorid yoki ammoniy nitratning suyultirilgan eritmasi bilan yuviladi.

Kolloid eritmalarning koagulyatsiyalanishi ham bir-biridan farq qiladi: *liofil* (**lio** — suyuqlik, **filos** — sevaman) kolloidlardan hosil bo'ladigan cho'kmalar tarkibida juda ko'p miqdorda erituvchi bo'ladi. Oqsil, kraxmal singari moddalarning eritmaları liofil kolloidlardir. Ular iviqlar hosil qilib koagulyatsiyalanadi, bu jarayon *ivish* deb ataladi. Iviqlar uzoq saqlanganda tarkibidagi suvini yo'qotib «eskiradi», bunda sinerezis hodisasi kuzatiladi. Liofil kolloidlarning iviqlariga erituvchi qo'shilsa, qaytadan

kolloid eritma hosil bo'ladi, binobarin, ularning koagulyatsiyalanishi qaytar jarayondir. *Liofob* (**lio** — suyuqlik, **fabos** — sevmayman) kolloidlar buzilishi natijasida tarkibida erituvchi molekulari deyarli bo'lmaydigan cho'kmalar hosil bo'ladi. Bunday kolloid eritmalar metallar va ularning sulfidlari, ayrim tuzlar hosil qiladi.

Moddalarning kolloid holatga o'tishi aksariyat hollarda bajarilayotgan analiz jarayonini murakkablashtiradi, xatoliklarga olib keladi. Ammo ayrim hollarda kolloid eritmalarining hosil bo'lishi analitik reaksiyalarning sezgirlikni oshirishi mumkin. Agar AgNO_3 eritmasiga himoyalovchi kolloid — jelatina qo'shib, so'ngra unga HCl ta'sir ettirilsa, AgCl ning suzmasimon cho'kmasi hosil bo'ladi. AgCl ning zoli hosil bo'lishi natijasida eritma loyqalanadi. Bu zol cho'ktiruvchi elektrolit qo'shilganligiga qaramasdan koagulyatsiyaga uchramaydi.

Elektrolit qo'shishdan tashqari eritma *temperaturasini oshirish* ham, odatda, koagulyatsiyaga imkon beradi. Temperaturani oshirish zarrachalarning zaryadlanishiga sabab bo'luvchi ionlarning adsorbsiyalanishini kamaytiradi va bundan tashqari, ular qobiqlarining buzilishiga olib keladi.

Koagulyatsiya natijasida hosil bo'ladigan cho'kmalar *gellar* deb ataladi. Hidrofil kolloidlar (masalan, jelatina, kraxmal, silikat kislota va b.) ko'pincha iviq hosil qiladi. Hidrofob kolloid eritmalarining koagulyatsiyasi Shulsgardi qoidasiga bo'ysunadi: *koagulyatsiyalovchi ionning valentligi qancha katta bo'lsa, uning koagulyatsiyalash kuchi shuncha katta va koagulyatsiyalash konsentratsiyasi kam bo'ladi*. Hidrofil kolloid eritmalarining koagulyatsiyasi bu qoidaga bo'ysunmaydi.

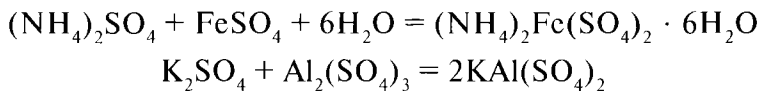
Yuqorida aytilgandek, kolloid eritmalar hosil bo'lishi analizda qiyinchiliklar tug'diradi. Kolloid zarrachalar filtr teshiklaridan osongina o'tib ketadi, idish tubiga cho'kmaydi. Kolloid holatidagi moddalarni ajratib olish uchun kolloidni koagulyatsiyalash zarur. Cho'ktirish vaqtida,

avvalo, hamma vaqt ortiqcharoq qo‘shiladigan cho‘k-tiruvchi elektrolit koagulyator rolini o‘ynaydi. Bundan tashqari, eritmaga boshqa bir elektrolit (odatda, ammoniy tuzlari) qo‘shish hamda eritmani qaynatish koagu-lyatsiyani osonlashtiradi.

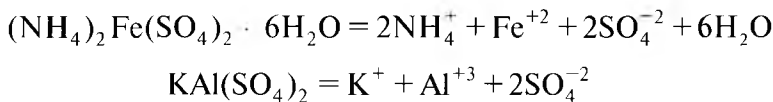
35-§. KOMPLEKS BIRIKMALAR

Sifat analizida turli analitik gruppalariga tegishli kationlarni o‘rganish vaqtida KCl , NH_4NO_3 , $FeSO_4$, NH_4Cl , $Al_2(SO_4)_3$ singari oddiy tuzlar bilan bir qatorda tarkibi jihatdan ancha murakkab bo‘lgan birikmalarni, jumladan, qo‘sh-tuz va kompleks tuzlarni ham uchramiz. Tarkibida kompleks ionlar bo‘lgan moddalar *kompleks birikmalar* deyiladi. Masalan: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — ach-chiq-tosh yoki alyuminiyli achchiq-tosh, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — xromli achchiq-tosh, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — ammoniyli achchiq-tosh, boshqacha nomi Mor tuzi va b.

Qo‘sh-tuzlar tarkibi jihatdan ancha oddiy bo‘lgan tuzlar elektroneytral molekularining o‘zaro birikishidan hosil bo‘ladi:



Bu tuzlar quyidagicha dissotsilanadi:



Qo‘shaloq tuzlar eritmada dissotsilanganda tegishli oddiy tuzlarning hamma ionlarini hosil qiladi.

Kompleks va qo‘sh-tuzlar dissotsilanish tabiati jihatdan bir-biridan farq qiladi.

Kompleks tuzlar: $K_4[Fe(CN)_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ va b. quyidagicha olinadi:



$AgNO_3$ eritmasiga ammiak qo'shilsa, quyidagicha reaksiya boradi:



Bu tuzlar suvda eritilganda,



tenglamaga muvofiq dissotsilanadi. Eritmada K^+ kationi va $[Fe(CN)_6]^{-3}$ kompleks anion mavjud bo'lib, anion tarkibiga kirgan Fe^{+3} va CN^- ionlarini analitik sifat reaksiya yordamida aniqlab bo'lmaydi, chunki ular eritmada erkin holda uchramaydi.

Kompleks ionlar musbat zaryadlangan (kationlar holida): $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{+2}$ yoki manfiy zaryadlangan (anion holida) $[Co(NO_2)_6]^{-3}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Fe(CN)_6]^{-4}$ va b. bo'lishi mumkin.

A. Vernerning koordinatsion nazariyasiga muvofiq, har qanday kompleks ion $[Co(NH_3)_6]^{+2}$ markaziy iondan (Co^{+2}), boshqacha aytganda, kompleks hosil qiluvchi iondan va u bilan bog'langan *addendlar* NH_3 yoki *ligandlar* deb ataladigan qutbli molekullardan tarkib topadi. Kompleks hosil qiluvchi ion, odatda musbat zaryadli bo'ladi. Oddiy holda NH_3 molekullari va CN^- , NO_2^- , $S_2O_3^{2-}$ ionlari ligandlar hisoblanadi. Kompleks ionini qavs ichiga olib yozish qabul qilingan; kompleks ionining zaryadi uni hosil qilgan oddiy ionlar (ya'ni, markaziy ion bilan ligand) zaryadlarining algebraik yig'indisiga teng. Masalan, $[Fe(CN)_6]^{-4}$ markaziy ionning

zaryadi +2, ligandlarning zaryadi $(-1) \cdot 6 = -6$, demak, kompleks ionning zaryadi $-6 + 2 = -4$.

Kompleksda markaziy ion bilan bevosita birikkan ligandlar soni markaziy ionning *koordinatsion soni* deyiladi. Kompleks hosil qiluvchi ionlar ligandlar bilan birga *kompleksning ichki sferasini* hosil qiladi. Kompleks tuz molekulasida tarkibiga kiradigan va kompleks ion tutib turadigan ionlar *kompleksning tashqi sferasini* hosil qiladi. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ molekulasida kompleksning ichki sferasi kompleks hosil qiluvchi Co^{+3} ionidan va uning atrofida to'planadigan ligandlar NO_2^- ionlaridan iborat. Kobalt uchun koordinatsion son 6 ga teng. Kompleks ionining zaryadi $(+3) + (-6) = -3$ ga teng; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ kompleks hosil qiluvchi bilan bog'langan natriy ionlari kompleksning tashqi sferasini hosil qiladi. Ichki va tashqi sfera ionlari qarama-qarshi zaryadli bo'ladi.

Agar addendlar (ligandlar) neytral molekular bo'lsa, ular kompleksning zaryadiga ta'sir ko'rsatmaydi. Shuning uchun bunday hollarda kompleksning zaryadi hosil qiluvchi ionining zaryadiga teng bo'ladi. Masalan, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ning zaryadi Ag^+ ionining zaryadiga teng.

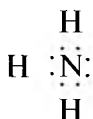
Kompleksning tashqi va ichki sferasida joylashgan ionlar orasida ionli bog'lanish mavjud. Kompleks ion ichidagi bog'lanish, markaziy ionning ligandlar bilan birikishi koordinatsion, boshqacha aytganda, donor-akseptor bog'lanish hisobiga sodir bo'ladi. Bunda tugallanmagan elektron qavatiga ega bo'lgan markaziy ionlar o'zining tashqi energetik pog'onalarini ligandning elektron juftlari hisobiga to'ldirishga harakat qilishi donor-akseptor bog'lanishni vujudga keltiruvchi asosiy sabablardan biridir.

Kompleksning tashqi sferasidagi ionlar kompleks ion bilan ionogen bog'langan. Kompleks ion ichidagi bog'lanish — markaziy atomning ligandlar bilan bog'lanishi — koordinatsion yoki donor-akseptor bog'lanish bo'ladi.

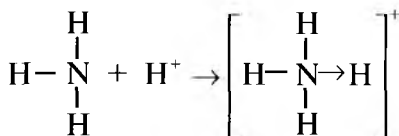
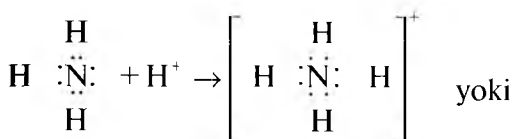
Koordinatsion bog‘lanishning paydo bo‘lishini ammoniy xloridning hosil bo‘lishi misolida ko‘rib chiqamiz.



NH_3 ning struktura formulasidan ko‘rinib turibdiki, azot atomida bitta bog‘lanmagan elektron jufti bor:



Shu elektronlar jufti hisobiga yangi kimyoviy bog‘lanish hosil bo‘ladi. Azot atomi o‘ziga HCl molekulasidan vodorod ionini tortadi va hosil bo‘layotgan NH_4^+ hamda Cl^- ionlari NH_4Cl molekulasini hosil qiladi:

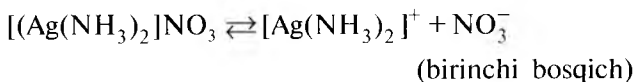


Dastlab birikayotgan atomlarning bittasiga tegishli bo‘lib, keyin ikkinchi atom uchun ham umumiy bo‘lib qoladigan va elektron juft hisobiga hosil bo‘ladigan bog‘lanish koordinatsion yoki donor-akseptor bog‘lanish deyiladi. Bunda o‘zining elektron juftini beruvchi atom *donor*, ularni oluvchi atom esa *akseptor* deb ataladi. Koordinatsion bog‘lanish sxematik ravishda donordan akseptorga tomon yo‘nalgan strelka (\rightarrow) bilan ifodalanadi.

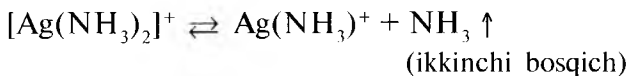
Metallarning koordinatsion soni markaziy ion tabiatiga bog‘liq ravishda har xil bo‘ladi. Ba’zi metallarning

koordinatsion soni o'zgarimas qiymatga ega, ba'zilariniki esa o'zgaruvchan bo'lishi mumkin. Masalan: Ag^+ , Cu^+ va Au^+ ionlari uchun koordinatsion son 2 ga, Hg^{+2} , Pb^{+2} , Au^{+3} , Pt^{+2} ionlari uchun 4 ga, Zn^{+2} , Co^{+2} , Co^{+3} , Sn^{+4} , Pt^{+4} , Mn^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} ionlari uchun 6 ga teng. Kompleks hosil qiluvchi markaziy ionning koordinatsion sonini bilmasdan turib, kompleks birikmalar formulasini to'g'ri yozib bo'lmaydi.

Barcha kompleks ionlar o'zining barqarorligi jihatdan bir-biridan farq qiladi. Ular kuchsiz elektrolitlar kabi dissotsilanadi. Dissotsilanish mahsuloti oddiy ionlar yoki neytral molekulalardir (ular kompleks ion tarkibida bo'lgan taqdirda). Kompleks tuzlar avval tashqi sfera ioniga va kompleks ionga dissotsilanadi, bu dissotsilanish xuddi kuchli elektrolitlardagi kabi tuz to'liq parchalanganuncha davom etadi. Masalan, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ uch bosqichda dissotsilanadi:



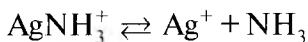
Keyin kompleks ion yana dissotsilanadi:



Bu qaytar jarayon bo'lib, muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

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

uchinchi bosqich:



$$K_{\text{AgNH}_3^+} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{AgNH}_3]^+}$$

Kompleks kam darajada dissotsilanadi. Kompleksning umumiy ionlanish konstantasi alohida bosqichlarning ionlanish konstantasi ko'paytmasidan iborat bo'ladi. Masalan, yuqoridagi misol uchun:

$$K_{\text{beqaror}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Bu konstantaning qiymati qancha katta bo'lsa, berilgan kompleks shuncha kuchli dissotsilanadi va shuncha beqaror bo'ladi. Bu konstanta kompleksning *beqarorlik konstantasi* yoki *kompleksning ionlarga parchalanish konstantasi* deyiladi. Beqarorlik konstantasiga teskari miqdor kompleksining hosil bo'lish konstantasi yoki *barqarorlik konstantasi* deyiladi. Ular orasida quyidagi nisbat bor:

$$K_{\text{barqaror}} = \frac{1}{K_{\text{beqaror}}}$$

Har xil komplekslarning konstantasi har xil qiymatga ega.

Kompleks birikmalarning hosil bo'lish reaksiyalaridan analitik kimyoda ayrim ionlari uchun sezgir va xususiy reaksiyalar sifatida foydalaniladi. Bunday analitik reaksiyalar uchinchi va boshqa gramma kationlari uchun taalluqli. Masalan, Fe^{+3} ionni berilgan zangorisi ko'rinishida $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, Fe^{+2} ionni esa turnbul ko'ki $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleks tuzlari ko'rinishida aniqlanadi. K^+ ionni kompleks tuzi $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ta'sirida sariq kristall cho'kma $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ hosil qiladi. Co^{+2} kationni borligi $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ va $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kabi koordinatsion (kompleks) birikmalarni hosil qilishidan aniqlanadi.

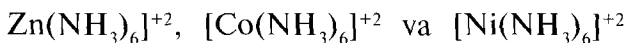
Kompleks ionlarning hosil bo'lishidan analizda bir xil ionlarni boshqalaridan ajratishda ham foydalaniladi. Masalan, tarkibida Cu^{+2} va Pb^{+2} ionlari bo'lgan eritmaga ammiak eritmasi ta'sir ettirilganda mis ionni eruvchan

kompleks ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ hosil qilib eritmada qoladi. Qo'rg'oshin ioni esa $\text{Pb}(\text{OH})_2$ holida cho'kmaga tushadi.

Analiz davomida xalal beruvchi ionlarni bog'lash yoki, boshqacha aytganda, ionlarni niqoblash uchun ham kompleks ionlarning hosil bo'lishi reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Masalan, Fe^{+3} ionini NaF yordamida mustahkam kompleks $[\text{FeF}_6]^{-3}$ ion tarzida bog'lash mumkin, natijada u boshqa ionlarni (Cu^{+2} , Ni^{+2}) topishga xalal bermaydi.

KIMYOVIY ANALIZDA KOMPLEKS BIRIKMALARNING AHAMIYATI

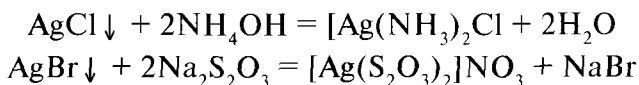
III—IV analitik grupp kationlari aralashmasini analiz qilishda kompleks birikmalar hosil qilish va parchalanish jarayonlaridan keng foydalaniladi. Kompleks birikmalarning hosil bo'lishi reaksiyalaridan faqatgina alohida ionlarni aniqlashdagina emas, balki ularni bir-biridan ajratishda ham foydalaniladi. Agar III grupp kationlari aralashmasiga ammoniy xlorid ishtirokida ammoniy gidroksid ta'sir ettirilsa, hamma ionlar ham cho'kmaga tushavermaydi. Chunki ammoniy xlorid NH_4OH ning dissotsilanishini juda sekinlashtiradi. Bunda OH^- ionlarining eritmada miqdori $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ va $\text{Cr}(\text{OH})_3$ larning eruvchanligidan yuqori bo'lishi uchun yetarli bo'lsa ham, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ va $\text{Mn}(\text{OH})_2$ gidroksidlarni cho'kmaga tushirish uchun yetarli emas. Bunda Fe^{+2} va Mn^{+2} lardan tashqari Co^{+2} va Ni^{+2} ham cho'kmaga tushmaydi, NH_4OH ta'sir etganda ular mustahkam kompleks kationlarni hosil qiladi:



Shunday qilib, uchinchi gruppada uch valentli kationlarni ikki valentliklaridan ajratish mumkin. Kompleks hosil bo'lishi reaksiyalaridan, shuningdek, ionlarni «niqoblash»da ham foydalaniladi. Eritmada Fe^{+3}

ionlarining bo'lishi boshqa kationlarni (masalan, Co^{+2}) ochishga xalaqit beradi, Fe^{+3} ionini ammoniy ftorid kompleks $[\text{FeF}_6]^{-3}$ holida bog'laydi. Vino va limon kislotalar yordamida ham Fe^{+3} ning juda murakkab kationlari hosil bo'ladi.

Kompleks hosil bo'lishi reaksiyalaridan ba'zi qiyin eriydigan (AgCl , AgBr , AgI va b.) moddalarni eritishda ham foydalaniladi. Bunda ularga ammiak, tiosulfat, yodid eritmalari ta'sir ettiriladi. Masalan,

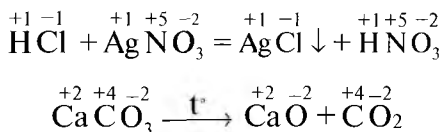


Kimyoviy analizda kompleks birikmalarning gruppachalari, ya'ni kataksimon yoki xelat birikmalar ham katta ahamiyatga ega. Ularning ba'zilari kompleksning ichidagi birikmalar deb ataladi.

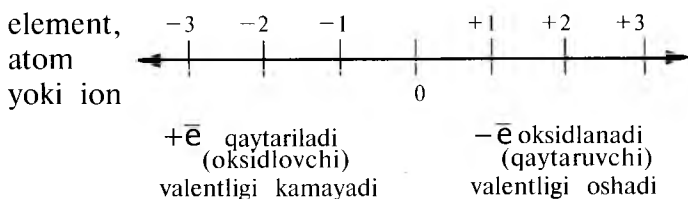
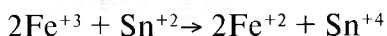
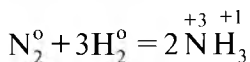
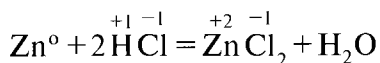
Kompleks ichida birikma hosil qilishga III, IV, V analitik gruppalar kationlaridan Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} va boshqalar ko'proq moyil.

36-§. OKSIDLANISH-QAYTARILISH NAZARIYASI

Barcha kimyoviy reaksiyalarni shartli ravishda ikki turga ajratish mumkin. Birinchi turdagi reaksiyalarda reaksiyaga kirishgan elementlarning oksidlanish darajasi reaksiyadan so'ng o'zgaraydi. Bu xildagi reaksiyalarga ion almashinishi reaksiyalari, ba'zi parchalanish reaksiyalari misol bo'la oladi. Masalan:



Ikkinchi turdagi reaksiyalarda elementlarning, ionlarning oksidlanish darajasi o'zgaradi. Masalan:

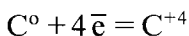
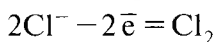
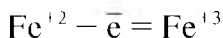


Reaksiyaga kirishayotgan elementlar atomlari yoki ionlarining oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan boradigan reaksiyalar *oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari* deyiladi.

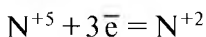
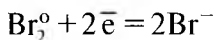
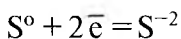
Oksidlanish darajasi atomning shartli zaryadi hisoblanib, reaksiyaga kirishgan modda ionlardan iborat deb qaraladi. Oksidlanish darajasini hisoblashda moddalarning elektroneytralligidan kelib chiqiladi, ya'ni barcha birikmalardagi atomlarning oksidlanish darajalarining yig'indisi nolga teng deb qaraladi.

Birikmalarda oksidlanish darajasi musbat yoki manfiy bo'lishi mumkin. Ikki elementdan iborat bo'lgan moddalarda manfiy oksidlanish darajasini, odatda, elektrmanfiyligi yuqori bo'lgan element namoyon qiladi. Oksidlanish darajasining o'zgarishi elektronlarning siljishi natijasida sodir bo'ladi. Atomlari yoki ionlari elektronlarini bergan element *qaytaruvchi moddalar*, yoki aksincha, *elektronlarni biriktirib olgan moddalar oksidlovchi* hisoblanadi.

Umuman, reaksiyalarda qaytaruvchilar oksidlanadi va oksidlovchilar qaytariladi. Reaksiya jarayonida atomlar yoki ionlar elektron bersa, bu jarayon *oksidlanish* deyiladi. Oksidlanishda elementlarning oksidlanish darajasi oshadi. Masalan:



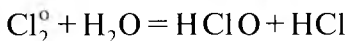
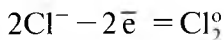
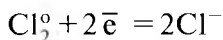
Atomlar yoki ionlarning elektron biriktirib olishi *qaytarilish* deyiladi. Qaytarilishda elementning oksidlanish darajasi kamayadi. Masalan:



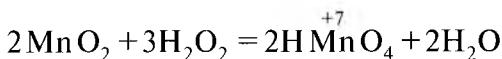
Oksidlanish bilan qaytarilish bir-biriga uzluksiz bog'liqdir, chunki bu jarayonlarda bir atom yoki ion elektronlarini beradi, boshqa atom yoki ion shu elektronlarni qabul qiladi. Qaytaruvchi tomonidan berilgan elektronlarning soni oksidlovchi tomonidan qabul qilingan elektronlar soniga teng bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan atom va ionlar ishtirokida boradi.

Bir elementning atomidan iborat bo'lgan modda reaksiya jarayonida qaytaruvchi ham, oksidlovchi ham bo'lishi mumkin:

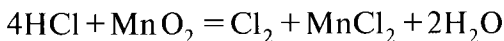


Kislotali muhitda marganes dioksidning vodorod gidroksid bilan oksidlanish reaksiyasi quyidagicha bo'ladi:



Bu tenglamada MnO_2 — qaytaruvchi.

Shu marganes dioksid konsentrlangan xlorid kislota ta'sirida oksidlovchi xossalarni namoyon qiladi:



Bu yerda MnO_2 — oksidlovchi.

D.I. Mendeleevning elementlar davriy sistemasida davrlar bo'yicha elementlarning oksidlanish darajasi ortib boradi, qaytaruvchanligi kamayadi, tartib raqami ortgan sari, oksidlovchilik xususiyati ham ortib boradi. Masalan, uchinchi davrda eng kuchli qaytaruvchi natriy, eng kuchli oksidlovchi xlor hisoblanadi.

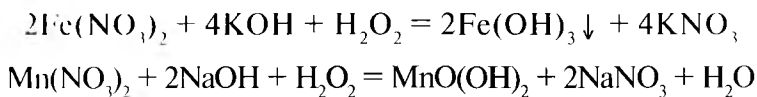
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari

Ba'zi kationlar (I—II analitik gruppalar) aralashmasining analizi almashinish reaksiyalariga asoslangan, chunki ular doimiy zaryadga ega. Boshqa kationlar (III—V gruppalar) aralashmasini analiz qilishda, ularning ko'pchiligi o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lganligi tufayli, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan foydalaniladi.

Oksidlovchilar sifatida ko'pincha xlorli suv, vodorod peroksidning H_2O_2 ishqoriy muhitdagi eritmasi, nitrat kislota va nitratlar, kaliy dioxromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ va kaliy permanganat KMnO_4 , qo'rg'oshin (IV) oksid (kislotali sharoitda) va boshqalar ishlatiladi. Bu oksidlovchilarning hammasi elektronlarni juda oson biriktirib oladi.

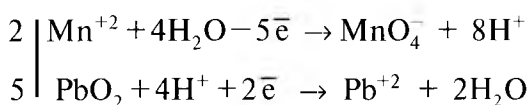
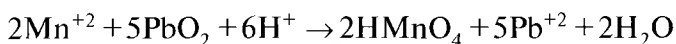
Qaytaruvchilar sifatida metallar Zn, Al, Fe, H_2O_2 ning kislotali muhitdagi eritmasi, qalay Sn (II) xlorid SnCl_2 , natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ va b. ishlatiladi. Ular o'zlaridan elektronlarni osongina beradi.

Oksidlanish-qaytarilish III gruppalar kationlarini analiz qilishda Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} ionlarini topish va ajratib olishda qo'llaniladi. Masalan, Fe^{+2} va Mn^{+2} , Zn^{+2} va Al^{+3} dan ajratishda ular vodorod peroksid yordamida o'yuvchi natriy yoki o'yuvchi kaliy ishtirokida oksidlanadi:



Reaksiya natijasida hosil bo'lgan gidroksidlar cho'kmaga tushadi, ularni tarkibida AlO_2^- va ZnO_2^{2-} holida alyuminiy va rux bo'lgan eritmadan osongina ajratib olish mumkin.

Ba'zi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari alohida ionlarni, masalan, xrom (III), marganes (II) ionlarini aniqlashda ishlatiladi:

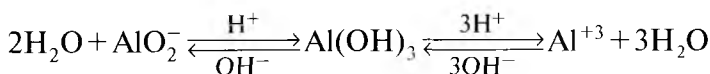


III gramma kationlaridan Mn^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} qaytaruvchi vazifasini bajaradilar, chunki ular eng kichik oksidlanish darajasiga ega bo'lganligi tufayli boshqa moddalarga elektronlarni oson beradi. Oksidlanish darajasi katta bo'lgan ionlar reaksiyalarda oksidlovchi vazifasini o'taydi, chunki elektronlarni oson biriktirib oladi.

37-§. AMFOTERLIK

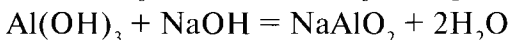
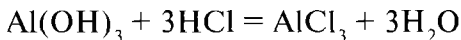
Bir qator gidroksidlar eritmalarda sharoitga qarab ham kislota, ham asos xossalarini namoyon qiladi. Bunday birikmalar *amfoter birikmalar* deyiladi — suv, etanol, bir qancha metall gidroksidlari — $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, nordon tuzlarning anionlari ana shular jumlasidandir.

Masalan, alyuminiy gidroksid kislota va asos ta'sirida quyidagicha o'zgaradi:



Shunday qilib, kislotali eritmalarda alyuminiy Al^{+3} kationi ko‘rinishida, ishqorli eritmalarda esa alyuminat AlO_2^- anioni holida mavjud bo‘ladi.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ning kislota va ishqor ta‘sirida o‘zgarishini quyidagi tenglamalar bilan ifodalash mumkin:



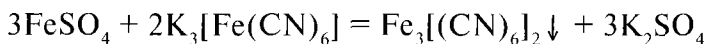
Gidroksidlarning amfoterlik xossalaridan foydalanib, kationlarni bir-biridan ajratish mumkin. KOH ta‘sirida uchinchi gruppaning barcha kationlari gidroksidlar ko‘rinishida cho‘kmaga tushadi, ammo ortiqcha ishqor ta‘sir etganda $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ va $\text{Zn}(\text{OH})_2$ gidroksidlari eriydi. Ular eritmada sinkat ZnO_2^{2-} , alyuminat AlO_2^- anionlarini hosil qiladi.

38-§. Fe^{+3} va Fe^{+2} KATIONLARINING REAKSIYALARI

Temir ikki xil tuzlar: temir (III) tuzlari (Fe^{+3} kationi) va temir (II) tuzlarini (Fe^{+2} kationi) hosil qiladi. Temir (III) tuzlarining eritmalari sariq yoki qizil-qo‘ng‘ir rangli, temir (II) tuzlarining eritmasi esa och-yashil rangli bo‘ladi.

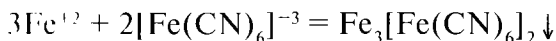
Fe^{+2} va Fe^{+3} kationiga xos reaksiyalar

1. Kaliy geksatsianoferrat. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Fe^{+2} ionini bilan ko‘k cho‘kma — turnbul ko‘kini hosil qiladi:

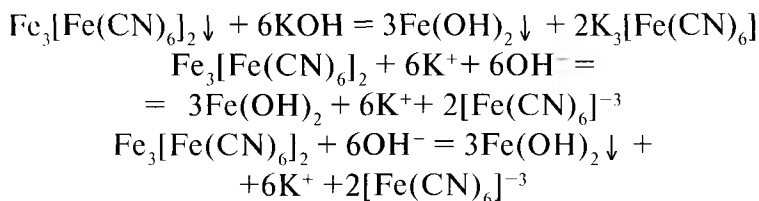


Bu reaksiya kuchsiz kislotali muhitda hamma kationlar ishtirokida olib boriladi, lekin oksidlovchi va qaytaruvchilar xalaqit beradi.

Reaksiyaning ionli ko'rinishidagi tenglamasi:



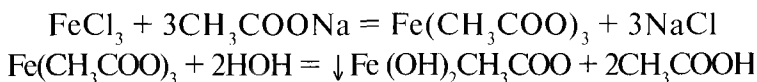
Probirkadagi $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ cho'kmasini ikki qismga ajratamiz. Bir qismiga kislota HCl, boshqasiga ishqor (NaOH yoki KOH eritmasi) ta'sir ettiriladi. Cho'kma kislotada erimaydi, ammo ishqor ta'sirida temir (II) gidroksid hosil qilib parchalanadi:



Shu sababli kaliy gekso-tsianoferrat $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasi yordamida Fe^{+2} kationini aniqlash reaksiyasi kislotali muhitda olib boriladi.

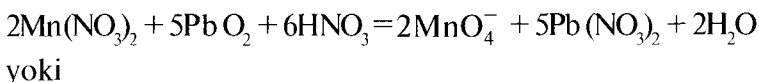
2. Natriy atsetat bilan o'tkaziladigan reaksiya.

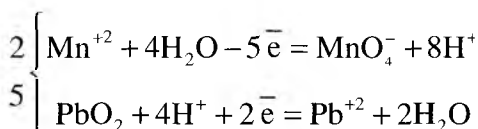
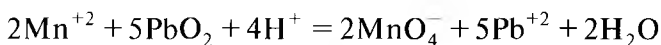
CH_3COONa Fe^{+3} ioni bilan sovuqda $[\text{Fe}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6]$ kompleks birikma (Cr^{+3} ga o'xshash) hosil qiladi. Bunda eritma qizil-qo'ng'ir tusga kiradi. Bu birikma qizdirilsa (Cr^{+3} dan farqli ravishda) cho'kmaga tushadi.



39-§. Mn^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

1. Mn^{+2} tuzi qo'rg'oshin (IV) oksid PbO_2 ta'sirida nitrat kislota ishtirokida qizdirilganda Mn^{+2} ioni MnO_4^- gacha oksidlanadi:

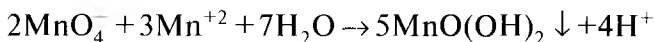




Tajribani bajarish uchun kukun holdagi PbO_2 dan probirkadagi 2—3 tomchi eritmaga ozroq qo'shiladi va ustiga HNO_3 ning 6 n eritmasidan 4—5 tomchi tomizib qizdiriladi. 1—2 minutdan keyin sentrifugalanadi va cho'kmani ajratmay turib, eritmaning rangi ko'zdan kechiriladi. Agar u pushti-binafsha rangli (MnO_4^- ioni rangi) bo'lsa, tekshirilayotgan eritmada Mn (II) ioni bor bo'ladi va bu reaktiv bilan reaksiya olib borib bo'lmaydi.

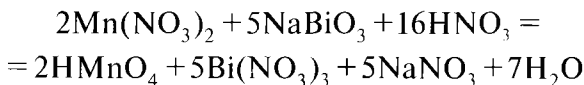
Bu yerda oksidlovchi vazifasini PbO_2 bajaradi, to'g'rirog'i, uning tarkibiga kirgan qo'rg'oshin (IV) oksid qo'rg'oshin (II) oksidga qaytariladi.

Bu reaksiyani olib borish uchun marganes (II) tuzi eritmasidan juda ozgina qo'shish kerak, chunki uning ortiqcha miqdori hosil bo'lgan MnO_4^- ionini $\text{MnO}(\text{OH})_2$ gacha qaytarishi mumkin:



Eritmada hech qanday boshqa qaytaruvchilar, masalan, Cl^- ionlari bo'lmagligi kerak, chunki ular ham MnO_4^- ionini $\text{MnO}(\text{OH})_2$ gacha va hatto Mn^{+2} gacha qaytarishi mumkin.

Mn^{+2} ionini natriy vismutat NaBiO_3 bilan oksidlash quyidagi tenglamaga muvofiq boradi:



Probirkaga 1—2 tomchi marganes (II) tuzi eritmasi, 3—4 tomchi 6 n HNO_3 eritmasi va 5—8 tomchi suv

tomiziladi, shundan keyin eritmaga kurakcha yordamida o'zgina NaBiO_3 kukunidan solinadi, ortiqcha reaktiv sentrifugalab eritmadan ajratiladi, Mn^{+2} ioni bor bo'lsa eritma pushti rangga kiradi. Bu reaksiya juda sezgir va qulaydir.

40-§. Co^{+2} va Ni^{-2} IONLARINING REAKSIYALARI

Co^{+2} kationining reaksiyalari

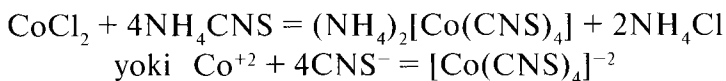
Ammiak NH_4OH Co^{+2} ioni bilan ko'k rangli asosli tuz cho'kmasini hosil qiladi:



Bu cho'kma mo'l miqdordagi NH_4OH da yoki ammoniy tuzlari ishtirokida erib, xira sariq rangli kompleks birikma hosil qiladi:



Ammoniy rodanid NH_4CNS Co^{+2} ioni bilan $[\text{Co}(\text{CNS})_4](\text{NH}_4)_2$ tarkibli kompleks tuz hosil qiladi:

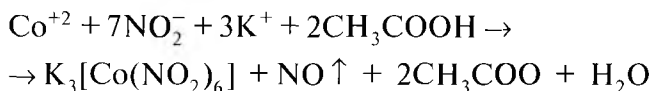
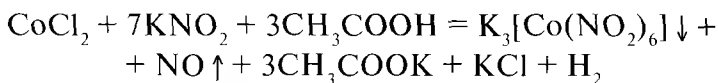


Eritmaga amil spirt (yoki uning efir bilan aralashmasi) qo'shib chayqatilganda hosil bo'lgan kompleks birikmalar organik erituvchilar qatlamiga o'tib, uni ko'k rangga bo'yaydi, reaksiyaning sezgirligi ortadi.

Bu reaksiyani o'tkazishda 2 tomchi kobalt (II) tuzi eritmasiga 8 tomchi NH_4CNS ning to'yingan eritmasidan (ozroq quruq tuzidan solinsa, reaksiya yana ham yaxshi o'tadi) va 5—6 tomchi amil spiriti qo'shiladi. Fe^{+3} ionlarining eritmada bo'lishi bu reaksiyaga xalal beradi, chunki u ammoniy rodanid bilan bog'lanib, qizil-qon rangli temir rodanid hosil bo'ladi va Co^{+2} ioni hosil

qiladigan rangni bo'g'ib qo'yadi. Shuning uchun eritmaning qizil rangi yo'qolguncha NH_4F yoki NaF eritmasidan qo'shiladi, Fe^{+3} ioni $[\text{FeF}_6]^{-3}$ kompleks anioni shaklida bog'lanadi.

Kaliy nitrit KNO_2 kislotali muhitda kobalt (II) tuzining eritmasiga ta'sir ettirilganda kompleks tuz $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ning sariq kristall cho'kmasi hosil bo'ladi:

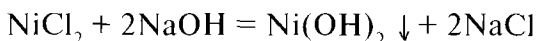


Bu reaksiya Co^{+2} va Ni^{+2} ionlarini bir-biridan ajratishda qo'llaniladi.

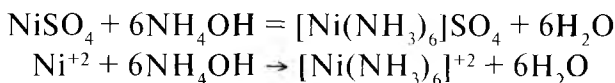
Ni^{+2} kationining reaksiyalari

Nikel (II) tuzining suvdagi eritmaları yashil rangli bo'ladi. Tajribalarni NiCl_2 yoki NiSO_4 tuzlarining suvdagi eritmalaridan foydalanib o'tkazish mumkin.

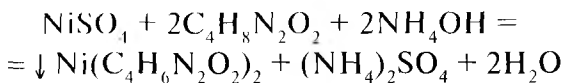
O'yuvchi ishqorlar yoki NH_4OH eritmasi. Ni^{+2} ioni bilan yashil rangli cho'kma $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hosil qiladi:



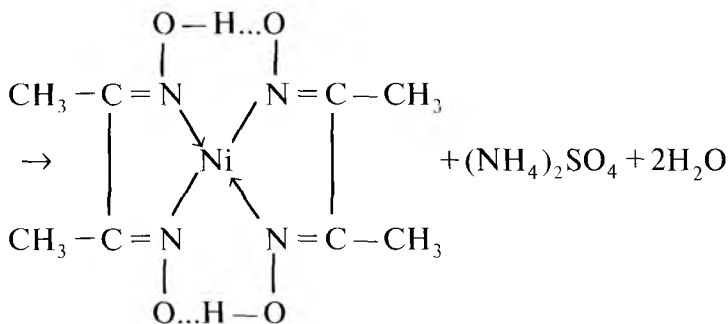
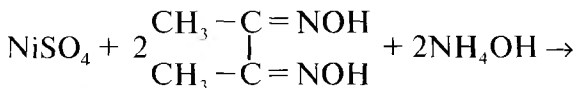
NH_4OH Ni^{+2} ioni bilan avval asosli tuz $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ ning yashil cho'kmasini hosil qiladi, ortiqcha NH_4OH qo'shilsa, cho'kma erib, zangori tusli kompleks tuz hosil bo'ladi:



Dimetilglioksim (Chugayev reaktivi) Ni^{+2} ioni bilan ammiakli muhitda o'ziga xos qizg'ish-pushti rang cho'kma — ichki kompleks tuzni hosil qiladi:



yoki



Reaksiya o'tkazish uchun nikel tuzining 2—3 tomchi eritmasiga suyultirilgan NH_4OH eritmasidan 4—5 tomchi va dimetilglioksimning spirtidagi 1% li eritmasidan 2—3 tomchi qo'shiladi, bunda cho'kma — nikel dimetilglioksimat hosil bo'ladi.

Ni^{+2} ionlarini aniqlanayotgan eritmada Fe^{+2} ionlari bo'lmasligi kerak, chunki Fe^{+2} ionlari dimetilglioksim bilan birikib, suvda eruvchan ichki kompleks tuz hosil qiladi, bu esa Ni^{+2} ni aniqlashga xalal beradi. Agar Ni^{+2} ionini dimetilglioksim yordamida aniqlash reaksiyasi filtr qog'oz ustida va Na_2HPO_4 ishtirokida o'tkazilsa, xalal beradigan ionlar bo'lgan taqdirda ham Ni^{+2} ni bemalol aniqlash mumkin. Qog'ozga bir tomchi Na_2HPO_4 eritmasidan tomiziladi, so'ng hosil bo'lgan nam dog'ga kapilyar uchida olingan tekshirilayotgan eritmada tomiziladi, hosil bo'lgan dog'ning atrofida kapilyarda dimetilglioksim eritmasidan tomizib chiqiladi va qog'ozning

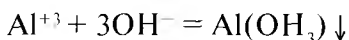
reaksiya o'tkazilayotgan joyi ammiak bug'iga tutiladi. Agar eritmada Ni^{+2} ko'p bo'lsa, dog'ning sirti bir tekis pushti rangga kiradi.

Na_2HPO_4 reaksiyaga xalal beruvchi kationlar bilan o'zaro ta'sirlashib, dog'ning markazida qoladigan qiyin eruvchan fosfatlar hosil qiladi. Suvda yaxshi eriydigan $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ tuzi dog'ning chetki qismlari tomon siljiydi va reaktiv molekulalariga duch keladi, ularning o'zaro ta'sirlashuvidan pushti rangli birikma hosil bo'ladi.

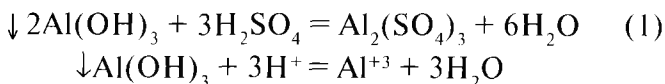
41-§. Al^{+3} KATIONINING REAKSIYALARI

Al^{+3} suvdagi eritmalarda rangsiz bo'ladi. Reaksiyalarni AlCl_3 yoki $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ yoxud alyuminiyning boshqa biror eruvchan tuzining suvdagi eritmasidan foydalanib o'tkazish mumkin.

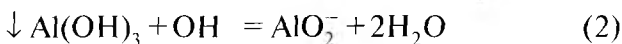
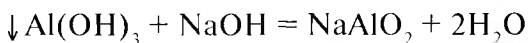
O'yuvchi ishqorlar NaOH va KOH bilan bo'ladigan reaksiyalarda Al^{+3} ioni oq amorf cho'kma — $\text{Al}(\text{OH})_3$ hosil qiladi:



Alyuminiy gidroksid kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydigan amfoter birikma. Bunga ishonch hosil qilish uchun probirkaga alyuminiy tuzining eritmasidan 5—6 tomchi olib, unga 2 n NaOH eritmasidan 1 tomchi qo'shiladi, bunda cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kma bilan suyuqlikni chayqatib, ikki qismga bo'linadi. Bir qismiga bir necha tomchi kislota qo'shiladi va cho'kmaning erishi kuzatiladi:

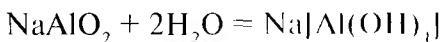


Suyuqlikning qolgan qismiga NaOH yoki KOH eritmasidan bir necha tomchi tomizib chayqatilsa (alyuminat hosil bo'lishi tufayli) cho'kma eriydi:



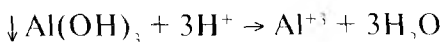
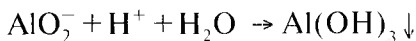
Shunday qilib, Al(OH)_3 tipik amfoter gidroksiddir. Reaksiya (1) da uning asos xossasi, reaksiya (2) da esa kislota xossasi namoyon bo'ladi.

Natriy metallalyuminatga suv molekularining birikishi natijasida natriy tetragidroksoalyuminat hosil bo'lishi mumkin:

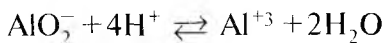


$pH=5$ bo'lganda Al(OH)_3 to'liq cho'kadi; keyin yana $pH=10$ bo'lguncha ishqor qo'shish Al(OH)_3 ning erishiga va, binobarin, AlO_2^- ioni hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan ko'rinadiki, alyuminat eritmasidan Al(OH)_3 ni to'liq cho'ktirish, so'ngra Al^{+3} kationlarini aniqlash uchun eritmaning pH qiymatini biror kislota ta'sir ettirish yo'li bilan pasaytirish kerak.

Bunga tajribada ishonch hosil qilish uchun oldingi tajribada olingan alyuminat eritmasiga suyultirilgan HCl eritmasidan bir tomchi qo'shiladi. Avval Al(OH)_3 cho'kmaga tushadi. Kislotadan yana ortiqcha qo'shilganda (pH qiymati juda kamaytirilganda) cho'kma qaytadan eriydi:

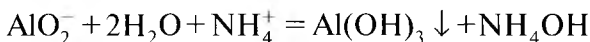


Bularni jamlab AlO_2^- anionining Al^{+3} kationiga o'tishidagi reaksiyaning umumiy tenglamasini olamiz:



Agar reaksiyani Al(OH)_3 ning hosil bo'lish bosqichida to'xtatish kerak bo'lsa, eritmaning pH ini kamaytiradigan (lekin pH qiymatini 5 dan kamaytirib yubormaydigan)

reaktiv ta'sir ettirish kerak. Bunday reaktiv NH_4Cl dir. Haqiqatan ham, NH_4^+ ionlari OH^- ionlarini bog'lab, hosil qiladigan eritmaning pH qiymatini kamaytiradi. Ammo hosil bo'ladigan NH_4OH ortiqcha NH_4Cl birga $\text{pH} \approx 9$ bo'lgan (ikkala komponentning konsentratsiyasi teng) bo'lganda ammoniyli bufer aralashmadir. Bu holda cho'kma erimaydi va reaksiya $\text{Al}(\text{OH})_3$ ning hosil bo'lish bosqichida to'xtaydi:



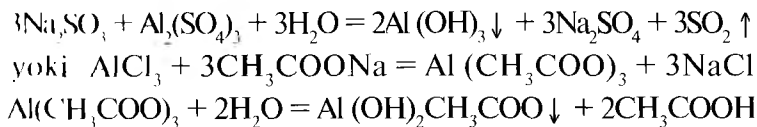
Bu reaksiyadan sistematik analizda Al^{+3} ni topish uchun ko'p foydalaniladi. Bir necha tomchi alyuminat eritmasiga NH_4Cl ning to'yingan eritmasidan (yoki ozgina qattiq tuzidan) qo'shib, bir necha minut davomida isitiladi. $\text{Al}(\text{OH})_3$ cho'kmasi ko'pincha eritmaning yuziga qalqib chiqadigan oq iviq holida hosil bo'ladi.

Reaksiyaning yaxshi chiqishi uchun eritmani ammiak batamom chiqib ketguncha uzoq vaqt qizdirish (qaynatish) kerak. Eritmadagi ishqor bilan NH_4Cl ning o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan ammiakning miqdori ko'p bo'lib, eritmaning pH i 10 dan ortib ketsa, u holda $\text{Al}(\text{OH})_3$ cho'kmasi hosil bo'lmaydi. Shuning uchun, eritma kislotali muhitga o'tishiga qadar, unga HCl qo'shish yo'li bilan AlO_2^- ionini Al^{+3} kationiga o'tkazish va shundan keyingina alyuminiy ionini NH_4OH ta'sirida gidroksid holida cho'ktirish ancha yaxshi chiqadi.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ning eruvchanlik ko'paytmasi juda kichik bo'lganligi va Al^{+3} ioni ammiak bilan kompleks hosil qilmasligi sababli $\text{Al}(\text{OH})_3$ cho'kmasi ammoniy tuzlarida erimaydi. Shuning uchun Al^{+3} (eritmadan) ammiak eritmasi bilan ammoniy tuzlari aralashmasi ta'sirida ham cho'kmaga tushadi.

Kuchsiz kislotalarning tuzlari Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KNO_2 , CH_3COONa , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ kabi gidrolizlanadi, nati-

hada hosil bo'lgan OH⁻ ionlarining konsentratsiyasi Al³⁺ ionlarini cho'ktirish uchun yetarli bo'ladi:



Al(CH₃COO)₃ tuzining gidroliz darajasi oshirilganda yoki eritma qaynatilganda oq iviqsimon cho'kmaning hosil bo'lish tezligi ortadi.

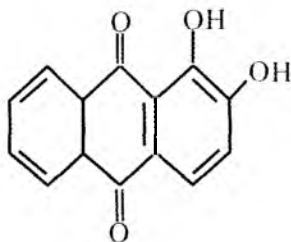
Natriy gidrofosfat. Al³⁺ ioniga ta'sir ettirilganda oq cho'kma AlPO₄ hosil bo'ladi:



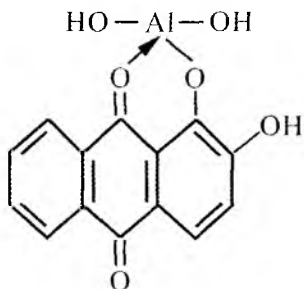
Cho'kma sirka kislotada erimaydi, kuchli kislotalarda eriydi. O'z xossalariga ko'ra FePO₄ ham AlPO₄ ga o'xshaydi, ammo temirning tuzi och-sariq rangli bo'ladi. Bulardan tashqari, Na₂HPO₄ ta'sirida yashil tusli CrPO₄ va Ni₃(PO₄)₂, binafsha rangli Co₃(PO₄)₂ va nihoyat, rangsiz Fe₃(PO₄)₂, Mn₃(PO₄)₂ va Zn₃(PO₄)₂ kabi birikmalar hosil bo'lib, cho'kmaga tushadi. Ular barcha kislotalarda erishi bilan AlPO₄ dan farq qiladi.

Alizarin. (1-, 2-dioksiantraxinon) alyuminiy gidroksid bilan *alyuminiy loki* deb ataladigan to'q-qizil rangdagi qiyin eruvchan birikma hosil qiladi.

Alizarin formulasi:



Hosil bo'ladigan birikmaning tarkibi quyidagi formulaga javob berishi mumkin:



Alyuminiy tuzi eritmasidan bir tomchi olib, filtr qog'oz tasma-siga tomiziladi va $\text{Al}(\text{OH})_3$ hosil bo'lishi uchun ammoniy gidroksidning konsentrlangan eritmasi ustida 1—2 minut tutib turiladi. Shundan keyin alizarinning spirtli eritmasidan bir tomchi qo'shiladi va qog'oz qaytadan ammiak bug'iga tutiladi. Binafsha fonda pushti-qizil dog'ning hosil bo'lishi alyuminiy ionlarining borligini ko'rsatadi. Agar filtr qog'oz ehtiyotlik bilan quritilsa, ammiak uchib ketadi va binafsha fon qizil bo'yoq aniq ko'rinadigan sariq fon bilan almashinadi.

Agar eritmada uchinchi gruppaning boshqa kationlari ham bo'lsa, bu holda ularni cho'ktirish kerak bo'ladi. Buning uchun filtr qog'oz, avval $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasi bilan ho'llanadi va quritiladi, so'ngra reaksiya o'tkaziladi. Bunda uchinchi gruppaning boshqa ionlari ferrotsianid ta'sirida cho'kadi va nam dog' markazida qoladi, alyuminiy ionlari esa diffuziyalanish tufayli dog'ning chetlariga suriladi va alizarin ta'sirida qizil halqa ko'rinishidagi alyuminiy lokini hosil qiladi.

Quruq usulda o'tkaziladigan reaksiyada filtr qog'ozga alyuminiy tuzi eritmasidan va $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ning suyultirilgan eritmasidan bir tomchidan tomiziladi, so'ngra filtr qog'oz tasma-si quritiladi va yondiriladi. Agar filtr qog'ozda Al^{+3} bor bo'lsa, zangori rangli kul va zangori massa $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ — «tonar zangorisi» qoladi:

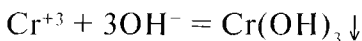


42-§. Cr⁺³ KATIONINING REAKSIYALARI

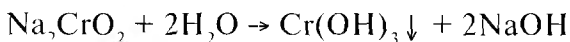
Xrom xromat va bixromat kislotaning ikki qator: xrom (III) va xrom (IV) barqaror tuzlarini hosil qiladi. Har xil oksidlovchilar ta'sirida xrom (III) xromat kislotaning CrO₄⁻² (xromat-ion) yoki bixromat kislotaning Cr₂O₇⁻² (bixromat-ion) anionlarini hosil qilib, olti valentli bo'lib qoladi.

Cr⁺³ kationi tuzlarining eritmalari yashil rangli bo'lib, oksidlovchilar ta'siridan sariq rangli CrO₄⁻² va to'q-sariq rangli Cr₂O₇⁻² ionlariga aylanadi.

O'yuvchi ishqorlar (NaOH va KOH) Cr⁺³ ionini bilan amfoter xossaga ega bo'lgan binafsha yoki xira ko'k rangli cho'kma Cr(OH)₃ hosil qiladi:

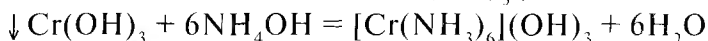
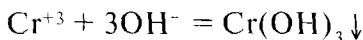


Cr(OH)₃ ga ishqor ta'sir ettirilganda hosil bo'ladigan xromitlar (NaCrO₂ va KCrO₂) tiniq yashil ranglidir. Bu tuzlar eritmasi qaynatilganda parchalanib (gidrolizlanib), Cr(OH)₃ hosil qilishi bilan alyuminatlardan farq qiladi:



Ammoniy gidroksid bilan o'tkaziladigan reaksiya.

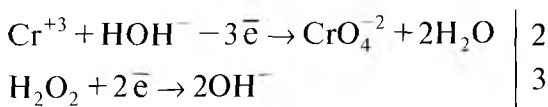
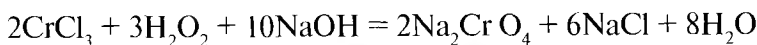
NH₄OH xrom ionlari bilan xrom (III) gidroksid Cr(OH)₃ cho'kmasini hosil qiladi, bu cho'kma mo'l NH₄OH da qisman eriydi va [Cr(NH₃)₆](OH)₃ tarkibli kompleks birikma hosil qiladi:



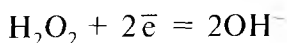
Xrom (III) turli oksidlovchilar, masalan, H₂O₂, Na₂O₂, Cl₂, Br₂, KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈ va b. ta'sirida oksidlanib, xrom (IV) ga aylanadi. Ishqoriy muhitda CrO₄⁻² ionlari hosil bo'ladi. Kislotali muhitda oksidlanish

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionlarining hosil bo'lishiga olib keladi. Ayrim misollarni ko'rib chiqamiz.

A. Cr^{+3} ionining vodorod peroksid ta'sirida ishqoriy muhitda CrO_4^{-2} gacha oksidlanishi quyidagi tenglamaga muvofiq boradi:



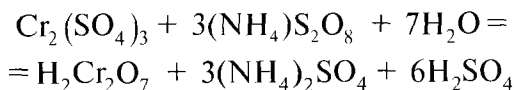
Vodorod peroksid $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ oksidlovchidir. U qaytarilganda peroksid bog' uziladi. Bunda H_2O_2 molekulasida ikkita elektron qabul qiladi:



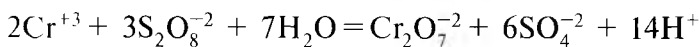
Xrom (IV) borligini bilish uchun quyidagicha tekshirish olib borish mumkin. Olingan eritmalarga ishqoriy muhitni neytrallashtirish uchun ozroq sirka kislotasi qo'shiladi va 3—4 tomchi bariy xlorid eritmasi tomiziladi. Eritmada CrO_4^{-2} ionlari bo'lsa, BaCrO_4 ning sariq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Xrom (III) tuzining 2—3 tomchi eritmasiga 2 n ishqor eritmasidan 4—5 tomchi va 3% li vodorod peroksid eritmasidan 3—5 tomchi qo'shiladi. Hosil bo'lgan aralashma eritmada CrO_4^{-2} ioniga xos sariq rangga o'tguncha qizdiriladi.

B. Cr^{+3} ionining ammoniy yoki kaliy persulfatning kislotali muhitdagi eritmasida katalizator sifatidagi AgNO_3 ishtirokida oksidlanib, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ioniga aylanishi quyidagi tenglama bo'yicha boradi:



yoki



Reaksiya qilib ko'rish uchun probirkaga $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ning eritmasidan 5—6 tomchi tomizib, unga 2 n H_2SO_4 (yoki HNO_3) eritmasidan 1 tomchi va kumush tuzi eritmasidan (katalizator) qo'shiladi, so'ngra hosil bo'lgan oksidlovchi aralashmaga $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ yoki $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ eritmasidan 2—3 tomchi tomiziladi va aralashma qizdiriladi. Bunda eritma rangining o'zgarishi kuzatiladi. (CrCl_3 dan qo'shish mumkin emas; Cl^- ioni kuchli oksidlovchilar bilan sof xlogacha oksidlanadi.)

Kaliy permanganat ham Cr^{+3} ioniga persulfatga o'xshash ta'sir etadi:

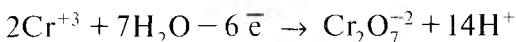


Qizdirilganda qo'ng'ir cho'kma — manganit kislota $\text{MnO}(\text{OH})_2$ hosil bo'ladi.

Cr^{+3} ionining persulfat $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ioni ta'sirida oksidlanib, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ioniga o'tish reaksiyasining tenglamasini chiqaraylik.

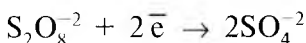
Oksidlovchining tarkibida kislorod bo'lsa (masalan, NO_3^- va MnO_4^-), bu kislorodni bog'lash uchun vodorod ionlari kerak. Shuning uchun, odatda, bunday oksidlovchilar bilan reaksiyalar kislotali muhitda boradi. Berilgan misolda aksincha holat kuzatiladi: oddiy Cr^{+3} ionining oksidlanishi natijasida tarkibida kislorod bo'lgan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ioni hosil bo'ladi. Bu kislorod suv molekulasini parchalab olinishi mumkin. Shu sababli $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ionining hosil bo'lishi uchun qancha kislorod atomi zarur bo'lsa, tenglamaning chap tomonida o'shancha suv molekulasini olish kerak.

Cr^{+3} ionlarining oksidlanish jarayonini quyidagicha yozish mumkin:

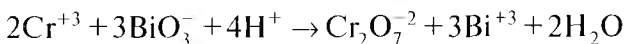
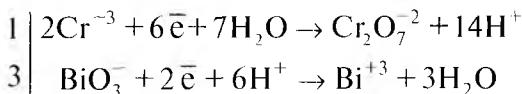
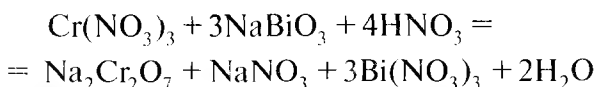
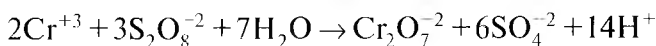
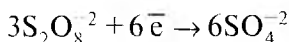
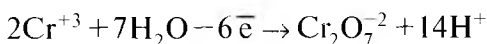


Persulfat kislota anioni oksidlovchidir. (Hamma perkislotalar peroksid birikmalar bo'lib, ular tarkibida peroksid gruppasi $-\text{O}-\text{O}-$ bo'ladi.)

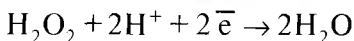
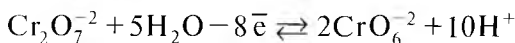
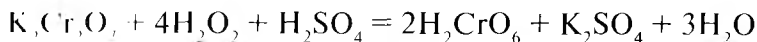
Persulfat kislota qaytarilish mahsuloti SO_4^{-2} bo'lib, undagi oltingugurt atomlarining oksidlanish darajasi ham oltiga teng. Shuning uchun qaytaruvchi rolini bajaruvchi elektronlar peroksid gruppadaagi kislorod atomlari o'rtasidagi peroksid bog'larning uzilishidan olinadi:



Shunday qilib, har bir Cr^{+3} ioni 3 ta elektron beradi, har bir $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ ioni esa 2 ta elektron biriktirib oladi:

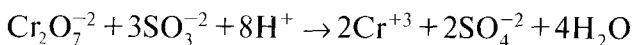


Hosil bo'lgan eritmada $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ionlari borligini tekshirish uchun eritmani sovutib, 4—5 tomchi efir, benzol yoki xloroform, 2—3 tomchi vodorod peroksid qo'shish va probirkani chayqatish kerak. Olti valentli xrom (VI) bo'lsa, efir qatlami perxromat kislota H_2CrO_6 ning hosil bo'lishi tufayli, ko'k rangga bo'yaladi:



CrO_6^{2-} ning Cr^{III} ga qaytarilishi turli xil qaytaruvchilar ta'sirida, masalan, Na_2SO_3 , H_2S etil spirti C_2H_5OH , temir (II) tuzlari va shunga o'xshash moddalar ta'sirida kislotali muhitda sodir bo'lishi mumkin.

Reaksiyani qilib ko'rish uchun H_2SO_4 qo'shib, kislotali muhitga keltirilgan $K_2Cr_2O_7$ eritmasiga bir necha tomchi Na_2SO_3 eritmasidan qo'shiladi. Quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



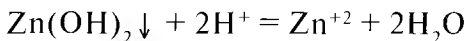
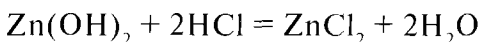
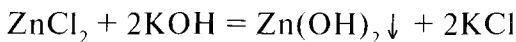
Bunda eritmaning yashil yoki binafsha rangga kirishi CrO_4^{2-} ning Cr^{III} ga qadar qaytarilganligini ko'rsatadi.

$K_2Cr_2O_7$ ning konsentrlangan H_2SO_4 bilan aralashmasi («xromli aralashma») oksidlovchi xossasiga ega, u kimyo laboratoriyasida idishlarni yuvishda, shisha yuzidagi yog'larni yo'qotishda keng qo'llaniladi.

43-§. Zn^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

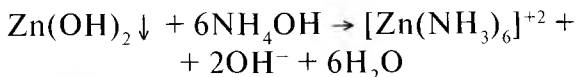
Zn^{+2} tuzlarining eritmaları rangsiz bo'ladi.

O'yuvchi ishqorlar ($NaOH$ va KOH) rux ioni bilan kislota va ishqorlarda eriydigan (amfoter) oq rangli iviqsimon cho'kma — rux gidroksid hosil qiladi:



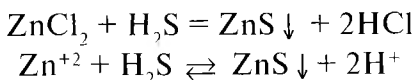
Sinkat ionlari ZnO_2^{-2} alyuminatlardan farqli ravishda NH_4Cl ta'sirida $Zn(OH)_2$ cho'kmasini hosil qilmaydi, chunki $Zn(OH)_2$ ammoniy tuzlarida erib ketadi.

Ammiak Zn^{+2} ioni bilan $Zn(OH)_2$ cho'kmasini hosil qiladi. Bu cho'kma mo'l miqdordagi NH_4OH da $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$ yoki $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ ammiakat-rux kompleks ionini hosil qilib eriydi:

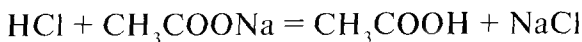


Rux gidroksidning eruvchanlik ko'paytmasi ancha katta $EK_{Zn(OH)_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ g-ion/l bo'lgani uchun ammoniy tuzlarida ham eriydi. Shu sababli Zn^{+2} ioni ammoniy tuzi ishtirokida gidroksid holida cho'kmaydi.

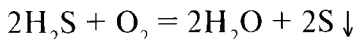
Vodorod sulfid bilan o'tkaziladigan reaksiya. Vodorod sulfid rux ionlari bilan rux sulfid ZnS ning oq cho'kmasini hosil qiladi:



Hosil bo'lgan cho'kma xlorid kislotada qisman erigani uchun cho'ktirish to'liq bo'lmaydi. Eritmaga natriy atsetat CH_3COONa qo'shish bilan kuchli kislotani rux sulfid erimaydigan sirka kislotaga aylantirish mumkin:



Ba'zan tarkibida Zn^{+2} ioni bo'lmagan eritma orqali vodorod sulfid o'tkazilganda ham oq loyqa hosil bo'ladi:



HCl da erimasligi bilan oltingugurt ZnS dan farq qiladi.

Zn^{+2} ioni H_2S ta'sirida cho'kishi jihatidan III gruppaning vodorod sulfid ta'sirida cho'kmaydigan qolgan hamma kationlaridan farq qiladi. Zn^{+2} ning cho'kishiga sabab shuki, ZnS ning eruvchanlik ko'paytmasi qolgan III grupp kationlari sulfidlarining eruvchanlik ko'paytmasidan ancha kichik. Tajriba va hisoblashlarning ko'rsatishicha, Zn^{+2} ioni, hatto pH i 2 dan kam bo'lmagan kislotali eritmalarda ham deyarli to'liq cho'kadi.

$pH=2$ bo'lganda H_2S ta'sir ettirib, III gruppaning (shuningdek, II va I gruppaning) qolgan barcha kationlari ishtirokida ham Zn^{+2} ionini topish mumkin. Reaksiyaga faqat Fe^{+2} ionigina xalal beradi, chunki u H_2S ni ZnS ga o'xshash oq cho'kma holida cho'kadigan erkin oltingugurtgacha oksidlaydi. Eritmada hech qanday boshqa oksidlovchilar, masalan, MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ ionlari, vodorod peroksid va boshqalar ham bo'lmasligi kerak.

44-§. III GRUPPA KATIONLARI ARALASHMASIDAN AYRIM KATIONLAR (Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}) NI ANIQLASH

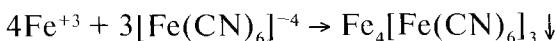
Uchinchi grupp kationlarini aniqlash reaksiyalari umumlashtirilgan holda II-jadvalda berilgan. Endi shu kationlar aralashmasidan ayrim kationlarni topish usullarini ko'rib chiqamiz (12-jadval).

1) Fe^{+2} ionini $K_3[Fe(CN)_6]$ kaliy ferrotsianid (III) bilan aniqlash. III grupp kationlari tuzlari eritmalarining 2—3 tomchi aralashmasiga (berilgan kontrol eritmaga) 2—3 tomchi suv, 1 tomchi 2 n HCl va 3—4 tomchi $K_3[Fe(CN)_6]$ qo'shiladi, to'q-ko'k rangli «turnbul ko'ki» cho'kmasi paydo bo'lishi aralashmada Fe^{+2} ioni borligini ko'rsatadi:

2) Fe^{+3} ionini aniqlash:

a) $K_4(Fe(CN)_6)$ — kaliy ferrotsianid (II) ta'sirida topish. 2—3 tomchi berilgan kontrol eritmaga 2 tomchi

suv, 1 tomchi 2 n HCl va 2—3 tomchi $K_4(Fe(CN)_6]$ qo'shiladi, to'q-ko'k rangli «berlin lazuri» cho'kmasi hosil bo'lishi aniqlanayotgan eritmada Fe^{+3} ion borligini ko'rsatadi:



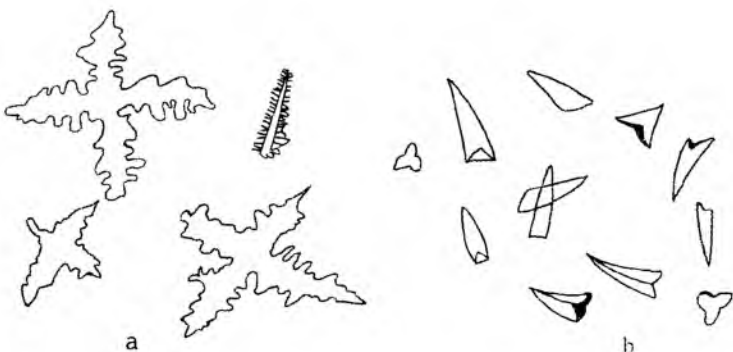
b) NH_4CNS yoki $KCNS$ ta'sirida topish. 2—3 tomchi berilgan kontrol eritmaga 1—2 tomchi NH_4CNS yoki $KCNS$ tomiziladi. Bunda suvda yaxshi eriydigan qizil-qon rangidagi temir (III) rodanid $Fe(CNS)_3$ hosil bo'lsa, berilgan eritmada Fe^{+3} ion borligini ko'rsatadi.

3) Mn^{+2} ionini $NaBiO_3$ ta'sirida aniqlash. 10—15 tomchi konsentrlangan HNO_3 kislotaga shisha qoshiqchada quruq natriy vismutat $NaBiO_3$ dan ozgina solinadi va ustiga bir tomchi berilgan eritma tomiziladi, suv hammomida qizdiriladi. 3—5 minut davomida pushti rangli eritma hosil bo'lishi, berilgan eritmada Mn^{+2} ion borligini ko'rsatadi.

Mikrokristalloskopik reaksiya. Ozroq CH_3COOH qo'shilgan rux tuzi eritmasidan shisha plastinkaga bir tomchi olib, unga $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ dan bir tomchi qo'shiladi va hosil bo'lgan $Zn[Hg(CNS)_4]$ kristallari mikroskopda ko'riladi. Ular xarakterli krest va dendritlar shaklida bo'ladi (18-rasm, a).

Mineral kislotalar qo'shilgan yoki suyultirilgan rux tuzi eritmasidan kristallar tomonlari teng bo'lmagan uchburchak va ponalar shaklida bo'ladi (18-rasm, b).

4) Co^{+2} ionini ammoniy rodanid NH_4CNS (yoki $KCNS$) ta'sirida aniqlash. Agar berilgan eritmada qizil-qon rangli birikma hosil qiladigan Fe^{+3} ion borligi aniqlansa, eritmaga qizil rang yo'qolguncha qoshiqchada NaF — natriy fluorid (quruq tuz) oz-ozdan qo'shiladi va aralashtiriladi. Shundan keyin NH_4CNS ning benzolli (yoki atsetonli) eritmasidan 6—8 tomchi tomiziladi, eritmaning organik qavatida chiroyli ko'k rang paydo bo'lishi Co^{+2} ion borligini ko'rsatadi.



18-rasm. a— $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristallari, sirka kislotali muhitda hosil bo'lgan kristallar;
 b— $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ kristallari, mineral kislotali muhitda hosil bo'lgan kristallar.

5) Ni^{+2} ionini dimetilglioksim (DMG) bilan topish. Agar eritmada Fe^{+2} ionni borligi aniqlansa, eritmaga 5—6 tomchi 3% li H_2O_2 (Fe^{+2} ionini Fe^{+3} gacha oksidlash uchun) eritma qo'shiladi va ozgina qizdiriladi, keyin 10—12 tomchi konsentrlangan NH_4OH qo'shiladi, suv hammomida qizdiriladi va so'ngra sentrifugalanadi. Cho'kmadan ajratilgan eritmaga 3—4 tomchi DMG (Chugayev reaktivi) qo'shiladi, qizil rangli cho'kmaning paydo bo'lishi berilgan eritmada Ni^{+2} ionining borligini ko'rsatadi.

45-§. I, II VA III ANALITIK GRUPPA KATIONLARI ARALASHMASINING ANALIZI

III grupp kationlarini o'rganishda II va I gruppalardagiga qaraganda juda xilma-xil va murakkab kimyoviy o'zgarishlarni uchratish mumkin. Shuning uchun ham III grupp kationlari o'z xususiyatlariga ko'ra bir necha gruppachalarga ajratiladi, natijada kationlar aralashmasidan iborat eritmani turli usullar bilan analiz qilishga imkon tug'iladi. Masalan, vodorod peroksid, ammiak, ishqorlarni

qo'llashga asoslangan analiz usullaridan amalda keng foydalaniladi.

Gruppachalarga ajratishda vodorod peroksid qo'llaniladigan usul tekshirilayotgan eritmaga vodorod peroksid (yoki natriy peroksid) ishtirokida mo'l ishqor ta'sir ettirishga asoslangan. Bunda Al^{+3} va Zn^{+2} kationlari AlO_2^- va ZnO_2^{-2} anionlariga aylanadi hamda Cr^{+3} ning ishqoriy muhitda vodorod peroksid bilan oksidlanishidan hosil bo'lgan CrO_4^{-2} ionlar bilan eritmada qoladi. Qolgan kationlar $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ va $\text{Ni}(\text{OH})_2$ holida cho'kmaga tushadi.

Gruppachalarga ajratishning ammiakli usuli eritmaga ammoniy tuzlari ishtirokida NH_4OH ta'sir ettirishga asoslangan bo'lib, Al^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} kationlar gidroksidlar holida cho'kadi, Mn^{+2} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, Co^{+2} kationlar esa eritmada qoladi. Ammiak o'rniga ammoniy tuzlari ishtirokida $\text{pH} = 6,5$ beruvchi organik asos piridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ni ishlatish mumkin. Bunda alyuminiy, temir (III) va xrom gidroksidlari cho'kib, III gruppning qolgan kationlari piridin bilan eruvchan kompleks tuzlar hosil qiladi va eritmada qoladi.

Gruppachalarga ajratishning ishqoriy usulida eritmaga mo'l miqdorda NaOH ta'sir ettirib qizdiriladi. Bunda Al^{+3} va Zn^{+2} kationlari alyuminat ion (AlO_2^-) hamda sinkat ionini (ZnO_2^{-2}) hosil qilib, eritmada qoladi. III gruppning qolgan kationlari esa gidroksidlar holida cho'kadi. Atsetat usulida (faqat xrom ishtirok etmaganda qo'llaniladigan usul) Al^{+3} va Fe^{+3} kationlar CH_3COONa ta'sirida cho'kadi, qolgan kationlar esa eritmada qoladi.

Bu usullarni qo'llab, CoS bilan NiS ning suyultirilgan HCl da erimasligidan va qolgan III grupp sulfidlarining eruvchanligidan foydalanib, odatda Co^{+2} , Ni^{+2} ionlari oldindan ajratib olinadi. Lekin bu ajratish to'liq bo'lmaydi va ko'p vaqtni oladi, shuning uchun undan yarim-mikroanalizda foydalanish noqulaydir.

Ilgari ko'rib o'tilgan I, II grupp kationlari reagentlar ta'sirida rangsiz va ko'pincha oq cho'kma beradi. III gruppada aksari rangli ionlar (Cr^{+3} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2}) va rangli cho'kmalarni ko'ramiz. *Ularning ranglari muhim analitik belgilardir.* Ba'zan bu analizni ancha osonlashtiradi va rangga qarab analiz natijalari to'g'ri ekaniga ishonch hosil qilamiz. Masalan, agar tekshiriladigan eritma rangsiz bo'lsa, unda yuqorida ko'rsatilgan rangli kationlar eritmada yo'q bo'ladi.

Shuningdek, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ta'sirida III grupp kationlari rangsiz cho'kma hosil qilsa, tekshirilayotgan eritma qora tusli sulfidlar beradigan Fe^{+3} , Fe^{+2} , Ni^{+2} va CO^{+2} ionlar yo'q, degan xulosa chiqaramiz. Agar cho'kma oq bo'lsa, unda Al^{+3} , Zn^{+2} ionlar, cho'kmaning rangi yashil bo'lsa Cr^{+3} ion, pushti rangda bo'lganda esa Mn^{+2} ion bo'lishi mumkin. Eritmada har xil ionlar ko'p bo'lsa, bu holda ular bir-birining rangini bo'g'ib qo'yishi mumkin.

Eritmaning pH ini aniqlash bilan ham unda ayrim kationlarning bor-yo'qligini oldindan bilsa bo'ladi. Masalan, eritma kuchli ishqoriy muhitga ega bo'lsa ($\text{pH} > 10$) va undan ammiak hidi kelmasa, unda gidroksidlari amfoter xossaga ega bo'lmagan III grupp kationlari bo'lishi mumkin emas. Bu holda eritmada ishqoriy muhitda AlO_2^- , CrO_2^- (yoki anionlar holida bo'lgan alyuminiy, xrom va ruxni qidirish kerak. Eritmaning ishqoriyligi ammiak yoki u bilan birga biror ammoniy tuzi aralashganligi tufayli bo'lsa, bunday eritmada Fe^{+2} , Mn^{+2} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ ionlar bo'lishi mumkin, lekin Fe^{+3} , Al^{+3} hamda Cr^{+3} ionlari bo'lmaydi.

Eritmaning muhiti kislotali bo'lsa, unda III gruppning hamma kationlari bo'lishi mumkin, ammo shunda ham kationlar bor-yo'qligi eritmaning pH qiymatiga bog'liq bo'ladi. Masalan, eritma $\text{pH} \geq 5$ bo'lsa, unda Al^{+3} va Fe^{+3} bo'lmaydi, chunki u $\text{pH} = 3,5$ da $\text{Fe}(\text{OH})_3$ holida, Al^{+3} esa $\text{pH} = 5,32$ bo'lganda to'liq cho'kadi. Bunday xulo-

salarni taxminiy deb qarash va albatta, tegishli reaksiyalar bilan tekshirib ko'rish kerak.

Kationlar aralashmasidan iborat eritmada fosfat — ion PO_4^{-3} bo'lsa, analizni o'tkazish tartibi ancha murakkablashadi. Chunki uchinchi grupp kationlarini cho'ktirish uchun ammoniy sulfid ta'sir ettirilganda va eritma ishqoriy muhitga keltirilganda uchinchi grupp kationlarining sulfidlari va gidroksidlaridan tashqari ikkinchi grupp kationlari hamda magniyning kam eruvchan fosfatlari cho'kmaga tushadi. Bu degan so'z, eritmada PO_4^{-3} anionlari mavjud bo'lsa, uchinchi grupp kationlarini I—II grupp kationlaridan ajratib bo'lmaydi. unda eng avval PO_4^{-3} ionlarini eritmadan yo'qotish kerak.

Atsetatli bufer aralashmadan iborat muhitda (u eritma muhitini, taxminan $\text{pH}=5$ da ushlab turadi) PO_4^{-3} anionlarini FePO_4 holida to'liq cho'ktirish mumkin.

I, II va III grupp kationlaridan iborat aralashmani sistemali tartibda analiz qilishni dastlabki tekshirishlardan boshlash kerak.

1. Dastlabki tekshirish: NH_4^+ ionini topish. III grupp kationlari grupp reagenti bilan cho'ktirilganda eritmaga NH_4^+ kiritiladi, shuning uchun bu kationlarni cho'ktirishdan oldin eritmaning ayrim ulushlardan NH_4^+ ionlari bor-yo'qligini aniqlash kerak. NH_4^+ ionini topish uchun tekshiriladigan eritmadan probirkaga 1—2 tomchi tomizib, unga ishqor ta'sir ettiriladi va qizdiriladi yoki Nessler reaktivi qo'shib ammoniy kationining eritmada bor-yo'qligi aniqlanadi (7-jadval).

a) Fe^{+3} va Fe^{+2} ionlarini aniqlash. Bu kationlarni III grupp kationlarini cho'ktirishdan oldin topish kerak, chunki III grupp kationlari cho'ktirilgandan va cho'kma HNO_3 da eritilgandan keyin ham temirning hammasi Fe^{+3} ionlari holida bo'ladi.

Agar sulfidlar cho'kmasiga va III gramma kationlan gidroksidlariga xlorid kislota ta'sir ettirilsa (NiS va CoS ni ajratish uchun), hamma temir vodorod sulfid bilan qaytariladi va Fe^{+2} holiga o'tadi.

Fe^{+3} ni topish uchun probirkadagi tekshiriladigan eritmaga 2 n HCl va $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasidan 2—3 tomchidan qo'shib aralashiriladi. Ko'k cho'kma — Berlin lazuri $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ning hosil bo'lishi Fe^{+3} ning borligini tasdiqlaydi. Kislotali muhitga keltirilgan eritmaning ikkinchi probirkadagi qismiga bir tomchi NH_4CNS eritmasidan ta'sir ettiriladi; bunda qizil rang paydo bo'lishi $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ hosil bo'lganligidan dalolat beradi.

Kislotali muhitga keltirilgan analiz qilinadigan eritmaning ikkinchi qismiga 2—3 tomchi $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ni ta'sir ettirib, Fe^{+2} ionini topiladi. Ko'k cho'kmaning hosil bo'lishi Fe^{+2} ion borligini ko'rsatadi.

b) Zn^{+2} ionini aniqlash. Rux ionini ham eritmaning bir qismidan (ya'ni, bo'laklab analiz qilish yo'li bilan) topish maqsadga muvofiq, chunki sistemali analiz o'tkazilayotganda Zn^{+2} ionlarining ko'p qismi boshqa ionlar bilan birga cho'kib, uni aniqlash qiyin bo'lib qoladi.

Tekshirilayotgan eritmada 8—10 tomchi olib, unga muhit kuchsiz kislotali bo'lguncha ammoniy gidroksid eritmasidan qo'shiladi va kukun holdagi kalsiy karbonatdan mo'lroq solib, aralashma chayqatiladi. Eritmadan karbonat angidrid ajralib chiqishi tugagandan so'ng, cho'kma sentrifuga yordamida ajratiladi. Sentrifugatga uning 1/4 hajmiga teng miqdorda 0,05 n xlorid kislota eritmasidan qo'shiladi. Aralashmani suv hammomida qizdiriladi, undan 2—3 minut davomida vodorod sulfid gazi o'tkaziladi. Bunda oq cho'kmaning hosil bo'lishi eritmada Zn^{+2} kationlari borligini ko'rsatadi.

Zn^{+2} ionini ditizon ta'sirida qilinadigan tomchi reaksiyasi bilan ham topish mumkin. O'ziga xos och-

qizil rangli rux ditizonat halqasining hosil bo'lishi tekshirilayotgan eritmada Zn^{+2} ionni borligini ko'rsatadi. Eritmada rux ionni bo'lmasa, natriy ditizonat hosil bo'lishi sababli to'q-sariq rangli halqa paydo bo'ladi. Yanglishmaslik uchun reaksiya natijasida hosil bo'lgan dog' yoniga 2 n NaOH eritmasidan tomizish va ditizonat ta'sir ettirib, hosil bo'lgan ranglarni solishtirib ko'rish kerak.

2. III gramma kationlarini II va I gramma kationlaridan ajratish. Uchinchi gramma kationlari Na_2HPO_4 , $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ bilan hamda I va II gramma kationlarini analiz qilishda qo'llaniladigan boshqa reaktivlar bilan ham cho'kma hosil qiladi, shuning uchun III gramma kationlarini, birinchi navbatda eritmada ajratish kerak.

Tekshiriladigan eritmada probirkaga 20—25 tomchi olib, unga NH_4Cl eritmasidan 6—8 tomchi qo'shiladi va kislotada ammiak bilan neytrallanadi ($pH = 9$). Shundan keyin eritma qaynaguncha isitiladi va unga 12—15 tomchi $(NH_4)_2S$ eritmasini tomchilatib qo'shib, aralashtirib turgan holda III gramma kationlari cho'ktiriladi. Cho'kma zarrachalarining yaxshi koagullanishi uchun probirkadagi suyuqlik yana qaytadan suv hammomida bir necha minut isitiladi. Shundan keyin probirkadagi cho'kma bilan eritma sentrifugalanadi va $(NH_4)_2S$ eritmasidan 1 tomchi qo'shib, III gramma kationlarining to'la cho'kkanligi tekshiriladi. Agar kationlar to'la cho'kmagan bo'lsa, eritmaga yana $(NH_4)_2S$ dan 5—6 tomchi qo'shib isitiladi, cho'kma sentrifugalanadi va cho'kish jarayoni yana tekshiriladi. III gramma kationlari to'la cho'ktirilgandan keyin sentrifugat boshqa probirkaga olinadi, cho'kma esa peptizatsiyalanmasligi uchun NH_4NO_3 qo'shilgan issiq suv bilan 2 marta yuviladi. Yuvishdan maqsad, cho'kmadan adsorбилangan Cl^- ionni yo'qotishdir. Xlor ionni Mn^{+2} ionni oksidlab, MnO_4^- ga aylantirish reaksiyasi yordami bilan topishga xalaqit beradi. Cho'kmaning bundan keyingi analizi 4-punktada ko'rsatilganidek qilib

o'tkaziladi; tarkibida mo'l $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hamda II va I grupp kationlari bo'lgan sentrifugat 3-punkttdagi ko'rsatmaga muvofiq tekshiriladi.

3. II va I grupp kationlarini topish uchun eritmani tayyorlash. Sentrifugat tarkibidagi ortiqcha ammoniy sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ havo kislorodi ta'sirida oksidlanib, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ga aylanishi mumkin. Natijada u II grupp kationlari bilan kam eruvchan sulfatlar hosil qiladi. Bunga yo'l qo'ymaslik uchun sentrifugatga kislota qo'shib qaynatish bilan ortiqcha $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ni darhol parchalab yuborish kerak.

Ortiqcha $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yo'qotilgandan keyin eritma chinni kosachaga quyiladi, unga ozgina CH_3COOH qo'shib, kislotali muhitga keltiriladi va taxminan yarmi qolguncha bug'latiladi. Cho'kkan oltingugurt sentrifugalab ajratiladi, sentrifugat esa quruq qoldiq hosil bo'lguncha bug'latiladi. Quruq massa ammoniy tuzlari parchalaguncha qattiq qizdiriladi, chunki III grupp kationlarining karbonatlari ammoniyli tuzlar ishtirokida eruvchan bo'ladi. Quruq qoldiq 10—12 tomchi 2 n xlorid kislodata eritiladi va I—II grupp kationlari aralashmasi singari tekshiriladi.

4. III grupp kationlarining sulfid va gidroksid cho'kmalarini eritish va Fe^{+2} ni oksidlab Fe^{+3} ga aylantirish. Yuqorida ko'rsatilgan tartibda olingan III grupp kationlarining yaxshilab yuvilgan sulfid va gidroksidlari cho'kmalariga isitib turgan holda 6 n HNO_3 eritmasidan 4—6 tomchi ta'sir ettiriladi. Reaksiyani tezlatish uchun 1—2 tomchi KNO_2 eritmasidan qo'shiladi. Agar 2—3 minut davomida qizdirilganda ham qora cho'kma qolsa, yana 3—4 tomchi HNO_3 qo'shiladi va qizdiriladi. Oltingugurt cho'kmasini sentrifugalab, eritmadan ajratib tashlanadi. Sentrifugat 5—6 tomchi suv bilan suyultiriladi.

NiS va CoS xlorid va sulfat kislotalarda erimaganligi uchun nitrat kislota ishlatiladi. Bundan tashqari, HNO_3 Fe^{+2} ni Fe^{+3} gacha oksidlaydi, bu esa analizni yanada qulaylashtiradi. Olingan eritma quyidagicha tekshiriladi.

5. Fe⁺³, Mn⁺², Co⁺², Ni⁺² larni Al⁺³, Cr⁺³ va Zn⁺² dan ajratish. Tarkibida Fe⁺³, Al⁺³, Cr⁺³, Mn⁺², Ni⁺², Co⁺² va Zn⁺² kationlari bilan birga ortiqcha miqdorda HNO₃ bo'lgan sentrifugatga (4-punktga q.) ishqoriy muhitga kelguncha konsentrlangan (30 % li) NaOH eritmasidan qo'shiladi. Bunda HNO₃ neytrallanadi va yuqorida yozilgan kationlarning hammasi gidroksid holida cho'kadi. So'ngra, yana konsentrlangan NaOH eritmasidan 5—8 tomchi va 3% li H₂O₂ eritmasidan 4—5 tomchi qo'shiladi. Shiddatli reaksiya tugagach, suyuqlik bir necha minut suv hammomida isitiladi.

Mo'l miqdorda ishqor ta'sir ettirilganda amfoter gidroksidlar Al(OH)₃ va Zn(OH)₂ eruvchan alyuminat hamda sinkat ionlarini hosil qiladi. Cr(OH)₃ mo'l miqdordagi NaOH ta'sirida avval xromitni (CrO₅⁻ ionni) hosil qiladi, u H₂O₂ ta'sir ettirib qizdirilishi natijasida oksidlanib xromatga (CrO₄⁻² ionga) aylanadi. Gidroksidlari amfoter xossaga ega bo'lmagan III gramma kationlari bu vaqtda cho'kmada qoladi. Shu bilan birga marganes (Mn⁺²) vodorod peroksid ta'sirida MnO₄⁻ ga, kobalt Co⁺² esa Co^{III} ga oksidlanadi. Demak, cho'kmada Fe(OH)₃, Ni(OH)₂, Co(OH)₃, MnO(OH)₂ bo'lishi mumkin. Cho'kmaning rangiga e'tibor beriladi (MnO(OH)₂ — qizil-qo'ng'ir, Co(OH)₃ — to'q-jigarrang cho'kmadir), so'ngra u yuviladi va Co⁺² ning bor-yo'qligini, sentrifugat esa CrO₄⁻² ni aniqlash va ajratish uchun tekshiriladi.

6. Cho'kmaning erishi va Co⁺² ni topish. Yuvilgan gidroksidlar cho'kmasini qizdirib turib, bir necha tomchi 2 n H₂SO₄ eritmasida eritiladi. Co(OH)₃ va MnO(OH)₂ sulfat kislotada erimaydi, shuning uchun ularni eritmaga o'tkazish maqsadida H₂SO₄ bilan bir qatorda Co^{III} va MnO₄ ni Co^{II}, Mn^{II} ga qaytaradigan biror qulay qaytaruvchi ta'sir ettirish zarur. Qaytaruvchi sifatida eritmaga 2—3 tomchi KNO₂ eritmasidan qo'shiladi. Eritmani 2—3 minut suv hammomida qizdirish natijasida KNO₂ ning ortiqchasi parchalanadi.

Eritmaning bir qismidan Co^{+2} ioni topiladi. Buning uchun 2 tomchi eritmaga NH_4CNS ning to'yingan eritmasidan 8—10 tomchi (yaxshisi, ozroq quruq tuzidan) qo'shiladi. Agar $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ni hosil qilishi tufayli qizil-qon rangini beradigan Fe^{+3} ioni borligi aniqlansa, eritmaga qizil rang yo'qolguncha NaF yoki NH_4F qo'shib, $\text{Fe}^{+3} [\text{FeF}_6]^{-3}$ t kompleksga bog'lanadi. Shundan keyin 5—6 tomchi amil spirt $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ (yoki uning efir bilan aralashmasi) qo'shib chayqatiladi. Spirt qatlamidagi ko'k rang $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ hosil bo'lganini ko'rsatadi.

Qolgan eritma 7-punktida ko'rsatilgandek tekshiriladi.

7. Mn^{+2} , Fe^{+3} va Al^{+3} ni Ni^{+2} va Co^{+2} dan ajratish.

Eritma ishqoriy muhitga o'tguncha konsentrlangan 25% li NH_4OH eritmasidan qo'shiladi, eritma ishqoriy muhitga o'tgach, yana 5—6 tomchi NH_4OH qo'shiladi. So'ngra 4—5 tomchi 3% li H_2O_2 dan qo'shib, probirkadagi eritma kislorod pufakchalari ajralib chiqishi tugaguncha (3—4 minut) qizdiriladi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ va $\text{Al}(\text{OH})_3$ cho'kmalar (ularning rangiga e'tibor beriladi, sentrifugalanadi, yaxshilab yuviladi. Cho'kmadan ajratilgan sentrifugatda $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ (ko'kish rangli) va $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ (pushti rangli) ionlari bo'lishi mumkin. Shu sababli sentrifugat 9-punktida ko'rsatilganidek tekshiriladi.

8. Mn^{+2} va Fe^{+3} ni topish. Cho'kmani 15—20 tomchi suvda chayqatib, shu loyqa suyuqlikdan probirkaga 1 tomchi tomiziladi, ustiga 10 tomchi suv va 5 tomchi 6 n HNO_3 eritmasidan hamda ozroq NaBiO_3 kukunidan qo'shiladi. Probirkadagi aralashma chayqatilib, 1—2 minut kutib turiladi, so'ngra NaBiO_3 ning ortiqcha miqdori sentrifugalanadi. Eritmaning qizg'ish-binafsha rangi (MnO_4^-) unda marganes borligini ko'rsatadi.

9. Ni^{+2} ni topish. Nikel va kobaltning ammiakli komplekslari borligi taxmin qilingan sentrifugatning bir qismidan Ni^{+2} ion topiladi. Buning uchun probirkaga yoki plastinkaga eritmadan 1—2 tomchi tomizib, unga dimetilglioksimning spirtli eritmasidan (ammiak ishtirokida) 3—4 tomchi qo'shiladi.

Pushti-qizil cho'kmaning hosil bo'lishi Ni^{+2} ionining borligini ko'rsatadi.

10. CrO_4^{-2} ni topish va uni ajratish. Sentrifugatning sariq rangi unda CrO_4^{-2} ion borligi va dastlabki eritmada Cr^{+3} ion bo'lganligini ko'rsatadi. Bu CrO_4^{-2} ionning quyidagi reaksiyalari bilan tekshirib ko'riladi.

Tekshirilayotgan sentrifugatning 2—3 tomchisiga bir tomchi fenolftalein eritmasidan tomizib, qizil rang yo'qolguncha H_2SO_4 ning 2 n eritmasidan qo'shiladi. Rangsizlangan eritmaga yana 1—2 tomchi kislota qo'shib, sovutiladi va unga amil spirt ishtirokida H_2O_2 ta'sir ettirib, CrO_4^{-2} ion topiladi. Spirt qavatining perxromat kislota H_2CrO_4 ning ko'k rangiga bo'yalishi eritmada CrO_4^{-2} borligini tasdiqlaydi.

Agar eritmada CrO_4^{-2} ion borligi aniqlansa, u sirka kislota ishtirokida BaCrO_4 holida cho'ktirib yo'qotiladi. Buning uchun eritmaga 30% li sirka kislota qo'shib, $\text{pH} = 4-6$ ga yetkaziladi, so'ngra qizdiriladi va bariy xlorid eritmasi ta'sirida BaCrO_4 cho'ktiriladi. BaCrO_4 to'la cho'kkandan keyin cho'kma sentrifugalab eritmadan ajratiladi.

Tarkibida Al^{+3} va Zn^{+2} ionlari bilan birga ortiqcha Ba^{+2} ion ham bo'lishi mumkin bo'lgan sentrifugat quyida ko'rsatilgandek tekshiriladi.

11. Al^{+3} va Zn^{+2} ni topish. Al^{+3} va Zn^{+2} ionlarni topish uchun sentrifugat ikki qismga ajratiladi. Sentrifugatning bir qismidan Al^{+3} ion va ikkinchi qismidan Zn^{+2} ion topiladi.

1) Al^{+3} ni topish. Sirka kislotali eritmaning bir qismiga NH_4Cl ning to'yingan eritmasidan bir necha tomchi qo'shiladi (ammoniy tuzlarida eriydigan rux gidroksid cho'kmasi hosil bo'lib qolmasligi uchun) va eritma kuchsiz ishqoriy muhit ($\text{pH} = 9$) ga kelguncha NH_4OH dan qo'shiladi, bir necha minut suv hammomida qizdiriladi.

Oq iviq cho'kma $\text{Al}(\text{OH})_3$ ning hosil bo'lishi Al^{3+} ionining borligini ko'rsatadi. Agar u oz miqdorda bo'lsa, $\text{Al}(\text{OH})_3$ iviqlarini diqqat bilan qaragandagina ko'rish mumkin. Iviqlar ko'pincha eritma yuzasiga qalqib chiqadi.

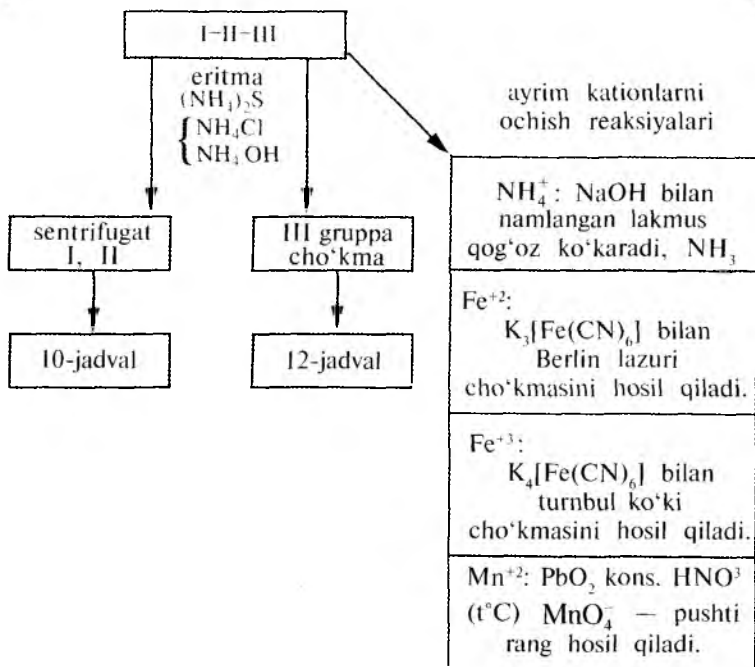
Cho'kmani sentrifugada ajratib olib, unda Al^{3+} borligini alizarin bilan reaksiya qilib tekshirib ko'riladi (12-jadval).

2) Zn^{2+} ni topish. Sirka kislotali eritmaning qolgan qismi qizdiriladi va undan H_2S o'tkaziladi. HCl da eriydigan oq cho'kma ZnS ning hosil bo'lishi eritmada Zn^{2+} ionining borligini ko'rsatadi. I—II—III gramma kationlari aralashmasi analizi 14-jadvalda berilgan.

14-jadval

I—II—III gramma kationlari aralashmasi analizi

NH_4^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ni^{+2} ,
 Co^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Zn^{+2}



46-§. SAVOL VA MASHQLAR

1. III grupp kationlarining umumiy grupp reagenti nima?

2. III grupp kationlaridan har birining o'ziga xos reaksiyalari tenglamasini yozing.

3. III grupp kationlariga NH_4OH ta'sir ettirilsa, qaysi kationlar cho'kmaga tushadi? Reaksiyalar tenglamasini yozing.

4. Nima uchun Co^{+2} ionini Fe^{+3} ion ishtirokida NH_4CNS ta'sirida aniqlab bo'lmaydi?

5. Ni^{+2} ioniga xos reaksiyalarga misollar keltiring.

6. III grupp kationlaridan qaysi biri gidrolizlanadi?

7. Suvning ion ko'paytmasi deganda nimani tushunasiz?

8. 0,0001 n NaOH eritmasidagi $[\text{H}^+]$ ionlar konsentratsiyasi va pH qiymati nimaga teng?

9. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ning gidrolizlanish tenglamasini yozing.

10. III grupp kationlari $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ta'sirida qanday pH da to'la cho'kmaga tushadi?

VI bob

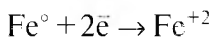
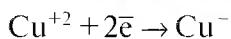
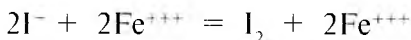
IV ANALITIK GRUPPA KATIONLARI

47-§. OKSIDLANISH POTENSIALI

Oksidlanish-qaytarilish jarayonlarini o'rganishda biz bir oksidlovchi berilgan biror modda yoki ionni oson oksidlagani holda, boshqa oksidlovchi bu modda yoki ionni oksidlay olmasligini ko'rganmiz. Chunonchi, erkin holdagi Cl_2 , albatta Br^- ionlarini oksidlaydi, buni quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:



Fe^{+++} ion esa Br^- ionlarini oksidlab, Br_2 ga aylantira olmaydi. Ammo u I^- ionlarini osongina oksidlaydi:



Bu misollarda oksidlovchi va qaytaruvchilar birbiridan o'zlarining kuchiga, ya'ni kimyoviy aktivliklariga qarab farqlanishini ko'ramiz. Kuchli oksidlovchilarda elektronlarni biriktirib olish xossasi kuchli bo'ladi. Shuning uchun ular ko'pchilik qaytaruvchilarning elektronlarini, shu jumladan, kuchsiz, ya'ni o'z elektronlarini qiyinchilik bilan beradigan qaytaruvchilar elektronlarini ham tortib oladi. Aksincha, kuchsiz oksidlovchilarning elektron biriktirish xossasi juda bo'sh bo'ladi. Shu sababli ular faqat kuchli (ya'ni, elektronlarini osongina beradigan) qaytaruvchilarnigina oksidlay oladi. Oksidlash potentsiallari kattaligiga qarab, oksidlovchi va qaytaruvchilarning kuchlari haqida fikr yuritish mumkin. Shuning uchun oksidlash potentsiali haqida mukammal to'xtalib o'tamiz.

Agar biror nodir metallardan (masalan, platina) yasalgan elektrod tarkibida oksidlovchi yoki qaytaruvchi bor eritmaga tushirilsa, oksidlovchi metall elektronlarining ma'lum miqdorini tortib oladi yoki, aksincha, qaytaruvchi o'z elektronlarini metallga beradi. Bunda elektrod ma'lum potentsialga qadar musbat yoki manfiy zaryadlanadi va bu potentsial elektronlarning qayta taqsimlanishini muvozanatlab turadi. Eritmaning oksidlovchilik xossasi qancha kuchli bo'lsa, unga tushirilgan elektrod shuncha yuqori musbat zaryadga ega bo'ladi. Demak, elektrodlarning eritmaga tushirilgandagi eng yuqori potentsiali eritmaning oksidlash aktivligining o'lchovi bo'ladi, shuning uchun u *eritmaning oksidlash potentsiali* deyiladi.

Haqiqatda hech qachon mutlaqo toza oksidlovchi yoki mutlaqo toza qaytaruvchi bo'lmaydi. Eritmada ular

o‘zlarining oksidlanish yoki qaytarilish mahsulotlari bilan aralash holda uchraydi. Masalan, qaytaruvchi Fe^{+2} ionlari bo‘lgan eritmada hamma vaqt uning oksidlanish mahsuloti Fe^{+++} ionlari bo‘ladi. Fe^{+++} ionlari esa oksidlovchilik xossasiga ega. Xuddi shuningdek, Cl_2 , MnO_4^- va b. oksidlovchilar ham toza bo‘lmaydi, ularning tarkibida doimo oz miqdorda bo‘lsa ham qaytarilish mahsulotlari, ya’ni Cl^- , Mn^{+2} ionlari va h.k. bo‘ladi.

Demak, ayrim oksidlovchi yoki ayrim qaytaruvchining oksidlash potentsiali haqida emas, balki $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{+2}$, Cl_2/Cl^- , $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Cr}^{\text{III}}$, $\text{As}^{\text{V}}/\text{As}^{\text{III}}$ kabi oksidlanish-qaytarilish juftlarining oksidlanish-qaytarilish potentsiallari haqida gapirish to‘g‘riroq bo‘ladi.

Har qanday oksidlanish-qaytarilish jufti ikki shakldan iborat: bulardan biri oksidlangan shakl bo‘lib, bunda ayni element yuqori valentlikka ega bo‘ladi (Fe^{+++} , Cl_2 , MnO_4^-); ikkinchisi qaytarilgan shakl bo‘lib, bunda ayni element past valentlikka ega. Har qanday oksidlanish-qaytarilish juftining oksidlangan shakli oksidlovchi, qaytarilgan shakli qaytaruvchidir.

Ayni oksidlanish-qaytarilish sistemasida oksidlovchi qancha kuchli bo‘lsa, qaytaruvchi shunchalik kuchsiz bo‘lishi kerak va, aksincha, qaytaruvchi kuchli bo‘lsa, oksidlovchi kuchsiz bo‘ladi. Masalan, agar Cl_2 kuchli oksidlovchi deyilsa, demak, xlor atomlarining elektron biriktirib olish xossasi (ya’ni, Cl^- ionlariga o‘tish xossasi) kuchli bo‘ladi. Bunday holda Cl^- ionlari bu elektronlarni o‘zida mahkam tutib turishi, ya’ni nihoyatda kuchsiz qaytaruvchi bo‘lishi kerak. Sn^{+2} ionlari kuchli qaytaruvchi, ya’ni elektronlarini oson berib, Sn^{+4} ionlariga aylanadi; bunda Sn^{++++} ionlarining elektron biriktirib olish xususiyati kuchsiz, ya’ni Sn^{++++} ionlari kuchsiz oksidlovchi bo‘ladi. Masalan:

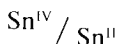


bunda: Fe^{+3} ionlari oksidlovchi, Sn^{+2} ionlari esa qaytaruvchi bo'ladi.

Masalan:



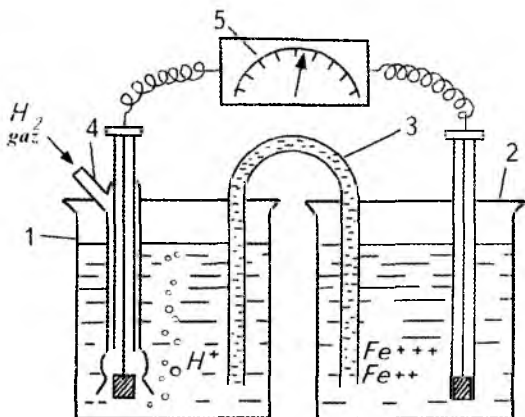
Sn^{+2} qaytaruvchi oksidlanib, Sn^{+4} oksidlanish-qaytarilish juftini hosil qiladi:



Turli oksidlanish-qaytarilish juftlarining oksidlash potentsiallarini tajribada aniqlash vaqtida ularning qiymatlari faqatgina shu juft tarkibiga kiruvchi oksidlovchi va qaytaruvchining kuchiga emas, balki oksidlovchi va qaytaruvchilarning konsentratsiyalari o'rtasidagi nisbatga ham bog'liqligini unutmaslik kerak. Bir-biri bilan taqqoslash mumkin bo'lgan natijalar olish uchun oksidlovchi va qaytaruvchining konsentratsiyasini o'zaro teng qilib olish kerak. Bunday sharoitda topilgan oksidlash potentsiallari *normal oksidlash potentsiallari* deyiladi va E° bilan belgilanadi.

Yana shuni nazarda tutish kerakki, yakka oksidlanish-qaytarilish juftining oksidlash potentsialining absolyut qiymatini aniqlab bo'lmaydi. Har doim ana shunday yakka juftlarning ikkitasini birlashtirib, ulardan hosil bo'lgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini (*EYuK* ni), ya'ni ikkala yakka juftlarning potentsiallar ayirmasini o'lchashdan foydalaniladi. Bir-birini taqqoslash mumkin bo'lgan (bir-biriga yaqin) natijalar olish uchun turli oksidlanish-qaytarilish juftlarining oksidlash potentsiallarini o'lchashda ularning har birini hamma vaqt bir xil standart juft bilan birlashtirish kerak.

Standart juft sifatida normal vodorod elektrodi qo'llaniladi; normal vodorod elektrodi $2\text{H}^+/\text{H}_2$ juftidan iborat; bunda vodorod ionlarining konsentratsiyasi 1 g-ion/l ga,



19-rasm. Galvanik element.

gaz holatdagi vodorodning bosimi esa bir atmosferaga teng bo'ladi.

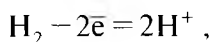
19-rasmdagi shisha idish (1) ga kerakli konsentratsiyadagi H_2SO_4 eritmasi solinib, unga platina elektrod tushiriladi; bu elektrod sirti elektrolitik usulda platina kukuni bilan qoplangan bo'lishi kerak. Naycha (4) orqali eritmaga kimyoviy toza vodorod kiritiladi; u platina elektrod bilan to'qnashib, platina kukuniga yutiladi. Shu sababli bu elektrod xuddi vodoroddan yasalgan elektrod kabi ta'sir ko'rsatadi. Potensiallarni o'lchashda normal vodorod elektrodning potentsiali shartli nol deb qabul qilinadi.

Biror oksidlanish-qaytarilish juftining, masalan, Fe^{+3}/Fe^{+2} juftining normal oksidlash potentsialini aniqlash uchun bu juftni 19-rasmda ko'rsatilganidek, normal vodorod elektrodi bilan birlashtiriladi va galvanik element tuziladi.

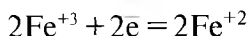
Shisha idish (2) ga baravar hajmda bir xil molyar konsentratsiyadagi $FeCl_3$ va $FeCl_2$ eritmaları quyiladi va unga platina elektrod tushiriladi. Ikkala elektrod *EYuK* ni o'lchaydigan asbob — potentsiometr (5) orqali sim bilan

bir-biriga ulanadi. Eritmalar esa elektrolit (KCl) eritmasi bilan to'ldirilgan U-simon naycha (3) orqali tutashtiriladi. «Elektrolit kalit» deb ataladigan bu naycha orqali ionlar bir eritmadan ikkinchi eritmaga diffuziyalanadi (natijada ichki zanjir ulanadi).

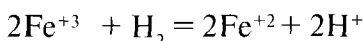
Shu tariqa tayyorlangan element quyidagicha ishlaydi. Normal vodorod elektrodi elementning manfiy qutbi (katodi)ni, $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ jufti esa uning musbat qutbi (anod)ni tashkil qiladi. Katoddagi vodorod molekulari platinaga elektronlarini berib, H^+ ionlariga aylanadi,



ya'ni vodorod qaytariladi. Bu jarayon natijasida platinaga o'tgan elektronlar o'tkazgich orqali anodga ko'chadi: anodda ularni Fe^{+3} ionlari biriktirib olib, Fe^{+2} ionlariga qadar qaytariladi:



Ikkala tenglamani qo'shib yozilsa, shu galvanik elementda sodir bo'ladigan reaksiya tenglamasi olinadi:



Bu elementning elektr yurituvchi kuchi 0,77 V ga teng ekanligi tajriba yo'li bilan topilgan. Bu elektr yurituvchi kuch ikkala juftning normal oksidlash potentsiallari ayirmasiga teng bo'lganligi uchun uni quyidagicha yozish mumkin:

$$E_{\text{YuK}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} - E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$$

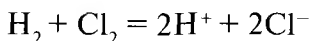
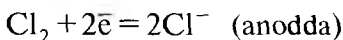
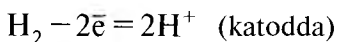
Lekin $E^{\circ}_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ ning qiymati shartli ravishda nol deb qabul qilingan. Demak,

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}} = +0,77 \text{ V.}$$

$\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ jufti uchun topilgan normal oksidlanish potentsialining qiymati (+0,77 V) Fe^{+3} ionlarining H_2

molekularidan elektronlar tortib olish, ya'ni H_2 ni oksidlab H^+ ionlariga aylantirishning o'lchovidir.

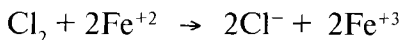
Agar Fe^{+3}/Fe^{+2} jufti o'rniga olingan $Cl_2/2Cl^-$ juft normal vodorod elektrodi bilan birlashtirilsa, hosil bo'lgan galvanik elementning ishlash sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



$Cl_2/2Cl^-$ — juftning normal oksidlanish potentsiali Fe^{+3}/Fe^{+2} juftning normal oksidlash potentsialiga qaraganda ancha katta, ya'ni $E^\circ_{Cl_2/2Cl^-} = +1,36$ V.

Bundan erkin Cl_2 ning elektron biriktirib olishga intilishi Fe^{+3} ionlarnikiga qaraganda ancha ortiq, degan fikr kelib chiqadi. Shu sababli Cl^- ionlari Fe^{+2} ionlariga qaraganda ancha kuchsiz qaytaruvchidir. Shunday qilib, ayni juftning normal oksidlash potentsiali qancha katta bo'lsa, uning oksidlangan shakli shuncha kuchli oksidlovchi, qaytarilgan shakli esa shuncha kuchsiz qaytaruvchi hisoblanadi.

Ikkita oksidlanish-qaytarilish jufti bir-biri bilan birlashtirilganda ikkita oksidlovchidan qaysi biri kuchli bo'lsa, o'shanisi eng kuchli qaytaruvchi elektronlarini tortib oladi; natijada kuchsiz oksidlovchi va kuchsiz qaytaruvchi hosil bo'ladi. Masalan, $Cl_2/2Cl^-$ va Fe^{+3}/Fe^{+2} juftida Cl_2 ($E^\circ = +1,36$ V) kuchli oksidlovchi bo'ladi. Shunga asosan, bu juftlar orasidagi reaksiya quyidagi yo'nalishda boradi:



Katta potentsialga ega bo'lgan oksidlovchilar kichik potentsialga ega bo'lgan har qanday qaytaruvchini oksidlay oladi.

Shuningdek, kichik potensialga ega bo'lgan qaytaruvchilar katta potensialga ega bo'lgan har qanday oksidlovchini qaytara oladi.

Masalan, MnO_4^- ion kislotali muhitda ($E^\circ = +1,51 \text{ V}$) o'zidan yuqorida turgan barcha qaytaruvchilarni, chunki, Cl^- , Br^- , Fe^{++} , I^- , SO_3^{-2} , $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, Sn^{+2} , Sn^{IV} va shunga o'xshash ionlarni oksidlay oladi. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ionlar ($E^\circ = +1,36 \text{ V}$) ham aytib o'tilgan ionlarining Cl^- dan boshqa hammasini oksidlay oladi. Cl^- ionlarni oksidlay olmaganiga sabab $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ juftning oksidlash potentsiali $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}/2\text{Cr}^{+3}$ juftning oksidlash potentsialiga teng. Shuningdek, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ionlar Mn^{+2} ionlarini oksidlab, MnO_4^- ga o'tkaza olmaydi. Aksincha, Cr^{+3} ionlari MnO_4^- ionlarini qaytarib, Mn^{+2} ga aylantira oladi. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali (E°) konsentratsiya va temperaturaga bog'liq bo'lib, Nernst tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q_{\text{ox}}}{Q_{\text{Red}}}$$

yoki

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oksid.}]}{[\text{qayt.}]};$$

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{oksid.}]}{[\text{qayt.}]}$$

Bunda:

E — berilgan juftning oksidlash potentsiali; E° — berilgan juftning normal oksidlash potentsiali; $Q_{(\text{oksid})}$ — oksidlangan shaklning konsentratsiyasi; $Q_{(\text{Red})}$ — qaytarilgan shaklning konsentratsiyasi; R — gaz doimiysi (8,313 Joul/grad-mol); T — absolyut temperatura; F — Faradey soni (96.500 Kulon); n — oksidlangan shaklning qaytarilgan shaklga aylanishida (yoki aksincha) qabul qilinadigan (yoki yo'qotiladigan) elektronlar soni.

Berilgan juftning Q (oksid) — Q (qayt.) bo'lgandagi potentsiali normal oksidlash potentsalidir; chunki bunday holda, $\ln \frac{[\text{oksid.}]}{[\text{qayt.}]} = 0$ va $E = E^\circ$ bo'ladi.

Agar tenglama (1) ga konstantalarining son qiymatlarini qo'ysak va natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tsak, 18°C temperatura uchun:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{oksid.}]}{[\text{qayt.}]}$$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jufti uchun potentsialni quyidagicha ifodalash mumkin:

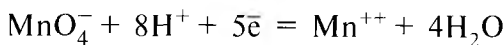
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Agar, masalan, $[\text{Fe}^{3+}] = 1$ g-ion/l, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0001$ g-ion/l bo'lsa:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg 10^4 = 1,002 \text{ V.}$$

$[\text{H}^+]$ ionlarining konsentratsiyasi Nernst tenglamasida logarifm ostidagi kasrning suratida turadi; uning reaksiya tenglamasidagi koeffitsienti daraja qilib olinadi.

Masalan:



$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ juftida:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

yoki umumiy holda:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{oksid.}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{qayt.}]^b},$$

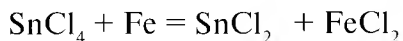
bu yerda: $[\text{H}^+]$ — vodorod ionlarining konsentratsiyasi; a , b , m — oksidlanish tenglamalaridagi oksidlovchi va qaytaruvchi ionlar oldiga qo'yiladigan koeffitsientlar.

Shunday qilib, H^+ ionlari konsentratsiyasining o'zgarishi, ayniqsa berilgan juftning oksidlash potentsiali miqdoriga, binobarin, MnO_4^- ionning oksidlash kuchiga katta ta'sir qiladi; konsentratsiyaning ortishi bilan, ya'ni eritma pH i kamaygan sari bu kuch tez ortib boradi.

Nernst tenglamasiga kiruvchi normal oksidlash potentsiali E° ning qiymati ko'pgina har xil juftlar uchun aniqlangan; ulardan eng ko'p ishlatiladiganlarining qiymati 15-jadvalda berilgan.

Oksidlash potentsiallarining miqdori ortishi bilan, oksidlovchilarning kuchi oshadi, qaytaruvchilarniki esa kamayadi. Eritmada har qanday oksidlovchi, birinchi navbatda, eng kuchli qaytaruvchiga ta'sir etadi va teskarisi — har qanday qaytaruvchi, avvalo, eng kuchli oksidlovchiga ta'sir qiladi. Boshqacha aytganda, berilgan sharoitda borishi mumkin bo'lgan oksidlanish-qaytarilish jarayonlaridan qaysinisining oksidlash potentsiallari farqi katta bo'lsa, shunisi avval sodir bo'ladi.

Agar, masalan, $SnCl_4$ eritmasiga Fe metalli bilan ta'sir qilsak, quyidagi tenglamani yozish mumkin:



Bunda, Sn^{+4} metall holatdagi qalaygacha qaytarilmaydi, chunki bu reaksiyaning potentsiallar farqi (0,45 V) Sn^{+4} ning Sn^{+2} ga qaytarilish reaksiyasining potentsiallar farqiga nisbatan (0,59 V) kichikdir.

48-§. IV GRUPPA KATIONLARINING UMUMIY TAVSIFI

Kationlarning IV analitik gruppasiga Cu^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , Sn^{II} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V} ionlari kiradi. IV grupp kationlari sulfidlari eruvchanlik ko'paytmasining qiymati III grupp kationlari sulfidlarining eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan ancha kichik. Ular shu qadar kichikki,

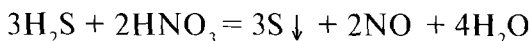
Standart oksidlanish-qaytarilish potentsiallari qiymati

Reaksiya	E°, V
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1,09
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,35
$\text{Cr}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{+2}$	- 0,410
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,330
$\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+ 0,340
$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	+ 2,80
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$	+ 0,0000
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,776
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+ 0,568
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,095
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,775
$\text{SO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow \text{SO}_3^{-2} + 2\text{OH}^-$	- 0,430
$\text{Sn}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}$	- 0,168
$\text{Zn}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}$	- 0,763

S^{-2} ionlarining juda kichik konsentratsiyalarida ($E_{\text{K}_{\text{H}_2\text{S}}} = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{-2}] = 6,8 \cdot 10^{-24}$) ham cho'kma hosil bo'ladi.

H_2S kislotali muhitda ($\text{pH}=0,5$ bo'lganda) IV gruppning umumiy reagenti hisoblanadi.

Analiz qilinayotgan eritmani kislotali muhitga keltirish uchun faqat HCl ishlatish kerak, chunki nitrat kislota vodorod sulfidni erkin oltingugurtga qadar oksidlaydi:



Sulfat kislota esa Ba^{+2} kationi bilan suvda erimaydigan cho'kma hosil qiladi. Sirka kislota ishlatilganda eritmadagi

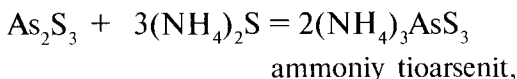
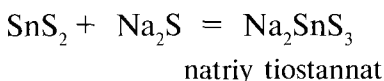
H⁺ ionlarining konsentratsiyasi kichik bo‘ladi va ZnS ni cho‘kmaga tushishi uchun sharoit vujudga keladi.

IV grupp kationlarini hosil qiluvchi metallar D. I. Mendeleevning kimyoviy elementlar davriy sistemasining 4,5 va 6 — katta davrlarining ikkinchi yarmida joylashgan.

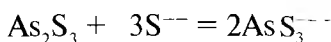
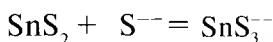
Kationlarning IV gruppasi ikkita gruppachaga bo‘linadi: birinchisi Cu — mis gruppachasi. Unga Cu⁺², Cd⁺², Bi⁺³ kiradi, ularning sulfidlari tiotuzlar hosil qiladi.

Mis gruppachasidagi kationlarning xlorid, nitrat, atsetat va sulfat tuzlari suvda eruvchandir.

Ikkinchi gruppachaga qalay, mishyak va surma kationlari kiradi, ularning sulfidlari Na₂S, K₂S yoki (NH₄)₂S ta’sirida erib, tiotuzlar (yoki sulfotuzlar) hosil qiladi:



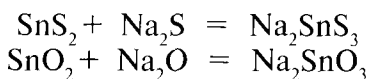
yoki ionli shaklda:



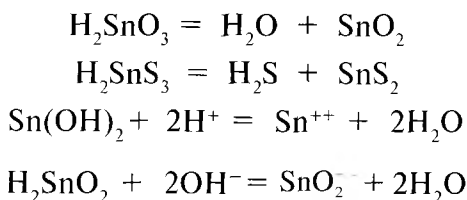
Tiotuzlar tegishli tiokislotalarning, masalan, tiostannat kislotaning H₂SnS₃ ning tuzlari hisoblanadi. Bu kislotalar tarkibi jihatdan shu elementlarning kislorodli kislotalariga o‘xshaydi, ammo ularda kislorod atomi o‘rnini oltingugurt atomi egallagan bo‘ladi:

stibiat kislota H₃SbO₃, tiostibit kislota — H₃SbS₃,
 stibiat kislota H₃SbO₄, tiostibiat kislota — H₃SbS₄,
 stannat kislota H₂SnO₃, tiostannat kislota — H₂SnS₃.

Shuning uchun yuqorida formulalari yozilgan tiotuzlarning olinish reaksiyalari kislotali va asosli oksidlarning o‘zaro ta’siridan kislorodli kislotalar tuzlarining hosil bo‘lish reaksiyalariga o‘xshaydi. Masalan:



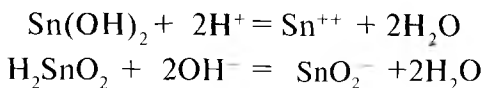
Kislorodli kislotalardan suv ajralib chiqqanda, angidrid hosil bo'lgani kabi, tiokislotalar ham H_2S ni ajratib, tegishli sulfidlarni hosil qiladi, masalan:



Qalay va surma elementlari ikki xil oksid hosil qiladi:

Sb_2O_3 ,	Sb_2O_5 ,	SnO ,	SnO_2
stibit	stibiat	qalay	qalay
angidrid	angidrid	(II) oksid	(IV) oksid

Bu oksidlarni hosil qilgan elementlarning davriy sistemadagi o'rniga ko'ra, ularning gidratlari ba'zan $\text{Sn}(\text{OH})_2$ asoslarga, ba'zan esa $\text{Sb}(\text{OH})_2$ yoki HSbO_2 kislotalarga yaqinlashadi, ammo ularda ikkala xossa ham ma'lum darajada namoyon bo'ladi, ya'ni ular bir qadar yaxshi ifodalangan amfoter xossaga egadir. Masalan, ikki valentli qalay gidroksidi $\text{Sn}(\text{OH})_2$ yoki (H_2SnO_2) kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi (ishqorlarda eriganda stannitlar hosil bo'ladi):

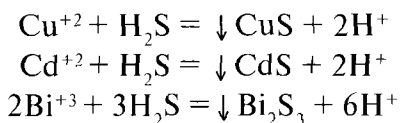


Shunday qilib, ikki valentli qalay kislotali eritmalarda, asosan Sn^{+2} kationi holida, ishqorlarda esa, stannitlarning dissotsilanishiga muvofiq, asosan, SnO_2^{-2} anionlari holida bo'ladi. Shunga o'xshash, to'rt valentli qalay ham eritmalarda Sn^{+4} kationi holida (aniqrog'i, $[\text{SnCl}_6]^-$

kompleks ionlari (SnCl_4) ning kislotali eritmasida) yoki SnO_3^{-2} anionlari hoida (stannatlarda, ya'ni metastannat kislota H_2SnO_3 tuzlarida) bo'ladi (16-jadval).

49-§. IV GRUPPA KATIONLARI UMUMIY REAGENTI (H_2S) NING TA'SIRI

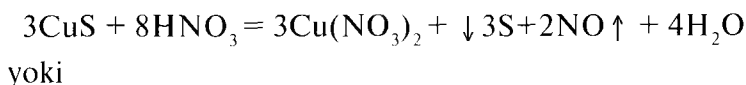
To'rtinchi grupp kationlari Cu^{+2} , Cd^{+2} , Bi^{+3} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV} lar kuchli kislotali eritmalarida H_2S ta'sirida, asosan qora rangli, faqat kadmiy sariq tusli cho'kma hosil qiladi:

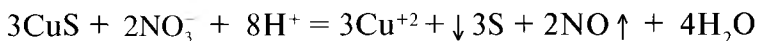


Cho'kma hosil bo'lishini tajribada ko'rish uchun tegishli tuz eritmalarining har biridan probirkaga 1—2 tomchidan olinadi, ustiga 5—6 tomchi suv qo'shib suyultiriladi va 2 n HCl eritmasidan bir tomchi qo'shib, eritmada H_2S o'tkaziladi. Bunda tegishli metallarning sulfidlari cho'kmaga tushadi.

Vodorod sulfid juda zaharli moddadir. Shuning uchun ham u bilan qilinadigan hamma ishlar, albatta mo'rili shkafda olib borilishi kerak.

IV grupp kationlarining sulfidlari III grupp kationlari sulfidlaridan farq qilib, suyultirilgan kislotalarda (HCl, H_2SO_4 da) erimaydi, chunki bu sulfidlarning eruvchanlik ko'paytmasi shu qadar ozki, ularning eritmaga bergan S^{--} ionlari H^+ ionlari bilan amalda bog'lanmaydi. Ammo ular (chunki bu kislota) S^{-2} ionlarini erkin oltin-gugurtgacha (S) oksidlaydi: suyultirilgan HNO_3 da oson eriydi.



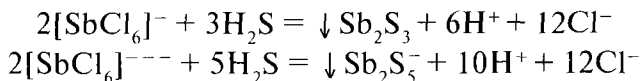


Reaksiya isitish yo'li bilan olib boriladi. Erish jarayonini tezlashtirish uchun, aralashmaga ozgina KNO_2 yoki NaNO_2 qo'shish kerak. Bunda reaksiyani katalitik tezlashtiruvchi azot oksidlari hosil bo'ladi.

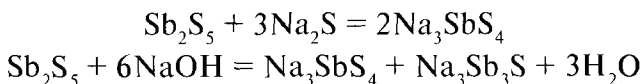
IV grupp kationlarining sulfidlari ichida eng eruvchani CdS ($EK = 3,6 \cdot 10^{-20}$) bo'lib, u faqatgina HNO_3 dagina emas, balki yetarli darajada konsentrlangan HCl eritmalarida ham eriydi. Masalan, reaksiya isitish yo'li bilan olib borilsa, 1 n HCl eritmasi CdS ning anchagina miqdorini eritadi. CdS ning HCl da erishiga sabab, S^{-2} ionlarining kislota tarkibidagi H^+ ionlari bilan bog'lanishigina emas, balki Cd^{+2} ionlarining konsentratsiyasini kuchli darajada kamaytiradigan $[\text{CdCl}_4]^{-2}$ kompleksining hosil bo'lishidir.

Surma gruppachasi kationlari sulfidlarining xossalarini mukammalroq ko'rib chiqamiz.

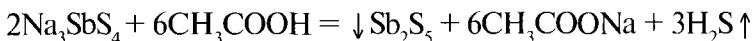
Surma. SbCl_3 va SbCl_5 ning ozroq xlorid kislota qo'shilgan eritmasida, asosan, $[\text{SbCl}_6]^{--}$ va $[\text{SbCl}_6]^-$ kompleks anionlar bo'ladi. H_2S ning HCl ishtirokida bu anionlarga ta'siri quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:



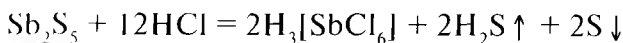
Hosil bo'lgan to'q sarg'ish-qizil tusli cho'kmalar Na_2S va o'yuvchi ishqorlarda eriydi:



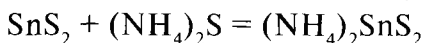
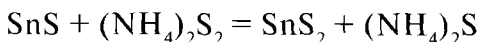
Surma tiotuzlari kislota ta'sirida parchalanadi:



Surma sulfidlari qizdirilganda konsentrlangan HCl da eriydi. Bunda Sb (V) qaytarilib, Sb (III) ga aylanadi:



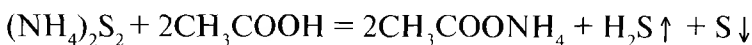
Qalay. SnCl_2 eritmasiga HCl ishtirokida H_2S ta'sir ettirilsa, to'q-qo'ng'ir rangli cho'kma — SnS hosil bo'ladi. SnS asos xossasiga ega va Na_2S da erimaydi. Ammoniy ditiosulfid polisulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ ta'sirida oksidlovchi sifatida ta'sir etib, avval SnS ni SnS_2 gacha oksidlaydi, keyin SnS_2 tiotuz hosil qilib eriydi:



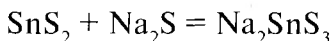
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ dan foydalanishning quyidagi kamchiliklari bor:

a) u qisman CuS ni eritadi;

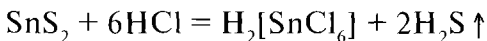
b) eritmaga kislota qo'shilganda, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ ning ortiqcha qismi parchalanishi natijasida oltingugurt hosil bo'lib, sulfidlar cho'kmasini ifloslantirib yuboradi:



Tarkibida $[\text{SnCl}_6]^{-2}$ kompleks anionlar bo'lgan va biroz HCl qo'shilgan SnCl_4 eritmasiga H_2S yuborilsa, Na_2S da va ishqorlarda eriydigan, lekin ammoniy karbonatda erimaydigan sariq cho'kma hosil bo'ladi:



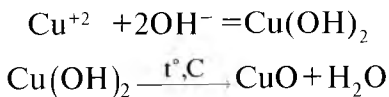
Surma sulfidlari kabi, SnS_2 ham qizdirilganda konsentrlangan HCl da erib, kompleks xlorstannat kislota hosil qiladi:



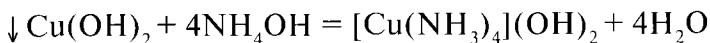
50-§. Cu^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

1. O'yuvchi ishqorlar bilan o'tkaziladigan reaksiya.

Mis tuzlarining eritmalari NaOH va KOH ta'sirida havorang cho'kma hosil qiladi, qizdirilganda u CuO ga aylanishi sababli qorayadi:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ ammoniy gidroksidda erib, to‘q-zangori tusli kompleks birikma hosil qiladi:

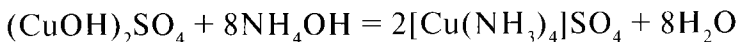


Bu reaksiyani tajribada ko‘rish uchun, mis (II) tuzining 4—5 tomchi eritmasiga 8—10 tomchi ishqor eritmasi qo‘shiladi va cho‘kma hosil bo‘lishi kuzatiladi. Olingan cho‘kma qaynatiladi va ikkiga bo‘linadi: bir qismi NH_4OH da eritiladi, ikkinchisi esa qizdiriladi.

2. Ammoniy gidroksid bilan o‘tkaziladigan reaksiya. NH_4OH mis ionlari bilan gidroksituzning yashil cho‘kmasini hosil qiladi:

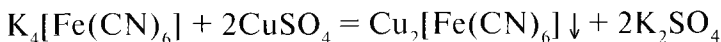


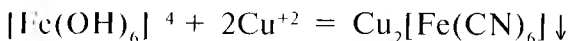
Cho‘kma ortiqcha miqdordagi NH_4OH da erib, to‘q-zangori rangli kompleks tuz — mis tetraammiakat hosil qiladi:



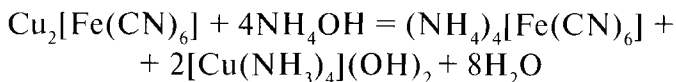
Mis tuzlarining ammoniy gidroksid bilan o‘zaro reaksiyasi ancha sezgirdir, shuning uchun ham u mis ionlarini topishda xarakterli reaksiya hisoblanadi. Reaksiyani bajarish uchun 2—3 tomchi mis tuzining eritmasiga 1—2 tomchi NH_4OH qo‘shiladi, natijada gidroksituz cho‘kmasi hosil bo‘ladi. Cho‘kma batamom erigunga qadar mo‘l miqdorda ammoniy gidroksid qo‘shiladi.

3. Kaliy ferrotsianid bilan o‘tkaziladigan reaksiya. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mis ionlari bilan mis ferrotsianidning qizg‘ish-qo‘ng‘ir cho‘kmasini hosil qiladi:





Choʻkma suyultirilgan kislotalarda erimaydi, lekin ishqorlarda eriydi; jumladan, ammoniy gidroksidda erib, mis ammiakatni hosil qiladi:



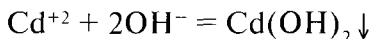
Alangani boʻyash reaksiyasi. Mis (II)ning tuzlari alangani koʻk yoki yashil rangga kiritadi.

51-§. Cd^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

Cd^{+2} kationi suvdagi eritmalarda rangsiz boʻladi.

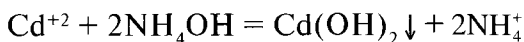
Vodorod sulfid (H_2S) uncha kislotali boʻlmagan hamda neytral va ishqoriy eritmalarda ($\text{pH} \geq 0,5$) oʻyuvchi ishqorlar va natriy sulfidda erimaydigan sariq CdS choʻkmasini hosil qiladi (SnS_2 va mishyak sulfidlaridan farqi). Kislota hamda xloridlarning ortiqcha miqdorda boʻlishi, Cd^{+2} ioni uchun eng xarakterli boʻlgan bu reaksiyaning borishiga xalaqit beradi. Ancha kichik eruvchanlik koʻpaytmasiga ega boʻlgan mis (II) sulfid CuS kuchli kislotali muhitda va hatto ancha ortiqcha miqdorda olingan NH_4Cl ishtirokida ham hosil boʻlishi bilan CdS dan farq qiladi. Bu reaksiyadan analiz davomida ammiakli komplekslar holida birga uchraydigan Cd^{+2} va Cu^{+2} ni bir-biridan ajratib olish uchun foydalanish mumkin.

1. Oʻyuvchi ishqorlar bilan oʻtkaziladigan reaksiya. NaOH va KOH taʼsirida Cd^{+2} ionlari suvda eriydigan oq amorf choʻkma hosil qiladi:



Kadmiy gidroksid choʻkmasi kislotalarda, ammiakning suvdagi eritmasida oson eriydi.

2. Ammoniy gidroksid bilan o'tkaziladigan reaksiya. NH_4OH ta'sirida Cd^{+2} kationi oq cho'kma hosil qiladi:



Bu cho'kma reaktivning ortiqcha miqdorida erib, kadmiy ammiakat, ya'ni ammiakli kompleks hosil qiladi:



$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ dan rangsizligi bilan farq qiladi. Analiz davomida Cu^{+2} va Cd^{+2} ionlarini Bi^{+3} ionlaridan ajratib olishda ana shu komplekslarning hosil bo'lishidan foydalaniladi. Bi^{+3} ionlari NH_4OH ta'sirida gidroksi tuzi cho'kmasini hosil qilsa-da, uning bu tuzi ortiqcha ammiakda erimaydi.

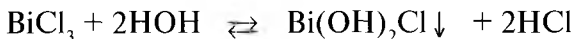
Reaksiyani tajribada ko'rish uchun Cd^{+2} tuzi eritmasidan 4—5 tomchi olib, unga iviqsimon cho'kma $\text{Cd}(\text{OH})_2$ hosil bo'lguncha NH_4OH eritmasidan qo'shib aralastiriladi. NH_4OH qo'shish yana davom ettirilsa, cho'kma erib ketadi.

3. Difenilkarbazid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$) Cd^{+2} bilan o'tkaziladigan reaksiya. Ammiak ishtirokida difenilkarbazid Cd^{+2} kationi bilan ko'kish-binafsha tusli birikma hosil qiladi.

Filtr qog'oziga difenilkarbazidning spirtidagi eritmasidan 2—3 tomchi tomiziladi va qog'oz quriguncha kutiladi. So'ngra kadmiy (II) tuzi eritmasidan 1 tomchi tomizib, filtr qog'ozni NH_4OH solingan idish og'zida ushlab turiladi. Ko'kish-binafsha rangli dog'ning hosil bo'lishi tekshirilayotgan eritmada Cd^{+2} borligini ko'rsatadi.

52-§. Bi^{+3} KATIONINING REAKSIYALARI

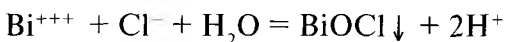
1. Bi^{+3} ionini tuzlarining gidrolizlanishidan foydalanib aniqlash. Vismut xlorid (BiCl_3) suvda gidrolizlanadi va gidroksi tuzning oq cho'kmasini hosil qiladi:



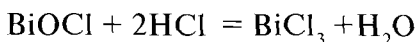
Ammo bu tuz beqaror bo'lganligidan hosil bo'lishi bilamoq bir molekula suv ajratib, BiOCl_3 tarkibli yangi tuz hosil qiladi. Bunda ikkita gidroksil o'rnini bitta ikki valentli kislorod egallagan bo'ladi:



yoki ionli tenglamasi:



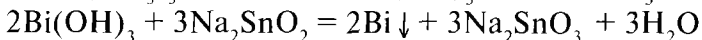
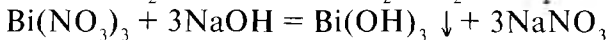
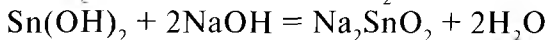
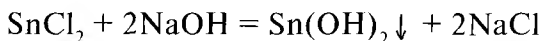
Bu cho'kma xlorid kislotada eriydi:



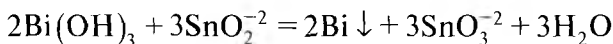
Reaksiyani tajribada ko'rish uchun vismut xloridning 2—3 tomchi eritmasiga 8—10 tomchi suv qo'shiladi va vismutil xlorid BiOCl ning oq cho'kmasi hosil bo'lishi kuzatiladi (agar cho'kma uzoq vaqt hosil bo'lmasa, aralashmaga NaCl yoki KCl eritmasidan 1—2 tomchi qo'shiladi).

Hosil bo'lgan cho'kmaga tomchilatib xlorid kislota qo'shilganda, u kislotada erib ketadi.

Kaliy (II) xlorid bilan o'tkaziladigan reaksiya. SnCl_2 ishqoriy muhitda Bi^{+3} ionlarini erkin vismut metalligacha qaytaradi. Ushbu jarayonni quyidagi tenglamalar bilan ifodalash mumkin:



Ionli ko'rinishda oxirgi tenglama quyidagicha yoziladi:

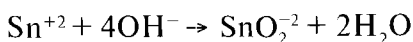


Reaksiya natijasida hosil bo'lgan Na_2SnO_3 natriy stannit deb ataladi. U SnO_2 oksidi bo'lgan metastannit kislotasi H_2SnO_3 ning tuzidir.

Bu reaksiyada 2—3 tomchi qalay (II) xlorid eritmasiga chayqatib turgan holda, avval cho‘kmaga tushgan qalay (II) gidroksid to‘la eriguncha, ya’ni natriy stannit hosil bo‘lguncha, tomchilatib ishqor eritmasidan qo‘shiladi. Hosil bo‘lgan stannitning kuchli ishqoriy eritmasiga vismut tuzi eritmasidan bir tomchi tomiziladi. Qora cho‘kma vismut metallining hosil bo‘lganligini ko‘rsatadi.

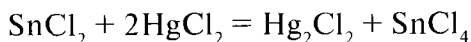
53-§. Sn (II) va Sn (IV) IONLARINING REAKSIYALARI

1. O‘yuvchi ishqorlar bilan o‘tkaziladigan reaksiya. O‘yuvchi ishqorlar Sn(II) ionlari bilan qalay gidroksidning oq cho‘kmasini hosil qiladi. Bu cho‘kma ortiqcha reaktivda oson erib, ishqoriy metallning stannitini hosil qiladi:

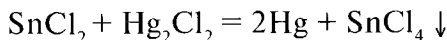


Reaksiyaning bajarilishi: qalay (II) xloridning 2 tomchi eritmasi probirkaga olinadi, unga avval 2 tomchi ishqor eritmasi, so‘ngra yana 1—2 tomchi ortiqcha OH^- ishqor qo‘shiladi. Cho‘kmaning tushishi va oz vaqt o‘tgandan so‘ng uning erishi kuzatiladi.

2. Simob (II) xlorid HgCl_2 — sulema bilan o‘tkaziladigan reaksiya. Simob (II) tuzlari ishqoriy muhitda qalay ionlari ta’sirida qaytarilib, qora cho‘kma — simob hosil qiladi. Bunda dastlab HgCl_2 qalay (II) ionini SnO_3^{-2} ioniga qadar oksidlaydi:

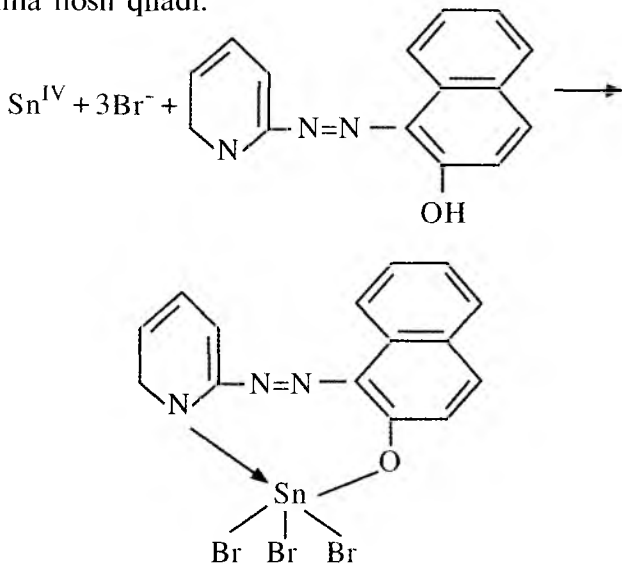


Simob (I) xloridning oq cho‘kmasi stannit ta’sirida simob metalli ajralib chiqishi natijasida qorayadi:

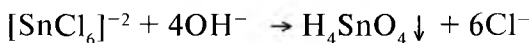


Bu reaksiya Sn^{+2} kationlari uchun xos reaksiyadir.

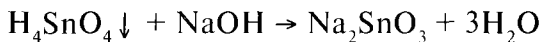
3. **1-(2-piridilazo) — 2 naftol (PAN)** ning benzoldagi eritmasi qalay (IV) bilan o‘ziga xos qizil rangli kompleks birikma hosil qiladi:



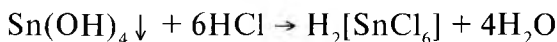
4. **O‘yuvchi ishqorlar va ammiak** tarkibida Sn^{+4} bor eritmaga ta‘sir ettirilganda ortostannat kislotasi $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (yoki H_4SnO_4) ning oq iviq cho‘kmasini hosil qiladi:



Bu cho‘kma ortiqcha ishqorda stannatlar hosil qilib eriydi:

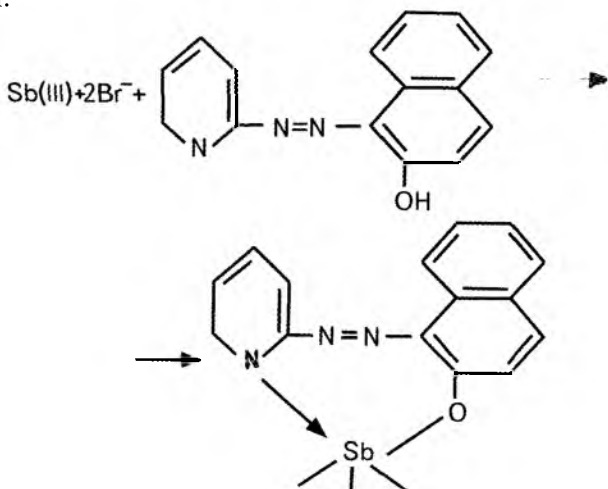


konsentrlangan HCl ta‘sirida eriydi va kompleks xlorstannat kislotani hosil qiladi:



54-§. Sb(III) VA Sb(V) IONLARINING REAKSIYALARI

1. 1-(2-piridilazo) — 2-naftol (PAN)ning benzoldagi eritmasi bilan Sb^{+3} qizil rangli kompleks birikma hosil qiladi:



Reaksiyani tajribada ko'rish uchun probirkadagi surma tuzi eritmasiga 8—10 tomchi aralashma (3 n H_2SO_4 , 0,5 n $NaBr$ va 4% li tiomochevina) 0,025% li PAN ning benzoldagi eritmasidan 10—15 tomchi qo'shib, 0,5—1 minutgacha chayqatiladi. Sariq benzol qatlami surma (III) ishtirokida qizil rangga bo'yaladi.

Surma va qalay kationlarini 1-(2-piridilazo) — 2-naftol ishtirokida topish reaksiyalarini Toshkent kimyo-texnologiya institutining analitik kimyo kafedrasida K.Z. Raxmatullayev va u kishining shogirdlari aniqlashgan.

2. **O'yuvchi ishqorlar va ammiak.** Sb^{+5} tuzlarining eritmasi bilan oq cho'kma — metastabiatiat kislotani hosil qiladi (17- va 18-jadvallar).

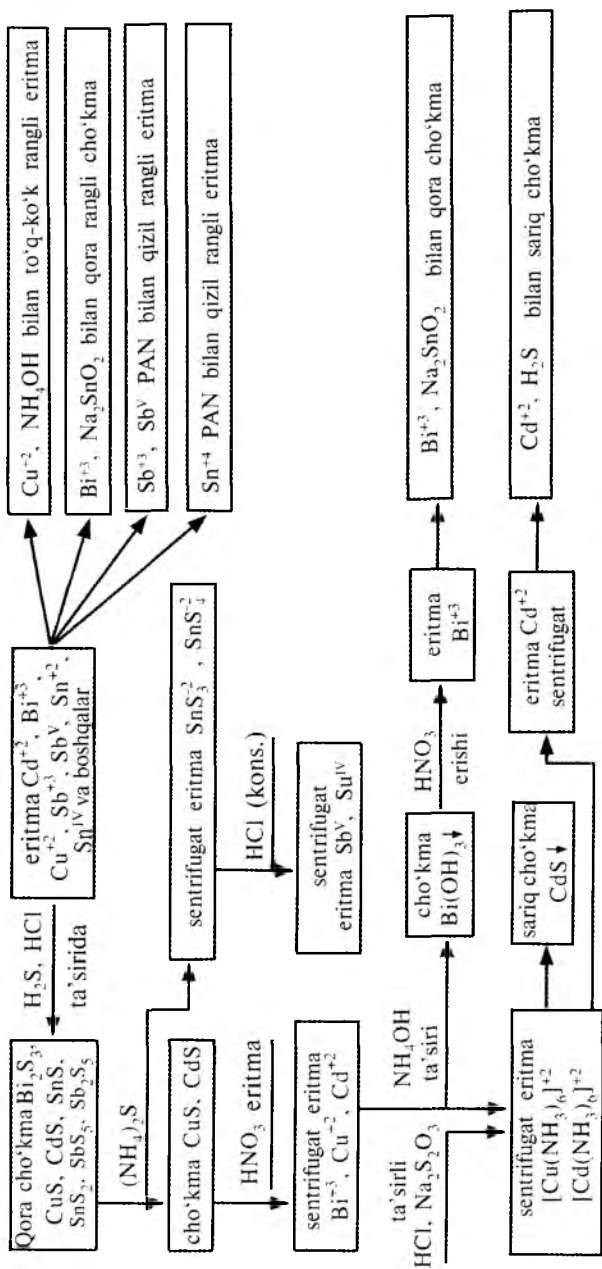


IV gramma kationlarining xossalari

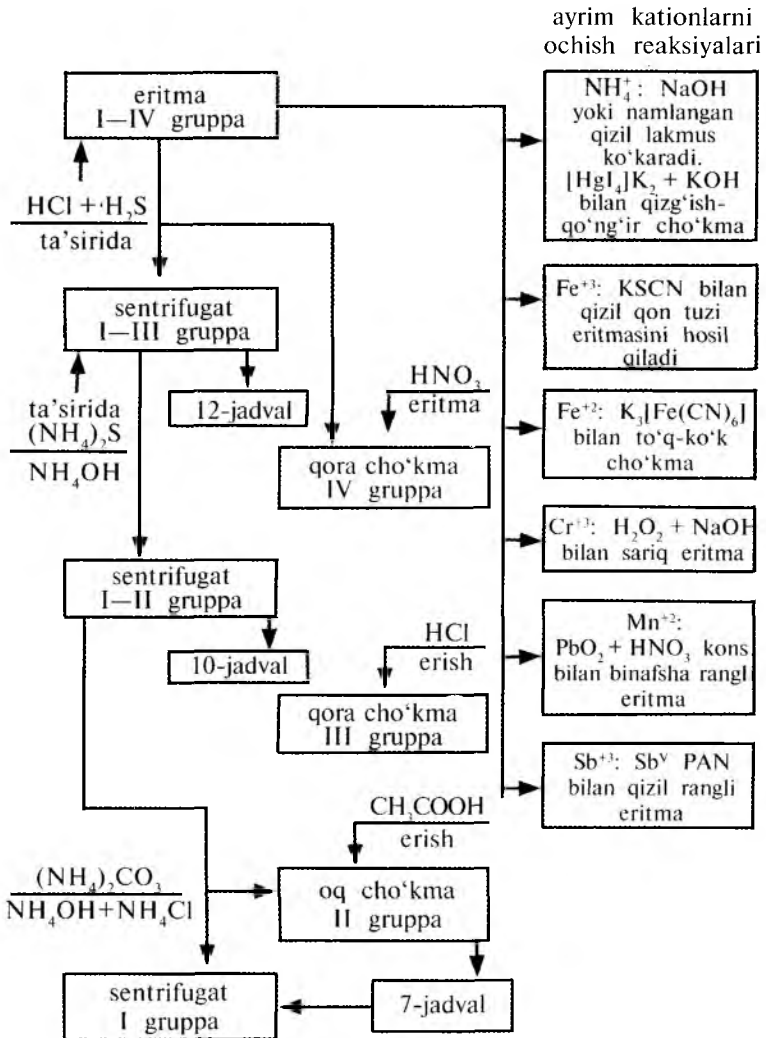
anion/ kation	Cu ⁺²	Cd ⁺²	Bi ⁺³	Sn ^{II}	Sn ^{IV}	Sb ^{III}	Sb ^V
NH ₄ OH	(CuOH) [Cu(NH ₃) ₆] ⁺² ko'k cho'kma	Cd(OH) ₂ [Cd(NH ₃) ₄](OH) ₂ oq rangli cho'kma	Bi(OH) ₃ oq rangli cho'kma	Sn(OH) ₂ oq rangli cho'kma	Sb(OH) ₃ oq rangli cho'kma	Sb(OH) ₃ oq rangli cho'kma	Sb(OH) ₃ oq rangli cho'kma
NaOH	Cu(OH) ₂ CuO qora rangli cho'kma		Bi(OH) ₃ oq rangli cho'kma	Sn(OH) ₂ oq rangli cho'kma	H ₂ [Sn(OH) ₆] oq rangli cho'kma	Sb(OH) ₃ oq rangli cho'kma	SbO(OH) ₃ oq rangli cho'kma
Na ₂ S ₂ O ₃	CuS qora rangli cho'kma	Sb ₂ OS ₂ qizil rangli cho'kma	H ₂ SnO ₃ + 2OH ⁻ → H ₂ C + SnO ₃ ⁻² Bi ⁺³ + 3OH ⁻ → Bi(OH) ₃ ↓ qora rangli cho'kma	Sn(OH) ₂ oq rangli cho'kma		Sb ₂ OS ₂ (t) qizil rangli eritma	Sb ₂ OS ₂ (t) qizil rangli eritma
KI	2Cu ⁺² + 4I ⁻ → → CuI + I ₂ ↓ yodid cho'k- maga tushadi		[BiI ₄] + H ₂ O = = ↓ BiOI + 3I ⁻ + + 2H ⁺ jigar- rang cho'kma				

IV analitik grupp kationlari aralashmasini analiz qilish tartibi

Ayrim kationlarni ochish reaksiyasi



I—IV analitik gruppalar kationlari aralashmasini analiz qilish tartibi



55-§. SAVOLLAR VA MASHQLAR

1. IV grupp kationlarining umumiy reagenti nima?
2. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ning gidrolizlanish tenglamasini yozing.
3. IV grupp kationlarini xarakterli aniqlash reaksiyalariga misollar keltiring.
4. NH_4OH ning Co^{+2} , Ni^{+2} va Cd^{+2} kationlariga ta'sirini tenglamalar orqali tushuntiring.
5. NH_4OH ta'sirida Cu^{+2} ion bilan kompleks birikma hosil qilishi tenglamasini yozing.
6. Mn^{+2} ionining oksidlanishini reaksiya tenglamasi bilan tushuntiring.
7. IV grupp kationlari qanday $p\text{H}$ da umumiy reagent ta'sirida cho'kmaga to'la tushadi?
8. Normal potensialni aniqlash uchun Nernst tenglamasini keltiring.
9. IV grupp kationlarining tuzlari nima uchun eritmada ko'proq gidrolizlanadi?
10. IV grupp kationlari sulfidlarini nima ta'sirida eritish mumkin?

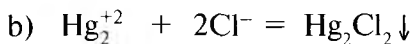
VII bob

V ANALITIK GRUPPA KATIONLARI

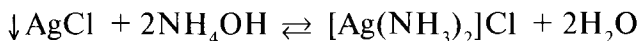
56-§. V ANALITIK GRUPPA KATIONLARI UMUMIY REAGENTNING TA'SIRI

Beshinchi analitik gruppaga Ag^+ , Pb^{+2} , Hg_2^{+2} ionlari kiradi va suyultirilgan xlorid kislotaga (hamda xloridlarning eritmalari) bu ionlar bilan AgCl , Hg_2Cl_2 va RbCl_2 tarkibli oq cho'kmalar hosil qiladi. Masalan:

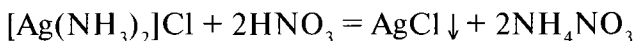




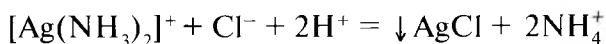
A. Kumush xlorid yorug'likda erkin kumush hosil qilib parchalanadi, natijada cho'kma binafsha yoki qora tusga ega bo'ladi. AgCl suyultirilgan HNO₃ va H₂SO₄ larda erimaydi. NH₄OH ta'sirida kompleks birikma hosil qilib eriydi:



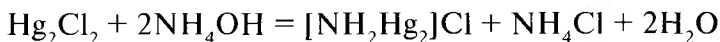
Hosil bo'lgan kompleks tuz [Ag(NH₃)₂]Cl nitrat kislota ta'sirida osongina parchalanadi va yana AgCl cho'kmaga tushadi:



yoki ionli shaklda:



B. Hg₂Cl₂ oq tusli cho'kmadir. U AgCl dan farq qilib, NH₄OH ta'sirida erimaydi, lekin reaksiya natijasida simobning kompleks birikmasi hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan kompleks birikma beqaror bo'lib, parchalanganda erkin simob ajralib chiqadi:



Natijada Hg₂Cl₂ tuzining oq cho'kmasi qorayadi. Hg₂⁺² kationini aniqlashda ana shu reaksiyadan foydalaniladi.

D. PbCl₂ oq tusli cho'kma qaynoq suvda biroz eruvchan, shu xususiyatiga ko'ra uni AgCl va Hg₂Cl₂ tuzlaridan ajratib olish mumkin (19-jadval).

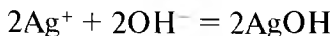
V grruppa kationlarining reaksiyalari

Reagentlar	Kationlar		
	Ag ⁺	Pb ⁺	Hg ₂ ⁺²
3 n HCl, H ₂ S yoki sulfidlar	↓ Ag ₂ S qora cho'kma	↓ PbS qora cho'kma	↓ Hg ₂ S qora cho'kma
HCl	AgCl oq cho'kma	PbCl ₂ oq cho'kma	Hg ₂ Cl ₂ oq cho'kma
KOH yoki NaOH	Ag ₂ O qo'ng'ir cho'kma	Pb(OH) ₂ oq ch'okma	Hg ₂ O qora cho'kma
NH ₄ OH ortiqcha miqdorda	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ eritma	Pb(OH) ₂ oq cho'kma	[NH ₂ Hg ₂ O]NO ₃ +Hg
2 n H ₂ SO ₄	—	PbSO ₄ oq cho'kma	Hg ₂ SO ₄ oq cho'kma
SnCl ₂ +HCl	Ag qora cho'kma	PbCl ₂ oq ch'okma	asta-sekin qorayuv- chi oq cho'kma Hg ₂ Cl ₂ +Hg ↓
Na ₂ SnO ₂ +NaOH	Ag ₂ O qo'ng'ir cho'kma	Pb(OH) ₂ +Pb asta-sekin qorayuvchi oq cho'kma	Hg ₂ O qora cho'kma

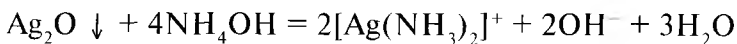
57-§. Ag⁺ KATIONINING REAKSIYALARI

1. O'yuvchi ishqorlar bilan o'tkaziladigan reaksiya.

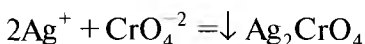
O'yuvchi ishqorlar NaOH va KOH Ag⁺ ionlari bilan dastlab kumush gidroksid AgOH hosil qiladi va u beqaror birikma bo'lganidan parchalanib, Ag₂O ning qo'ng'ir cho'kmasini hosil qiladi:



Cho'kma ammoniy gidroksidda yaxshi eriydi:

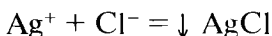


2. Kaliy xromat bilan o'tkaziladigan reaksiya. K_2CrO_4 kumush ionlari bilan qizil g'isht tusli cho'kma hosil qiladi:

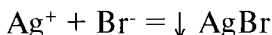


Cho'kma ammoniy gidroksidda va nitrat kislotada eriydi, ammo sirka kislotada juda kam eriydi.

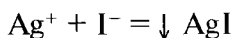
3. Kaliy yodid bilan o'tkaziladigan reaksiya. Kumush tuzining (masalan, $AgNO_3$) eritmalari KI ta'sirida sariq AgI cho'kmasini hosil qiladi (g-ion/l da):



$$EK_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$



$$EK_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$$



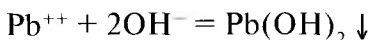
$$EK_{AgI} = 1,6 \cdot 10^{-16}$$

AgCl cho'kmasi NH_4OH da eriydi, kompleks tuz — $[Ag(NH_3)_2]Cl$ hosil bo'ladi.

58-§. Pb^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

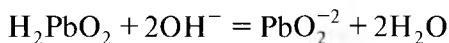
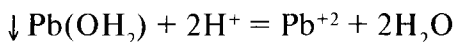
Ikki valentli qo'rg'oshin tuzlarining suvdagi eritmalari rangsiz bo'ladi.

1. O'yuvchi ishqorlar bilan o'tkaziladigan reaksiya. NaOH, KOH qo'rg'oshin Pb^{+2} ionlari bilan oq cho'kma — qo'rg'oshin gidroksid hosil qiladi:



Qo'rg'oshin gidroksid amfoter xossaga ega, ya'ni HNO_3 kislotasida ham, ishqorlarda ham eriydi.

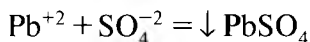
HCl va H_2SO_4 qo'shilsa, cho'kma ($PbCl_2$, $PbSO_4$) hosil bo'ladi, u ishqorlarda eriganda plyumbitlar (Na_2PbO_2 yoki K_2PbO_2) hosil qiladi:



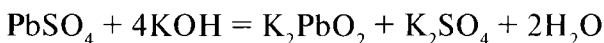
$\text{Pb}(\text{OH})_2$ cho'kmasi ammiakda erimaydi.

Reaksiyani tajribada ko'rish uchun qo'rg'oshin tuzining $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ yoki $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 2—3 tomchi eritmasiga cho'kma hosil bo'lguncha 3—4 tomchi ishqor eritmasidan tomiziladi. Hosil bo'lgan cho'kma ikkita probirkaga solinadi, birinchisiga ozroq HNO_3 , ikkinchisiga mo'l miqdorda ishqor qo'shiladi. Ikkala probirkadagi cho'kmaning erishi kuzatiladi.

2. Sulfat kislota bilan o'tkaziladigan reaksiya. H_2SO_4 va uning eruvchan tuzlari qo'rg'oshin ionlari Pb^{+2} bilan sulfatning oq cho'kmasini hosil qiladi:



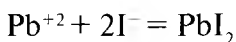
Cho'kmaga o'yuvchi ishqorlarning eritmalari qo'shib qizdirilganda, plyumbitlar hosil qilib eriydi:



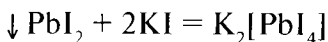
yoki



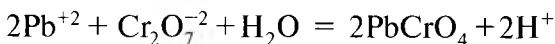
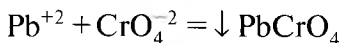
3. Kaliy yodid bilan o'tkaziladigan reaksiya. KI qo'rg'oshin ionlari bilan reaksiyaga kirishganida sariq cho'kma hosil bo'ladi:



Qo'rg'oshin nitratning 2—3 tomchi eritmasiga shuncha kaliy yodid eritma qo'shilganda cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmaga 8—10 tomchi distillangan suv tomizib, so'ngra qizdirilsa, u erib ketadi. Shundan so'ng eritmali probirka sovutiladi (suv krani jo'mragi tagida). Bunda PbI_2 ning tilla rang chiroyli sariq tangasimon cho'kmasi hosil bo'ladi. Cho'kmaga bir necha tomchi kaliy yodid eritmasi tomizilganda u erib ketadi:



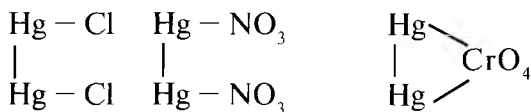
4. **Kaliy xromat K_2CrO_4 va kaliy bixromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ qo'rg'oshin Pb^{+2} tuzlari eritmalari bilan juda oz eriydigan ($EK = 1,77 \cdot 10^{-14}$ g-ion/l) sariq tusli qo'rg'oshin xromat cho'kmasini hosil qiladi:**



Cho'kma o'yuvchi ishqorlar eritmasida oson, suyultirilgan nitrat kislota esa yomon eriydi. U ammiak va sirka kislota erimaydi. Bu Pb^{+2} ionining eng muhim reaksiyalaridan biridir.

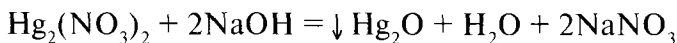
59-§. Hg_2^{+2} KATIONINING REAKSIYALARI

Simobning Hg_2Cl_2 va $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ kabi tuzlarida simob bir valentlikdek bo'lib ko'rinadi. Lekin bularda simob atomlari tegishli kislota qoldiqlari bilangina emas, balki o'zaro ham birikishini hisobga olsak, haqiqatan simob bu yerda ham ikki valentli, deb xulosa chiqarish mumkin. Bu, masalan, quyidagi struktura formulalaridan ham ko'rinib turibdi:

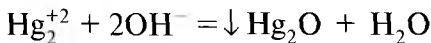


Simob tuzlari juda zaharli. Uning suvli eritmalarida hosil bo'lgan ionlar rangsizdir.

1. **O'yuvchi ishqorlar NaOH va KOH Hg_2^{+2} tuzlarining eritmalariga ta'sir ettirilganda, qora cho'kma simob (I) oksid hosil bo'ladi:**



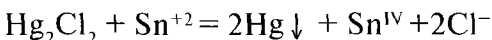
yoki



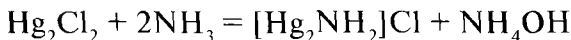
Bu cho'kma kislotalarda eriydi.

2. Hg_2^{+2} ni metall holatdagi simobgacha qaytarish.

Simob tuzi eritmasi ustiga SnCl_2 eritmasidan qo'shilsa, oq cho'kma Hg_2Cl_2 hosil bo'ladi. SnCl_2 qo'shish davom ettirilsa, bu cho'kma metall holatdagi simobgacha qaytarilishi natijasida rangi o'zgara borib kul tusli bo'lib qorayadi.



Agar Hg_2Cl_2 ga ammiak eritmasi qo'shilsa, tezda beqaror qora cho'kma tushadi. Cho'kma parchalanib, erkin holda simob ajraladi va natijada aralashma qorayib ketadi:

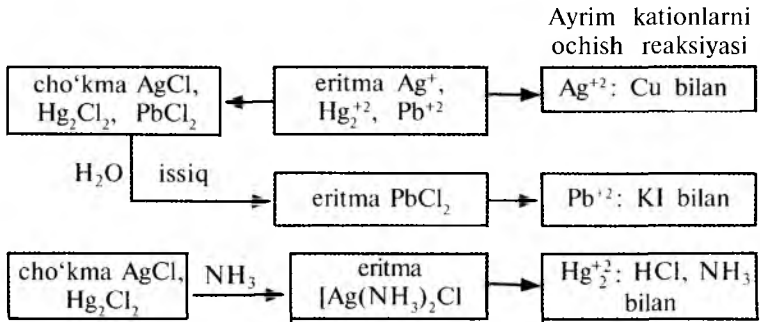


Reaksiyani bajarish uchun bir tomchi simob (I) tuzi eritmasiga 3—4 tomchi SnCl_2 eritmasidan qo'shiladi, oq Hg_2Cl_2 cho'kmaga tushadi va asta-sekin simob qaytariladi.

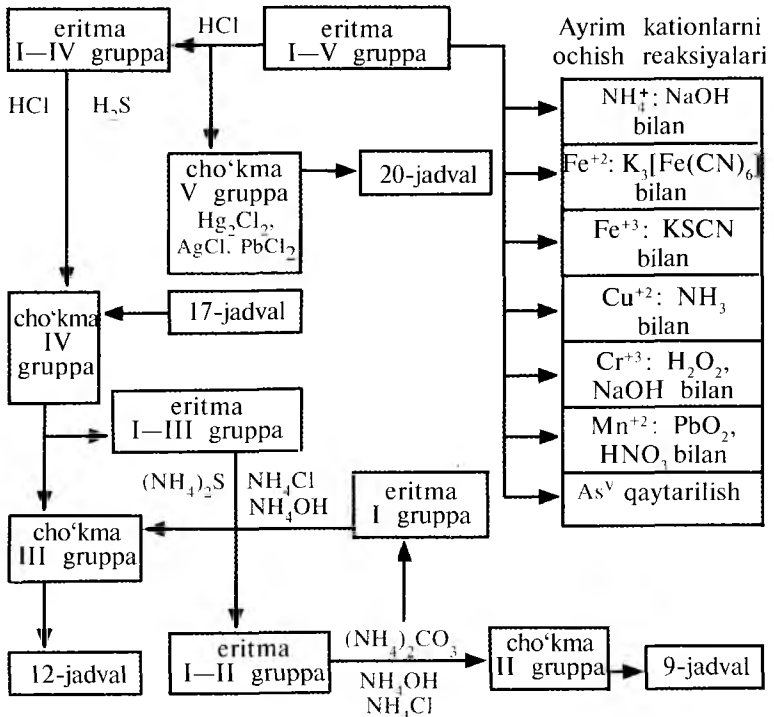
60-§. SAVOLLAR VA MASHQLAR

1. V grupp kationlariga qanday kationlar kiradi?
2. V grupp kationlariga grupp reagentining ta'sirini tenglama orqali ifodalang.
3. AgCl va PbCl_2 ga NH_4OH ta'sir ettiring, nima hosil bo'ladi?
4. V grupp kationlariga xos umumiy reaksiyalar tenglamalarini yozing.

V grupp kationlari aralashmasining analizi



I—V grupp kationlari aralashmasini analiz qilish tartibi



VIII bob. ANIONLAR

61-§. ANIONLAR KLASSIFIKATSIYASI

Anionlarni sifat analiz qilishda ularni sinflarga ajratish uchun bir qancha sistemalar taklif etilgan bo'lib, ulardan ba'zilari hozirgacha qo'llanib kelinmoqda. Anionlarni gruppalariga ajratish, tegishli kislotalar hosil qiladigan bariy va kumush tuzlarining eruvchanliklarini bir-biridan farq qilishiga asoslanadi. Anionlarni sinflarga ajratishning yagona sistemasi yo'q. Ushbu o'quv qo'llanmada barcha anionlar (ularga BaCl_2 va AgNO_3 ning ta'siriga ko'ra) uch gruppaga ajratilgan. Birinchi gruppaga bariy tuzlarining suvda qiyin eriydigan, ikkinchi gruppaga kumush tuzlarining suvda va suyultirilgan kislotada qiyin eriydigan, uchinchi gruppaga esa bariy va kumush tuzlarining suvda eriydigan anionlari kiritilgan (3-jadval).

Kationlarga qarama-qarshi o'laroq, anionlar ko'pincha bir-birini topishga xalal bermaydi. Shuning uchun ba'zan ularni bir-biridan ajratishga yordam beradigan reaksiyalardan foydalaniladi, xolos. Ko'pincha anionlar eritmani bo'lib-bo'lib tekshirish usuli bilan, ya'ni tekshirilayotgan eritmaning ayrim ulushlaridan topiladi. Shunga ko'ra, anionlarni analiz qilishda gruppaga reagentlari gruppalarini bir-biridan ajratish uchun emas, balki ularning tekshirilayotgan eritmada bor-yo'qligini aniqlash uchun qo'llaniladi. Ravshanki, agar eritmada biror gruppaga anionlarining yo'qligi aniqlansa, shu gruppaga kiradigan ayrim anionlarni topish uchun reaksiya qilinmaydi. Shunday qilib, anionlar bor-yo'qligini aniqlash reaksiyalari umumiy analizni ancha osonlashtiradi.

Yuqorida kationlarni o'rganishda anionlarning ko'pgina reaksiyalari bilan tanishgan edik. Masalan, Ba^{+2} va Pb^{+2} kationlari SO_4^{-2} va CrO_4^{-2} anionlari yordamida topilgan. Aksincha, bu anionlarni bariy va qo'rg'oshinning boshqa tuzlari yordamida topish mumkin. Shunga o'xshash Ag^+ ionining reagenti Cl^- ionini bo'lganida, Cl^- ionini Ag^+ kationi yordamida topish mumkin va hokazo.

Anionlarning birinchi gruppasi. Anionlarning birinchi gruppasi: sulfat ion SO_4^{-2} , sulfit ion SO_3^{-2} , tiosulfat ion $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$, karbonat ion CO_3^{-2} , fosfat ion PO_4^{-3} va hokazolar.

Anionlarning birinchi gruppasi uchun bariy xlorid — BaCl_2 neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda grupp reagenti hisoblanadi. Birinchi grupp anionlari grupp reagenti ta'sirida Ba^{+2} ionlari bilan suvda qiyin, ammo kislotalarda yaxshi eriydigan tuzlar (BaSO_4 dan tashqari) hosil qiladi. Shuning uchun birinchi analitik grupp anionlari kislotali eritmalardan bariy tuzlari holida cho'kmaga tushmaydi.

22-jadval

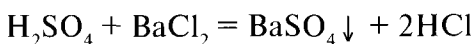
Anionlarni aniqlashda qo'llaniladigan reaktivlar

Reaktivlar \ Anionlar	SO_4^{-2}	SO_3^{-2}	$\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$	CO_3^{-2}	PO_4^{-3}
BaCl_2 neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda	BaSO_4 oq cho'kma	BaSO_3 oq cho'kma	BaS_2O_3 oq cho'kma	BaCO_3 oq cho'kma	BaHPO_4 oq cho'kma
Bariyli tuzining HCl ga munosabati	erimaydi	eriydi, SO_2 gazi ajraladi	eriydi, SO_2 gazi va S ajraladi	eriydi, CO_2 gazi ajraladi	eriydi
Magnezial aralashma ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	—	—	—	—	MgNH_4PO_4 oq cho'kma
Molibden suyuqligi ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$)	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \times$ $\times 12\text{MoO}_3 \times$ $2\text{H}_2\text{O}$ sariq cho'kma
Oksidlovchilar KMnO_4 yoki I_2	—	eritma rangsizlanadi	eritma rangsizlanadi	—	—
Ammoniyli tuzlar $\text{NH}_4\text{Cl}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—
Fuksin	—	eritmada gi pushti rang yo'qoladi	—	—	—
Alanga rangining bo'yalishi	—	—	—	—	—

62-§. SO_4^{-2} ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

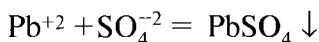
Sulfat ioni SO_4^{-2} sulfat kislota H_2SO_4 anionidir. Sulfat kislolaning bariy, stronsiy, kalsiy va qo‘rg‘oshinli tuzlari suvda erimaydi. Boshqa sulfatlar: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 yaxshi eriydi va eritmalari kislotali muhit hosil qiladi. SO_4^{-2} rangsiz aniondir.

1. Bariy xlorid bilan o‘tkaziladigan reaksiya. SO_4^{-2} ionlari BaCl_2 eritmasi bilan oq cho‘kma BaSO_4 hosil qiladi. Bariy sulfat kuchli kislolaning tuzi bo‘lib, suvda ham, kislotalarda ham erimaydi. Bu bilan BaSO_4 boshqa hamma anionlarning bariyli tuzlaridan farqlanadi; uning ana shu xossasidan SO_4^{-2} ionini topishda foydalaniladi.



Reaksiyani tajribada ko‘rish uchun, masalan, 2—3 tomchi natriy sulfat eritmasiga 2—3 tomchi bariy xlorid qo‘shiladi. Oq cho‘kma hosil bo‘ladi. Cho‘kma ikki qismga bo‘linadi va uning bir qismiga xlorid kislota hamda ikkinchi qismiga ishqor ta’sir ettiriladi. Bunda cho‘kmaning erish-erimasligi kuzatiladi.

2. Qo‘rg‘oshin tuzlari bilan o‘tkaziladigan reaksiya. Qo‘rg‘oshin (Pb^{+2} ioni) eruvchan tuzlari SO_4^{-2} ionlari bilan oq cho‘kma PbSO_4 hosil qiladi:



Bu cho‘kma suyultirilgan kislotalarda erimaydi, lekin qizdirilganda o‘yuvchi ishqorlarda va ammoniy atsetatda eriydi.

$\text{PbSO}_4 \downarrow$ konsentrlangan sulfat kislotada erib, qo‘rg‘oshin bisulfat hosil qiladi:



3. Kumush nitrat AgNO_3 bilan o'tkaziladigan reaksiya.

AgNO_3 sulfatlarning suyultirilgan eritmalari bilan cho'kma bermaydi, chunki Ag_2SO_4 suvda deyarli yaxshi eriydi. Lekin sulfatlarning konsentrlangan eritmalarida oq rangli Ag_2SO_4 cho'kmasi hosil bo'lishi mumkin.

Mikrokristalloskopik reaksiya. SO_4^{-2} ioni topiladigan eritmaning bir tomchisiga bir tomchi $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ yoki $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan qo'shiladi va chetida gardish dog' paydo bo'lguncha qizdiriladi. Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning mikrokristallari hosil bo'ladi (16-rasmga q.).

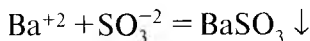
63-§. SO_3^{-2} ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

Sulfit ion SO_3^{-2} sulfit kislota (H_2SO_3) ning anionidir. Bu anion beqaror bo'lib, suvdagi eritmalarda osongina angidrid va suvga parchalanadi. SO_2 ning suvdagi eritmasi kislotali reaksiyaga ega va uning tarkibida ozgina miqdorda H_2SO_3 bo'ladi. SO_3^{-2} anioni rangsizdir.

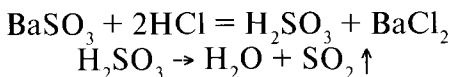
Sulfit kislolaning tuzlaridan ishqoriy metallarning tuzlarigina suvda yaxshi eriydi, boshqa sulfitlar suvda turlicha eriydi, lekin kislotalarda, chunonchi HCl da yaxshi eriydi, Na_2SO_3 va K_2SO_3 ning eritmaları gidroliz natijasida ishqoriy muhit ($\text{pH} = 9$) namoyon qiladi.

Sulfitlar suvdagi eritmalarida asta-sekin oksidlanib, sulfatlarga aylanadi.

1. Bariy xlorid bilan o'tkaziladigan reaksiya. BaCl_2 sulfit ionlar bilan bariy sulfitning oq kristall cho'kmasini hosil qiladi:

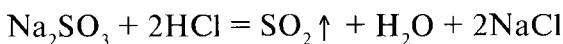


Cho'kma HCl va HNO_3 eriydi, reaksiya natijasida sulfit angidrid SO_2 ajralib chiqadi:

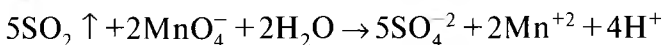
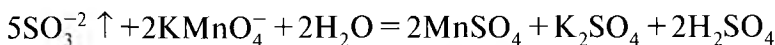
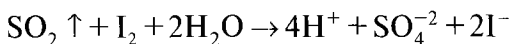
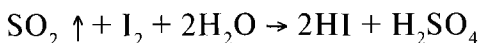


Reaksiyaning bajarilishi. Natriy sulfitning 4—5 tomchi eritmasiga 4—5 tomchi bariy xlorid eritmasi qo‘shiladi. Cho‘kmaning nitrat va xlorid kislotalaridagi eruvchanligi tekshiriladi. Agar cho‘kma kislotalarda to‘liq erimasa, u holda, cho‘kma bariy sulfatdan iborat bo‘ladi.

2. Kislotalar bilan o‘tkaziladigan reaksiya. Kislotalar hamma sulfitlarni (suvda eriydiganlarini ham, erimaydiganlarini ham) parchalab, $\text{SO}_2 \uparrow$ ajratib chiqaradi:



Sulfit anhidrid gazining ajralib chiqayotganligi uning hididan yoki yodning hamda kaliy permanganat eritmasining rangsizlanishidan bilinadi:

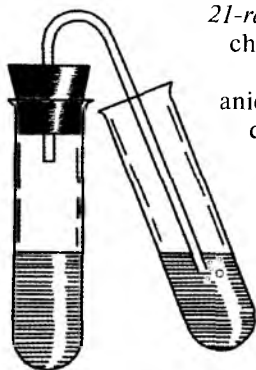


Bu reaksiya maxsus asboblarda o‘tkaziladi (20—21-rasmlar). Sklyankaga natriy sulfit eritmasidan 5—6 tomchi solinadi, ustidan 5—6 tomchi sulfat kislota eritmasi tomiziladi va sklyankaning og‘zi 1—2 tomchi yodli (yoki ozroq kislota qo‘shilgan kaliy permanganatli) pipetka o‘rnatilgan tiqin bilan berkitiladi. Reaksiyada ajralib chiqadigan sulfit anhidrid pipetkadagi eritmani rangsizlantiradi. Bu tajribani probirkada ham o‘tkazsa bo‘ladi, bunda ajralib chiqayotgan sulfit anhidridni hididan aniqlash mumkin.

3. Kuchli oksidlovchilar bilan o‘tkaziladigan reaksiyalar. KMnO_4 , yod va boshqa kuchli oksidlovchilar sulfit ionlarni SO_4^{-2} ionlariga qadar oksidlaydi.

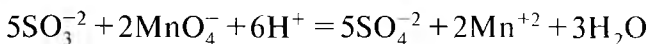


20-rasm.
Reaksiyada hosil bo'ladigan gazlarni aniqlash asbobi.

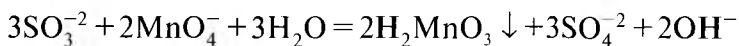


21-rasm. Ajralib chiqayotgan gazlar aniqlanadigan qurilma.

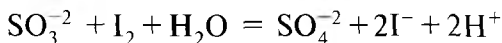
Kislotali muhitda kaliy permanganat KMnO_4 sulfitlar ta'sirida marganes (II) tuzlariga qadar qaytariladi, ya'ni MnO_4^- ionlariga xos binafsha rang yo'qoladi:



Ishqoriy yoki neytral muhitda KMnO_4 sulfit ioni ta'sirida dastlab olti valentli marganesga mos keladigan manganat kislota ioni MnO hosil bo'ladi va eritma yashil rangga kiradi. Shundan keyin eritma qizdirilsa, manganat kislota $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ning qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi:



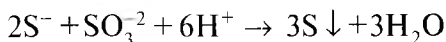
Tarkibida sulfit ionlari bo'lgan eritmaga yod eritmasi aralastirilganda erkin yod uchun xos rang yo'qoladi:



4. SO_3^{-2} ionining qaytarilishi. SO_3^{-2} ionida oltingugurtning valentligi oraliq qiymat (+4) ga ega; shuning uchun u ortishi ham, kamayishi ham mumkin. Boshqacha aytganda, SO_3^{-2} ion ham oksidlanish, ham qaytarilish xossasiga ega. SO_3^{-2} ning qaytarilishidan erkin

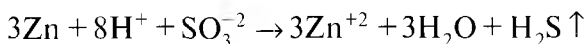
oltingugurt yoki H_2S (vodorod sulfid) hosil bo'lishi mumkin.

a) Na_2SO_3 va Na_2S eritmalaridan 2 tomchidan aralashtirib, unga kislotali muhit vujudga kelguncha xlorid yoki sulfat kislotaga qo'shiladi. Bunda sulfat kislotaga vodorod sulfidni oltingugurtgacha oksidlaydi, o'zi ham oltingugurtgacha qaytariladi, natijada oltingugurt cho'kmaga tushadi:

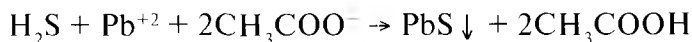


b) sulfit tuzi eritmasiga HCl ning 2 n eritmasidan mo'ltiq qo'shiladi va uning ustiga rux metallining kichikroq bo'lagi tashlanadi va qizdiriladi.

Bunda H_2S ajralib chiqadi. Uni hididan yoki $Pb(CH_3COO)_2$, yoki Na_2PbO_2 eritmasi bilan ho'llangan qog'ozning qorayishidan bilish mumkin. H_2S ajralib chiqishi SO_3^{2-} ionining qaytarilganligini bildiradi. Reaksiya tenglamasi:



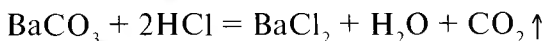
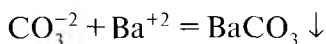
Qog'ozning qorayishi reaksiyasi:



64-§. CO_3^{2-} ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

Karbonat CO_3^{2-} ionini erkin holatda mavjud bo'lmaydigan karbonat kislotasi H_2CO_3 ning anionidir. Bu kislotaga hosil bo'lgan zahoti batamom anhidrid (CO_2) va suvga parchalanib ketadi. H_2CO_3 juda kuchsiz kislotaga bo'lganidan ishqoriy metallarning karbonatlari ishqoriy muhitga ega. H_2CO_3 ning o'rta tuzlaridan faqat kaliy, natriy va ammoniy tuzlari suvda eriydi. CO_3^{2-} ionini rangsiz anion.

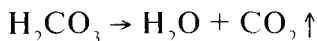
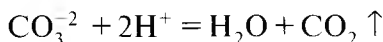
1. Bariy xlorid bilan o'tkaziladigan reaksiya. BaCl_2 , CO_3^{-2} ionini oq cho'kma BaCO_3 holida cho'ktiradi: cho'kma HCl , HNO_3 va CH_3COOH da eriydi, bunda CO_2 ajralib chiqadi:



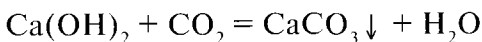
CO_2 ning ajralib chiqishi CO_3^{-2} ioni uchun xosdir.

Reaksiyaning bajarilishi. Natriy karbonatning 4—5 tomchi eritmasiga 4—5 tomchi BaCl_2 eritmasi qo'shiladi.

2. Kuchli kislotalarning suyultirilgan eritmaları bilan o'tkaziladigan reaksiya. Kuchli kislotalar karbonatlarni parchalaydi, uni CO_2 gazining ajralib chiqishidan bilish mumkin:



Ajralib chiqayotgan karbonat angidridni ohakli yoki bariyli suvning loyqalanishidan bilish mumkin:



Bu reaksiya CO_3^{-2} anioni uchun xos reaksiya hisoblanadi.

Ohakli suvga uzoq vaqt davomida CO_2 gazi yuborilganda cho'kma CaCO_3 hosil qilib eriydi:



Tajriba 20- va 21-rasmlarda ko'rsatilgan asbobda o'tkaziladi. Probirkaga 5—6 tomchi karbonat eritmasi va 5—6 tomchi sulfat kislota eritmaları tomiziladi. Probirkaning og'zi shisha nay o'rnatilgan tiqin bilan berkitiladi, nayning ikkinchi uchi yangi tayyorlangan

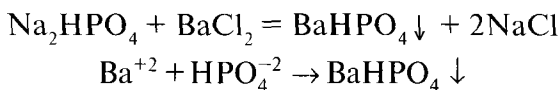
ohakli suv solingan probirkaga tushiriladi. Ohakli suvning loyqalanishi, birozdin keyin esa loyqaning erib ketishi kuzatiladi.

65-§. PO_4^{-3} ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

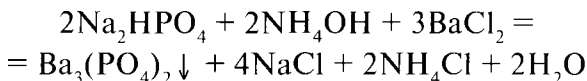
Fosfat PO_4^{-3} ioni o'rtacha kuchga ega bo'lgan ortofosfat kislotasi H_3PO_4 ning anionidir. U uch asosli kislotasi bo'lib, uch qator tuz hosil qiladi: fosfatlar Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 va b.; gidrofosfatlar Na_2HPO_4 , CaHPO_4 va b.; digidrofosfatlar NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ va b.

Fosfat kislotaning tuzlaridan faqat ishqoriy metallar va ammoniy bilan hosil qilgan tuzlari hamda ishqoriy yer metallarning digidrofosfatlari, masalan, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ suvda eriydi. Boshqa tuzlari suvda erimaydi. Lekin mineral kislotalarda, ko'pchiligi esa sirka kislotada ham eriydi. PO_4^{-3} rangsiz iondir. Fosfat ionini aniqlash reaksiyalarini o'tkazishda foydalaniladi.

Bariy xlorid bilan o'tkaziladigan reaksiya. BaCl_2 neytral muhitdagi eritmalarda fosfat ionlari bilan oq cho'kma — bariy gidrofosfat hosil qiladi:

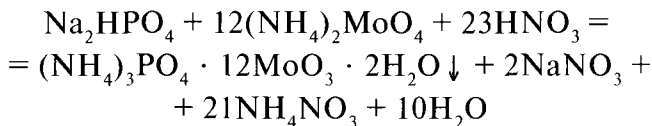


O'yuvchi ishqorlar yoki NH_4OH ishtirokida gidrofosfat HPO_4^{-2} ionlari fosfat PO_4^{-3} ionlariga aylanadi va o'rta tuzlar hosil qiladi:

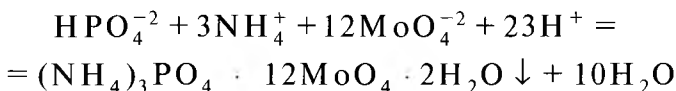


BaHPO_4 va $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ sulfat kislotadan boshqa kislotalarda eriydi.

Molibden suyuqligi bilan o'tkaziladigan reaksiya.
 Ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$ ning nitrat kislotadagi eritmasi tarkibida PO_4^{-3} ionlari mavjud eritmaga ta'sir ettirilganda ammoniy fosforomolibdatning kristall holdagi sariq cho'kmasi hosil bo'ladi:



yoki ionli shaklda:

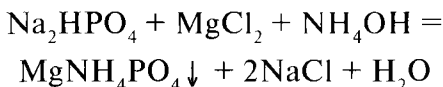


Hosil bo'lgan cho'kma natriy gidrofosfatda eriydi, shuning uchun reaktivdan mo'lroq qo'shish kerak.

Bu reaksiyada bir necha tomchi HNO_3 qo'shilgan va $50-60^\circ\text{C}$ gacha qizdirilgan 5—6 tomchi molibden suyuqligi eritmasiga Na_2HPO_4 eritmasidan 1—2 tomchi tomi-ziladi. Sariq kristall cho'kmaning hosil bo'lishi PO_4^{-3} ion borligidan dalolat beradi.

Magnezial aralashma bilan o'tkaziladigan reaksiya.

Fosfat PO_4^{-3} ionlar magniy tuzlarining eritmalari bilan NH_4OH va NH_4Cl ishtirokida magniy-ammoniy fosfatning kislotalarda oson eriydigan oq kristall cho'kmasini hosil qiladi:



yoki



Tajriba qilib ko'rish uchun 2—3 tomchi natriy gid-rofosfat eritmasiga 2—3 tomchi ammoniy xlorid, 2—3

tomchi ammiak va 2—3 tomchi magniy xlorid eritmalari qo‘shiladi. Oq kristall cho‘kma tushadi. Olingan cho‘kmaning nitrat va xlorid kislotalarda erishi tekshiriladi.

66-§. II ANALITIK GRUPPA ANIONLARI

II gruppaga asosan kislorodsiz kislotalarning anionlari: xlorid ion Cl^- , bromid ion Br^- , yodid ion I^- va b. kiradi. Bu anionlar nitrat kislotali eritmalarda Ag^+ ioni ta‘sirida cho‘kmaga tushadi, chunki ularning hosil qilgan kumush tuzlari suyultirilgan HNO_3 erimaydi (23-jadval).

Birinchi gruppaga anionlarining ko‘pchiligi AgNO_3 bilan reaksiyaga kirishib, suvda erimaydigan tuzlar hosil qiladi, lekin ularning hammasi nitrat kislotalda eriydi va II gruppaga

23-jadval

II gruppaga anionlarini aniqlashda qo‘llaniladigan reaktivlar

Anionlar / Reaktivlar	Cl^-	Br^-	I^-
AgNO_3 , HNI_3 ishtirokida	AgCl oq cho‘kma	AgBr och-sariq cho‘kma	AgI sariq cho‘kma
Kumush tuzlariga NH_4OH ning ta‘siri	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ hosil qilib eriydi	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ hosil qilib eriydi	Oz eriydi
Kuchli oksidlovchilar (MnO_2 , KMnO_4 , $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$)	Cl_2 ajraladi	Br_2 ajraladi	I_2 ajraladi
Cl_2 li suv (benzol ishtirokida)	—	Br_2 ta‘sirida benzol qavatini qo‘ng‘ir rangga bo‘yaladi	I_2 benzol qavatini binafsha rangiga kiritadi
NaNO_2 yoki KNO_2 (H_2SO_4 ishtirokida)	—	—	I_2 ajraladi
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	—	PbI_2 sariq cho‘kma
CdCO_3	—	—	—

anionlarini topishga xalal bermaydi. II gruppada anionlarining Ba^{+2} kationi bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi eriydi.

Demak, II gruppada anionlarining umumiy, ya'ni gruppada reagenti suyultirilgan HNO_3 ishtirokida $AgNO_3$ dir. II gruppada anionlari rangsizdir.

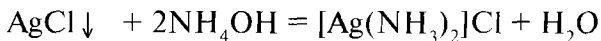
67-§. Cl^- ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

Xlorid ion Cl^- xlorid kislota HCl anionidir. Xlorid kislota gaz holatdagi vodorod xloridning suvdagi eritmasi bo'lib, eng kuchli mineral kislotalar qatoriga kiradi. Shuning uchun bu kislotalarning kuchli asoslar bilan hosil qilgan tuzlari, masalan, $NaCl$, $CaCl_2$ va boshqa xloridlarning suvdagi eritmasi neytral muhitli bo'ladi. HCl ning kuchsiz asoslar bilan hosil qilgan tuzlarining eritmasi esa kislotali muhitga ega. HBr va HI kuchli kislotalar bo'lganligi uchun yuqorida aytilgan fikrlar bromid va yodidlarga ham taalluqlidir.

Xloridlardan $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ hamda vismut, surma va kaliyning asosli tuzlari suvda qiyin eriydi. Qolgan xloridlar suvda yaxshi eriydi.

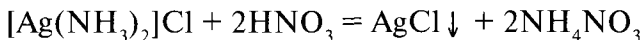
1. Kumush nitrat bilan o'tkaziladigan reaksiya. $AgNO_3$ xlorid ion Cl^- bilan oq suzmasimon cho'kma $AgCl$ ni hosil qiladi. Yorug'lik ta'sirida cho'kma avval kulrang-binafsha tusga kirib, so'ngra qorayadi (parchalanadi).

Kuchli kislotalarning qiyin eriydigan tuzi bo'lgan $AgCl$ kislotalarda, masalan, HNO_3 da erimaydi; lekin u Ag^+ ionini kompleks holda bog'lovchi moddalar: $Na_2S_2O_3$, KCN va NH_4OH ta'sirida oson eriydi. NH_4OH ta'sirida eriganda quyidagicha reaksiya borib, kompleks birikma hosil bo'ladi:

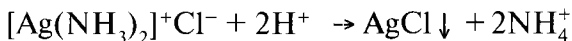


Hosil bo'lgan kompleks birikma eritmasiga nitrat kislota

qo'shilsa, kompleks ion parchalanadi, natijada $\text{AgCl} \downarrow$ yana qaytadan cho'kmaga tushadi:



yoki

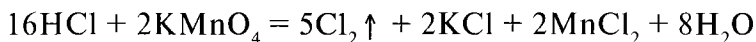


Agar cho'kmada AgCl dan tashqari AgI va AgBr tuzlari ham bo'lsa, ammoniy gidroksid ta'sirida AgI umuman erimaydi, chunki uning eruvchanlik ko'paytmasi juda kichik ($EK_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$ g-ion/l).

$EK_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ bo'lganligi uchun kumush bromid NH_4OH da erimaydi, lekin uning eruvchanligini ammoniy gidroksidning o'rniga $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ni ishlatish yo'li bilan ancha kamaytirish mumkin.

Ammoniy karbonat suvda gidrolizlanib, eritmada NH_4OH ning kichik konsentratsiyasini hosil qiladi, uning ta'siri AgCl ni eritish uchun yetarli bo'lsa ham, AgBr cho'kmasini eritish uchun yetarli bo'lmaydi.

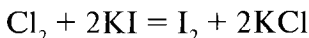
2. MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 yoki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ singari kuchli oksidlovchilar bilan o'tkaziladigan reaksiya. Kuchli oksidlovchilar kislotali muhitda Cl^- ionini erkin xlogacha oksidlaydi, masalan:



Xlor ajralib chiqayotganligini hididan yoki yodkraxmalli qog'ozning ko'karishidan bilish mumkin.

Tajriba o'tkazish uchun oksidlovchilarning birortasidan probirkaga ozgina solinadi, ustiga 4—5 tomchi konsentrlangan xlorid kislota tomiziladi. Aralashma ehtiyotlik bilan biroz qizdiriladi.

Bunda xlor gazi ajraladi va u yodni KI tarkibidan siqib chiqaradi:



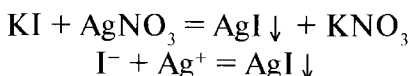
Tekshirilayotgan eritma tarkibida bromid va yodid ionlar bo'lmagani ma'qul, ular erkin holda ajralib chiqib, xlorni aniqlashga xalal beradi.

68-§. I⁻ ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

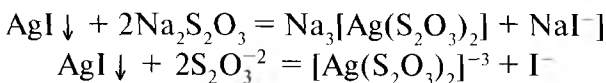
I⁻ ioni rangsiz bo'ladi. U vodorod yodidning suvdagi eritmasi bo'lgan yodid kislotaning anionidir.

Bu kislota xlorid va bromid kislotalar kabi kuchli kislotaadir. Yodid ionining tuzlaridan: AgI, PbI₂, Hg₂I₂, HgI₂, CuI₂ suvda erimaydi.

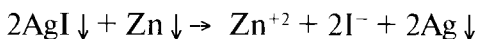
1. Kumush nitrat bilan o'tkaziladigan reaksiya. AgNO₃ ning yodid ionlari bilan o'zaro ta'sirlanishi natijasida kumush yodidning och sariq cho'kmasi hosil bo'ladi:



AgI ammiakda erimaydi (AgCl shu bilan farq qiladi). Kumush yodid natriy tiosulfat Na₂S₂O₃ va kaliy sianid KCN ta'sirida eriydi va kompleks tuzlar [AgS₂O₃]⁻¹, [Ag(CN)₂]⁻¹ Na₂S₂O₃ bilan olib boriladigan reaksiya uni ortiqcha miqdorda qo'shilishini talab qiladi:

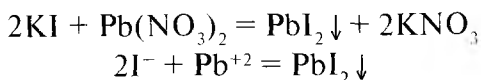


Shuningdek, AgI cho'kmasiga rux metalli kukunini (suv ishtirokida) ta'sir ettirilsa, AgI parchalanadi:



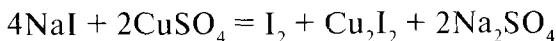
Bu reaksiyani tajribada ko'rish uchun 4—5 tomchi natriy yodid eritmasiga 4—5 tomchi AgNO₃ eritmasi qo'shiladi. Aralashma sentrifugalanadi, so'ngra ajratilgan cho'kma ustiga 5—6 tomchi suv tomizilib, ozroq rux kukunidan tashlanadi va shisha tayoqcha yordamida yaxshilab aralastiriladi. Kumush metallining qoramtir cho'kmasi hosil bo'ladi.

2. Qo'rg'oshin tuzlari bilan o'tkaziladigan reaksiya yodidlarga Pb^{+2} ionlarining suvda eruvchan tuzlari ta'sir ettirilganda qo'rg'oshin yodidning sariq cho'kmasi hosil bo'ladi:

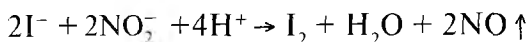
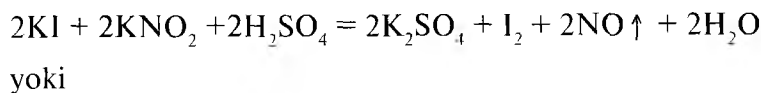


Cho'kma suvda qizdirilganda erib ketadi, eritma sovutilganda qaytadan cho'kma hosil bo'ladi.

3. Oksidlovchilar bilan o'tkaziladigan reaksiya. Yodid ioni Cl^- ionlariga nisbatan oson oksidlanadi. Hatto Fe^{+3} va Cr^{+2} singari kuchsiz oksidlovchilar ham yodidlar tarkibidan erkin yodni ajratib chiqaradi:



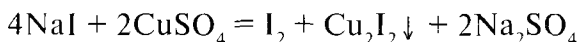
KNO_2 yoki NaNO_2 kislotali muhitda yodid ionini erkin yodgacha oksidlaydi;



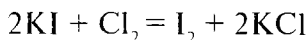
NO_2^- yodid ionini sirka kislota ishtirokida oksidlaydi. Bundan NO_2^- ni topishda foydalaniladi.

Reaksiyaning bajarilishi. Tekshirilayotgan eritmaning 3—4 tomchisiga 2 n H_2SO_4 eritmasidan 2—3 tomchi, I_2 eritmasidan 2—3 tomchi va KNO_2 yoki NaNO_2 eritmasidan 2—3 tomchi qo'shiladi. Eritmaning ko'k rangga kirishi I^- ionlari borligini ko'rsatadi. Eritma qizdirilganda ko'k rang yo'qoladi, eritma soviganda rang qaytadan paydo bo'ladi.

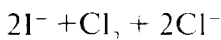
Bu reaksiya I^- ni topish uchun eng qulay hisoblanadi, chunki kislotali muhitda Cl^- va Br^- ionlari nitrit tuzlari ta'sirida oksidlanmaydi.



Oksidlovchilardan xlorli suv va nitrit tuzlari ko'p ishlatiladi. Xlorli suv erkin yodni yodidlar tarkibidan oson siqib chiqaradi:

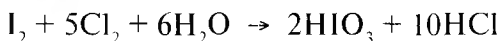


yoki

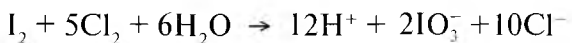


Aralashma benzol yoki tozalangan benzin (rangsiz) qo'shib chayqatilsa, organik erituvchi qavatidagi erkin yod erib, uni binafsha rangga kiritadi. Agar yodning miqdori juda kam bo'lsa, o'ta sezgir reaktiv kraxmal kleysteri ishlatiladi.

Xlorli suv qo'shishda ehtiyot bo'lish kerak. Xlorning ortiqcha miqdori hosil bo'lgan yodni oksidlab, yodat kislotasi HIO_3 gacha oksidlanishi natijasida rang yo'qoladi:

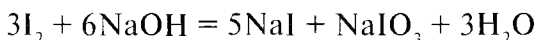


yoki



Agar eritmada I^- ionlari bilan birga Br^- ionlari ham bo'lsa, avval I^- ionlari oksidlanadi, buni benzol qavatida binafsha rangning yo'qolishidan bilish mumkin. Shundan so'ng Br^- ionlarining oksidlanishi va erkin Br_2 molekularining hosil bo'lishi kuzatiladi, bunda benzol qavati qizil-qo'ng'ir rangga bo'yaladi. Xullas, xlorli suv yordamida I^- va Br^- ionlaridan birini ikkinchisi ishtirokida aniqlash mumkin.

Yodni aniqlash reaksiyasi 2 n H_2SO_4 eritmasidan tomizib kislotali muhitga keltirilgan eritmalarda o'tkaziladi, chunki ishqoriy muhitda yodga xos rang yo'qoladi:



Reaksiyani bajarish uchun probirkada KI tuzi eritmasidan bir tomchi olib, 2—3 tomchi 2 n H_2SO_4 va 3—4 tomchi benzol (yoki tozalangan benzin) qo‘shib, tomchilatib xlorli suv qo‘shiladi. Har bir tomchi xlorli suv qo‘shilgandan so‘ng aralashma chayqatiladi va organik erituvchi qavatining rangiga e‘tibor beriladi. Yod uchun xos binafsha rang hosil bo‘ladi.

69-§. III ANALITIK GRUPPA ANIONLARI

1. Anionlarning III gruppasiga ionlardan nitrat NO_3^- , nitrit NO_2^- , atsetat CH_3COO^- va boshqalar kiradi. Bu anionlarning bariy va kumush bilan hosil qiladigan tuzlari eruvchandir. Shu sababli $AgNO_3$ ham, $BaCl_2$ ham III gruppaga anionlarini cho‘kmaga tushirmaydi. Kumush tuzlaridan $AgNO_2$ ($EK = 1,6 \cdot 10^{-4}$), CH_3COOAg ($EK = 4 \cdot 10^{-3}$) va $AgNO_3$ ($EK = 5 \cdot 10^{-2}$) boshqalariga nisbatan kamroq eriydi, shuning uchun ular yetarli darajada konsentrlangan eritmalardan cho‘kmaga tushishi mumkin. III gruppaga anionlarining umumiy reagenti yo‘q. NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- anionlari rangsiz ionlardir (24-jadval).

24-jadval

Anionlarni aniqlashda qo‘llaniladigan reaktivlar

Anionlar Reaktivlar	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-
$FeSO_4$ (kons.) H_2SO_4 ishtirokida	$[Fe(NO)]SO_4$ qo‘ng‘ir tusli halqa	$[Fe(NO)]SO_4$ qo‘ng‘ir tusli halqa	—
$Cu^+ H_2SO_4$	NO_2^- - ajraladi	—	—
HCl, H_2SO_4 (suyultirilgan kislota)	—	$NO_2 \uparrow$ ajraladi	CH_3COOH
KI (sulfat kislota ishtirokida)	—	I_2 ajraladi	—

KMnO ₄ (sulfat kislota ishtirokida)	—	ioniga xos olcha rangi yo'qoladi	—
NH ₄ Cl yoki (NH ₄) ₂ SO ₄ ishtirokida qizdirish	—	NO gazi ajraladi	—
FeCl ₃	—	—	Fe(OH) × × (CH ₃ COO) ₂

70-§. NO₃⁻ ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

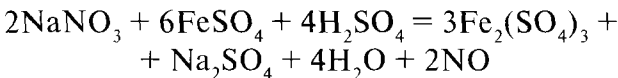
NO₃⁻ ionini eng kuchli mineral kislotalardan bo'lgan nitrit kislota HNO₃ anionidir. Nitrat kislota ko'pgina qaytaruvchilarni oksidlaydigan kuchli oksidlovchidir. Shu sababli HNO₃ analiz paytida HCl va H₂SO₄da erimaydigan ko'pgina metall va qotishmalarni, ba'zi sulfidlarni eritishda va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Uning qaytarilishidan ko'pincha azot (IV) oksid NO₂ yoki azot (II) oksid NO hosil bo'ladi.

Azot (IV) oksid har xil moddalarning konsentrlangan HNO₃ ta'sirida oksidlanishidan, azot(II) oksid esa shu moddalarning suyultirilgan HNO₃ ta'sirida oksidlanishidan hosil bo'ladi. Ba'zi hollarda nitrat kislota erkin holatdagi azot N₂ yoki ammiak NH₃ hosil qilib qaytarilishi ham mumkin.

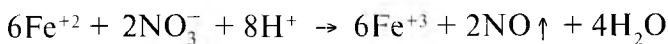
Nitratlar suvda yaxshi eriydi, shu sababli NO₃⁻ ionini topishda deyarli hamma vaqt bu ion bilan boradigan oksidlash reaksiyalaridan foydalaniladi.

1. Temir (II) sulfit bilan o'tkaziladigan reaksiya.

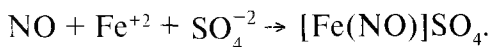
FeSO₄ nitrat kislota va uning tuzlarini azot (II) oksidgacha qaytaradi:



yoki



Azot (II) oksid ortiqcha miqdordagi reaktiv bilan qo'ng'ir rangli beqaror kompleks ion $[\text{Fe}(\text{NO})]^{+2}$ hosil qiladi:

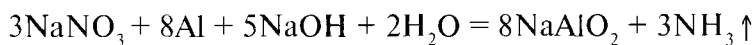


Bu reaksiyani tajribada ko'rish uchun FeSO_4 ning to'yingan 5—6 tomchi eritmasiga natriy nitrat eritmasidan 2—3 tomchi qo'shiladi va aralashtiriladi. So'ngra ehtiyotlik bilan probirka devorlari bo'ylab 5—6 tomchi konsentrlangan sulfat kislota quyiladi. Ikkala suyuqlikning bir-biri bilan tutashgan joyida to'q-qo'ng'ir rangli halqa hosil bo'ladi.

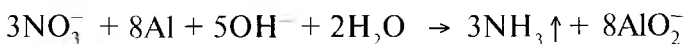
Reaksiyani boshqa usulda bajarish ham mumkin. Soat oynasiga 2—3 tomchi NaNO_3 eritmasi tomiziladi, uning ustiga FeSO_4 ning kichkina kristalli solinadi va bir tomchi konsentrlangan H_2SO_4 qo'shiladi. FeSO_4 kristalli atrofida qo'ng'ir rangli kompleks birikma $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ hosil bo'ladi.

NO_2^- ionlari ham shunday reaksiya beradi. Bu holda reaksiya suyultirilgan H_2SO_4 bilan va hatto CH_3COOH bilan ham boradi.

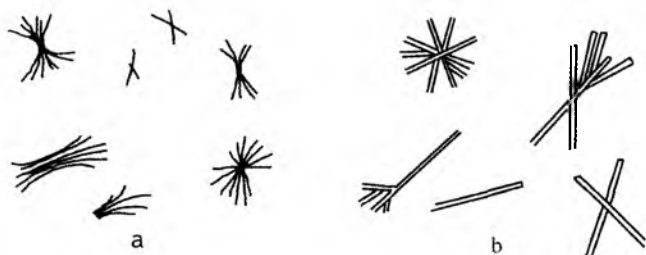
2. Ammiakgacha qaytarilish reaksiyasi. Alyuminiy (Al) yoki rux (Zn) metalli NaOH ishtirokida nitrat kislota va uning tuzlari tarkibidagi nitrat ionini ammiakgacha qaytaradi:



yoki



Reaksiyaning bajarilishi. NaNO_3 yoki NaOH_2 ning 4—5 tomchi eritmasiga 5—6 tomchi 6 n NaOH eritmasi



22-rasm. *a* — nitron nitrit $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_2$ ning kristallari;
b — nitron nitrit $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ ning kristallari.

va Al (yoki Zn) metallining 1—2 donachasi qo‘shiladi. Probirkadagi aralashma suv hammomida biroz qizdiriladi. Ajralib chiqayotgan ammiakni hididan yoki probirka og‘ziga tutilgan namlangan qizil lakmus qog‘ozining ko‘karishidan bilish mumkin. NO_3^- ionini topishga NH_4^+ xalal beradi. Shu sababli eritmada NH_4^+ ioni mavjud bo‘lsa, eritmaga ishqor qo‘shib qizdirish yo‘li bilan u yo‘qotiladi.

Nitron $C_{20}H_{16}N_4$ bilan o‘tkaziladigan mikrokrystalloskopik reaksiya. Nitron sirka kislotali muhitda nitratlar ta’sirida $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ tarkibli ignasimon kristallar hosil qiladi (22-rasm, *a*, *b*).

Reaksiyaning bajarilishi. Tekshirilayotgan nitrat eritmasining 1 tomchisiga 5% li sirka kislotada eritilgan organik asos — «nitron»ning 10% li eritmasidan 1 tomchi tomiziladi. Bunda nitron nitratning (mikroskop ostida qaraganda) 22-rasmda ko‘rsatilgan shakldagi igna boylamlariga o‘xshash kristallari hosil bo‘ladi.

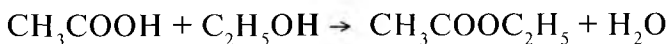
Nitron bilan nitrit ionlari ham kristall holatdagi cho‘kma hosil qiladi. Lekin bu holda hosil bo‘lgan kristallar NO_3^- ioni bilan hosil qilgan kristallardan ancha farq qiladi.

71-§. CH_3COO^- ANIONIGA XOS REAKSIYALAR

Atsetat-ion bir asosli ancha kuchsiz ($K_g = 1,74 \cdot 10^{-5}$) bo'lgan sirka kislota CH_3COOH anionidir. Uning deyarli barcha tuzlari — atsetatlar suvda yaxshi eriydi. Kumush atsetat boshqalarga nisbatan kamroq eriydi, ba'zi asosli tuzlar, masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{CH}_3\text{COO}$ esa qiyin eriydi.

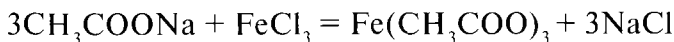
1. Etil spirt bilan o'tkaziladigan reaksiya. Sirka kislota va uning tuzlari eritmalariga konsentrlangan H_2SO_4 ishtirokida spirt ta'sir ettirilganda mevaning hidini eslatuvchi etilatsetat efiri hosil bo'ladi.

Uni hididan bilish mumkin.

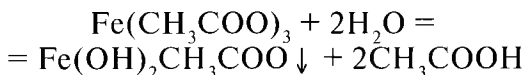


Reaksiyani o'tkazish uchun 5—6 tomchi natriy atsetat eritmasiga 5—6 tomchi etil spirt va 5—6 tomchi konsentrlangan sulfat kislota qo'shiladi. Aralashma suv hammomida qizdiriladi, so'ngra sovuq suvli stakanga quyiladi. Bunda xushbo'y efir hidining kelishi dastlabki eritmada atsetat ion borligini bildiradi.

2. Temir (III) xlorid bilan o'tkaziladigan reaksiya. FeCl_3 sirka kislota tuzlarining eritmali bilan reaksiyaga kirishib, temir atsetat hosil qiladi:

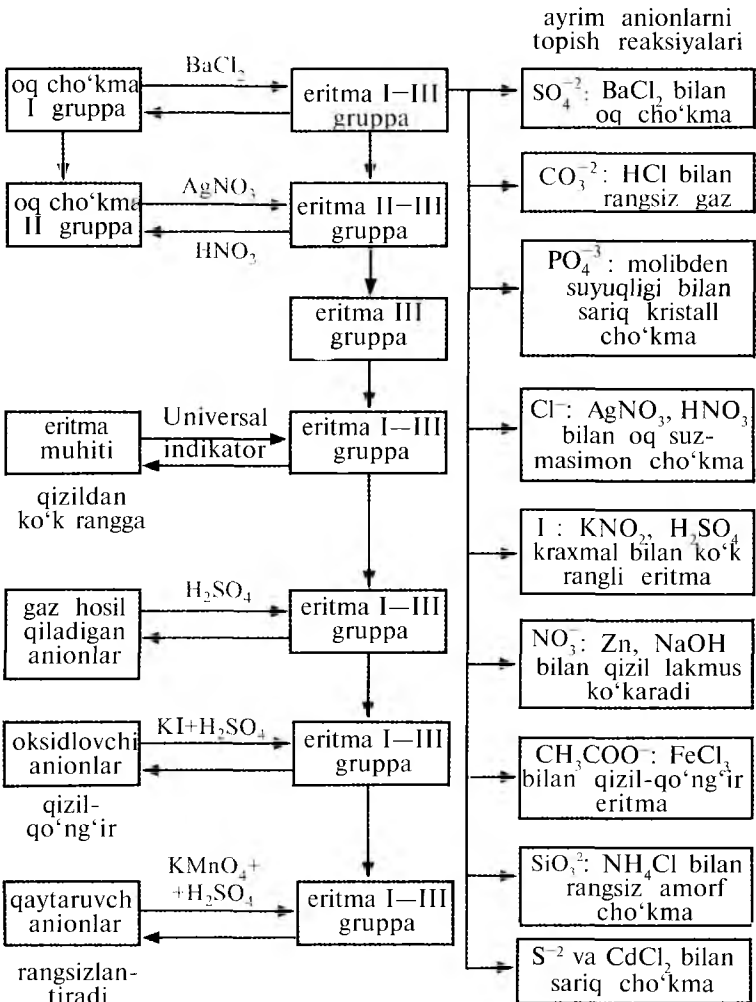


Eritma qizdirilganda gidroliz sodir bo'lishi natijasida temir gidroksoatsetatning qizil-qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi.



8—10 tomchi natriy atsetat eritmasiga 3—4 tomchi FeCl_3 eritmasi va 8—10 tomchi suv qo'shiladi. Aralashma qizdirilganda, gidroksotuz cho'kmaga tushadi. I—II—III grupp anionlari aralashmasi analizi 25-jadvalda keltirilgan.

I—II—III analitik gruppalar anionlari aralashmasini
analiz qilish sxemasi



72-§. SAVOLLAR VA MASHQLAR

1. Anionlar nechta gruppaga bo'linadi?
2. I gruppada anionlariga xos reaksiya tenglamasini yozing.
3. II gruppada anionlarining umumiy reaksiyalarini keltiring.
4. III gruppada anionlarining umumiy reagenti bormi?
5. III gruppada anionlariga xos reaksiyalar tenglamalarini yozing.
6. BaCO_3 , BaSO_4 , BaHPO_4 cho'kmalarini (anionlarni) qanday ajratish mumkin?
7. II gruppada anioni ta'sirida hosil bo'lgan cho'kma AgCl ni qanday qilib eritish mumkin? Reaksiya tenglamasini yozing.

IX bob

TARKIBI NOMA'LUM BO'LGAN MODDANING (QURUQ TUZINI) ANALIZ QILISH TARTIBI

Quruq tuzni analiz qilish tartibi.

Tuz tarkibida quyidagi kationlar (K^+ , NH_4^+ , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2}) va anionlar (SO_4^{-2} , CO_3^{-2} , Cl^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^-) bo'lishi mumkin (beriladigan tuz suvda yoki sirka kislotada eriydi).

Analiz uchun berilgan kontrol tuzni eritmaga o'tkazish va analiz qilish tartibi.

1. Tuzni eritish.

Berilgan tuzdan ozginasini probirkaga solib, 15—20 tomchi distillangan suv bilan aralashtiriladi va tuz eritmasi hosil qilinadi.

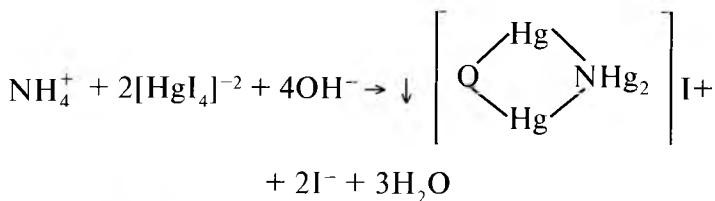
Suvda erimaydigan tuzni sirka kislotada ta'sirida eritmaga o'tkazish va analiz qilish. Berilgan tuzning ozgina qismini probirkaga solib, 2 n CH_3COOH sirka kislotasi bilan aralashtiriladi va hosil bo'lgan tuz eritmasi analiz qilinadi.

2. Taxminiy kuzatish va sinash:

a) eritmaning pH ini aniqlash. Agar analizning oldingi bosqichida (tuz eritilganda) eritmaga kislota qo'shilgan bo'lsa, III gramma kationlarini ammoniy sulfid ta'sirida cho'ktirmasdan oldin aralastirilganda yo'qolib ketmaydigan ozgina loyqa hosil bo'lguncha eritma neytrallanadi va so'ngra eritma pH i aniqlanadi. Eritmaning pH ini aniqlash uning kuchli kislotali ($pH < 2$) ekanini ko'rsatganda, ya'ni unda erkin kislota borligi taxmin qilinganda ham shunday yo'l tutish kerak.

b) NH_4^+ ionini topish. II va III gramma kationlari umumiy reagent bilan cho'ktirilganda eritmaga NH_4^+ ionini kiritiladi va shuning uchun uni avval eritmaning bir qismidan aniqlash kerak.

Eritmaga ozroq ishqor yoki biror karbonat eritmasidan quyib, eriydigan karbonatlar cho'kmaga tushiriladi. Cho'kma ustidagi eritmaga 2—3 tomchi Nessler reaktivi tomizilsa, eritmada NH_4^+ ion bo'lganida quyidagicha tuz cho'kmaga tushadi:



Bu NH_4^+ ionini uchun juda sezgir reaksiya hisoblanadi.

NH_4^+ ionini, oldin aytib o'tilganidek topiladi, ya'ni tekshiriladigan eritmaning 1—2 tomchisiga 3—4 tomchi NaOH eritmasi qo'shiladi, aralashma qizdiriladi. Bunda ammiak NH_3 ning ajralib chiqishi (namlangan lakmus qog'ozi ko'karadi) eritmada NH_4^+ kationini borligini ko'rsatadi.

d) Fe^{+++} va Fe^{++} ionlarini III gramma kationlarini cho'ktirishdan oldin topish kerak, chunki III gramma

kationlari cho'ktirilgandan va cho'kma HNO_3 da eritilgandan keyin ham temir Fe^{+++} ionlari bo'ladi.

Fe^{+++} ionini topish. Tekshiriladigan eritmaning 1—2 tomchisiga 2 n HCl eritmasidan va $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasidan 1—2 tomchi qo'shib aralashtiriladi. Ko'k cho'kma — «Berlin lazuri» (17-jadval) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ning hosil bo'lishi eritmada Fe^{+++} ion borligini ko'rsatadi.

e) kislotali muhitda aniqlanayotgan eritmada 1—2 tomchi olib, bir tomchi NH_4CNS (yoki KCNS) eritmasidan ta'sir ettirish ham mumkin. Bunda Fe^{+++} ishtirokida $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ hosil bo'lishi tufayli eritma qizil rangga kiradi.

Kislotali muhitda tekshirilayotgan eritmaning 1—2 tomchisiga 2—3 tomchi $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ qo'shiladi, ko'k cho'kma «turnbul ko'ki»ning hosil bo'lishi Fe^{++} ionining borligini ko'rsatadi.

3. III grupp kationlarini II va I grupp kationlaridan ajratish. III grupp kationlari ikkinchi va birinchi grupp kationlarini analiz qilishda qo'llaniladigan ko'pgina reaktivlar ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2HPO_4) bilan cho'kma hosil qiladi, shuning uchun ularni II va I grupp kationlaridan ajratish zarur. Tekshirilayotgan eritmada 25—30 tomchi olib, unga 8—10 tomchi ammoniy xlorid NH_4Cl eritmasidan va tomchilab 2 n NH_4OH eritmasidan (chayqatilganda yo'qoladigan loyqa hosil bo'lguncha yoki kuchsiz ishqoriy muhit hosil bo'lguncha) qo'shiladi. Aralashma qaynaguncha qizdiriladi, so'ngra III grupp kationlarining umumiy reagenti $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eritmasidan 25—30 tomchi qo'shiladi, suv hammomida 3—5 minut davomida qizdiriladi, hosil bo'lgan loyqa sentrifugalanadi va cho'kma ustidagi sentrifugatni yana 1—2 tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eritmasidan tomizib (hosil bo'lgan cho'kmani chayqatmasdan), cho'kish to'liq amalga oshganligi sinab ko'riladi.

Agar sentrifugat loyqalansa (demak, cho'kish to'liq amalga oshgan emas), eritmaga yana 6—8 tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

qo'shiladi va aralashma sentrifugalanadi. Sentrifugat boshqa probirkaga olinadi. Cho'kma tarkibida Cl^- ionlarining bo'lishi Mn^{+2} kationini aniqlashga xalal beradi. Shuning uchun cho'kma ammoniy nitrat qo'shilgan issiq suv bilan 3—4 marta yuviladi, tozalangan cho'kma III grupp kationlari aralashmasini analiz qilish usullari bilan ishlanadi (12-jadval).

Eritmani I—II grupp kationlarini aniqlash uchun tayyorlash. Sentrifugat (3-punkt) tarkibidagi ortiqcha ammoniy sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ havo ta'sirida oksidlanib, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ga aylanishi mumkin. Natijada u II grupp kationlari bilan kam eruvchan sulfatlar hosil qiladi. Demak, sentrifugat tarkibidagi ammoniy sulfid eritmaga kislota ta'sir ettirish yo'li bilan parchalanishi zarur. Sentrifugat tigelga to'liq o'tkaziladi va sirka kislota qo'shib, kislotali muhit hosil qilinadi, so'ngra yarmi qolguncha bug'latiladi. Hosil bo'lgan oltingugurt cho'kmasi sentrifugalash yo'li bilan ajratiladi, sentrifugat esa quruq qoldiq hosil bo'lguncha bug'latiladi. Quruq massa ammoniy tuzlari parchalanguncha qattiq qizdiriladi, chunki II grupp kationlarining karbonatlari ammoniyli tuzlar ishtirokida eruvchan bo'ladi. Quruq qoldiq 10—12 tomchi 2 n xlorid kislotada eritiladi va I—II grupp kationlari aralashmasi singari tekshiriladi (10-jadval).

Tekshirilayotgan tuz tarkibidagi kationlar topib bo'lingandan keyin anionlarni topish maqsadga muvofiqdir.

1. *I grupp anionlarini aniqlash.* 2 tomchi neytral yoki kuchsiz ishqoriy eritma ($\text{pH} = 7-9$) ga 2—3 tomchi BaCl_2 eritmasidan qo'shing. Cho'kmaning hosil bo'lishi eritmada I grupp anionlarining borligini ko'rsatadi (22-jadval).

2. *II grupp anionlarini aniqlash.* Tekshiriladigan 2—3 tomchi eritmaga 2—3 tomchi AgNO_3 qo'shing. Agar cho'kma hosil bo'lsa, bir necha tomchi HNO_3 qo'shing. Cho'kmaning HNO_3 da erimasligi eritmada II grupp anionlarining borligini ko'rsatadi (23-jadval).

3. *III grupp anionlarini analiz qilib toping* (24-jadval).

X bob

MIQDORIY ANALIZ

73-§. MIQDORIY ANALIZ VA UNING VAZIFALARI

Miqdoriy analiz analitik kimyoning tarkibiy qismi bo'lib, uning vazifasi modda tarkibiga kirgan element yoki birikmalarning foiz hisobidagi miqdorini aniqlashdan iborat.

Miqdoriy analiz fanda va ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega. Masalan, noma'lum moddaning kimyoviy formulasi uning tarkibiy qismlarining analizda topilgan foiz hisobidagi miqdoriga qarab aniqlanadi.

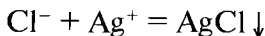
Ishlab chiqarish jarayonining hamma bosqichlarida injener-texnolog ishlab chiqarilayotgan materiallarning sifat va miqdoriy tarkibini bilishi zarur. Masalan, cho'yan quyish va oyna ishlab chiqarish sanoatida pechga solinadigan materiallarning tarkibini bilgan holdagina shixtani to'g'ri tayyorlash mumkin. Sanoat va metallurgiyaning deyarli barcha tarmoqlarida jarayonlar miqdoriy analiz usullari yordamida nazorat qilib turiladi. Geologiyani va, ayniqsa, foydali qazilmalar topishni miqdoriy analizsiz tasavvur etish qiyin.

Qishloq xo'jaligi amaliyotida tuproq, o'simlik, o'g'itlar, zararli kimyoviy moddalar va ozuqalar tarkibi miqdoriy jihatdan tekshiriladi. Mineral o'g'itlar tarkibidagi N_2 , P_2O_5 yoki K_2O ning foiz hisobidagi miqdoriga ko'ra, ulardan eng samarali ta'sir etuvchilarni tanlab olish mumkin. O'simlik zararkunandalariga qarshi ishlatiladigan zaharli moddalarning ta'siri eng samarali bo'lgan chegara ham miqdoriy analiz usullari yordamida aniqlanadi.

Miqdoriy analizni bajarishda kimyoviy usullar bilan bir qatorda fizik-kimyoviy hamda fizikaviy usullar ham keng qo'llaniladi.

Miqdoriy analiz usullari

Miqdoriy analiz usullariga quyidagilar kiradi: 1) tortma (gravimetrik) analiz, 2) hajmiy (titrimetrik) analiz, 3) gaz analizi. Miqdoriy analizda ham sifat analizda qo'llaniladigan ionlar reaksiyasidan foydalaniladi. Masalan, agar xlor (to'g'rirog'i, xlorid) ionlarining miqdorini aniqlash kerak bo'lsa, uni eritmadan kumush ionini bilan cho'ktiriladi:



Gravimetrik analiz. Bu usul analiz qilinadigan moddani va so'ngra ajratib olingan aniqlanadigan element (birikma)ni analitik tarozida tortishga asoslangan. Analiz quyidagi tartibda bajariladi. Tekshirilayotgan modda namunasi analitik tarozida tortiladi, so'ngra namuna eritmaga o'tkaziladi, zaruriy komponent (miqdorini aniqlash kerak bo'lgan element, ion) kam eruvchan va aniq tarkibli birikma holda cho'ktiriladi, cho'kmani filtrlab, eritmadan ajratiladi (sentrifugalanadi). Cho'kma massasi o'zgarmay qolguncha quritiladi va analitik tarozida tortiladi. Cho'kmaning massasini va tarkibini bilgan holda zaruriy komponentning foiz hisobidagi (cho'kmadagi va olingan namunadagi) miqdori hisoblab topiladi.

Masalan, 0,06518 g NaCl analiz qilinganda 0,1445 g cho'kma tushgan. AgCl ning bir gramm molekulasida (143,3 g) 1 g-atom (35,46 g) Cl borligini nazarga olib, shunday yozish mumkin:

143,3 g AgCl tarkibida 35,5 g Cl bor,
0,1445 g AgCl tarkibida x g Cl bor.

$$x = \frac{0,1445 \cdot 35,46}{143,3} = 0,03576 \text{ g.}$$

Xlorning topilgan miqdorini hammasi avvalgi analiz uchun olingan osh tuzi NaCl ning tarkibida ekanligini nazarga olsak, osh tuzidagi xlorning foiz miqdorini aniqlash qiyin emas.

0,06518 g NaCl da 0,03576 g Cl bo'lsa,
100 g NaCl da y g Cl bo'ladi.

$$y = \frac{0,03575 \cdot 100}{0,06518} = 54,86\%.$$

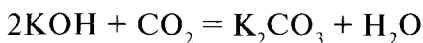
Xlor miqdorini boshqa usul — titrlash usuli bilan ham aniqlash mumkin, ya'ni xlor ionini cho'ktirish uchun sarflangan va konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan reaktiv AgNO₃ eritmasining hajmini o'lchash bilan ham aniqlash mumkin. Reaktivning aniq konsentratsiyali eritmasining reaksiya uchun sarflangan hajmini aniq o'lchashga asoslangan analiz usuli *hajmiy analiz* deyiladi.

Hajmiy analizda tarkibi tekshirilayotgan eritmaga reaktiv eritmasidan ekvivalent miqdorda qo'shiladi. Ularning ekvivalentlik nuqtasi indikator (masalan, fenolftalein) yordamida yoki boshqa usullar bilan aniqlanadi. Masalan, sarflangan aniq konsentratsiyali ishqor eritmasining hajmini bilgan holda tekshirilayotgan eritmadagi kislota konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin.

Titrimetrik analiz usulining muhim afzalligi shundaki, bu analizni bajarish uchun oz vaqt — 15—20 minutgacha talab qilinadi, tortma analizni bajarish uchun 5—6 soat vaqt ketadi. Shuning uchun amalda, masalan, ishlab chiqarishni kimyoviy nazorat qilishda hajmiy analiz katta ahamiyatga ega.

Gaz analizi. Texnologik jarayonlarni nazorat qilib turishda gaz analizi usulidan keng foydalaniladi. Bu usulning asl mohiyati shundan iboratki, gazlar aralashmasi maxsus reaktiv eritmasi orqali o'tkazilganda

ayrim komponentlarning eritmaga yutilishi tufayli gazlar aralashmasining hajmi kamayadi. Ana shunga asoslanib, aralashmadagi ba'zi gazlarning protsent miqdori aniqlanadi. Masalan, gazlar aralashmasi tarkibidagi karbonat angidrid miqdori ma'lum hajmdagi gazlar aralashmasini o'yuvchi natriy eritmasi bilan aralashtirib, (chayqatish yo'li bilan) aniqlanadi. Bunda ishqor eritmasi CO_2 gazini to'liq yutadi. Yutilgan gazning miqdori gazlar aralashmasi hajmining qiymatiga qarab topiladi. Reaksiya quyidagi tenglama bo'yicha boradi:



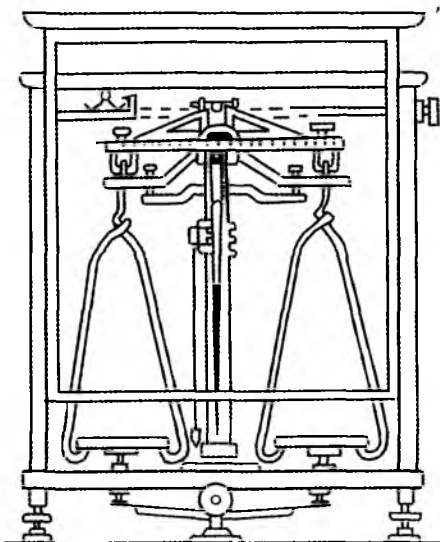
Tortma analiz usullarining sezgirligi, ta'sirchanligi kichik bo'lganligi uchun turli moddalar tarkibidagi juda kam miqdorda bo'lgan elementlarni aniqlab bo'lmaydi. Bundan tashqari, tortma analiz usulini bajarish uchun ko'p vaqt sarflanadi, hajmiy analizni esa eritmada loyqa moddalar mavjud bo'lganda qo'llash mumkin emas. Shuning uchun ham hozirgi davrda juda sezgir, analizni o'tkazish davri qisqa bo'lgan usullarni yaratishga ko'p e'tibor berilmoqda. Bu jihatdan fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar katta samara bermoqda.

74-§. ANALITIK TAROZILAR

Analitik tarozilar miqdoriy analizda ishlatiladigan asosiy asbob hisoblanadi.

Analizni boshlashdan oldin modda tekshirish uchun kerakli miqdorda tarozida tortib olinadi. Miqdoriy analizning boshqa jarayonlarida ham, masalan, cho'k-maning og'irligini topishda, konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritmalarni tayyorlashda ham tarozidan foydalanishga to'g'ri keladi.

Hozirgi vaqtda kimyo laboratoriyalarida turli konstruksiyadagi analitik tarozilardan foydalaniladi. Ulardan eng ko'p qo'llaniladigani ADB—200 tipidagi tarozidir



23-rasm. Analitik tarozi.

(23-rasm). Unda namunani 0,0002 g gacha aniqlikda tortish mumkin. Bunday tarozilarda ko'pi bilan 200 g moddani tortish mumkin.

Analitik tarozining asosiy qismi yelkalari teng *richag* va *kolonkadan* iborat bo'lgan tarozi shayinidir. Kolonkaning yuqori qismiga agat yoki po'latdan yasalgan gorizontall plastinka mahkamlangan bo'lib, u shayin uchun tayanch vazifasini bajaradi. Shayinning markaziy qismida, pastida po'lat yoki agatdan yasalgan *prizma* o'rnatilgan, shayin ana shu prizmaga tayanib turadi. Shayinning ikki uchida, markaziy prizmadan bir xil masofada qirralari yuqoriga qaragan ikkita boshqa prizma o'rnatilgan. Yon tomonlardagi prizmalarga *ilgaklar* o'rnatilgan bo'lib, tarozi pallalari ana shu ilgaklar yordamida shayinga osilib turadi. Prizma qirralari qancha o'tkir bo'lsa, tarozi ham shuncha qo'zg'aluvchan va sezgir bo'ladi. Tarozi prizmalarini yedirilishdan saqlash

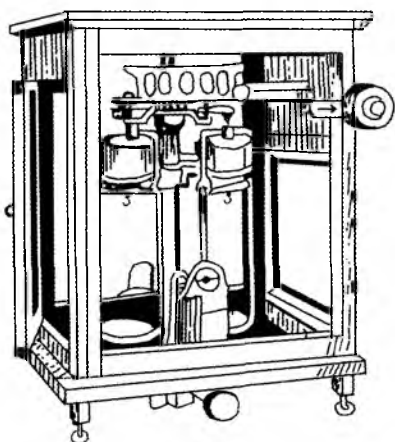
uchun tarozida maxsus moslama — *arretir* mavjud. Arretir tarozi ishlamay turgan vaqtda shayin va pallalarni ushlab turadi. Shayin tarozi ishlab turgan vaqtdagina oʻrta prizmaga tayanib turishi kerak.

Arretir diski soat strelkasiga teskari buralganda arretir pastga tushadi, tarozi ish vaziyatini egallaydi, bunda hamma prizmalar agat plastinkaga tayanib turadi. Arretir diski soat strelkasi boʻyicha burilganda tarozi arretirlanadi, yaʼni prizmalar va plastinkalar bir-biridan uzoqlashadi. Bunda, shayin va ilgaklar maxsus tayanchlarga tirkaladi, prizmalarining qirralari oʻzining tayanch yuzalariga tegmaydi va yedirilmaydi. Arretir diski sekin va ehtiyotlik bilan buraladi, aks holda, qoʻpol harakat qilinganda tarozi ishdan chiqadi.

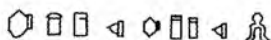
Shayinning oʻrtasiga strelka mahkamlangan, uning oʻngga va chapga siljishini kolonka asosiga mahkamlangan pastki shkala boʻyicha kuzatish mumkin. Tarozining ikkala pallasiga teng miqdorda yuk qoʻyilganda strelka noldan ikki tomonga bir xil darajada ogʻadi. Strelkaning yuqori qismida kichikroq gayka boʻlib, u yuqori tomonga surilganda tarozining sezgirligi oshadi, chunki ogʻirlik markazi bilan tayanch nuqtasi yaqinlashadi, pastga surilganda esa tarozining sezgirligi kamayadi.

Taroziga chang, nam va havo kirmasin uchun oynali gʻilof ichida saqlanadi. Gʻilofning old tomonida koʻtariladigan va ikki yon tomonida eshikchasi boʻladi. Eshikchalar tarozi pallasiga toshlarni yoki tortiladigan namunani qoʻyish uchungina ochiladi. Eshikchalarni yopgandan keyingina tarozi arretirdan boʻshatiladi va tortiladi. Gʻilofning vintli oyoqchalari bor, ular metall dan yasalgan podkladka (qistirma)ning oʻymalariga mahkamlangan boʻladi.

Analitik tarozilarda tortish uchun 100, 50, 20, 10,5, 2,1 g yoki 100, 50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1, 1 g li toshlar toʻplami maxsus qutichaga joylashtirilgan boʻladi (24- va 25-rasmlar).



24-rasm. АДВ-200 tipidagi dempferlik tarozi.



25-rasm. Tarozi toshlari.

Grammning ulushlariga teng toshchalar shakliga ko'ra, bir-biridan farq qiladi: 0,5 va 0,05 grammlı toshchalar oltiburchak ko'rinishida, 0,2 va 0,002 grammlı toshchalar kvadrat shaklida, 0,1 va 0,001 grammlı toshchalar uchburchak shaklida bo'ladi. 1 dan 100 grammgacha bo'lgan yirik toshlar, odatda latun (jez)dan yasilib, ularga tilla suvi yuritilgan yoki nikellangan bo'ladi: mayda toshchalar alyuminiy yoki nikeldan yasalgan. Toshlar qutisida uchiga suyak yoki plastmassa qoplangan pinset bo'lib, ana shu pinset yordamida toshlar taroziga qo'yiladi yoki olinadi.

Moddani to'g'ridan to'g'ri tarozi pallasiga qo'yish aslo yaramaydi, chunki bunda tarozi buziladi. Shuningdek, moddani qog'oz varag'iga solib tortish ham yaramaydi; odatda, tortiladigan modda byuks deb ataladigan va qopqog'i silliqlangan stakanchaga yoki soat oynasiga (26-va 27-rasmlar) yoxud tigelga, probirkaga va boshqa idishlarga solib tortiladi.

Tortish natijalari to'g'ri bo'lishi uchun tortilayotgan buyumlarning temperaturasi tarozi temperaturasi bilan

bir xil bo'lishi lozim. Tortiladigan buyumning temperaturasi tarozi temperaturasiga yaqinlashishi uchun buyumni tarozi yoniga kamida 20 minut qo'yib qo'yish kerak. Qo'yib qo'yilgan buyum havodan sezilarli miqdorda suv bug'ini o'ziga shimib olmasligi va natijada og'irligi oshmasligi uchun u eksikatorga (28-rasm) qo'yiladi.

Oddiy va АДВ—200 analitik tarozilardan tashqari dempferli tarozilar ham bor. Bu xil tarozilar tuzilishining eng asosiy xususiyatlari shundan iboratki, ularda tarozi strelkasining tez tebranishini to'xtatuvchi havoli tinchlantirgich (dempfer)lar bo'ladi. Bu tarozilarda mayda toshlarni qo'yish uchun avtomatik asboblardan va strelkaning shkaladagi holatini ko'rsatuvchi maxsus moslama ham bor. Dempferlar alyuminiydan yasalgan ichi kavak silindrlar bo'lib, usti qopqoq bilan yopilgan, past tomoni esa ochiq bo'ladi. Bu silindrlar ilmoqlar yordamida halqalarga osiladi va tarozi pallalarining yuqorisida turadi. Dempfer silindrlar diametri ularga qaraganda kattaroq bo'lgan, usti ochiq va pasti berk ikkita alyuminiy silindrlarning ichiga kirib turadi. Tashqi silindrlar tarozi kolonkasi (ustuni)ga qo'zg'almaydigan qilib mahkamlangan bo'ladi. Arretir tushirilganda tarozi shayini va pallalari bilan birgalikda dempfer silindrlar harakatlanib,



26-rasm. Soat oynasi.



27-rasm. Byuks.



28-rasm. Eksikator va uning ichiga qo'yiladigan taglik.

tashqi silindrning ichiga kiradi yoki tashqi silindrdan chiqadi. Buning natijasida havo ta'sirida tormozlanish sodir bo'lib, tarozining tebranishi tezda to'xtaydi.

Bu vaqtda tarozi strelkasi nolinci nuqtaga (tarozi pallasida yuk bo'lsa, muvozanat nuqtasiga) to'g'ri keluvchi holatda to'xtab qoladi.

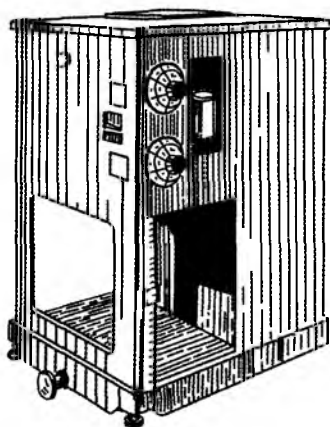
Shayinning o'ng tomonidagi halqaga, shayinga perpendikulyar qilib gorizontal planka o'rnatilgan. Og'irligi 10 mg dan 990 mg gacha bo'lgan halqa shaklidagi mayda toshlar bu planka ustiga osib qo'yiladi. Bu mayda toshlar planka ustiga tarozi shkafining o'ng tomoni tashqarisiga o'rnatilgan diskli dasta burab osiladi. Diskli dasta har ikki tomonga buraladigan ikkita diskdan iborat bo'lib, bu diskka raqamlar yozilgan bo'ladi. Tashqi diskni burash bilan plankaga 100, 200, 300... 900 mg toshlarni osib qo'yish mumkin. Bu esa tarozining o'ng pallasiga 0,1, 0,2, 0,3...0,9 g og'irlikdagi toshni qo'yish bilan tengdir. Xuddi shu yo'l bilan kichik diskni burab, plankaga 10, 20, 30... 90 mg li toshlar osib qo'yiladi, ya'ni tarozining o'ng pallasiga grammning yuzdan bir ulushi qo'yiladi.

Qo'yilgan toshlarning umumiy og'irligi diskning yoniga o'rnatilgan qo'zg'almas ko'rsatkich (strelka) yordamida topiladi. Masalan, agar tashqi diskda ko'rsatkichning to'g'risida 8 raqami va ichki diskda 30 raqami ko'rsatilgan bo'lsa, bu degan so'z, plankaga (yoki tarozining o'ng pallasiga) 830 mg, ya'ni 0,83 g tosh qo'yilgan, demakdir.

Bu tarozida milligramm va uning o'nlik ulushlari strelkaning og'ish kattaligiga qarab aniqlanadi.

Strelkaning qancha og'ganligi *veytograf* deb ataladigan asbob, ya'ni tarozi strelkasiga mahkamlangan mikroshkalaning kattalashtirilgan tasvirini yorug' ekranda ko'rsatuvchi optik moslama yordamida hisoblab topiladi. Bu ekran shkafning orqa devoriga o'rnatilgan va arretir diski burilganda avtomatik ravishda ulanadigan (transformator orqali) yoritkich (lampochka) bilan yoritilib turiladi.

Tarozi pallalari bo'sh bo'lgan vaqtda mikroshkala nol-
linchi chizig'ining ekrandagi
tasviri shu shkala o'rtasidagi
vertikal chiziqqa to'g'ri kelsa,
tarozining o'ng pallasiga
10 mg yuk qo'yilganda strelka
tebranishdan to'xtasa, bu
chiziq shkalaning chap to-
monidagi o'ninchi darajasi
ustida turadi. Shunday qilib,
shkalaning raqam bilan bel-
gilangan har bir chizig'i
1 mg ga to'g'ri keladi.



29-rasm. BAO-200 — bir
yelkali analitik tarozi.

Ikki qo'shni chiziqlar ora-
lig'i o'nta teng qismga bo'-
lingan bo'lib, ularning har qaysisi 0,1 mg ga to'g'ri
keladi hamda veytograf ekranidagi shkala bo'yicha
hisoblashda milligramm va uning ulushlari sonini, ya'ni
aniqlanayotgan og'irlikning uchinchi va to'rtinchi
xonalaridagi raqamlarni ko'rsatadi.

Analitik tarozilarning eng yangi modellari Mettler
sistemasidagi bir yelkali elektromagnit avtomatik
tarozilardir (29-rasm). Ular bir necha tipda bo'ladi:
200 g gacha yuk tortadigan, 0,1 mg gacha aniqlikdagi
analitik tarozi, tortish aniqligi 0,01 mg va 100 g gacha
yuk tortadigan yarimmikrokimyoviy (микрoхимичес-
кий) tarozi, aniqligi 0,001 mg gacha va 20 g ga qadar
yukni tortadigan mikrokimyoviy tarozi va b. Bu tarozilarda
tortish juda oddiy bo'lib, atigi 15 sek vaqtni oladi.
Tortiladigan buyum tarozi pallasiga qo'yiladi, eshigi
berkitiladi, tarozi ulanadi va 10—15 sek o'tgandan keyin
tarozi shkalasida tortilgan buyum massasini ko'rsatuvchi
raqamlar paydo bo'ladi. Bunday tarozida tortishda xatolar
deyarli sodir bo'lmaydi.

75-§. DEMPFER TAROZIDA TORTISH TEXNIKASI

1. Tortishga kirishishdan avval yoritqich yoritish manbayiga ulanadi.

2. Nolinchi nuqtaning holati to'g'rilanadi. Buning uchun shkafning eshikchasini ochmasdan turib, arretir diski asta-sekin oxirigacha buraladi. Bu vaqtda yoritqich lampochkasi avtomatik ravishda ulanadi va veytograf ekranida tarozi strelkasiga birlashtirilgan mikroshkalaning kattalashtirilgan tasviri paydo bo'ladi. Strelka to'xtaguncha mikroshkalaning tasviri ham ekran bo'ylab harakatlanib turadi. Lekin strelkaning tebranishi dempferlar tufayli qariyb birdaniga to'xtaydi va mikroshkalaning ekranidagi tasviri ham harakatlanmay qoladi. Tarozi pallalarida yuk bo'lmagan vaqtda shkalaning nolinchi chizig'i ekrandagi vertikal chiziqqa aniq to'g'ri kelishi kerak. Agar nolinchi chiziq vertikal chiziqqa to'g'ri kelmasa, moslama vinti kallagini chapga yoki o'ngga burab to'g'rilash kerak. Moslama vint tarozi pastki taxtasining tashqariga chiqib turgan qismida arretir diski ustida joylashgan.

3. Tortiladigan moddani tarozining chap pallasiga, qutichadagi toshlarni esa tarozining o'ng pallasiga qo'yib, tortilayotgan modda og'irligi 1 g gacha aniqlik bilan texnik tarozida tortib olinadi (aniq tortish uchun analitik tarozidan foydalaniladi).

4. Tarozining eshikchasini yopib, grammning o'ndan bir va yuzdan bir ulushlarini topishga kirishiladi. Buning uchun mayda toshlarni taroziga qo'yadigan avtomatik moslamaning tashqi diskini burab, unda ko'rsatilgan raqamlarni qo'zg'almas ko'rsatkichning to'g'risiga suriladi va har gal tarozi strelkasining qaysi tomonga og'ayotganligi tekshiriladi. Tarozi pallasiga biror tosh qo'yayotganda

yoki undan olayotganda, ya'ni diskni har gal burashdan avval, tarozini arretirlash zarur.

Grammning o'ndan bir ulushlari aniqlangach, ichki disk yordamida xuddi shu yo'l bilan grammning yuzdan bir ulushi topiladi.

5. Tortilayotgan narsaning og'irligi yuqorida bayon qilinganidek, 0,1 g gacha aniqlik bilan topilgandan keyin arretir diski oxirigacha buraladi va strelka tebranishdan to'xtagach, vertikal chiziqning holati ekrandagi shkala bo'yicha hisoblanadi. Bu shkalaning yo'g'on chiziqlari milligrammga teng bo'lib, musbat va manfiy ishorali raqamlar bilan belgilanadi. Agar strelka to'xtagach raqamlar musbat ishorali bo'lsa, bu qiymatni tarozi pallasiga qo'yilgan toshlarning og'irligiga qo'shish kerak. Aksincha, shkaladagi raqamlar manfiy ishorali bo'lsa, uning qiymatini tarozi pallasidagi toshlarning og'irligidan ayirish kerak.

Masalan, tarozi pallasiga qo'yilgan toshlarning umumiy og'irligi 11,83 g bo'lib, ekrandagi hisoblash plyus 2,7 mg, ya'ni 0,00277 ni ko'rsatsa, u holda tortilayotgan narsalarning umumiy og'irligi $11,83 + 0,0027 = 11,8327$ g bo'ladi.

Aksincha, manfiy ishorali son bo'lsa, og'irlik:
 $11,83 - 0,0027 = 11,8273$ g ga teng bo'ladi.

Odatda, tarozi strelkasi chap tomonga og'sa, ya'ni manfiy ishorali bo'lsa, o'ng palladagi tosh kamaytiriladi. Natijani doimo shkalaning musbat tomonidan olish kerak.

Tortib bo'lgandan keyin tortilayotgan narsa va toshlar tarozi pallalaridan olib qo'yiladi. Mayda toshlarni olish uchun ikkala diskning nolinch chiziqlari qo'zg'almas ko'rsatkich ro'parasiga surib keltiriladi.

XI bob

TORTMA ANALIZ

Umumiy qoidalar

Tortma analizda tortilayotgan modda namunasi suvda yoki biror boshqa erituvchida eritiladi va aniqlanadigan element reaktiv ta'sirida kam eruvchan birikma holida cho'ktiriladi. Hosil bo'lgan cho'kma filtrlash yo'li bilan ajratib olinadi, yuviladi, quritiladi, qizdiriladi, xona temperaturasigacha sovitiladi va, nihoyat, tarozida tortiladi. So'ngra tekshirilayotgan modda tarkibidagi elementning foiz miqdori hisoblab topiladi.

Cho'ktirish aytib o'tilgan jarayonlarning eng muhimi hisoblanadi, analiz natijasining aniqligi cho'ktiruvchining to'g'ri tanlab olinganligiga, undan zaruriy miqdorda qo'shilganligiga, cho'ktirish sharoitiga ko'p darajada bog'liq bo'ladi. Agar tegishli analitik choralar ko'rilmasa, cho'ktirish jarayoni ancha qiyinchiliklar tug'dirishi (masalan, kolloid eritma hosil bo'lishi, boshqa moddalarning birgalashib cho'kishi va b.) va analiz natijalari mutlaqo noto'g'ri chiqishi mumkin.

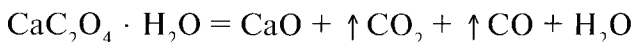
76-§. CHO'KMALARGA QO'YILADIGAN TALABLAR. CHO'KTIRUVCHINI TANLASH

Elementning biror qiyin eriydigan birikmasi bir qator talablarni qanoatlantirgandagina elementni shu birikmasi holida cho'ktirish mumkin. Bu talablarni ko'rib chiqishga o'tishdan oldin, analiz vaqtida olingan cho'kmalarni, odatda qizdirishga to'g'ri kelishiga e'tibor berish kerak. Qizdirish vaqtida ko'pgina cho'kmalar kimyoviy o'zgarishlarga uchraydi. Natijada, ko'pincha cho'ktirilgan birikmani emas, balki qandaydir boshqa birikmani tarozida tortiladi. Shu sababli tortma analizda cho'ktirilgan holat va tortiladigan holat bo'ladi.

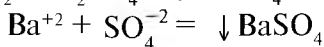
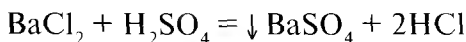
Tegishli reaktiv ta'sirida eritmadan cho'ktirilgan birikma **cho'ktiriladigan holat** (forma), analizning oxirgi natijasini olish uchun tarozida tortiladigan birikma esa **tortiladigan holat** deyiladi. Masalan, Fe^{+++} va Al^{+++} ni aniqlashda analiz qilinayotgan eritmaga NH_4OH ta'sir ettirilganda hosil bo'lgan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ va $\text{Al}(\text{OH})_3$ gidroksidlar cho'ktirilgan holat hisoblanadi. Ular qizdirilganda hosil bo'ladigan suvsiz oksidlar Al_2O_3 va Fe_2O_3 esa tortiladigan holat hisoblanadi:



Ca^{+2} miqdorini aniqlashda hosil qilinadigan kalsiy oksalat CaC_2O_4 cho'ktiriladigan holat, uni qizdirgan vaqtda hosil bo'ladigan kalsiy oksid CaO tortiladigan holat bo'ladi;



Ba'zan esa cho'ktiriladigan va tortiladigan holatlar bir xil birikmadan iborat bo'lishi ham mumkin. Masalan, Ba^{+2} ioni eritmadan SO_4^{-2} ioni ta'sirida cho'ktiriladi, bunda hosil bo'ladigan BaSO_4 qizdirilgan vaqtda ham kimyoviy jihatdan o'zgarmaydi:



BaSO_4
cho'ktiriladigan
holat

qizdirish

BaSO_4
tortiladigan
holat

Xuddi shuningdek, Ag^+ ionini (yoki Cl^- ionini) aniqlashda kumush xlorid AgCl cho'ktiriladigan va tortiladigan holat hisoblanadi. Cho'ktiriladigan va tortiladigan holatlarga bir necha talablar qo'yiladi.

Cho'ktiriladigan holatlarga qo'yiladigan talablar.

1. Cho'ktiriladigan holat nihoyatda kam eriydigan birikma bo'lishi kerak. Hosil bo'ladigan cho'kmaga

qo'yiladigan talablarga qarab cho'ktiruvchi reagent tanlanadi.

Masalan, Ba^{+2} ioni karbonat, oksalat, xromat va sulfat ionlari bilan kam eruvchan tuzlar hosil qiladi:

$$EK_{BaC_2O_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}, EK_{BaCrO_4} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ g-ion/l,}$$
$$EK_{BaCO_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}, EK_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ g-ion/l.}$$

Demak, tortma analizda Ba^{+2} ionini aniqlashda uni $BaSO_4$ holida cho'ktirish maqsadga muvofiqdir.

2. Cho'kmaning strukturasi mumkin qadar tezlik bilan filtrlashga va begona qo'shimchalardan tozalab yuvishga imkon berishi lozim.

77-§. TORTILADIGAN HOLATGA QO'YILADIGAN TALABLAR

1. Tortiladigan holatning tarkibi kimyoviy tenglamalarga to'la mos kelishi lozim.

2. Tortiladigan holat kimyoviy jihatdan yetarli darajada barqaror bo'lishi kerak. Ravshanki, agar tortiladigan holat, masalan, havodan suv bug'lari va CO_2 ni o'ziga yutishi, oksidlanishi, qaytarilishi, yuqori temperaturada parchalanishi va shunga o'xshash jarayonlar natijasida o'z tarkibini osonlik bilan o'zgartirishi mumkin bo'lsa, bu vaqtda ish qi-yinlashadi va analiz natijasida xatolik ko'payadi.

Buning oldini olish uchun o'zgaruvchan cho'kmalarni, ko'pincha, tegishli reaktiv bilan ishlab o'zgaraydigan holatga keltiriladi. Masalan, Ca^{+2} ni aniqlashda havodan H_2O va CO_2 ni o'ziga oson yutuvchi CaO cho'kmasiga tigelda sulfat kislota qo'shib qizdiriladi va $CaSO_4$ holatiga keltiriladi.

3. Tortiladigan holat tarkibida aniqlanayotgan elementning miqdori mumkin qadar kam bo'lishi kerak.

Masalan, CaO va CaCO₃ cho'kmalarining og'irliklarini aniqlashda absolyut qiymati teng bo'lgan xatolar kalsiyning topilgan miqdoriga turlicha ta'sir etadi:

Tortiladigan holat

5,6 mg CaO da 40,1 mg Ca bor.

1 mg CaO da x mg Ca bor.

$$x = \frac{40,1 \cdot 1}{5,6} = 0,72 \text{ mg Ca bor.}$$

100 mg CaCO₃ da 40,1 mg Ca bor.

1 mg CaCO₃ da y mg Ca bor.

$$y = \frac{40,1}{100} = 0,41 \text{ mg Ca bor.}$$

Agar cho'kma CaO holatida tortilsa, CaCO₃ holida tortilganiga qaraganda xatolik deyarli 2 marta ortadi.

Miqdoriy analizda olingan natijaning aniqligi cho'ktiruvchi reagentni to'g'ri tanlashga ham bog'liq. Cho'ktiruvchi reagent uchuvchan bo'lishi kerak, chunki uni cho'kmadan yuvish yo'li bilan yo'qotishning iloji bo'lmasa, qizdirilganda cho'kmadan chiqib ketishi kerak. Masalan, Ba⁺² ionini bariy sulfat holida cho'ktirishda sulfat kislota ishlatiladi, chunki u K₂SO₄, Na₂SO₄ va boshqa tuzlarga nisbatan uchuvchandir. Shu singari Fe⁺³ ionini cho'ktirishda KOH yoki NaOH emas, balki NH₄OH ishlatiladi. Lekin bu qoidaga doimo rioya qilinavermaydi. Masalan, Cu⁺² ni Cu(OH)₂ holida cho'ktirishda NH₄OH yoki KOH ishlatiladi, chunki Cu(OH)₂ cho'kmasi NH₄OH ning ortiqcha miqdorida erib ketadi.

Cho'ktiruvchi reagentning cho'ktiriladigan ion bilan selektiv ta'sirlanishiga ham alohida e'tibor berish kerak. Aks holda xalal beruvchi ionlarni eritmadan yo'qotish zarur bo'ladi. Selektiv (tanlab) ta'sir etish borasida

organik reagentlar alohida o'rin egallaydi, ular miqdoriy analiz amaliyotida keng qo'llaniladi.

Cho'ktiruvchining miqdori

Eruvchanlik ko'paytmasi qoidasiga binoan, eritmada tegishli ionlar konsentratsiyasining (aniqrog'i, aktivliklarining) ko'paytmasi berilgan temperaturada cho'ktirilayotgan birikmaning eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan ortib ketgan sharoitdagina cho'kmalar hosil bo'ladi.

Qo'rg'oshin sulfatning (25°C da) to'yingan eritmasi uchun:

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = EK_{\text{PbSO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l.}$$

Agar,

$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = EK_{\text{PbSO}_4} < 2,2 \cdot 10^{-8}$ bo'lsa, u holda eritma to'yinmagan bo'ladi va ayni temperaturada bu eritmada yana oz miqdordagi qo'rg'oshin sulfatni eritishi mumkin.

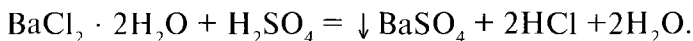
Agar ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan «oshib ketgan», ya'ni

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{--}] = EK_{\text{PbSO}_4} > 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ (25°da)}$$

bo'lsa, u holda eritma o'ta to'yingan bo'lib, PbSO_4 ning muayyan miqdori ajralib, cho'kmaga tushishi kerak.

Biror ionning amalda to'la cho'kishi uchun cho'ktiruvchini yetarli miqdorda olish kerak. Cho'ktiruvchidan qanday miqdorda olish kerakligini reaksiya tenglamasidan taxminan hisoblab topish mumkin. Masalan, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzi tarkibidagi Ba^{++} ioni miqdorini aniqlash uchun 0,5215 g tortim o'lchab olindi, deylik. Ba^{++} ionlarini to'liq cho'ktirish uchun 2 n konsentratsiyali H_2SO_4 eritmasidan qancha hajm kerak bo'ladi?

Reaksiya tenglamasini tuzamiz:



Bu tenglamadan ko‘rinib turibdiki, 244,31 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzi bilan reaksiyaga to‘liq kirishishi uchun 98 g H_2SO_4 kerak; bu miqdor 2 n konsentratsiyali eritmaning 1000 ml hajmida bo‘lishi mumkin. Bundan quyidagini yozsak bo‘ladi:

244,31 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uchun 1000 ml H_2SO_4 sarflanadi,

0,5215 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ uchun x ml H_2SO_4 sarflanadi,

$$x = \frac{1000 \cdot 0,5215}{244,31} = 2,23 \text{ ml},$$

ya‘ni 0,5215 g bariy tuzidan Ba^{+2} ionini to‘liq cho‘ktirish uchun 2 n konsentratsiyali H_2SO_4 eritmasidan 2,23 ml olish kerak. Amalda 2,23 ml bilan BaSO_4 ni to‘liq cho‘ktirib bo‘lmaydi, chunki absolyut erimaydigan modda yo‘qligi tufayli BaSO_4 cho‘kmasi ustida cho‘kmagan Ba^{+2} ionlari qoladi.

Ma‘lumki, cho‘kma (BaSO_4) ustidagi eritma shu elektrolitning to‘yingan eritmasi hisoblanadi. Ma‘lum temperaturada ionlar konsentratsiyasining ko‘paytmasi eruvchanlik ko‘paytmasiga teng:

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

Eritmada cho‘kmay qolgan Ba^{+2} ionlarini to‘liq cho‘kmaga o‘tkazish uchun cho‘ktiruvchi SO_4^{-2} ionlarining eritmadagi konsentratsiyasini oshirish kerak, ya‘ni sulfat kislotani hisoblab topilgan miqdordan ko‘ra ko‘proq olish kerak. Reagentdan haddan tashqari ko‘p qo‘shish ham zararli, chunki cho‘kma kompleks birikmalar yoki nordon tuzlar hosil bo‘lishi natijasida erib ketishi mumkin. Tajriba shuni ko‘rsatadiki, BaSO_4 tuzi hamda Ba^{+2} ionini to‘liq cho‘ktirish uchun 2 n konsentratsiyali H_2SO_4 kislota eritmasidan hisoblab

topilganiga nisbatan 1,5 baravar ko'proq, ya'ni 2,23 ml emas, balki 3,5 ml olish kerak.

Cho'ktirish jarayonida hosil bo'ladigan cho'kmalar *kristall* yoki *amorf* holda bo'lishi mumkin.

Kristall cho'kmalarning hosil bo'lishida qo'shilayotgan cho'ktiruvchining har bir qismi darhol boshlang'ich kristallarni hosil qilmaydi va cho'ktirilayotgan modda ma'lum vaqt o'ta to'yingan eritmada qoladi. Asta-sekin cho'ktiruvchi qo'shib borilganda, cho'ktirilayotgan modda asosan o'ta to'yingan eritmadan kristall holda cho'kadi, so'ngra cho'ktirilayotgan modda shu yuzada cho'kishi natijasida ular asta-sekin kattalasha boradi va, nihoyat, boshlang'ich kristallarga nisbatan yirikroq kristallardan iborat kristall cho'kma hosil bo'ladi.

Amorf cho'kmalarning hosil bo'lish jarayoni boshqacharoqdir. Bu vaqtda cho'ktiruvchining har bir qismini qo'shish suyuqlik ichida juda ko'p miqdorda mayda boshlang'ich zarrachalarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi, keyingi hosil bo'lgan mayda zarrachalar avvalgi mayda zarrachalar sirtiga o'tirmaydi, balki, o'zaro birikib, yirik agregatlar hosil qilishi natijasida kattalashadi va og'irlik kuchi ta'sirida idish tubiga cho'kadi. Boshqacha aytganda, bu holda dastlab hosil bo'lgan kolloid eritma koagulyatsiyaga uchraydi. Bu amorf cho'kmalarning sathi juda katta bo'ladi va shuning uchun ular eritmadagi har xil begona moddalarni o'ziga kristall cho'kmalarga nisbatan ancha ko'proq adsorbilaydi.

78-§. KRISTALL CHO'KMALARNING HOSIL BO'LISHI SHART-SHAROITLARI

Kristall cho'kmalar cho'ktirilayotgan vaqtda biror usul bilan ularning eruvchanligini oshirish juda foydalidir. Cho'ktirish vaqtida eritma mumkin qadar kamroq o'ta to'yingan bo'lishi uchun quyidagicha ish yuritish tavsiya etiladi:

1) cho'ktirishda boshlang'ich moddaning yetarli darajada suyultirilgan eritmasidan foydalanish va unga cho'ktiruvchining suyultirilgan eritmasini qo'shish lozim;

2) cho'ktiruvchi eritmasini juda sekin, tomchilatib (ayniqsa, cho'kish boshlanganida) qo'shish kerak;

3) cho'ktiruvchi qo'shayotganda eritmani doimo shisha tayoqcha bilan aralashtirib turish zarur;

4) temperatura ko'tarilishi bilan ko'pchilik cho'kmalarning eruvchanligi ortishi sababli boshlang'ich eritmani dastlab qizdirish va unga cho'ktiruvchining qaynoq eritmasini qo'shish lozim;

5) cho'ktirilayotgan vaqtda eritmaga cho'kmaning eruvchanligini oshiruvchi moddalarni qo'shish ham ijobiy natija beradi. Masalan, BaSO_4^{-2} ni cho'ktirishda eritmaga HNO_3 qo'shiladi, u eritmada SO_4 ionlarini hosil qilishi natijasida cho'kmaning eruvchanligini oshiradi. Cho'kish oxirida cho'ktiruvchidan biroz ortiqroq qo'shib, BaSO_4 ning eruvchanligi yana kamaytiriladi.

Cho'ktiruvchi qo'shilgandan so'ng tushgan cho'kma ko'pincha bir necha soat (20—24 soat) tinch qo'yiladi. Tinch qo'yilgan cho'kma yetiladi, uning zarrachalari yiriklashadi. Cho'kma yetilgandan keyin u filtrdan o'tib ketmaydi va ancha toza ham bo'ladi, analiz natijasining aniqligi ortadi.

79-§. AMORF CHO'KMALARNING HOSIL BO'LISHI SHART-SHAROITLARI

Amorf cho'kmalar, odatda, eritmada cho'ktiriladi, lekin konsentrlangan eritmalaridan cho'ktirilsa tezroq cho'kadi, ancha zich, kichik hajmli cho'kma hosil bo'ladi va begona qo'shimchalardan osonlik bilan tozalanadi. Shuning uchun ham amorf cho'kmalar konsentrlangan eritmalaridan cho'ktiruvchining konsentrlangan eritmasi ta'sirida cho'ktiriladi, bunda cho'ktiruvchini tezda qo'shish kerak. Begona ionlar adsorbilanishini kamaytirish uchun

cho'kmani yaxshi aralashtirib, uning ustiga 100—150 mm qaynoq suv qo'shish kerak.

Kristall cho'kmalardan farqli o'laroq, amorf cho'kmalarni cho'ktirib bo'lgach, tinch qo'yib qo'yilmaydi, balki ular shu ondayoq filtrlanadi va yuviladi.

Shunday qilib, kristall va amorf cho'kmalarni cho'ktirishga imkon beradigan sharoitlar ko'p tomondan bir-biriga teskaridir.

Amorf yoki kristall cho'kmalar hosil bo'lgandan so'ng ularni filtrlab ajratishdan oldin moddaning to'liq cho'kkanligini aniqlash zarur. Buning uchun cho'kma ustidagi eritma tiniq bo'lgandan keyin undan stakanga ozroq olib, 2—3 tomchi cho'ktiruvchi reaktiv eritmasi tomiziladi. Tomchi tushgan joyda eritma loyqalanmasa modda to'liq cho'kkan bo'ladi va cho'kmani filtrlashga kirishish mumkin. Aks holda eritmaga yana bir necha ml cho'ktiruvchi reaktiv eritmasi qo'shiladi, shisha tayoqcha bilan aralashtiriladi, yana qizdiriladi va cho'kma yetiltirish uchun qoldiriladi.

80-§. FILTRLASH VA CHO'KMANI YUVISH

Hosil qilingan cho'kmani filtrlash orqali eritmada ajratiladi va tarkibidagi qo'shimcha moddalarni chiqarib yuborish uchun filtrda yuviladi.

Cho'kmali eritma kulsiz filtrlarda filtrlanadi. Bunday filtrlar qizdirilganda juda oz kul hosil bo'ladi, uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Bunday filtr tayyorlashda qog'ozga HCl va HF bilan ishlov beriladi, ko'pchilik mineral moddalar bu kislotalarda erib, filtrdan chiqib ketadi. Filtr kulining massasi filtr o'ralgan qog'ozga yozib qo'yiladi. Agar kulning massasi 0,002 g dan ortiq bo'lsa, u filtr bilan o'rab qizdirilgan cho'kma massasidan ayirib tashlanadi.

Sanoatda diametri 6, 7, 9 va 11 sm, zichligi ham turlicha bo'lgan kulsiz filtr qog'ozlar ishlab chiqarilmoqda.

Filtrlar zichligini bir-biridan farqlash uchun ular zichligiga (x) mos ravishda turli rangdagi qog'ozlar bilan o'ralgan bo'ladi.

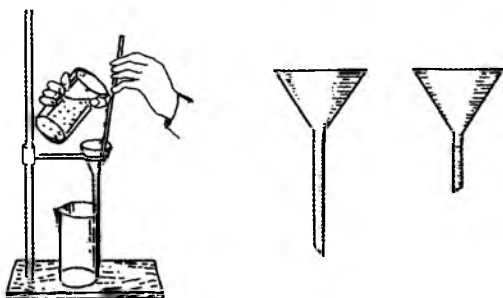
Qora yoki qizil lenta bilan o'ralgan filtrlarning zichligi eng kam, shuning uchun cho'kmali eritma tez filtrlanadi. Amorf cho'kmalar, masalan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ va gidroksidlarning cho'kmalari ana shunday filtrlar yordamida eritmadan ajratiladi. Qora lentaga o'ralgan filtr qog'ozini iviq, suzmasimon cho'kmalarni filtrlashda ishlatiladi.

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

Ko'k lenta bilan o'ralgan filtrlar eng zich bo'lib, ular mayda kristallardan iborat bo'lgan cho'kmalarni, masalan, BaSO_4 , CaSO_4 va boshqalarni filtrlash uchun qo'llaniladi.

Filtrlashni boshlashdan oldin cho'kma filtrning yarmini to'ldiradigan o'lchamdagi va tegishli zichlikdagi filtr tanlanadi. Filtr buklanadi va burchagi 60° bo'lgan voronkaga solinadi. Filtr bilan voronka devorlari orasida havo qolmasligi uchun filtr qog'oz voronkaga qo'yilgandan keyin distillangan suv bilan ho'llanadi. Filtr voronka chetidan 5 mm pastda turishi lozim.

Filtrlanayotganda filtrning teshiklari cho'kma zarrachalari bilan tez berkilib qolmasligi uchun dastlab suyuqlik dekantatsiya qilinadi, ya'ni cho'kmani mumkin qadar chayqatmasdan turib, ustidagi suyuqlik filtrdan o'tkazib olinadi. Suyuqlik sachrab ketmasligi uchun uni filtrga 30-rasmda ko'rsatilganidek, faqat shisha tayoqcha yordamida qo'yish lozim. Tayoqchani pastki uchini filtrning o'rtasida, uch qavatli tomoniga yaqinlashtirib, lekin unga tekkizmasdan ushlab turish kerak, filtrga suyuqlik to'lgan sari shisha tayoqchani suyuqlikka tegmasligi uchun asta-sekin ko'tara borish zarur. Filtrni suyuqlik bilan limmo-lim to'ldirish yaramaydi. Ba'zan shisha voronka o'rniga chinnidan yasalgan va ichiga qog'oz



30-rasm. Filtrlash. Shisha voronkalar.

filtr joylashtirilgan Byuxner voronkasidan (31-rasm) foydalaniladi.

Choʻkma ustidagi suyuqlikning qariyb hammasi quyilgandan soʻng stakanda qolgan choʻkma dekantatsiya yoʻli bilan yuviladi. Buning uchun stakandagi choʻkmaga yuvgichdan ozroq miqdorda suyuqlik quyiladi, choʻkmani tayoqcha bilan aralashtirib loyqalantiriladi va yana tindirish uchun qoldiriladi. Soʻngra choʻkma ustidagi tindirilgan suyuqlik ehtiyotlik bilan filtrga quyiladi.

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

Choʻkma toza suv bilan yuvilganda kolloid eritmalar hosil boʻlishi yoki gidroliz tufayli uning bir qismi yoʻqolishi mumkin. Choʻkmaning eruvchanligini kamaytirish maqsadida u tarkibida choʻktiruvchi ion boʻlgan elektrolit — koagulyator qoʻshilgan suv bilan yuviladi. Masalan, CaC_2O_4 choʻkmasi suvda sezilarli darajada eriydi, shuning uchun choʻkmani yuvishda choʻktiruvchi

reaktiv $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning suyultiriladigan eritmasidan foydalaniladi.

Cho'kmani yuvishda uning eruvchanligi tufayli yo'qolgan qismini hisoblashga doir bir necha misol keltiramiz.

1-misol. 0,1 g CaC_2O_4 cho'kmasi 200 ml suv bilan yuvilganda cho'kmaning eruvchanligi tufayli yo'qolgan miqdori topilsin.

Yechish. Avvalo, CaC_2O_4 ($EK = 2,6 \cdot 10^{-9}$) ning 1 litr suvda necha mol erishini hisoblab topamiz. Uni «X» orqali belgilasak: $EK_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 2,6 \cdot 10^{-9}$.

$$[\text{Ca}^{++}] = X; \quad [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = X.$$

$$EK_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = X^2 = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ bo'ladi.}$$

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

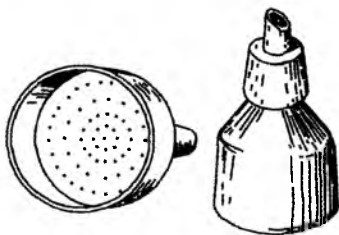
Demak, 200 ml suvda $5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 0,2 = 0,0013$ g CaC_2O_4 erir ekan.

Yuvish vaqtida cho'kma erishi natijasida qilingan xatoning foiz miqdorini topish uchun proporsiya tuzamiz:

$$\begin{array}{r} 0,1 \quad \quad \quad - 100\% \\ 0,0013 \quad - x\% \end{array}$$

$$x = \frac{0,0013 \cdot 100}{0,1} = 1,3\%.$$

2-misol. Agar 1-misoldagi 0,1 g CaC_2O_4 cho'kmasi suv bilan emas, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning 200 ml 0,01 M eritmasi bilan yuvilsa, cho'kmaning eruvchanligi tufayli yo'qolgan miqdori qancha bo'ladi?



31-rasm. Byuxner voronkalari.

Yechish. Avvalgidek, CaC_2O_4 ning 1 l da erigan miqdorini (mollar miqdorini) «X» bilan belgilasak, $[\text{Ca}^{++}] = X$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 0,01 + X$ deb yozish mumkin.

X ning qiymati 0,01 ga qaraganda kichik bo'lgani uchun uni e'tiborga olmaslik mumkin. U holda:

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

Bundan, eruvchanligi tufayli cho'kmaning yo'qolgan qismi:

a) gramm hisobida:

$$2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 128 \cdot 0,2 = 0,0000067 \text{ g.}$$

b) foiz hisobida:

$$y = \frac{0,0000067 \cdot (100)}{0,1} = 0,0067\%.$$

128 g — $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning molekulyar massasidir.

81-§. CHO'KMALARNI QURITISH VA QIZDIRISH

Yuvilgan cho'kmali voronkaning usti distillangan suvda namlangan filtr qog'oz bilan (kulsiz filtr bilan emas) berkitiladi.

Qog'ozning ustidan bosib, uning voronka chetidan chiqib qolgan uchlari qirqib tashlanadi. Shunday qilinganda cho'kmani changdan, havo harakatidan va boshqalardan saqlovchi zich qopqoq hosil bo'ladi. Voronkani shu holda quritish shkafiga (20—30 minutga) qo'yib qo'yiladi, shkafning temperaturasi 90—115°C atrofida bo'lishi kerak, undan ortib ketsa, filtr kuyadi va voronkadan olinayotganda uvalanib ketadi.

Agar cho'kma shu kuni qizdirilmasa uni quritish shkafiga qo'ymaslik kerak, chunki u odatdagi temperaturada ham qurib ulguradi.

Cho'kmalar chinni yoki platina tigellarda qizdiriladi (9-rasm). Qizdirishdan oldin bo'sh tigelning og'irligini bilish zarur va uning og'irligi qizdirilganda ham o'z-garmasligiga ishonch hosil qilish kerak.

Buning uchun avval tigel og'irligi o'zgarmay qolguncha qizdiriladi.

Cho'kma qanday sharoitda qizdirilsa, tigel ham xuddi shunday sharoitda qizdiriladi.

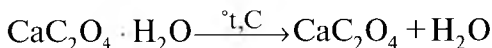
Tigel analizning oldingi jarayonlari bilan parallel ravishda qizdiriladi. Qizdirish uchun toza va batamom quruq tigel shtativ halqasiga qo'yilgan chinni uchburchak taglikka o'rnatiladi va gaz gorelkasi ustida shunday qizdiriladiki, alanganing ko'k konusi tigel tubidan bir necha millimetr pastda bo'lsin.

Qizdirish 15—20 minut davom ettiriladi, so'ngra gaz gorelkasini chetga olib qo'yib, qizigan tigelni 1—2 minut davomida sovutiladi, so'ngra havodan suv bug'larini yutish hisobiga og'irligi oshib qolmasligi uchun eksikatorga solib sovutiladi. Bunda eksikator qopqog'ini yon tomonga siljitib (yuqoriga ko'tarish yaramaydi) ochiladi va tigel qisqich yordamida eksikator ichiga qo'yiladi, keyin eksikator qopqog'i yopiladi. Tigelning temperaturasi tarozi temperaturasiga kelishi va tortilganda to'g'ri natija olish uchun tigel qo'yilgan eksikatorni 20—25 minut saqlash kerak.

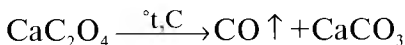
Tigelni tortib og'irligi yozib olingach, qaytadan qizdiriladi, eksikatorda sovutiladi va yana qayta tortiladi. Ikkinchi marta tortilganda tigelning og'irligi birinchi tortilganiga qaraganda 0,0002 g dan ortiq farq qilmasa, tigel doimiy og'irlikka keldi, deb hisoblanadi. Aks holda qizdirish va tortish yana davom ettiriladi.

Cho'kmani qizdirish. Quritilgan cho'kma tarkibida kristallizatsiya suvi bo'lishi mumkin. Uni cho'kmani qattiq qizdirish bilan chiqarib yuborish kerak. Bundan tashqari, modda qattiq qizdirilganda u kimyoviy parchalanishi mumkin. Masalan, Ca^{+2} ionlarini kalsiy oksalat yordamida

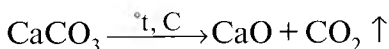
cho'ktirish yo'li bilan hosil qilingan kalsiy oksalat $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cho'kmasi quritilganda kristallizatsiya suvini yo'qotadi:



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



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



Ca^{+2} ionlarini aniqlashda bu reaksiyalarni e'tiborga olib, tarozida tortilgan kalsiy oksidning gramm-massasidan analiz natijasi hisoblab topiladi.

82-§. TORTMA ANALIZ NATIJALARINI HISOBLASH

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

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

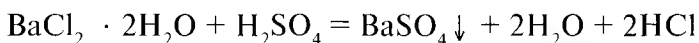
Barcha hisoblashlarda proporsiya tuziladi. Uni umumiy holda quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$\frac{M_{\text{tort.}}}{a} = \frac{M_{\text{aniq.}}}{x}$$

Bunda: $M_{\text{aniq.}}$ — aniqlanayotgan moddaning (yoki elementning) molekulyar (yoki atom) massasi; $M_{\text{tort.}}$ — tortilgan formaning analizda topilgan massasi, a — tajribada chiqqan aniqlanadigan moddaning tortimi; x — aniqlanadigan modda miqdori.

Misollar. 1. Texnik bariy xlorid $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibidagi Ba^{+2} miqdorini aniqlash uchun tuzdan 0,5956 g tortib olinadi. Uni sulfat holida cho'ktirib, qizdirib tortilganda 0,4646 g BaSO_4 borligi aniqlandi. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ da necha foiz sof tuz borligini aniqlang.

Yechish. Analiz o'tkazish quyidagi reaksiya tenglamasiga asoslangan:



Analiz paytida hosil qilingan 0,4646 g BaSO_4 cho'kmasiga mos keluvchi $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miqdorni hisoblab topamiz:

244,30 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan 233,40 g $\text{BaSO}_4 \downarrow$ hosil bo'ladi:

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

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

Analiz uchun olingan texnik bariy xlorid tarkibidagi sof $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miqdorini foizlarda ifodalaymiz:

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

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

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

Demak, texnik bariy xlorid tarkibida 81,83% sof $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bor ekan.

2. 0,4646 g kimyoviy toza $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibidagi Ba^{+2} ioni miqdorini aniqlang. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ namunasining tortimi 0,4862 g, qizdirishdan so'ng olingan BaSO_4 cho'kmasining massasi 0,4644 g.

Yechish. Hosil qilingan 0,4644 g BaSO_4 tarkibidagi bariy (atom massasi 137,4 g) ioni miqdorini hisoblaymiz:

233,40 g BaSO_4 tarkibida 137,40 g Ba^{+2} bor,
0,4644 g BaSO_4 tarkibida x g Ba^{+2} bor,

$$x = \frac{0,4644 \cdot 137,40}{233,40} = 0,2733 \text{ g}.$$

Analiz uchun olingan sof $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibidagi ionning foiz miqdorini hisoblaymiz:

0,4872 g toza $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100% ni tashkil etadi.

0,2733 g toza $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x % ni tashkil etadi.

$$x = \frac{0,2733 \cdot 100}{0,4872} = 59,09\%.$$

Demak, sof $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tarkibida 59,09% bariy mavjud ekan.

3. 0,3515 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ cho'kmasida qancha magniy bor?

Yechish. Masalani yechish uchun berilgan cho'kmada nazariy jihatdan qancha magniy borligini topamiz:

$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ — 2 Mg
222,6 g — 2 · 24,32 g
0,3515 g — x g

$$x = 0,3515 \cdot \frac{2 \cdot 24,32}{222,6} = 0,0781 \text{ g}.$$

Demak, berilgan cho'kma (modda) da 0,0781 g Mg^{+2} bor ekan.

Agar aniqlanayotgan element yoki ion olingan namuna holda emas, balki boshqa holatda aniqlanayotgan bo'lsa, tortma analizdagi natijalarni hisoblashlar paytida ushbu tenglamadan foydalaniladi: $x = aF$. Bunda: a — cho'kmaning analizda topilgan massasi, moddaning analiz uchun tortib olingan qismiga bog'liq bo'lgan o'zgaruvchi qiymat.

F — analitik ko'paytiruvchi yoki qayta hisoblash omili — aniqlanayotgan modda (element)ning molekulyar (atom) massasini cho'kma (tortiladigan forma)ning molekulyar massasiga nisbati F o'zgarmas son bo'lib, analiz uchun qancha modda tortib olinganligiga bog'liq emas. Yuqoridagi hisoblashlarni tenglamaga qo'ysak:

$$x = a \cdot F$$

Albatta, tortiladigan forma ham, aniqlanayotgan modda ham o'zgormagandagina F qiymati ham o'zgarmas bo'ladi. Masalan, $Mg_2P_2O_7$ cho'kmasining massasi bo'yicha magniy necha marta aniqlanmasin, cho'kmaning analizda topilgan massasini doimo bir xil nisbatga ko'paytirish kerak:

$$F = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 24,32}{222,6} = 0,2185 \text{ g.}$$

Agar aniqlanayotgan moddada magniyning miqdorini emas, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ning miqdorini topish kerak bo'lsa, u vaqtda qayta hisoblash ham boshqa qiymatga ega bo'ladi:

$$F = \frac{2(MgSO_4 \cdot 7H_2O)}{Mg_2P_2O_7} = \frac{2 \cdot 246,5}{222,6} = 2,175 \text{ g.}$$

Qayta hisoblash faktorini topishda xatoga yo'l qo'ymaslik uchun quyidagi shartlar bajarilishi zarur:

1. Aniqlanayotgan modda (element)ning molekulyar (atom) massasi qiymatini tortiladigan holatning molekulyar og'irligi qiymatiga bo'lish kerak:

$$F = \frac{M_{\text{aniq.}}}{M_{\text{tortil}}}$$

2. Molekulyar (atom) massalarni shunday koefitsientlar bilan olish kerakki, ular bir-biriga ekvivalent bo'lsin, ya'ni ularda tegishli elementning atomlari miqdori bir xil bo'lsin.

Odatda aniqlanayotgan element (yoki birikma)ning absolyut miqdorini emas, balki uning analiz qilinayotgan modda tarkibidagi foiz hisobidagi miqdorini topish kerak. Shu element (yoki birikma)ning topilishi kerak bo'lgan foiz hisobidagi miqdorini P bilan, moddaning analiz uchun tortib olingan qismini g bilan belgilasak:

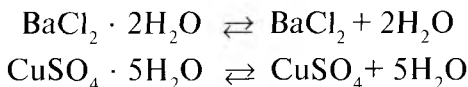
$$P = \frac{a \cdot F \cdot 100}{g} \%.$$

83-§. TORTMA ANALIZGA MISOLLAR

Bariy xloriddagi kristallanish suvi miqdorini aniqlash

Kristallgidratlar deb ataluvchi moddalarning kristallari strukturasi kirgan suv *kristallanish suvi* deyiladi. Kristallgidratlardagi kristallanish suvining miqdori kristallgidratning muayyan kimyoviy formulasiga javob beradi, masalan: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ va b.

Kristallgidratlar ichida suv bug'i bo'lmagan yopiq idishda turganda qisman parchalanadi va tegishli suvsiz modda hamda H_2O bug'i hosil bo'ladi:



Aniqlash tartibi

Moddadan namuna tortib olish. Tozalab yuvilgan va quritilgan byuks $120\text{--}125^\circ\text{C}$ li quritish

shkafiga (qopqog'ini ochiq holda qoldirib) qo'yiladi, 45—60 minutdan keyin byuks quritish shkafidan eksikatorga olinadi. Sovigandan so'ng analitik tarozida tortiladi va natija daftarga yoziladi. Bu ish 2—3 marta takrorlanadi va oxirgi ikkita tortish orasidagi farq 0,0002 g dan kam bo'lganda to'xtatiladi. So'ngra byuksga $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallaridan 1,5 g atrofida solinadi va tarozida aniq tortiladi.

Quritish. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tortimi solingan byuksning qopqog'ini olib, qirradi bilan byuks og'ziga qo'yiladi. Shunday holatda byuks 125°C dagi quritish shkafida (bundan yuqori temperaturada tuz qisman parchalanadi va uchib ketishi, pastroq temperaturada esa kristallanish suvining bir qismi haydalmasdan qolishi mumkin) 1,5—2,0 soat davomida quritiladi, so'ngra byuks qopqog'i bilan eksikatorga qo'yiladi, 10—15 minut o'tgach, moddaning temperaturasi tarozili xona temperaturasi bilan bir xil bo'lganda, byuks qopqog'i berkitiladi va tarozida tortiladi. Bu ish natija o'zgarmay qolguncha davom ettiriladi.

Hisoblash. Faraz qilaylik, aniqlashlar natijasida olingan va laboratoriya jurnaliga yozib qo'yilgan ma'lumotlar quyidagicha bo'lishi kerak:

- byuks va moddaning birgalikdagi og'irligi 9,5895 g;
- byuksning og'irligi 8,1320 g;
- analiz uchun olingan $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning og'irligi 1,4575 g.

Quritish jarayonidan so'ng byuksning modda bilan birgalikdagi og'irligi:

- I — 9,3758 g;
- II — 9,3748 g;
- III — 9,3748 g.

Birinchi tortilgandagi natija (9,3758)ni tashlab yuborib, analiz uchun olingan tuz tarkibidagi kristallanish suvi miqdorini aniqlaymiz:

$$\begin{array}{r} 9,5895 \text{ g} \\ - \\ \hline 9,3748 \text{ g} \\ \hline 0,2147 \text{ g} \end{array}$$

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dagi kristallanish suvining foiz hisobidagi miqdorini topamiz:

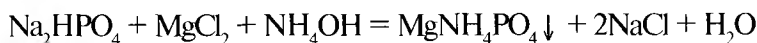
1,4575 g modda tarkibida 0,2147 g H_2O bor.
100 g modda tarkibida y g H_2O bor.

$$y = \frac{0,2147 \cdot 100}{1,4575} = 14,73\%$$

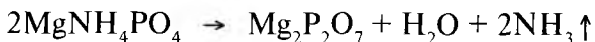
Natriy gidrofosfat eritmasi tarkibidagi PO_4^{-3} ioni miqdorini aniqlash

Turli namunalar tarkibidagi fosfat ioni miqdorini aniqlash birmuncha qiyin, chunki PO_4^{-3} ko'pchilik kationlar bilan suvda eriydigan cho'kmalar hosil qiladi, ular esa analizni o'tkazishda qator qiyinchiliklar tug'diradi. Faqat ishqoriy metallarning kationlari hamda NH_4^+ ioni bilan hosil qilgan tuzlari suvda yaxshi eriydi. Suvda erimaydigan fosfatlar tarkibidagi PO_4^{-3} ioni miqdorini aniqlashda, avval erimaydigan fosfatlar eruvchan fosfatlarga aylantiriladi.

Gravimetrik analizda namuna eritmasidagi fosfat ion PO_4^{-3} ni aniqlashda, ko'pincha eritmaga NH_4OH va NH_4Cl ishtirokida magniy xlorid MgCl_2 eritmasi ta'sir ettiriladi. Aralashmaga ammoniy birikmasi qo'shishdan maqsad, u $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cho'kmasining hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi:

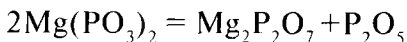
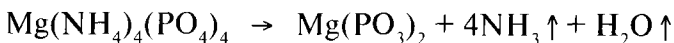


Magniy-ammoniy fosfat MgNH_4PO_4 cho'kmasini filtrlab ajratiladi va yuviladi. U quritilgandan keyin qizdirish vaqtida parchalanadi:



Umuman, MgNH_4PO_4 cho'kmasini hosil qilishda qo'shilayotgan reaktivlarning me'yorini saqlanmasa xato natijaga olib keladi.

Agar $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_4$ tuzi hosil bo'lsa va qizdirilsa oxirgi mahsulot sifatida P_2O_5 ajraladi:



Shu sababdan ishonarli natija olish uchun PO_4^{-3} ni cho'ktirishda magnezial aralashmadan foydalaniladi. Magnezial aralashma quyidagicha tayyorlanadi: suvda 55 g magniy xlorid kristallgidrati $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ va 105 g ammoniy xlorid NH_4Cl tuzi eritilib, eritmaga ozgina HCl tomiziladi, suv qo'shiladi va eritma hajmi 1 litrga yetkaziladi.

Aniqlash tartibi. Cho'ktirish. Sig'imi 300 ml bo'lgan kimyoviy toza stakanga 50 ml atrofida toza natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 eritmasidan solinadi. Unga ammoniy xloridning 2 n eritmasidan 5 ml, magnezial aralashmadan 15 ml solinadi va hosil bo'lgan aralashma asbestli to'r ustida 40—45 °C ga qadar isitiladi. Issiq eritmani shisha tayoqcha bilan aralastirib turgan holda, unga tomchilatib NH_4OH ning 2,5% li eritmasidan qo'shiladi.

Magnezial aralashma tarkibidagi xlorid kislota ammiak bilan to'liq neytrallanib bo'lgandan so'ng, cho'kma hosil bo'la boshlaydi. Hosil qilingan MgNH_4PO_4 cho'kmasi kristall holda bo'ladi. Kristall cho'kma o'rniga oq loyqa hosil bo'lsa, eritmaga bir necha tomchi xlorid kislota tomiziladi va ammiak yordamida qayta cho'ktiriladi. Eritmadan ammiak hidi kela boshlaganda unga 2,5% li NH_4OH dan qo'shishni to'xtatish kerak. Eritma tindiriladi va unga hajmining 1/5 qismiga teng miqdorda 25% li ammoniy gidroksid eritmasidan qo'shib, fosfat ionining

to'liq cho'kishiga erishiladi. Cho'kma to'liq tushgandan so'ng stakan ichidagi cho'kma eritma bilan birga 4 soatga qoldiriladi. Bunda cho'kma yetiladi.

Cho'kmani filtrlash va yuvish. Filtrlash uchun kulsiz filtr ishlatiladi. Cho'kma ustidagi suyuqlikning hammasi boshqa stakanga filtrlab olinadi va oxirida cho'kma 2,5% li ammoniy gidroksid eritmasi bilan uch marta yuviladi.

Cho'kma to'liq filtrga o'tkaziladi. Cho'kma tarkibidagi $MgCl_2$ to'liq yo'qolguncha yaxshilab yuviladi. Yuvilish to'liq bo'lganligini bilish uchun filtrat probirkaga yig'iladi, filtratga HNO_3 tomizib kislotali muhit hosil qilinadi va kumush nitrat yordamida Cl^- xlorid ioniga xos sifat reaksiya o'tkaziladi.

Cho'kmani quritish va qizdirish. Filtrli voronka og'zini filtr qog'oz bilan yopib, temperaturasi $\sim 100^\circ C$ bo'lgan quritish shkafiga qo'yiladi.

Tayyorlab qo'yilgan, massasi o'zgarmay qolguncha qizdirilgan tigelga quritilgan cho'kma joylanadi. Tigel ehtiyotlik bilan qizdiriladi. Bunda $MgNH_4PO_4$ parchalanib, NH_3 ajralib chiqadi. Ammiak ajralishi tugagandan so'ng, tigel mufel pechiga qo'yiladi va massasi o'zgarmay qolguncha qizdiriladi. Hosil bo'lgan magniy pirofosfat $Mg_2P_2O_7$ massasidan P_2O_5 miqdori hisoblab topiladi.

Hisoblash. 1 g-mol magniy pirofosfat (molekulyar massasi 222,6 g) tarkibida 1 g-mol fosfor (V) oksid P_2O_5 (molekulyar massasi 142,0 g) bor. Aytaylik, cho'kma qizdirilgandan so'ng $Mg_2P_2O_7$ ning massasi 0,2815 g bo'lsin. U holda tekshirilayotgan eritmadagi P_2O_5 miqdorini quyidagi proporsiya yordamida hisoblash mumkin:

222,6 g $Mg_2P_2O_7$ tarkibida 142,0 g P_2O_5 bor.

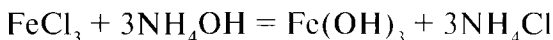
0,2815 g $Mg_2P_2O_7$ tarkibida x g P_2O_5 bor.

$$x = \frac{0,2815 \cdot 142,0}{222,6} = 0,1796 \text{ g.}$$

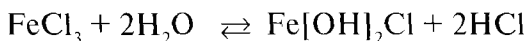
Bundan tekshirilayotgan choʻkma tarkibidagi P_2O_5 ning foiz hisobidagi miqdorini ham topish mumkin.

84-§. TEMIR (III) XLORID TARKIBIDAGI TEMIR MIQDORINI ANIQLASH

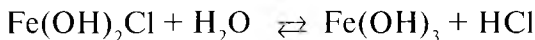
Temir Fe^{+3} ionlari NH_4OH taʼsirida amalda erimaydigan amorf choʻkma $Fe(OH)_3$ hosil qiladi:



Temir (III) gidroksid kolloid holatga oson oʻtishi mumkin. Shuning uchun choʻktirish jarayonini elektrolit-koagulyator ishtirokida va isitilgan eritmada oʻtkazish shart. Ammo yuqori temperaturada Fe^{+3} ionlari oson gidrolizlanib, asosli tuz va gidroksid hosil qilishi mumkin:



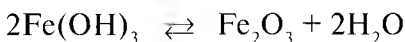
va



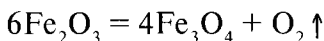
Gidrolizlanishning oldini olish uchun temir tuzlari eritmasiga ozgina HNO_3 qoʻshiladi, Fe^{+3} ionini choʻktirish jarayonida bu kislota ammoniy gidroksid bilan neytrallanadi. Hosil boʻlgan NH_4NO_3 elektrolit-koagulyator vazifasini bajaradi.

Fe^{+3} ioni konsentrlangan eritmalar taʼsirida choʻktiriladi, natijada hosil boʻlgan temir (III) gidroksidning amorf choʻkmasi kam hajmni egallaydi, demak, qoʻshimchalarni kam adsorbilaydi, choʻkmani yuvish osonlashadi.

Filtrlab ajratilgan, yuvilgan va quritilgan choʻkma qizdirilganda temir (III) gidroksid parchalanadi:



Qizdirish jarayonida cho‘kmani kuchli va uzoq muddat qizdirmagan ma’qul, chunki bunday sharoitda Fe_2O_3 qaytarilib, temirning aralash oksidi ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, ya’ni Fe_3O_4) hosil bo‘lishi mumkin:



Natijada tortiladigan forma massasi kamayadi, analiz natijasi noto‘g‘ri bo‘ladi.

Analiz o‘tkazish tartibi. Cho‘ktirish.

Toza stakanga tarkibida temirning miqdori 0,1 g dan oshmagan FeCl_3 tuzi eritmasidan olinadi. Unga 3—5 ml 2 n HNO_3 eritmasidan qo‘shiladi va asta-sekin qaynatib yubormasdan qizdiriladi. Issiq eritmaga tomchilatib ammoniy gidroksidning 10% li eritmasidan qo‘shiladi, tekshirilayotgan eritmadan sezilarli darajada ammiak hidi kela boshlagandan keyin cho‘ktiruvchi reaktiv qo‘shish to‘xtatiladi. So‘ngra stakandagi aralashma shisha tayoqcha yordamida yaxshilab aralashtiriladi, 100—150 ml distillangan qaynoq suv bilan suyultiriladi va yana bir marta aralashtiriladi. Cho‘kma ustidagi eritma tingandan keyin cho‘kish to‘liq bo‘lganligi sinab ko‘riladi. Buning uchun eritmaga stakan devorlari bo‘ylab 1—2 tomchi NH_4OH ammoniy gidroksid eritmasidan qo‘shiladi.

Filtrlash va cho‘kmani yuvish. Cho‘kish to‘liq bo‘lganligiga ishonch hosil qilingandan keyin cho‘kma filtrlab eritmadan ajratiladi. Buning uchun uncha zich bo‘lmagan filtrdan foydalaniladi. Cho‘kma ustidagi suyuqlik filtrga quyiladi, stakandagi cho‘kma ustiga 2% li NH_4NO_3 ning qaynoq eritmasidan quyib, cho‘kma 2—3 marta yuviladi. Shundan so‘ng cho‘kma to‘liq filtrga o‘tkaziladi va filtratda Cl^- ioni yo‘qligi aniqlanguncha yuviladi. Buning uchun filtratdan 5—6 tomchi olib, probirkaga solinadi, unga 1—2 tomchi HNO_3 va 4—5 tomchi AgNO_3 eritmasi qo‘shiladi. Oq loyqaning hosil bo‘lmasligi eritmada Cl^- ionining yo‘qligini bildiradi.

Cho'kmani quritish va qizdirish. Cho'kmali filtr quritish shkafida biroz quritiladi, keyin shkafdan olib, sekin buklanadi va oldindan doimiy massaga keltirib qo'yilgan tigelga solinadi. Tigel mufel pechiga joylashtiriladi va doimiy massaga kelguncha qizdiriladi, bunda filtr kulga aylanadi.

Analiz natijalarini hisoblash. Fe_2O_3 cho'kmasining (tortiladigan formaning) og'irligini topib, uning tarkibida qancha temir (III) borligi hisoblab topiladi. Bunda ushbu proporsiyadan foydalaniladi:

$$\frac{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{a} = \frac{2A_{\text{Fe}}}{x}$$

bu yerda: a — topilgan Fe_2O_3 ning og'irligi.

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ va A_{Fe} tegishli molekulyar va atom og'irliklar.

Bundan:

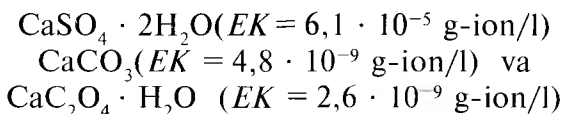
$$x = a \cdot \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = a \cdot F,$$

$$F = \frac{2 \cdot A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,05}{159,7} = 0,6994 \text{ — qayta hisoblash faktori.}$$

Tarkibida temir bo'lgan turli obyektlarda ham temir miqdori xuddi shu yo'l bilan aniqlanadi.

85-§. SAVOL VA MASHQLAR

1. Miqdoriy analizning mohiyati nimadan iborat?
2. Cho'ktiriladigan va tortiladigan forma deganda nima tushuniladi, ularga qo'yiladigan talablar.
3. Kalsiyning quyidagi tuzlaridan qaysi biri eng yaxshi cho'ktiriladigan forma bo'la oladi:



4. Gravimetrik analizda kalsiy miqdorini aniqlashda kalsiy birikmasi nima uchun $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta'sir ettirib emas, balki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta'sirida cho'ktiriladi?

Ag^+ ionini NaCl eritmasi bilan cho'ktirish yaxshimi yoki NH_4Cl va BaCl_2 eritmasi bilanmi?

5. Gravimetrik analiz usulining qanday afzalliklari bor?

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

7. Qanday sharoitda CaCO_3 eritmasi: a) to'yinmagan; b) to'yingan; v) o'ta to'yingan bo'ladi. To'yinmagan eritmaga qattiq tuz solmasdan turib, uni CaCO_3 ga nisbatan to'yingan va o'ta to'yingan eritmaga aylantirish mumkinmi?

8. Eruvchanlik ko'paytmasi qoidasiga asoslanib: a) cho'kmaning hosil bo'lishi va b) cho'kmaning erish shart-sharoitlarini ta'riflab bering.

9. 0,7 g CaCO_3 ni eritishdan hosil bo'lgan eritmadagi Ca^{++} ni cho'ktirish uchun $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning 0,25 M eritmasidan necha millilitr kerak bo'ladi?

10. Eritmadan BaCl_2 ekvivalent miqdordagi H_2SO_4 ta'sirida cho'ktirilganda, 200 ml eritmada necha gramm BaSO_4 qoladi ($EK_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$)?

11. Kristall cho'kma hosil qilish shart-sharoitlarini aytib bering.

12. Amorf cho'kma hosil qilishda qanday shartlarga amal qilish lozim?

13. Kristall cho'kmalar amorf cho'kmalardan qanday xususiyatlari bilan farq qiladi?

14. Dekantatsiya deganda nima tushuniladi?

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

XII bob

TITRIMETRIK ANALIZ

86-§. TITRIMETRIK ANALIZNING MOHIYATI

Tortma analiz aniqligi katta va ko'p qo'llanilishiga qaramasdan, unda modda va idishlarni og'irligi o'zgarmay qolguncha qizdirish va tortishga ko'p vaqt ketadi.

Titrimetrik analiz bajarilishi tezligi jihatidan gravimetrik analizga nisbatan katta afzalliklarga ega.

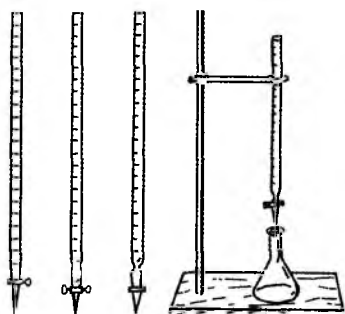
Hajmiy analizda reaksiya mahsulotini tarozida tortish o'rniga, reaksiyada sarflangan va konsentratsiyasi aniq ma'lum bo'lgan reaktiv eritmasining hajmi o'lchanadi va shuning uchun aniqlash tez bo'ladi. Bunda ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning aniq hajmi o'lchanadi va ulardan birining ma'lum konsentratsiyasi asosida ikkinchisining noma'lum konsentratsiyasi aniqlanadi. Konsentratsiyasi aniq bo'lgan va uning yordamida boshqa eritmadagi moddaning miqdori aniqlanadigan eritma *titrlangan* yoki *standart ish eritmasi* deb ataladi.

1 ml eritmadagi erigan moddaning grammlar soni titr deb ataladi. Masalan, 0,1 n H_2SO_4 ning titri 0,0049 g/ml ga teng. Bu eritmaning har bir millilitrida 0,0049 g H_2SO_4 borligini ko'rsatadi. Titr *T* harfi bilan belgilanadi:

$$T_{H_2SO_4} = 0,0049 \text{ g/ml.}$$

Titri aniq ma'lum bo'lgan eritma standart eritma deyiladi.

Analizda reaktivning titrlangan eritmasi byuretkaga (32-rasm) — o'lchov idishiga solinadi va aniq o'lchamga keltiriladi, bu ish eritmasi bo'ladi.



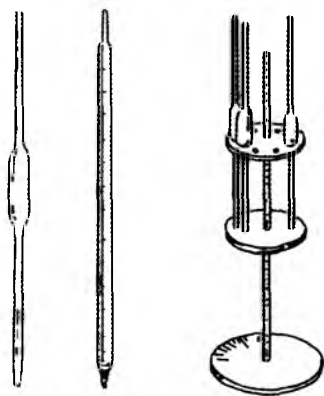
32-rasm. Byuretkalar.

Hajmiy analizning eng muhim operatsiyalaridan biri titrlashdir, bunda titri ma'lum bo'lgan ish eritma konsentratsiyasi aniqlanishi kerak bo'lgan modda eritmasiga asta-sekin, (eritmada biror o'zgarish bo'lguncha) qo'shiladi. Eritmalarni titrlash ikkala eritmadagi moddalarning o'zaro ekvivalent miqdorini topishdir. Titrlashda

qo'shilgan reaktiv miqdori aniqlanadigan modda miqdoriga ekvivalent bo'lgan payt *ekvivalentlik nuqtasi* deb ataladi. Ekvivalentlik nuqtasini aniqlash eritma rangining o'zgarishiga, titrlangan eritmaning fizik-kimyoviy xossalari o'zgarishiga yoki indikatorlarning qo'llanishiga asoslangan. Reaktiv tomizilganda eritma rangining o'zgarishi, loyqa hosil bo'lishi, indikator rangining o'zgarishi ekvivalentlik nuqtasiga erishilganlikni ko'rsatadi.

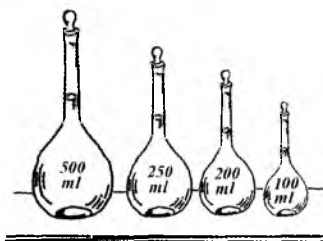
Ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng titrlash to'xtatiladi. Titri aniq ish eritmasining sarflangan hajmi va konsentratsiyasiga asoslanib analiz natijasi hisoblab chiqiladi. Aytaylik, eritmada

sulfat kislota miqdorini aniqlash kerak bo'lsin. Buning uchun konussimon kolbaga analiz qilinadigan eritmadan pipetka yordamida (33- va 34-rasmlar) aniq hajmda o'lchab solinadi, unga byuretka orqali tomchilatib titri aniq natriy gidroksid eritmasi to-



33-rasm. Pipetkalar.

miziladi. Ekvivalent nuqtani aniqlash uchun fenolftaleindan foydalaniladi, chunki eritma bir tomchi ortiqcha natriy gidroksid taʼsirida ham pushti rangga boʻyaladi. Kislota eritmalarida esa fenolftalein rangsiz boʻladi.



34-rasm. Oʻlchov kolbalari.

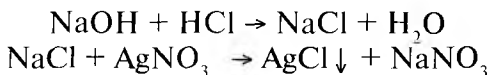
Titrlangan reaktiv eritmasining byuretkadan sarflangan hajmi uning titriga koʻpaytirilsa, reaktivning grammlarda ifodalangan miqdori topiladi.

Bundan reaksiya tenglamasi boʻyicha eritmadagi aniqlanayotgan modda miqdori (eritma hajmi maʼlum boʻlsa) va uning titrini topish qiyin emas.

Analitik tarozida tortish byuretkada hajm oʻlchashga nisbatan aniqroq boʻlgani uchun tortma analiz hajmiy analizga nisbatan aniqroq boʻladi. Lekin eʼtibor bilan ishlansa bu farq shunchalik oz boʻladiki, koʻpincha uni hisobga olmaslik ham mumkin. Shuning uchun analizni tezroq bajariladigan hajmiy analiz usuli bilan olib borishga harakat qilinadi.

Titrlashni turli usullar yordamida amalga oshirish mumkin.

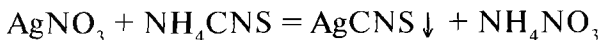
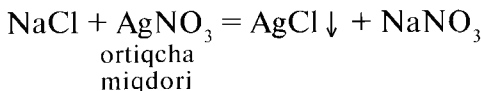
Toʻgʻri, teskari va oʻrin almashtirib titrlash usullari maʼlum. Toʻgʻri titrlashda aniqlanayotgan modda eritmasiga oz-ozdan titrant qoʻshiladi. Masalan,



Teskari titrlashda ikkita titrantdan foydalaniladi. Tekshirilayotgan eritmaga avval titrant (1) dan ortiqcha miqdorda qoʻshiladi. Titrant (1) ning reaksiyaga kirishmay ortib qolgan qismini titrant (2) bilan titrlanadi. Titrant (1) ning titrant (2) bilan reaksiyaga kirishish uchun sarf boʻlgan miqdori uning umumiy sarflangan miq-

doridan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan miqdorni ayirish yo'li bilan topiladi. Masalan, eritmadagi NaCl miqdorini AgNO_3 eritmasi yordamida to'g'ri titrlash yo'li bilan aniqlash mumkin. Natriy xlorid miqdorini, shuningdek, teskari titrlash usuli bilan ham aniqlash mumkin, bunda ortiqcha miqdorda titrant AgNO_3 eritmasidan qo'shiladi va uning reaksiyaga kirishmay qolgan qismi titrant (2) — NH_4CNS eritmasi bilan titrlanadi. NaCl bilan reaksiyaga kirishgan kumush nitrat eritmasining miqdori V uning umumiy qo'shilgan miqdori V_1 va NH_4CNS eritmasi bilan titrlangan miqdori V_2 orasidagi farq bilan aniqlanadi:

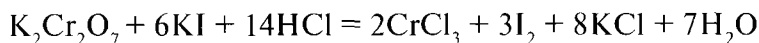
$$V = V_1 - V_2.$$



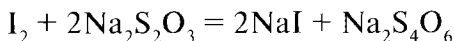
Modda miqdorini to'g'ri yoki teskari titrlash usullari bilan aniqlashning iloji bo'lmasa, almashtirib titrlash usulidan foydalaniladi.

Bunda tekshirilayotgan modda eritmasiga shunday bir modda qo'shiladiki, u tekshirilayotgan eritma bilan o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida ma'lum ekvivalent miqdorda yangi mahsulot hosil bo'ladi, bu mahsulot mos keladigan titrant yordamida titrlanadi.

Qo'shiladigan modda sifatida, odatda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KI va HCl ishlatiladi.

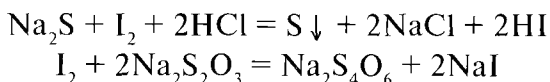


Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan I_2 miqdori $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan titrlab aniqlanadi:

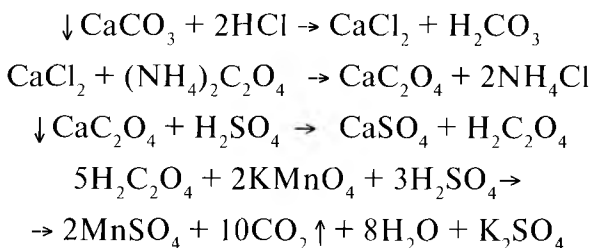


Teskari titrlash usuli sekin boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishlatiladi. Bunda titrlangan aralashmaga titrant (1) dan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi va ma’lum muddat tindiriladi (reaksiya oxirigacha borishi uchun).

Keyin titrantning ortiqcha miqdori boshqa titrant (2) yordamida titrlanadi. Bu usul, masalan, sulfidlarni aniqlash uchun ishlatiladi. Natriy sulfid eritmasiga titrant (1) — I_2 eritmasidan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi, uning ortiqcha miqdori titrant (2) — $Na_2S_2O_3$ eritmasi bilan titrlanadi. Reaksiya quyidagicha boradi:



Almashib titrlash usuli aniqlanayotgan moddaning biror boshqa modda bilan reaksiyaga kirishishi natijasida hosil bo‘lgan mahsulotga ekvivalent miqdorda ajralib chiqadigan o‘rinbosar moddani aniqlashda ishlatiladi. Bu usul yordamida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydigan moddalar titrlanadi. Masalan: $CaCO_3$ ni HCl da eritib, analiz qilish mumkin. Eritma neytrallangandan keyin ammoniy oksalat $(NH_4)_2C_2O_4$ yordamida CaC_2O_4 holida cho‘kmaga tushiriladi. Cho‘kmaga H_2SO_4 qo‘shiladi va hosil bo‘lgan oksalat kislota o‘rinbosar modda ($KMnO_4$ eritmasi) bilan titrlanadi, reaksiyalar quyidagicha sodir bo‘ladi:



Titrlashga asos bo‘ladigan har qanday reaksiya bir qator talablarga javob berishi kerak.

87-§. TITRIMETRIK ANALIZDA QO‘LLANILADIGAN REAKSIYALARGA QO‘YILADIGAN TALABLAR

Hajmiy analizning tortma analizdan eng muhim farqi shundaki, titrlashda reaktiv ortiqcha miqdorda emas, balki reaksiya tenglamasiga muvofiq keladigan (aniqlanayotgan moddaga kimyoviy jihatdan ekvivalent bo‘lgan) miqdorda olinadi. Analiz natijalarini hisoblash ham ekvivalentlik qoidasiga asoslangandir. Titrlash jarayonida ekvivalentlik nuqtasini aniq belgilab olish titrimetrik analiz usullarining zaruriy shartlaridan biridir.

Hajmiy analizda muayyan reaksiyadan foydalanishning muhim shartlaridan ikkinchisi reaksiyaning miqdor jihatdan ketishi bo‘lib, u to‘g‘ri reaksiya muvozanat konstantasining tegishli qiymati bilan xarakterlanadi. Bu konstanta ancha katta bo‘lishi yoki, boshqacha aytganda, teskari reaksiyaning muvozanat konstantasi kichik bo‘lishi kerak. Aks holda aniq titrlash mumkin bo‘lmay qoladi.

Titrlashda yetarli darajada tez boradigan reaksiyalargina qo‘llaniladi. Sekin boradigan reaksiyalarda ekvivalentlik nuqtasini belgilash juda qiyin yoki umuman mumkin emas, bunda eritmani titrlashda titrlovchi eritma albatta ko‘p qo‘shib yuboriladi.

Bundan tashqari, titrlovchi eritma faqat aniqlanayotgan modda bilan reaksiyaga kirishishga sarf bo‘lishi, analiz natijalarini aniq hisoblashga xalal beradigan qo‘shimcha reaksiyalar sodir bo‘lmasligi kerak. Eritmada tegishli reaksiyaning borishiga yoki uning ekvivalentlik nuqtasini belgilashga to‘sqinlik qiladigan boshqa moddalar bo‘lmasligi lozim.

88-§. TITRIMETRIK ANALIZ USULLARINING KLASSIFIKATSIYASI

Hajmiy analizda (titrimetrik) turli kimyoviy reaksiyalar qo'llaniladi. Reaksiyaning turiga qarab titrimetrik analiz usullari ham bir necha turga bo'linadi: 1) kislota-asosli titrlash usuli; 2) oksidlanish va qaytarilish usullari; 3) kompleks hosil bo'lishiga asoslangan usul; 4) titrlab cho'ktirish usullari.

Kislota-asosli titrlash usullari

Neytrallash usuli neytrallash reaksiyalariga asoslangan. Ularni umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu usul eritmalardagi kislota va ishqor konsentratsiyasini aniqlashda ko'p qo'llaniladi. Shuningdek, eritmadagi gidrolizlanuvchi tuzlar konsentratsiyasini aniqlashda neytrallash usulidan foydalanish mumkin.

Eritmadagi ishqorlar yoki suvdagi eritmalarda gidrolizlanishi natijasida ishqoriy muhit hosil qiluvchi tuzlar konsentratsiyasini aniqlashda standart ish eritmaları sifatida kislota eritmasi ishlatiladi. Bu tipdagi aniqlashlar atsidimetriya (lotincha *acidum* — kislota) deb ataladi.

Neytrallash usulida ekvivalentlik nuqtasini aniqlash uchun indikator rangining o'zgarishidan foydalaniladi. Indikatorlardan fenolftalein, lakmus, metiloranj, metil qizil ko'p qo'llaniladi.

Cho'ktirish usulida aniqlanadigan ion standart ish eritmasi bilan ta'sirlashib, qiyin eruvchan birikma hosil qilib cho'kmaga tushadi. Cho'kma hosil bo'lish jarayonida muhit o'zgaradi, bundan foydalanib ekvivalent nuqtani aniqlash mumkin bo'ladi. Masalan, titrimetrik analizda Cl^- ionlarini aniqlashda tekshirilayotgan eritma AgNO_3

eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida K_2CrO_4 tuzi eritmasi qo‘shiladi. Tekshirilayotgan eritmadagi Cl^- ionlari $AgCl$ holda cho‘kmaga to‘liq o‘tgandan keyin qo‘shilgan $AgNO_3$ qizil g‘isht rangli Ag_2CrO_4 cho‘kmasini hosil qiladi. Bu cho‘kma hosil bo‘la boshlashi sezilgan zahoti titrlashni to‘xtatish kerak.

Titrimetrik cho‘ktirish usullari ham turlicha nomlanadi. Bunda qanday standart ish eritmasi ishlatilganligi asos qilib olinadi. Masalan, ana shu maqsadda $AgNO_3$ eritmasidan foydalanilsa *argentometriya*, NH_4CNS eritmasidan foydalanilsa *rodanometriya* usuli deb ataladi.

Kompleks hosil bo‘lishiga asoslangan titrimetrik usul kam ionlanuvchi kompleks birikmalarning hosil bo‘lishiga asoslangan. Titrimetrik usul yordamida turli kationlarni (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Hg_2^{+2} , Al^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}) va anionlarni (CN^- , I^- , Cl^- , F^-) aniqlash mumkin, bunda ushbu ionlarning kompleks birikmalar hosil qilish xususiyatlaridan foydalaniladi. Keyingi vaqtlarda ionlarning polikarbon kislotalari va ularning tuzlari (kompleksonlar) bilan ta’sirlashuviga asoslangan titrimetrik (kompleksonometrik) analiz usullari keng qo‘llanilmoqda.

Oksidlanish-qaytarilish usullari tekshirilayotgan eritmadagi ionlar bilan standart ish eritmasi tarkibidagi ionlar orasida sodir bo‘ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslanadi.

Oksidlanish-qaytarilish usulida eritma tarkibidagi aniqlanayotgan ionning xususiyatiga qarab miqdoriy aniqlashlarda standart ish eritmasi sifatida tarkibida qaytaruvchi ionlar Fe^{+2} , CrO_4^{-2} , NO_2^- yoki oksidlovchi ionlar CrO_4^{-2} , MnO_4^- , ClO_3^- va boshqalar mavjud bo‘lgan tuzlar eritmasidan foydalaniladi. Ayrim oksidlanish-qaytarilish usullarini nomlashda analizda qanday standart ish eritmasi ishlatilganligiga asoslaniladi.

Permanganometriya. Usulda standart ish eritmasi sifatida KMnO_4 eritmasi ishlatiladi. KMnO_4 reaksiyalarda oksidlovchi vazifasini bajaradi.

Yodometriya. Erkin I_2 kimyoviy reaksiyalarda oksidlovchi, I^- ioni esa qaytaruvchi sifatida ishtirok etadi. Yodometriya usulida esa I kraxmal indikator sifatida ishlatiladi.

Xromatometriya. Bu usul aniqlanayotgan ionning yoki elementning $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning standart ish eritmasi bilan oksidlanishiga asoslangan.

Bulardan tashqari bromometriya (oksidlovchi KBrO_3), vanadatometriya (NH_4VO_3) usullaridan ham foydalaniladi.

89-§. TITRLANGAN ERITMALAR TAYYORLASH

Konsentratsiyasi (titri) aniq bo'lgan eritmalar ikki xil usulda tayyorlanadi.

1. Berilgan moddadan kerakli miqdorda analitik tarozida tortib olib, o'lchov kolbasida eritiladi va o'lchov kolba (34-rasm) belgisigacha suv bilan to'ldiriladi. Erigan moddaning miqdorini g (g) va eritmaning hajmini V (ml) bilan belgilasak, uning titri:

$$T = \frac{g}{V} \text{ g/ml bo'ladi.}$$

Titrl bilan ifodalangan konsentratsiyadan normal konsentratsiyaga o'tishda quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

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

Bunda: N — aniqlanadigan moddaning normalligi, n ; T — moddaning titri, g/ml; E — moddaning ekvivalenti.

2. Eritmaning normalligini aniqlash uchun eritma titrini 1000 ga ko'paytirib, ekvivalentiga (E) bo'lish kerak. Masalan, Na_2CO_3 tortimining massasi 0,5312 g,

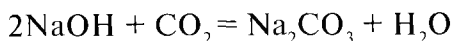
u hajmi 100 ml li o'lov kolbasida eritilganda hosil bo'lgan eritmaning titri:

$$T = \frac{0,5312}{100} = 0,005312 \text{ g/ml ga teng.}$$

$$\text{Normalligi: } N = \frac{0,005312 \cdot 1000}{53} = \frac{5,312}{53} = 0,1002 \text{ n.}$$

Demak, titrlangan ish eritmaları moddaning aniq o'lchab olingan tortimidan foydalanib tayyorlanadi. Bu usul yordamida olingan titrlangan eritmalar *tayyorlangan eritma* deyiladi.

Lekin HCl, NaOH va shunga o'xshash moddalarning titrlangan eritmalarini tayyorlashda bu usulni qo'llab bo'lmaydi. Haqiqatan ham HCl ning suvdagi eritmaları konsentratsiyasi ko'pincha noma'lum bo'ladi. Demak, bu eritmadan juda aniq tortib olinganda ham unda necha gramm vodorod xlorid borligini hisoblab bo'lmaydi. Bu aytilganlar havodan CO₂ va suv bug'ini shiddatli ravishda yutishi natijasida og'irligi o'zgarib turadigan NaOH ga ham taalluqlidir. Bundan tashqari, tortib olingan miqdorda qancha NaOH borligini ham aniq bilib bo'lmaydi. Chunki bunda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Demak, yuqorida bayon qilingan usullar bilan bir qator talablarga javob bera oladigan moddalarninggina titrlangan eritmalarini tayyorlash mumkin. Bu talablar quyidagilardan iborat:

1. *Modda kimyoviy toza bo'lishi kerak*, ya'ni tarkibidagi begona qo'shimchalar analiz aniqligiga ta'sir etmaydigan (0,05—0,10 % gacha) bo'lishi lozim.

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

3. *Modda quruq holda saqlanganda ham, eritma holda saqlanganda ham barqaror bo'lishi lozim.*

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

Ko'rsatilgan talablarga javob beradigan moddalar *boshlang'ich moddalar* deb ataladi, chunki ulardan foydalanib qolgan boshqa moddalarning titri aniqlanadi. Masalan, NaOH eritmasining normalligini aniqlashda standart (boshlang'ich) ish eritmasi sifatida oksalat kislota eritmasidan, xlorid kislota eritmasining normalligini topishda natriy tetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tuzining standart ish eritmasidan foydalaniladi.

Ish eritmalarining konsentratsiyasini aniqlashda standart moddalardan boshqa moddalarni ham qo'llash mumkin. Masalan, sulfat kislota eritmasining titrini aniqlashda titri biror muvofiq standart modda yordamida belgilangan natriy yoki kaliy gidroksid eritmasidan foydalanish mumkin. So'ngra titri aniqlab olingan sulfat kislotani ishqor xossasiga ega boshqa tuz eritmasining konsentratsiyasini aniqlashda qo'llash mumkin bo'ladi. Tabiiy birikmalar yoki sanoat mahsulotlarini analiz qilishda titrni aniqlash uchun boshlang'ich moddalar o'rniga, ko'pincha, *standart namunalari* ishlatiladi.

Titrni aniqlashda standart namunalarning ishlatilishi shu jihatdan qulayki, analizning titrlashdan oldingi hamma jarayonlari eritmadagi begona moddalar titrini aniqlashda va analizni bajarishda bir xil bo'ladi. Shuning uchun ular analiz natijasiga ta'sir etmaydi va analizning aniqligi ortadi.

Titrni standart namunalari bo'yicha aniqlash to'g'risida aytilganlar hajmiy analiz qoidalaridan birining ahamiyatini yaqqol ko'rsatib beradi. Bu qoida quyidagicha ta'riflanadi: *analiz qaysi sharoitda bajariladigan bo'lsa, ish eritmalarining titrini ham iloji boricha shu sharoitda aniqlash kerak.*

Analitik kimyo laboratoriyalarida ishlatiladigan, titrlangan eritmalar ko'pincha fiksanallardan tayyorlanadi. Fiksanal 1 l, aniq 0,1 n yoki 0,01 n eritma tayyorlash uchun kerakli moddadan aniq tortib olingan miqdori yoki o'lchab olingan hajmi joylangan va og'zi kavsharlangan shisha ampuladir.

Fiksandan eritma tayyorlash uchun ampula sirti dastlab oddiy suv, so'ngra distillangan suv bilan yaxshilab yuviladi. Shundan so'ng ampula ochiladi va uning ichidagi moddani to'kmasdan, juda ehtiyotlik bilan o'lchov kolbasiga batamom o'tkaziladi. Buning uchun 1000 ml li o'lchov kolbasiga oddiy voronka qo'yiladi. So'ngra voronkaga bo'yni yo'g'on, uchi ingichka urgich (boyok) qo'yiladi. Ampulaning bir tomonini pastga qaratib, uning o'yiqli joyi urgichga sekin uriladi. Ampulani voronka ichida ushlagan holda urgichdan foydalanib, ampulaning ikkinchi (ya'ni, yuqori) tomondagi chuqurchasi ham teshiladi. So'ngra moddani yoki eritmaning hammasi kolbaga yuvgichdagi distillangan suv bilan yaxshilab yuvib tushiriladi. Ampula ichidagi modda erigandan so'ng kolbadagi suyuqlik hajmi kolbadagi belgigacha yetkaziladi, kolba og'zi tiqin bilan berkitiladi va eritma yaxshilab chayqatiladi (35-rasm).

Sanoatda sulfat va xlorid kislotalar, o'yuvchi natriy yoki kaliy eritmalarining, quruq holdagi kaliy permanganat, natriy karbonat, natriy oksalat va boshqa tuzlarning fiksanallari chiqarilmoqda. Fiksantlar joylashtirilgan quticha sirtiga ularning yaroqlilik muddati ham yozib qo'yilgan bo'ladi.

Standart ish eritmaları to'g'ri saqlanganda bir necha



35-rasm.
Fiksandan eritma tayyorlash.

oy davomida ishlatish uchun yaroqli bo'ladigan, ularning konsentratsiyasi o'zgarmasdan turadi. Ishqorlar eritmasidan standart titrlovchi eritma sifatida foydalanilganda byuretkalar og'zi sifon tiqinlar bilan berkitilishi kerak.

Titrlangan eritmalar tayyorlash va ularning titrini aniqlashda amal qilinishi zarur bo'lgan qoidalar. Standart eritmaning titrini aniqlashda quyidagi qoidalarga amal qilish zarur:

1. Standart eritma tayyorlashda ishlatiladigan dastlabki modda iloji boricha kimyoviy jihatdan toza bo'lishi kerak.

2. Dastlabki modda titrlanadigan moddalar bilan oson va tez reaksiyaga kirishishi lozim.

3. Dastlabki modda eritmasi uzoq vaqtgacha o'zgarmasdan saqlanib turishi kerak.

4. Dastlabki modda bilan tekshirilayotgan modda orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar iloji boricha to'g'ri titrlash yo'li bilan olib borilishi zarur.

5. Titrlash jarayonini iloji boricha tez va aniq tugatish kerak. Titrlashning oxiri (ekivalentlik nuqtasi) oson va aniq topiladigan bo'lishi lozim.

6. Dastlabki moddaning titrini aniqlash uchun undan alohida-alohida namunalar tortib olib, ularni ma'lum bir hajmdagi erituvchida eritish va titrini aniqlash maqsadga muvofiqdir. Bunda tortma iloji boricha ko'proq (bir necha yuz milligramm) olingani ma'qul.

7. Titrlashda xatoliklarni kamaytirish uchun tekshirilayotgan moddani titrlashga sarflanayotgan standart eritma miqdori, taxminan 20 ml atrofida bo'lgani yaxshi. Buning uchun sig'imi 25 ml bo'lgan byuretkadan foydalanish lozim.

8. Bir yoki ikkita parallel o'tkazilgan tajribalar bilan cheklanib qolmaslik kerak. Modda titrini aniqlashda tajribalarni kamida 3 ta bir xil natija olguncha takrorlash kerak.

9. Tayyorlangan titrlangan eritmalarini saqlashda ularning ifloslanishi, havodan nam yutishi hamda bug'-

lanishining oldini olish lozim. Ularning titr qiymati vaqt o'tishi bilan o'zgarmasligi kerak.

10. O'lchov ishlari diqqat-e'tibor va yuqori aniqlik bilan olib borilishi kerak.

90-§. HAJMIY ANALIZDA YO'L QO'YILISHI MUMKIN BO'LGAN XATOLAR

Titrimetrik analizdagi ishlar juda ehtiyotlik bilan bajarilsa-da, xatoga yo'l qo'yiladi. Har qanday titrimetrik aniqlash jarayonida quyidagi xatolarga yo'l qo'yilishi mumkin:

1. Standart ish eritmasining titridagi xato.
2. Tekshirilayotgan eritmani titrlashdagi xato.

Birinchi xatoning qiymati standart modda namunasini to'g'ri tortish va eritmaning hajmini to'g'ri o'lchashga bog'liq. Ikkinchi xato titrlash jarayonining aniqligiga, ya'ni indikator yordamida ekvivalentlik nuqtasini to'g'ri aniqlay bilishga bog'liq. Masalan, tekshirilayotgan eritmaga qo'shilayotgan standart ish eritmasi tomchisining hajmi katta bo'lsa, standart ish eritmasidan bir tomchi ortiqcha qo'shilganda ham xato qiymat anchagina sezilarli bo'ladi.

Titrimetrik analiz bajarilayotganda xato minimal bo'lishiga harakat qilish, olingan natijaning aniqligi 0,1% bo'lishiga erishish zarur. Buning uchun analiz jarayonini tashkil etuvchi har bir ishni ana shunday aniqlik bilan bajarish kerak.

Hajmiy analizda yo'l qo'yiladigan xatolar sistematik va tasodifiy xatolarga bo'linadi. Sistematik xatolar uncha katta emas. Sistematik xatolar titrlash jarayonida quyidagi sababga ko'ra vujudga keladi. Masalan, tekshirilayotgan eritmani titrlash paytida ekvivalentlik nuqtasiga erishish uchun 0,01 ml standart ish eritmasi zarur bo'lsin, ammo byuretkadan eritmaga qo'shilayotgan tomchining hajmi 0,06 ml. Shuning uchun oxirgi tomchi qo'shilganda ortiqcha konsentratsiya hosil bo'ladi va uning hajmi

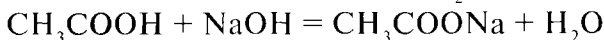
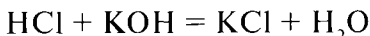
0,06 – 0,01 = 0,05 ml ni tashkil etadi. Titrlash jarayonida sarflangan ish eritmasining umumiy hajmi 25,00 ml bo'lsa, yo'l qo'yilgan xatolik 0,2 % ni tashkil etadi. Demak, titrlash jarayonidagi xatolikni kamaytirish maqsadida imkoni boricha byuretkalardan tushayotgan tomchi hajmi kichik bo'lsin.

Analiz natijasiga tasodifiy xatolar ham ta'sir etishi mumkin. Unday xatolarni kamaytirish maqsadida analiz bir necha marta takrorlanib, olingan natijalarning o'rtacha qiymati topiladi. Ammo o'rtacha qiymatni topishda foydalanilgan natijalar orasidagi farq 0,3 % dan oshmasligi kerak.

Titrlashda imkoni boricha bir-biriga yaqin natijalar olishga erishish zarur.

91-§. GRAMM-EKVIVALENT

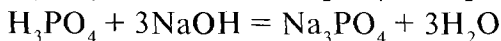
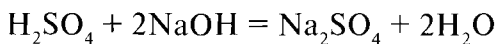
Biror moddaning ayni reaksiyada bir gramm-atom (yoki gramm-ion) vodorodga kimyoviy jihatdan teng (ekvivalent) keladigan va grammlarda ifodalangan miqdori shu moddaning gramm-ekvivalenti deyiladi. Gramm-ekvivalentni topish uchun reaksiya tenglamasi yoziladi va unga ayni moddaning necha grammi bir gramm-atom yoki bir gramm-ion vodorodga to'g'ri kelishi hisoblab chiqiladi. Masalan,



tenglamalarda gramm-ekvivalent HCl ning bir gramm-molekulasi (36,46 g) ga va CH₃COOH ning bir gramm-molekulasi (60,05 g) ga teng, chunki ko'rsatilgan kislotalarning miqdori reaksiyada 1 gramm-ion vodorod hosil qiladi va u ishqorning gidroksid ionlari bilan reaksiyaga kirishadi:

$$1 \text{ g-ekv HCl} = 1 \text{ mol HCl} = 35,6 \text{ g.}$$

Shunga o'xshash:



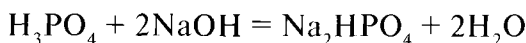
reaksiyalarda H_2SO_4 va H_3PO_4 ning bir gramm-molekulalari vodorodning ikki (H_2SO_4) va uch (H_3PO_4) gramm-ioniga to'g'ri keladi.

Demak,

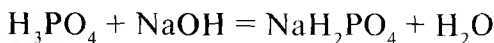
$$1\text{g-ekv } \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{ mol } \text{H}_2\text{SO}_4 = 49 \text{ g.}$$

$$1\text{g-ekv } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{3} \text{ mol } \text{H}_3\text{PO}_4 = 32,67 \text{ g.}$$

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



reaksiyada H_3PO_4 ning har bir molekulasi faqat 2 ta vodorod ioni bergani uchun uning gramm-ekvivalenti ($1/3$) emas, balki $1/2$ gramm-molekula (49,0 g) ga teng. Shunga o'xshash:

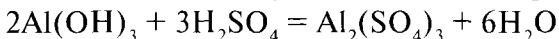
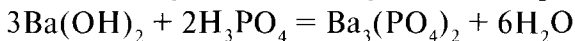
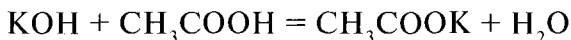


reaksiyada H_3PO_4 ning gramm-molekulasi (98,0 g) ga teng.

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

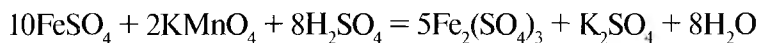
Asoslarning gramm-ekvivalentini topish uchun ularning gramm-molekulasi reaksiyada ishtirok etgan OH^- ionlari soniga bo'linadi.

Masalan,

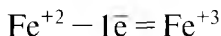


reaksiyalarda asoslarning gramm-ekvivalentlari tegishli-cha KOH ning bir gramm-molekulasiga, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ning $1/2$ gramm-molekulasiga va $\text{Al}(\text{OH})_3$ ning $1/3$ gramm-molekulasiga teng. Endi oksidimetriyada uchraydigan oksidlovchi va qaytaruvchilarning gramm-ekvivalentlarini hisoblash uslubiyatini ko'rib chiqamiz. Oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining mohiyati reaksiyada qatnashayotgan modda tarkibidagi atom yoki ionlar orasida elektronlarning qayta taqsimlanishidan iborat. Qaytaruvchining atomlari (yoki ionlari) oksidlanadi, ya'ni o'z valent elektronlarining bir qismini yo'qotadi, oksidlovchilarning atomlari (ionlari) esa qaytariladi, ya'ni elektronlar biriktirib oladi.

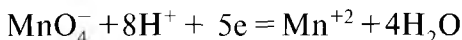
Masalan:



reaksiyada qaytaruvchi Fe^{+2} ionlaridir (FeSO_4), bu ionlar bitta elektron yo'qotib oksidlanadi va Fe^{+++} ionlariga aylanadi:



Oksidlovchi KMnO_4 ning, aniqrog'i, uning ioni MnO_4^- dir, u reaksiyada Mn^{+2} ionigacha qaytariladi:



Elektronlar erkin holda qola olmasligi uchun qaytaruvchining atomlari qancha elektron bersa, oksid-

lovchining atomlari shuncha elektron qabul qilib olishi kerak. Shunga asosan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining koeffitsientlari, ulardagi elementlarning og'irlik nisbatlari topiladi. Demak, oksidlovchi va qaytaruvchining gramm-ekvivalentini hisoblashda ham bir molekula modda yo'qotgan yoki qabul qilib olgan elektronlar soniga asoslanish kerak.

Aytib o'tilgandek, FeSO_4 (kislotali muhitda) oksidlanganda KMnO_4 molekulasida 5 ta elektron, ya'ni 5 ta H^+ ioni biriktirib olishi mumkin bo'lgan miqdorda elektron qabul qiladi. Demak, ushbu reaksiyada 1 gramm-ion vodorodga KMnO_4 ning $1/5$ gramm-molekulasi (ya'ni, 31,61 g) ekvivalent bo'ladi. Bu miqdor shu moddaning oksidlanish gramm-ekvivalenti bo'ladi.

Oksidlanish gramm-ekvivalentini topish uchun oksidlovchining gramm-molekulyar og'irligini shu reaksiyada uning bir molekulasida qabul qilgan elektronlar soniga bo'lish kerak. Qaytaruvchilarning qaytarilish gramm-ekvivalenti ham shunday topiladi, farqi shundaki, ushbu holda gap qabul qilingan elektronlar haqida emas, balki bir molekula qaytaruvchining bergan elektronlari haqida boradi. Masalan, ko'rilyotgan reaksiyada FeSO_4 ning qaytarilish gramm-ekvivalenti uning 1 gramm-molekulasiga teng. Chunki FeSO_4 molekulasida 1 ta elektron yo'qotadigan 1 ta Fe^{+2} ioni bor.

Analitik kimyoda gramm-ekvivalent bilan bir qatorda, ko'pincha milligramm-ekvivalent tushunchasidan keng foydalaniladi. *Milligramm-ekvivalent* (mg-ekv) gramm-ekvivalentning mingdan bir ulushiga (E:1000) teng bo'lib, *moddaning milligrammlarda ifodalangan ekvivalent og'irligini ko'rsatadi.* Masalan, 1 g-ekv HCl 36,46 g ga, 1 mg-ekv H_2S esa 36,46 mg ga teng. Shunga o'xshash H_2SO_4 va NaOH larning gramm-ekvivalentlari shu moddalarning 49,04 g va 40,01 g ga teng bo'lib, ularning milligramm-ekvivalentlari esa 49,04 mg va 40,01 mg ga teng.

Ekvivalent tushunchasidan gramm-ekvivalent va milligramm-ekvivalentlar moddalarning o'zaro reaksiyaga kirishadigan og'irlik miqdorlari ekanligi kelib chiqadi. Masalan, 1 g-ekv kislotani neytrallash uchun istalgan ishqordan 1 g-ekv sarflanadi. 15 mg-ekv AgNO_3 ni cho'ktirish uchun suvda eriydigan har qanday xloriddan xuddi shuncha milligramm-ekvivalent sarflanadi va hokazo. Titrlashda ham uning ekvivalentlik nuqtasida tugashi sababli titrlanayotgan moddadan bir xil miqdorda gramm-ekvivalent (yoki milligramm-ekvivalent) sarflanadi.

Eritmalarning konsentratsiyasi, odatda, ularning normalliklari bilan ifodalanadi. *1 litrda 1 g-ekv modda bo'lgan eritmalar normal (yoki bir normal) eritmalar deb ataladi.* Masalan, sulfat kislota 1 n eritmasining 1 litrida $98,08 : 2 = 49,04$ g H_2SO_4 bo'ladi, 1 n kaliy permanganat eritmasining bir litrida $158,04 : 5 = 31,61$ g KMnO_4 bo'ladi.

Demak, ***eritmaning normalligi 1 litr eritmada necha gramm-ekvivalent yoki 1 ml eritmada necha milligramm-ekvivalent modda borligini ko'rsatadi.***

92-§. ERITMA KONSENTRATSIYASI VA UNI HISOBLASH USULLARI

Hajmiy analizda titrlangan ish eritmalarining konsentratsiyalari ko'pincha *titr* bilan ifodalanadi. Titr 1 ml eritmada qancha gramm erigan modda borligini ko'rsatadi. Konsentratsiyani normallik bilan ifodalash juda qulay.

Ma'lumki, 1 litr eritmada necha gramm-ekvivalent erigan modda borligini ko'rsatadigan son *normallik* deb ataladi.

Moddalar doimo bir-biri bilan ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishadi. Hamma hisoblashlarning asosida ana shu qonuniyat yotadi.

Titrlash paytida ekvivalentlik nuqtasiga qadar kislotaga va asos doimo bir xil ekvivalent miqdorda sarflanadi. O‘zaro ta’sirlashuvchi moddalar eritmalarining normalligi bir xil bo‘lsa, tabiiyki, sarflangan eritmalarining hajmi ham o‘zaro teng bo‘ladi. Masalan, 10 ml 0,1 n konsentratsiyali har qanday kislotaga eritmasini titrlash uchun o‘shancha, ya’ni 10 ml hajmda 0,1 n konsentratsiyali istalgan biror ishqor eritmasi sarflanadi. Shuning uchun titrimetrik analizda normal konsentratsiyalari bir-biriga teng bo‘lgan eritmalar o‘zaro qoldiqsiz reaksiyaga kirishadi.

Yaxshi eruvchan qattiq yoki suyuq moddalar eritmaları konsentratsiyasi berilgan moddaning eritmadagi og‘irlik miqdori orqali ifodalanadi.

Eritma konsentratsiyasini ifodalash usullarini ko‘rib chiqamiz.

1. Foiz hisobida ($C\%$) ifodalash, 100 g eritmadagi erigan moddaning g miqdori bilan:

$$C_1\% = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \cdot 100 = \frac{a_1}{g} \cdot 100. \quad (1)$$

Bunda: a_1 — erigan modda miqdori, g; a_2 — erituvchi miqdori, g; $g = a_1 + a_2$ — eritma massasi.

1-misol.

25 g Na_2CO_3 , 250 ml suvda erisa, Na_2CO_3 eritmasi konsentratsiyasini foiz hisobida toping.

Yechish:

$$a_1 = 25 \text{ g},$$

$$a_2 = V \cdot \rho.$$

Bunda: V — hajm, ml; ρ — erituvchining zichligi, g/sm^3 ,

$$a_2 = 250 \cdot 1 = 250 \text{ g}; \quad g = 25 + 250 = 275 \text{ g}.$$

$$C\% = \frac{25}{25 + 250} \cdot 100 = \frac{2500}{275} = 9,09\%$$

2. Molyar birliklarda — 1 litr eritmada erigan moddaning gramm-molekula soni bilan ifodalash:

$$C_m = \frac{m}{V} = \frac{a}{M_m \cdot V}. \quad (2)$$

Bunda: a — erigan modda miqdori, g; m — erigan moddaning gramm-molekulalar soni; V — eritmaning hajmi, l; M_m — 1 mol erigan moddaning massasi, C_m — eritmaning molyarligi.

Agar $V = 1$ bo'lsa, (2) formula quyidagicha ifodaladi:

$$C_m = \frac{a}{M_m} \quad (2 a)$$

2-misol. Sulfat kislota eritmasining 1 litrida 98,08 g H_2SO_4 eriganligi ma'lum bo'lsa, 500 ml eritmaning molyar konsentratsiyasini hisoblab toping.

Yechish. 1 litr H_2SO_4 eritmasida 98,08 g kislota bo'lsa, 500 ml eritmada 49,04 g H_2SO_4 bor.

$$m = \frac{a}{M_{H_2SO_4}}$$

$$m = \frac{49,04}{98,08} = 0,5$$

$$V = 0,5 \text{ litr.}$$

m va V ning qiymatini (2) tenglamaga qo'yamiz:

$$C_m = \frac{49,04}{98,08 \cdot 0,5} = \frac{0,5}{0,5} = 1 \text{ m.}$$

Ba'zi hollarda modda konsentratsiyasi 1000 ml eritmadagi emas, balki 1000 g erituvchidagi mol miqdori bilan ifodalanadi. Bunday eritmalar *molyal eritma* deyiladi:

$$C_m = \frac{m}{l}.$$

Bunda: m — erigan moddaning mol miqdori; l — erituvchi miqdori, C_m — eritmaning molyalligi.

3. Normallik bilan ifodalash. Eritmaning normalligi deganda 1 litr eritmada erigan moddaning gramm-ekvivalent soni tushuniladi:

$$C_n = \frac{n}{V} = \frac{a}{EV} \quad (3)$$

Bunda: a — erigan modda miqdori, g; n — gramm-ekvivalent soni; V — eritmaning hajmi, l; E — erigan modda ekvivalenti.

Ba'zan normallik C_n belgisi bilan emas, balki $N(n)$ bilan ifodalanadi. Bir normal eritmaning konsentratsiyasi 1 n, detsinormal eritmaniki 0,1 n; santinormal eritmaniki 0,01 n tarzida yoziladi.

Agar dastlabki modda miqdori (a) 1 litr eritmada erigan bo'lsa, u holda (3) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$C_n = N = \frac{a}{E},$$

bundan:

$$NE = a \text{ g/l} \quad (3a).$$

Agar dastlabki modda eritmasi (a) V ml da erigan bo'lsa, u holda:

$$C_n = N = \frac{a \cdot 1000}{E \cdot V} \quad (3b)$$

Eritmaning normalligi (N) moddaning gramm-ekvivalent sonini ifodalagani uchun berilgan eritmaning 1 litrida 1 gramm-ekvivalent yoki 1 ml da bir milligramm-ekvivalent modda erigan bo'ladi.

3-misol. Agar 250 ml eritmada 32,66 g H_3PO_4 borligi ma'lum bo'lsa, fosfat kislota eritmasining normalligini hisoblang.

Yechish.

$$n = \frac{a}{E_{H_3PO_4}} = \frac{32,66}{32,66} = 1 \text{ berilgan holda}$$

32,66 g — ortafosfat kislotaning gramm-ekvivalenti.

n va V (250 ml) qiymatlarini (3b) formulaga qo'yamiz:

$$(C_n) = N = \frac{32,66 \cdot 1000}{32,66 \cdot 250} = 4n$$

Titrni hisoblash. Titrni topish uchun erigan modda og'irligini eritma hajmiga bo'lish kerak:

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

Eritmaning titri bilan normalligi o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000} \text{ g/ml} \quad (4)$$

Titrdan normallikka o'tishda ushbu formuladan foydalaniladi:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E} = \frac{a \cdot 1000}{E \cdot V} \quad (5)$$

Bu yerda: N — eritmaning normalligi, n ; a — tortilgan modda og'irligi, g ; V — eritmaning hajmi, ml ; E — dastlabki modda ekvivalenti, g ; T — eritmaning titri, g/ml .

4-misol.

In H_2SO_4 eritmasi va $4n H_3PO_4$ eritmasining titrini hisoblang.

Normallikdan titrga o'tish formulasi quyidagicha:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000} \text{ g/ml} \quad (6)$$

Yechish: (4) formulaga a va V ning H_2SO_4 va H_3PO_4 ga tegishli qiymatlarini qo'yamiz:

$$T_{H_2SO_4} = \frac{a}{V} = \frac{49,04}{500} = \frac{1 \cdot 98,08}{1000} = 0,09808 \text{ g/ml}$$

$$T_{H_3PO_4} = \frac{a}{v} = \frac{32,66}{250} = \frac{4 \cdot 32,66}{1000} = 0,13064 \text{ g/ml}$$

Hajmiy analiz natijalarini hisoblab topish usullari. Hajmiy analizda aniqlanayotgan modda miqdori yoki konsentratsiyasi bir necha xil usullarda aniqlanadi:

- 1) standart (titrlangan) eritma normalligi (N) orqali;
- 2) standart eritma titri (Tg) yoki aniqlanayotgan modda titri orqali ($T_{B/A}$);
- 3) «To'g'rilash» koeffitsiyenti yordamida.

93-§. ANIQLANAYOTGAN MODDA MIQDORINI DASTLABKI STANDART (TITRLANGAN) ERITMANING NORMALLIGI ORQALI ANIQLASH

Aytaylik, miqdoriy analiz uchun xohlagan hajmdagi suvda A moddaning a grammi eritilgan bo'lsin. Olingan eritma B reaktivning standart eritmasi bilan titrlandi (reaktivning normalligi N_B ga teng). A moddani titrlash uchun B moddaning standart eritmasidan V_B millilitr sarflandi. Analiz qilinayotgan moddadagi aniqlanishi kerak bo'lgan komponentlarning foiz hisobidagi miqdorini hisoblab topish zarur. Hisoblash ekvivalentlik qoidasi bo'yicha bajariladi.

Kimyoviy elementlar yoki ularning birikmalari bir-biri bilan aniq ekvivalent og'irlik miqdorida kimyoviy reaksiyaga kirishadi.

Avvalo, B reagentning qancha gramm-ekvivalenti aniqlanayotgan A modda bilan reaksiyaga kirishganini topish kerak.

B reaktivning 1000 ml (1 litr) standart (titrlangan) eritmasida N_B gramm-ekvivalent modda bor, V_B ml da:

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

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

$$E_A = E_B$$

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

A moddaning reaksiyaga kirishgan gramm miqdorini hisoblash uchun uning gramm-ekvivalent sonini B moddaning sarflangan gramm-ekvivalent soniga ko'paytirish kerak:

$$g_A = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \quad (7)$$

yoki foiz hisobida:

$$x = \frac{g_A \cdot 100}{a} = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{100}{a} \quad (7a)$$

(7) va (7a) formulalardan foydalanib, aniqlanayotgan moddaning gramm yoki foiz hisobidagi miqdorini B reaktivning standart (titrlangan) eritmasining normalligi orqali hisoblab topish mumkin.

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

$$N_B \cdot V_B = N_A \cdot V_A \quad (8)$$

Ekvivalentlik nuqtasida reaksiyaga kirishayotgan va aniqlanayotgan modda eritmalarining hajmlari normalliklariga teskari proporsional bo'ladi:

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

Bu qoida *ekvivalentlik qoidasi* deyiladi.

Masalan, A moddani titrlash uchun B reaktivning V_B ml N_B normal eritmasi ishlatilgan. A moddaning umumiy miqdori g_A ; titri (T_A). Eritmaning normalligi (N_A) aniqlansin.

(8) tenglamadan A moddaning normalligini topamiz:

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

(6) formulaga asosan A moddaning titri:

$$T_A = \frac{N_A \cdot E_A}{1000}, \text{ g/ml.}$$

Aniqlanayotgan A moddaning umumiy miqdori V_k hajmda bo'lsa, unda gramm miqdori:

$$g_A = \frac{N_B \cdot E_A}{1000} \cdot V_K$$

yoki

$$g_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot E_A \cdot V_K}{1000 \cdot V_A} \cdot V_K \text{ bo'ladi.}$$

Normalligi bir xil eritmalar bir-biri bilan teng hajmda reaksiyaga kirishadi yoki teng hajmdagi eritmalar bir-biri bilan to'liq reaksiyaga kirishsa, ularning normalligi ham bir xil bo'ladi. Demak, $N_B = N_A$ bo'lsa, u holda $V_B = V_A$ bo'ladi.

1-misol. Texnik jihatdan toza bo'lgan bura tarkibidagi natriy tetraborat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ning foiz hisobidagi miqdorini hisoblab toping. 0,2298 g burani titrlash uchun 0,1060 n HCl eritmasidan 10,60 ml sarf bo'lgani ma'lum.

Yechish. Dastlab titrlashga sarflangan 10,60 ml 0,1060 n HCl ning gramm-ekvivalenti (E_{HCl}) topiladi.

Xlorid kislotasi standart (titrlangan) eritmasining 1000 ml da 0,1060 g-ekv HCl (N_{HCl}) bor, 10,60 ml da esa:

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

Ekvivalentlik qoidasiga binoan, buraning titrlangan eritmasida ham shuncha gramm-ekvivalent $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ bor. Gramm-ekvivalentning shu qiymatiga necha gramm $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ to'g'ri kelishini aniqlash uchun bu qiymatni $E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}} = 190,69$ ga ko'paytirish kerak. Bura tarkibidagi natriy tetraboratning foiz miqdori:

$$x = \frac{190,69 \cdot 0,1060 \cdot 10,60}{1000} \cdot \frac{100}{0,2298} = 93,24\% \text{ bo'ldi.}$$

2-misol. Texnik toza sodaning konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan eritmasi 250 ml li o'lchov kolbasida suv solish bilan idishdagi belgigacha suyultirildi. Hosil bo'lgan eritmaning 25 ml li metiloranj indikatorini ishtirokida titrlanganda xlorid kislotaning 0,1095 n standart (titrlangan) eritmasidan 22,45 ml sarf bo'ldi. Dastlabki olingan soda eritmasidagi Na_2CO_3 ning umumiy miqdorini grammlarda hisoblang.

Yechish. Proporsionallik qoidasiga asosan: $V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, bundan: Na_2CO_3 eritmasining normalligi:

$$N = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}; \quad N = \frac{22,45 \cdot 0,1095}{25} = 0,0983 \text{ n}$$

Titrlangan eritmaning 1000 ml da 0,09835 g-ekv Na_2CO_3 bor, 250 ml da esa: $\frac{0,09835 \cdot 250}{1000}$ g-ekv Na_2CO_3 bor.

Bu qiymatni $E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 52,99$ ga ko'paytirsak:

$$\frac{0,09835 \cdot 52,99 \cdot 250}{1000} = 1,303 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ hosil bo'ldi.}$$

Ushbu masalani oraliq hisob-kitoblarni qilmasdan ham yechish mumkin:

$$g = \frac{0,1095 \cdot 22,45 \cdot 52,99}{1000} \cdot \frac{250}{25} = 1,303 \text{ g.}$$

3-misol. Texnik toza sodaning tarkibida $a = 0,2240$ g soda bor bo'lgan eritmasini metiloranj indikatorini ishtirokida titrlash uchun HCl ning titrlangan eritmasidan 18,00 ml sarf bo'lgan. Dastlabki soda namunasidagi Na_2CO_3 miqdorini hisoblab toping.

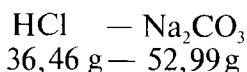
Yechish. Ushbu masalani yechishda quyidagi formulalardan:

$$\begin{array}{l} E_B - E_A \\ g_B - g_A \end{array} \left| \begin{array}{l} g_A = \frac{E_A \cdot g_B}{E_B} \\ g_A = \frac{E_A \cdot T_B \cdot V_B}{E_B} \end{array} \right.$$

hamda ekvivalentlar qoidasidan foydalanish mumkin. Bunday sodaning olingan namunasini titrlash uchun sarflangan kislota eritmasi tarkibida:

$$g_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,003646 \cdot 18,00 \text{ g HCl bor.}$$

Ekvivalentlar qoidasiga binoan $E_{\text{HCl}} = 36,46 \text{ g}$ va $E_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 52,99 \text{ g}$ (Na_2CO_3 ning grammlar hisobidagi miqdori) ni quyidagi proporsiya yordamida hisoblab topish mumkin:



$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,003646 \cdot 18,00 \cdot 52,99}{36,46} \text{ g}$$

yoki foiz hisobida:

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,003646 \cdot 18,00 \cdot 52,99}{36,46} \cdot \frac{100}{0,2240} = 42,59\%$$

4-misol. Konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan nitrat kislota eritmasini 250 ml li kolbaga solib, uning belgisigacha distillangan suv quyib suyultirilgan. Hosil bo'lgan eritmaning 25 ml ini titrlash uchun titri $T_{\text{NaOH}/\text{HNO}_3} = 0,06300 \text{ g/ml}$ bo'lgan NaOH eritmasidan 32 ml sarf bo'lgan. Dastlabki eritmadagi HNO_3 ning grammlar hisobidagi miqdori g_{HNO_3} ni hisoblang.

Yechish. Bu masala quyidagi proporsiya yordamida yechiladi:

$$\frac{V_k}{V_A} = \frac{250}{25} = 10,$$

$$g_{\text{HNO}_3} = T_{\text{NaOH/HNO}_3} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_k}{V_A} = 0,0630 \cdot 32 \cdot 10 = 20,16 \text{ g}.$$

94-§. TAYYORLANGAN ERITMALARNING KONSENTRATSIYALARINI HISOBLASH

Tayyorlangan eritmalarning titrini hisoblash uchun tortib olingan namuna massasini olingan eritma hajmiga bo'lish kerak.

Eritmaning titri bilan normalligi o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000} \text{ g/ml}$$

yoki

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E} n$$

Eritmaning normalligini aniqlashda eritma titrini (T) 1 n eritmaning titri (T_1) ga bo'lgan nisbatidan foydalanish ham mumkin:

$$N = \frac{T}{T_1}$$

Masalan, Na_2CO_3 ning tayyorlangan eritmasining titri $T = 0,005312 \text{ g/ml}$, uning 1 n konsentratsiyali eritmasining titri $T_1 = 53,0 : 1000 = 0,053 \text{ g/ml}$ bo'lsa, normalligi quyidagicha bo'ladi:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,005312}{0,05300} = 0,1002 \text{ n},$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1002 \text{ n}.$$

Aksincha, eritmaning normalligini bilgan holda uning titrini quyidagi formulaga ko'ra hisoblash mumkin:

$$T = N \cdot T_1$$

$$T = 0,1002 \cdot 0,5300 = 0,005312 \text{ g/ml.}$$

Standart eritmalarining konsentratsiyasini hisoblash.

Buning uchun dastlabki hajmi aniq, lekin normalligi taxminiy bo'lgan eritma tayyorlanadi. So'ngra titrlash yo'li bilan uning aniq normalligi topiladi.

Misol. 20°C da zichligi $1,84 \text{ g/sm}^3$ ga teng konsentrlangan kislotadan konsentratsiyasi taxminan $0,1 \text{ n}$ bo'lgan 500 ml eritma tayyorlandi. Uning aniq normalligi topilsin. Bunda standart ish eritmasi sifatida NaOH eritmasidan foydalaniladi.

Yechish. Sulfat kislota to'liq neytrallanganda uning ekvivalent massasi $98,04 : 2 = 49,02 \text{ g/mol}$ ga teng. Konsentratsiyasi taxminan $0,1 \text{ n}$ bo'lgan $0,5 \text{ l}$ eritma tayyorlash uchun suvsiz sof H_2SO_4 dan kerak bo'ladigan miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$E \cdot N \cdot V = 49,02 \cdot 0,1 \text{ n} \cdot 0,5 \text{ l} = 2,46 \text{ g.}$$

Ma'lumotnomadan zichligi $1,84 \text{ g/sm}^3$ bo'lgan sulfat kislotaning konsentratsiyasi 96% ekanligi topiladi. So'ngra 96% li kislotaning qanday miqdorida $2,46 \text{ g}$ sof H_2SO_4 borligi hisoblanadi:

$100 \text{ g } 96 \%$ li H_2SO_4 da 96 g sof kislota bor,

$x \text{ g } 96 \%$ li H_2SO_4 da $2,46 \text{ g}$ sof kislota bor.

$$x = \frac{100 \cdot 2,46}{96} = 2,55 \text{ g.}$$

Suyuqliklarni tarozida tortish qiyin, shuning uchun massani hajmlarda ifodalagan ma'qul. Bunda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$V = \frac{x}{\rho} = \frac{2,55}{1,84} = 1,39 \text{ ml.}$$

Shunday qilib, 0,1 n konsentratsiyali 500 ml sulfat kislota eritmasini tayyorlash uchun pipetka yordamida 1,39 ml konsentrlangan ($\rho = 1,84 \text{ g/sm}^3$) sulfat kislota olinadi va uni yarmiga qadar distillangan suv quyilgan o'lchov kolbasiga solib chayqatiladi va so'ngra kolba belgisiga qadar suv to'ldiriladi.

Tayyorlangan ushbu eritmaning haqiqiy normalligi standart moddalar ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ yoki titri aniq o'yuvchi natriy yordamida titrlash yo'li bilan aniqlanadi.

Misol. 0,3 n $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasining molyarligi nimaga teng?

Yechish. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ning gramm-ekvivalenti $1/6 \text{ g/mol}$ ga teng. Demak, bu tuzning 0,3 g. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ekv da necha mol bor ekanligini bilish uchun 0,3 ni $1/6$ ga ko'paytirish kerak. Shunday qilib,

$$M = N \cdot 1/6 = 0,3 \cdot 1/6 = 0,05,$$

ya'ni $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasi molyarligi 0,05 ga teng.

Misol. HCl ning 50 ml 2 n eritmasini 0,3 n eritmaga aylantirish uchun qanday hajmgacha suyultirish kerak?

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

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

Misolga tatbiq etsak:

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

$$\text{Bundan, } V = \frac{50,0 \cdot 0,2}{0,3} = 333 \text{ ml}.$$

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

Misol. 30 ml 0,2 n eritmadagi modda 1 n eritmaning qancha hajmida bo'ladi?

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

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

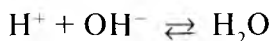
Normalligi ma'lum bo'lgan berilgan eritma 1 n eritmaning qanchasiga ekvivalent ekanligini topish uchun berilgan eritmaning hajmini uning normalligiga ko'paytirish kerak.

XIII bob

NEYTRALLASH USULI

95-§. NEYTRALLASH USULINING MOHIYATI

Neytrallash usuli H^+ va OH^- ionlari o'rtasida boradigan neytrallash reaksiyasiga asoslangan, bunda kuchsiz dissotsilanadigan suv molekulari hosil bo'ladi:



Bu usulda biror kislotaning titrlangan eritmasidan foydalanib, ishqorlarning miqdorini (*atsidimetriya*) yoki ishqorning titrlangan eritmasidan foydalanib, kislotalarning miqdorini (*alkalimetriya*) aniqlash mumkin.

Neytrallash reaksiyasi bilan bog'liq bo'lgan boshqa hajmiy aniqlashlar ham shu usul yordamida o'tkaziladi. Hidrolizlanish natijasida kuchli ishqoriy muhitga ega bo'ladigan va shuning uchun ham kislotalar bilan titrlanadigan Na_2CO_3 va $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ga o'xshash ba'zi tuzlarni, suvning qattiqligini, ammoniyli tuzlarni, organik birikmalar tarkibidagi azotni aniqlash shular jumlasidandir.

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

Bu moddalar dastlabki olingan moddalarga qo'yiladigan talablarga javob bermaydi va shuning uchun ulardan ma'lum miqdorda tortib olish hamda suyultirish bilan titrlangan eritmalar tayyorlab bo'lmaydi. Ular eritmalarining titrini titrlash yo'li bilan aniqlashga to'g'ri keladi.

Kislotalarning titrini aniqlashda boshlang'ich modda sifatida ko'pincha bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ yoki soda Na_2CO_3 ishlatiladi.

Kislota va ishqorlar bilan titrlash texnikasi quyidagicha: aniqlanayotgan ishqor (yoki kislota)ning ma'lum bir miqdordagi eritmasiga byuretkadan titrlangan kislota yoki ishqor eritmasidan ekvivalentlik nuqtasiga yetguncha asta-sekin tomchilab quyiladi. Tekshirilayotgan modda tarkibidagi ishqor (yoki kislota) miqdori analiz qilinayotgan namunaning ma'lum miqdorini neytrallash uchun sarf bo'lgan titrlangan kislota (ishqor) eritmasining miqdori asosida hisoblab topiladi.

Ekvivalentlik nuqtasini topish. Ekvivalentlik nuqtasini, ya'ni qo'shilgan reaktiv modda (V) ning miqdori titrlanayotgan modda miqdoriga ekvivalent bo'ladigan nuqtani aniq topish neytrallash usulida ham juda muhimdir. Amalda ekvivalentlik nuqtasi indikatorlar yordamida (ular rangining o'zgarishi orqali) aniqlanadi. Buning uchun titrlangan moddaga 1—2 tomchi indikator tomiziladi.

Neytrallash jarayoni titrlanadigan eritmaning miqdori va uning titriga bog'liq ravishda o'zgaradi. Buni grafik tarzda ifodalash ham mumkin. Agar absissa o'qiga titrlash jarayonining turli davrlarida eritmada qolgan kislota yoki ishqorning, yoki qo'shilgan standart eritmaning miqdorini millilitr hisobida, ordinata o'qiga esa titrlovchi eritmaning shunga muvofiq hajm qiymati qo'yilsa, qator nuqtalar hosil bo'lib, ularni birlashtirilsa neytrallanish

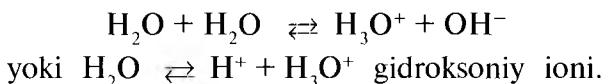
jarayonida pH ning o'zgarishini kuzatish mumkin (36-rasm).

Neytrallanishning har qaysi jarayonini grafik yordamida *titrlash egri chizig'i* ko'rinishida ifodalash mumkin. Bu egri chiziq titrlanayotgan eritmaga standart eritma — titrlangan kislota yoki ishqor eritmasini qo'shib borish bilan uning pH qiymatining o'zgarib borishini ifodalaydi.

Titrlash egri chizig'i titrlashning turli vaqtlarida eritma pH ining o'zgarishini kuzatishga, neytrallash jarayoniga o'zaro ta'sirlashayotgan moddalarning temperaturasi va konsentratsiyasining ta'sirini o'rganishga, titrlash tugagan nuqtani aniqlashga va indikatorni to'g'ri tanlashga imkon beradi.

96-§. VODOROD KO'RSATKICH

Analitik kimyoda qo'llaniladigan reaksiyalar, ko'pincha, suvdagi eritmalarda boradi. Suv kuchsiz elektrolit bo'lib, juda oz miqdorda bo'lsa ham quyidagi tenglamaga ko'ra ionlanadi:



Shuning uchun analiz qilinadigan eritmada erigan modda ionlari bilan bir qatorda har doim H^+ va OH^- ionlari ham bo'ladi.

Suvning ionlanish darajasi juda kichik. Masalan, 25°C da 1 litr suvning 1 : 10 000 000 (yoki 10^{-7}) mol igina ionlarga ajraladi. H_2O ning har qaysi molekulasidan ionlanish natijasida bittadan H^+ va OH^- ionlari hosil bo'ladi, ularning toza suvdagi konsentratsiyasi:

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

bo'ladi (25°C da). H_2O ning ionlarga ajralish jarayonini ham ionlanish konstantasining qiymati bilan ifodalash mumkin:

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

tenglamani soddalashtiramiz:

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

$$K_{\text{muv.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ g-ion/l}$$

Suv, asosan ionlanmagan molekular holda bo'lgani uchun, ionlanish darajasining har qanday o'zgarishi ham suv molekularining konsentratsiyasiga juda kam ta'sir qiladi. Shuning uchun yuqoridagi tenglamada keltirilgan H_2O ning miqdorini amalda o'zgarmas, deb hisoblash mumkin.

Bu o'zgarmas miqdor suvning ion ko'paytmasi deyiladi va $K_{\text{H}_2\text{O}}$ bilan ifodalanadi. Shunday qilib,

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Temperatura o'zgarishi bilan $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ning qiymati o'zgaradi. Temperatura ko'tarilganda $K_{\text{H}_2\text{O}}$ tez orta boradi.

$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ tenglamaning ma'nosi quyidagicha:

$[\text{H}^+]$ yoki $[\text{OH}^-]$ ionlarining konsentratsiyasi qanchalik o'zgarmasin, ularning ko'paytmasi har qanday suvli eritmada 25°C da $1 \cdot 10^{-14}$ ga teng o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi.

Agar toza suvga biror kislota qo'shilsa, eritmadagi $[\text{OH}^-]$ ionlari konsentratsiyasi kamayadi va $1 \cdot 10^{-7}$ dan kam bo'lib qoladi.

Kislotali eritmada: $[\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$, ishqoriy eritmalarda: $[\text{OH}^-] > 10^{-7} > [\text{H}^+]$, neytral eritmalarda esa: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$.

Demak, har qanday suvli eritmalarda, uning muhiti qanday bo'lishidan qat'i nazar, $[H^+]$ ionlari ham, $[OH^-]$ ionlari ham bo'lishi kerak. Eritmalarning muhiti, odatda $[H^+]$ ionlari konsentratsiyasi bilan belgilanadi va $[H^+]$ ionlarining konsentratsiyasi o'rnida bu qiymatning manfiy logarifmidan foydalaniladi.

Unda tenglamani logarifmlab yozamiz:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg K_{H_2O}$$

$$\lg K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$-\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$$

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

$$pH + pOH = 14.$$

Eritmalarda boradigan reaksiyalarga doir masalalarni yechishda ularning pH va pOH qiymatini hisoblab topishga to'g'ri keladi.

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

Yechish.

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

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

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

Yechish.

$$pH = -\lg 4,5 \cdot 10^{-11}$$

$$pH = -(0,65 - 11^{-1}) = 10,35; \quad pOH = 14 - 10,35 = 3,65.$$

3-misol. pH 4,87 ga teng bo'lgan eritmada $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlarining konsentratsiyasi qanchaga teng?

Yechish.

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

$$[\text{H}^+] = 1,35 \cdot 10^{-5},$$

bo'lganda

$$[\text{H}^+] = 1,35 \cdot 10^{-5},$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,35 \cdot 10^{-5}} = 7,41 \cdot 10^{-9}.$$

4-misol. HCl ning 0,001 n eritmasida pH qanchaga teng?

Yechish.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg[1 \cdot 10^{-3}] = 3.$$

5-misol. 0,5 % li H_2SO_4 eritmasining $[\text{H}^+]$ va pH ini aniqlang.

Yechish.

$$0,5 \text{ g} - 100 \text{ ml},$$

$$x \text{ g} - 1000 \text{ ml},$$

$$x = \frac{500}{100} = 5 \text{ g}.$$

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{5}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{5}{98,08} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l},$$

$$[\text{H}^+] = 2 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1} \text{ g-ion/l}.$$

97-§. INDIKATORLAR

Ma'lumki, titrlashda ekvivalentlik nuqtasini aniqlashning eng keng tarqalgan usullaridan biri indikatorlar usuli bo'lib, u titrlanuvchi modda bilan indikatorning o'zaro ta'sir reaksiyasiga asoslangan. Bunda titrlashning so'nggi nuqtasi modda rangining o'zgarishi, cho'kma tushishi yoki cho'kmaning erib ketishi, nur chiqarish va boshqa belgilar bilan aniqlanadi.

Ma'lum darajada aniqlik bilan titrlashning oxirgi nuqtasini belgilashga imkon beradigan moddalar **indikator**-

lar deb ataladi. Indikator to'g'ri tanlansa, ekvivalentlik nuqtasi titrlashning oxirgi nuqtasi bilan mos tushadi.

1894-yilda Ostvald indikatorlar nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga ko'ra, neytrallashtirish usulining indikatorlari molekula va ionlari turli rangga ega bo'lgan organik kislota yoki asoslardir.

Ichki va tashqi indikatorlar. Ko'pincha, indikator titrlanayotgan eritmaga qo'shiladi. Titrlash jarayonida indikator titrlanayotgan eritmada bo'ladi. Bunday indikatorlar *ichki indikatorlar* deyiladi.

Ba'zan titrlash jarayonida titrlanayotgan moddadan bir tomchi olib, indikator qog'oz ustiga tomiziladi yoki uni soat oynasi ustida, chinni plastinka yoki oq qog'oz ustida indikator eritmasi bilan aralashtiriladi va reaksiyalarda o'zgarish kuzatiladi. Bunday indikatorlar *tashqi indikatorlar* deyiladi. Tashqi indikatorlar bilan titrlashda analiz qilinayotgan modda, albatta sarf bo'ladi va analiz natijasida xatolikka olib keladi. Hozirgi vaqtda titrlashning indikator usuli fizik-kimyoviy (instrumental) analiz usullari tomonidan siqib chiqarilmoqda.

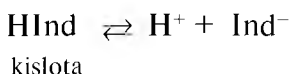
Qaytar va qaytmas indikatorlar. Indikator qaytar sistemani tashkil qilib, eritmaning pH o'zgarishi bilan, ya'ni muhitning kislotali yoki ishqoriyligiga qarab, bir necha marta o'z rangini o'zgartirishi mumkin.

Shu bilan birga *qaytmas indikatorlar* ham mavjud bo'lib, ular yordamida titrlashning oxirgi nuqtasi faqat bir marta kuzatiladi. Ko'pgina kislota-ishqoriy indikatorlar shunday indikatorlar turiga kiradi. Ular oksidlanish-qaytarilish jarayonida kimyoviy jihatdan parchalanadi. Ba'zi organik bo'yoqlar ham shunday xususiyatga ega.

Indikator ishtirokida titrlashda indikator vazifasini ko'pincha reaksiyada qatnashayotgan moddalardan biri yoki titrlash jarayonida hosil bo'ladigan moddalardan biri bajaradi. Bunday titrlashga quyidagilar misol bo'la oladi: 1) qaytaruvchilarni permanganat eritmasi yordamida titrlash, bunda uning ortiqcha miqdori titrlanayotgan

eritmani pushti rangga kiritadi; 2) bromat eritmasi yordamida kislotali muhitda titrlash, bunda bromatning ortiqcha miqdori elementar brom hosil qilishi natijasida eritma qo'ng'ir-sariq rangga kiradi; 3) konsentrlangan xlorid kislotali muhitda yodat eritmasi yordamida titrlashda ham elementar yod hosil bo'ladi va uning ortiqcha miqdori ta'sirida eritma rangsizlanadi.

Kislota-asosli indikatorlar. Neytrallash usulida organik moddalardan tayyorlangan indikatorlar ishlatiladi. Ular kislota yoki asos xususiyatiga ega bo'lgan kuchsiz elektrolitlardir:



bu yerda: HInd — indikatorning molekulyar shakli;
Ind⁻ — indikatorning ion shakli (anion).

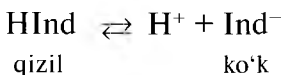
Shunday qilib, neytrallash usulida ishlatiladigan indikatorlar qaytar kislota — ishqoriy sistemadir, shuning uchun ular *kislota-ishqoriy indikatorlar* degan umumiy nom bilan ataladi. Bunday indikatorlarning kislotali shaklidagi rangi ishqoriy shaklidagi rangidan farq qiladi.

Kislota-ishqoriy indikator kislota yoki ishqorlar ta'sirida o'z rangini o'zgartiradi. Indikator rangining o'zgarishiga vodorod ionlari konsentratsiyasining yoki eritma pH ining o'zgarishi sabab bo'ladi.

Indikatorlarning turli nazariyalari mavjud bo'lib, ularning har biri kislota-ishqoriy indikatorlarning kislotali yoki ishqoriy muhitlardagi xususiyatini turlicha tushuntiradi.

Indikatorlarning ion nazariyasi. Bu nazariyaga asosan neytrallash usulining indikatorlari dissotsilanmagan molekullari va ionlari turli rangga ega bo'lgan kuchsiz organik kislota yoki asoslardir. Masalan, lakmusning tarkibida maxsus (azolitmin) kislota bo'lib, uning dissotsilanmagan molekulasi qizil, ionlari esa ko'k rangli bo'ladi. Kislota

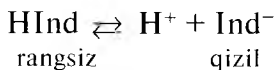
xususiyatli har qanday indikatorni shartli ravishda HInd, uning ionlarini esa Ind⁻ bilan ifodalaymiz. Bunda lakmusning dissotsilanish tenglamasini shunday yozish mumkin:



Lakmus suvda eriganda uning dissotsilanmagan molekulari ionlari bilan birga eritmani oraliq rang, ya'ni binafsha rangga kiritadi. Agar lakmusning binafsha rangli eritmasiga bir tomchi kislota, masalan, HCl qo'shilsa, yuqoridagi tenglamada ko'rsatilgan muvozanat chapga siljiydi. Boshqacha aytganda, kiritilgan H⁺ ionlari eritmada Ind⁻ ionlarining ko'p qismini dissotsilanmagan molekula HInd holida bog'laydi va eritma qizaradi.

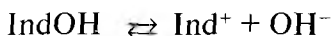
Aksincha, agar lakmus eritmasiga ishqor qo'shilsa, uning OH⁻ ionlari indikatorning H⁺ ionlarini dissotsilanmagan H₂O holida bog'laydi. Natijada indikatorning dissotsilanish muvozanati o'ng tomonga, ya'ni eritmada Ind⁻ ionlarining ko'payishi tomoniga siljiydi va eritma ko'karadi.

Lakmusda uning ikkala formasi (HInd molekulari va Ind⁻ ionlari) ham rangli bo'ladi. Bunday indikator *ikki rangli indikatorlar* deyiladi. Faqat bir holati rangli, ikkinchisi esa rangsiz bo'lgan bir rangli indikatorlar ham bor. Masalan, fenolftalein kislotali eritmalarda rangsiz, ishqoriy eritmalarda esa qizil rangga kiradi. Bu indikator kuchsiz kislota bo'lib, kislotali eritmalarda uning dissotsilanmagan molekulari, ishqoriy eritmalarda esa ionlari bo'ladi. Ko'rilayotgan nazariyaga asosan, fenolftaleinning dissotsilanishini shunday yozish mumkin:



Indikatorlarning ion nazariyasiga binoan, asos (ishqoriy) indikatorlar rangining o'zgarishini ham xuddi shun-

day tushuntirish mumkin. Bunday indikatorlarning dissotsilanmagan molekularini IndOH, kationlarini esa Ind⁺ bilan belgilasak, indikatorning eritmada dissotsilanish sxemasini shunday ifodalash mumkin:



Eritmaga ishqor qo'shilsa, indikatorning dissotsilanish muvozanati chapga siljiydi va eritma dissotsilanmagan molekula IndOH rangiga kiradi. Kislota qo'shilganda (ya'ni, OH⁻ ionlari bog'langanda (dissotsilanish muvozanati o'ngga siljiydi va eritma Ind⁺ kationlari rangiga kiradi. Demak, indikatorlarning ion nazariyasi eritmaga [H⁺] yoki [OH⁻] ionlari kiritilganda indikatorlar rangining o'zgarish sabablarini sodda va yaqqol tushuntirib beradi. Bu nazariyaning afzalligi yana shundaki, u indikatorlar rangining o'zgarishini miqdoriy jihatdan izohlab beradi.

Kislota-ishqoriy indikatorlarning rangini eritma pH ga bog'liqligi. Indikatorning elektrolitik dissotsilanish konstantasi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$K_{\text{ind}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

K_{ind} doimiy kattalik bo'lganligi tufayli eritmaga kislota qo'shilsa [H⁺] va [HInd] ortadi, [Ind⁻] kamayadi, ya'ni indikatorlarning molekulyar shakliga xos rangi kuchayadi. Eritmaga ishqor qo'shilsa teskari ta'sir ko'rsatadi — indikatorning ion shakliga xos ranglar kuchayadi.

Umuman, indikatorlarning rangi eritmaga [H⁺] yoki [OH⁻] ionlari kiritilganda o'zgaradi. Bu ionlar eritmaga kiritilganda eritmaning pH i o'zgaradi. Demak, indikatorlarning rangi eritmaning pH qiymatiga bog'liq. Indikator qanchalik kuchsiz bo'lsa, ya'ni K_{HInd} qancha kichik yoki uning pK_{HInd} qancha katta bo'lsa, u eritmaga qo'shilayotgan ishqor ta'sirida pH ning shuncha katta qiymatida o'z

Indikatorlarga mos ranglar

Indikatorning nomi	Molekuiasiga mos rang	Ioniga mos rang
fenolftalein	rangsiz	olcha rang
timolftalein	rangsiz	ko'k
metiloranj	qizil	sariq
metil-qizil	qizil	sariq
lakmus	qizil	ko'k

Neytrallash usulida ishlatiladigan eng muhim indikatorlar

Indikatorning nomi	Rang o'zgarishi intervali, pH	pH ning rangi		10 ml titrlanadigan eritmaga tomiziladigan indikator miqdori
		pastki chegarasiga qadar	yuqori chegarasidan so'ng	
metiloranj	3,1—4,4	pushti	sariq	Suvdagi 0,05% li eritmasi
metilrot	4,2—5,2	qizil	sariq	Erituvchi sifatida 90% li spirtidan foydalaniladi, 0,2% li eritmasidan 1 tomchi
lakmus	5,0—8,0	qizil	sariq	Suvdagi 0,5% li eritmasidan 1 tomchi
fenolftalein	8,2—10,0	rangsiz	qizil	70% li spirtda tayyorlangan 0,5% li eritmasidan 1—2 tomchi

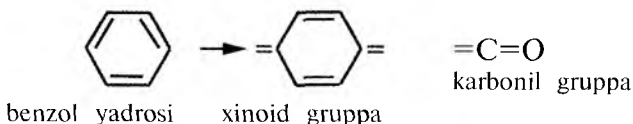
rangini o'zgartiradi. Masalan, pK_{HInd} metil-pushtida 3,7 ga, fenolftaleinda esa 9,2 ga teng.

Shuning uchun metil-pushti eritmaning pH i kichik bo'lganda (3,1—4,4), fenolftalein esa pH ning 8,0—10,0 qiymatlarida o'z rangini o'zgartiradi. Indikatorlarning mos ranglari va neytrallash usulida ishlatadigan indikatorlar 26- va 27-jadvallarda keltirilgan.

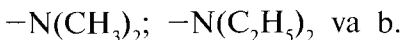
98-§. INDIKATORLARNING ION VA ION-XROMOFOR NAZARIYASI

Yuqorida keltirilgan mulohazalar indikatorlar rangining o'zgarishini to'liq tushuntira olmaydi. Hozirgi zamon ion-xromofor nazariyasiga muvofiq indikatorlar molekulari tarkibida xromofor (rang yoyuvchi) gruppalar va ular tarkibidagi atomlar orasida ketma-ket yoki o'zaro oralab keladigan oddiy va qo'shbog'lar mavjud bo'ladi.

Xromoforlar jumlasiga $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{NH}-\text{NH}-$, $-\text{S}-$ kiradi. Xinoid gruppaga eng muhim xromofordir:

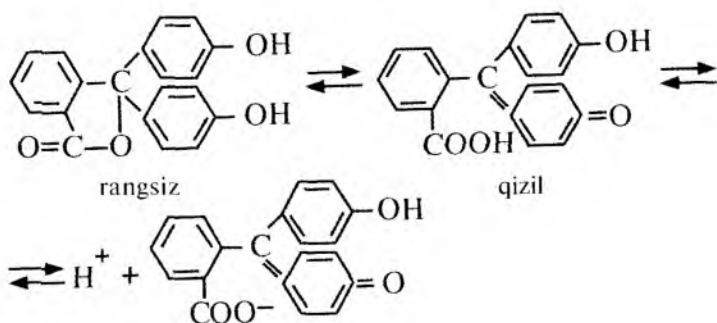


Organik birikmalarning rangiga *auksoxromlar* deb ataladigan boshqa gruppalar ham ta'sir etadi. Auksoxromlarning o'zi xromoforlar kabi birikmalarni biror rangga kiritmaydi, lekin xromoforlar ularning ta'sirini kuchaytirib, eritmaning rangini quyuqlashtiradi. Eng muhim auksoxromlar $-\text{OH}$ va $=\text{NH}$ gruppalar hamda $-\text{NH}_2$ gruppasidagi vodorod atomlarining turli radikallar bilan almashinishidan hosil bo'lgan mahsulotlardir, masalan:

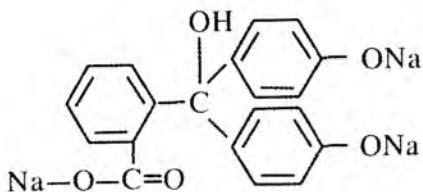


Eritma muhitining o'zgarishi jarayonida xromofor gruppasining qayta gruppalanishi, ya'ni uning ichki tuzilishining o'zgarishi kuzatiladi. Buning oqibatida indikatorning rangi o'zgaradi. Bir xil rangli indikatorlarda rangning yo'qolishi yoki paydo bo'lishi xromofor gruppaning mavjudligi yoki yo'qolishi bilan tushuntiriladi. Ikki rangli indikatorlarda esa rangning o'zgarishiga sabab bir xromofor gruppaning boshqachasiga qayta gruppalanishidir.

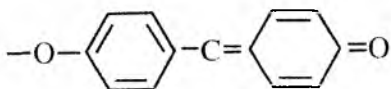
Fenolftalein bir rangli indikatorlarning tipik vakilidir. Eritmaning muhiti $p\text{H} < 8$ bo'lganda fenolftalein molekulasida xinoidli grappa mavjud emas, shuning uchun uning eritmasi rangsiz. Ammo eritmaga ishqor tomchilari qo'shilsa ($p\text{H} = 8 \div 10$), fenolftalein molekulasida tarqibidagi anionda xinoidli grappa paydo bo'ladi va shu tufayli eritma qizil rangga kiradi:



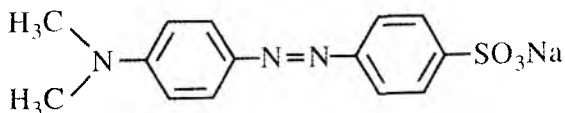
Gidroksil ionlari konsentratsiyasining eritmada keyingi ko'payishi ($p\text{H} = 13-14$) yangi qayta gruppalanishga sabab bo'ladi, natijada fenolftalein molekulasidagi uchinchi vodorod atomi ham ishqoriy metall ioniga almashinadi. Hosil bo'lgan tuz tarkibidagi xinoidli grappa yo'qoladi va natijada eritma rangsizlanadi:



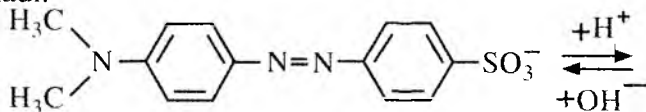
Fenolftaleinning qizil rang hosil qilishi molekulada xromofor sistemaning hosil bo'lishi bilan bog'liq:



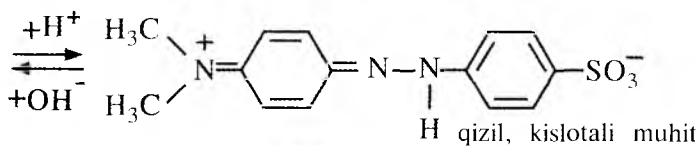
Metiloranj (geliantin, *n*-dimetilaminoazobenzolsulfokislolaning natriyli tuzi) ikki rangli indikator:



Suvdagi eritmalarda metiloranj pushti rangda, $pH < 3,1$ bo'lganda — qizil, $pH > 4,4$ dan katta bo'lganda sariq rangga o'tadi. Indikator azogruppasidagi azotga kislotaning vodorod H^+ kationining birikishi tufayli qizil rangli ion hosil bo'ladi. Shunday qilib, metiloranj eritmasiga tomchilatib kislota eritmasi qo'shilganda uning sariq rangi qizil tusga o'zgaradi. Aksincha, indikator eritmasiga asta-sekin ishqor qo'shilsa, uning rangi pushtidan sariqqa aylanadi.



sariq, neytral yoki ishqoriy muhit

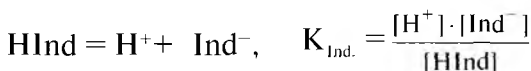


H qizil, kislotali muhit

Xulosa qilib aytganda, indikatorlar molekulari murakkab tuzilishga ega bo'lgan organik moddalardir. Ular rangining o'zgarishiga kelganda, sharoitga qarab molekulaning dissotsilanishiga bog'liq muvozanat jarayoni yoki molekuladagi ichki qayta gruppalanish natijasida hosil bo'lgan shakllar orasidagi muvozanat jarayoni asosiy omil bo'lishi mumkin.

99-§. INDIKATORLAR RANGINING O'ZGARISH SOHASI

Massalar ta'siri qonuniga asosan, kislotali-ishqoriy indikatorlar kuchsiz elektrolit ekanligini e'tiborga olib, umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Indikatorning rangi uning dissotsilangan va dissotsilanmagan shakllarining konsentratsiyalari nisbatiga bog'liq ravishda o'zgaradi:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} \quad \text{yoki} \quad \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}}}$$

Ushbu holda indikatorning dissotsilangan shaklining konsentratsiyasi dissotsilanmagan shaklining konsentratsiyasiga bog'liq. Agar $\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} > 1$ bo'lsa, eritmada indikatorning dissotsilangan shakli ko'p bo'ladi. Agar $\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} < 1$ bo'lsa, eritmada indikatorning dissotsilanmagan shakli ko'p bo'ladi.

Vodorod ionlarining konsentratsiyasi bir xil bo'lganda, $K_{\text{HInd}}/[\text{H}^+]$ ning qiymati K_{HInd} ga bog'liq bo'ladi:

$$K = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{ishqor.}}}{C_{\text{kisl.}}} \quad (1)$$

bunda: K — indikatorning ko‘rinma dissotsiatsiya konstantasi, $C_{\text{kisl.}} = [H\text{Ind}]$;

Tenglama (1) ni $[H^+]$ ga nisbatan yechsak:

$$[H^+] = K \cdot \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{ishqor.}}}$$

Uni logarifmlab, har ikki tomonni (-1) ga ko‘paytiramiz:

$$-\lg[H^+] = -\lg K - \lg \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{ishqor.}}}$$

Bu yerda: $pK = -\lg K$ indikatorning kuch ko‘rsatkichi deb ataladi.

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{ishqor.}}} \quad (2)$$

Tenglama (2) indikatorlar nazariyasining asosiy tenglamasi bo‘lib, indikatorning rangi bilan eritmaning pH qiymati orasidagi munosabatni ifodalaydi.

Indikatorning kuch ko‘rsatkichi pK ayni indikator uchun (o‘zgarmas temperaturada) doimiy son bo‘lgani

sababli (2) tenglamadan eritma pH i o‘zgarganda, $\frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{ishqor.}}}$ nisbat ham o‘zgaradi, degan xulosa kelib chiqadi.

Yuqoridagi nisbatning har qanday o‘zgarishi ham rang o‘zgarishi bo‘lib sezilavermaydi. Inson ko‘zining rangni sezish qobiliyati cheklangan bo‘lib, indikatorning rangli holatlaridan birining konsentratsiyasi ikkinchisining konsentratsiyasidan 10 marta ko‘p bo‘lsa, eritmada ikkinchi holatning borligini ko‘zimiz sezmaydi. Shuning uchun *istalgan indikatorning rangi pH ning har qanday o‘zgarishida ham o‘zgaravermay, balki pH ning ma’lum qiymatlari oralig‘ida o‘zgaradi va bu indikator rangining o‘zgarish sohasi, deb ataladi.*

Indikator rangining o'zgarish oralig'ini hisoblash

Indikator konstantasini bilgan holda (masalan, bu qiymat fenolftalein uchun $K_{\text{HInd}} \sim 10^{-9}$ ga teng, indikator rangining o'zgarish oralig'ini, ya'ni pH ning qiymatlarini hisoblab topish mumkin.

Indikatorning turli shakllari orasidagi qiymat 1:10 bo'lganda, uning rang o'zgarishini oddiy ko'z bilan kuzatish mumkinligi tajriba yo'li bilan aniqlangan. Masalan, fenolftalein indikatorini uchun rangning o'zgarishi:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot 1}{10} = K_{\text{HInd}} \sim 10^{-9}; \quad [\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} \cdot 10$$

$$pH = pK_{\text{HInd}} - \lg 10 = pK_{\text{HInd}} - 1;$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot 10}{1} = K_{\text{HInd}} = 10^{-9}$$

ya'ni,

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HInd}}}{10} \cong \frac{10^{-9}}{10}$$

$$pH = pK_{\text{HInd}} + \lg 10 = pK_{\text{HInd}} + 1$$

Indikator rangining o'zgarishini oddiy ko'z bilan kuzatish mumkin bo'lgan pH qiymatlarini formula yordamida hisoblash mumkin:

$$pH = pK_{\text{HInd}} \pm 1$$

Shunday qilib, indikator rangining o'zgarish sohasi, odatda uning pK qiymatidan u yoki bu tomonga bir birlik pH ga suriladi.

Masalan, fenolftalein uchun rang o'zgarish chegarasi $pH = 8$ bilan $pH = 10$ oralig'ida bo'ladi. $pH = 9$ gacha

indikator kislota formasining rangi kuzatiladi, ya'ni eritma rangsiz bo'ladi, $pH = 10$ dan boshlab ishqoriy formaning qizil rangi kuzatiladi. $pH = 8$ bilan $pH = 10$ oralig'ida rangsiz eritma asta-sekin och-qizil rangga kira boshlaydi.

Metiloranjning rangli holatlaridan birining konsentratsiyasi ikkinchi holatning konsentratsiyasidan 4 marta kam bo'lishi bilan birinchi holatni ko'z sezmay qo'yadi. Shuning uchun bu indikator rangining o'zgarish chegarasi boshqa indikatorlarnikiga qaraganda ancha kichik: $pH = 3,1$ bilan $pH = 4,4$ oralig'ida bo'ladi. $pH = 3,1$ yoki undan kichik bo'lganda indikator kislota holatining rangini (ya'ni, pushti rangni), $pH = 4,4$ yoki undan katta bo'lganda esa ishqoriy holatining rangini (ya'ni, sariq rangni) ko'z bilan ko'rish mumkin. pH ning ko'rsatilgan qiymatlari oralig'ida esa metiloranj pushti rangdan asta-sekin sariq rangga o'ta boshlaydi va pH ning bu oraliqdagi har bir qiymatiga ranglarning ma'lum tusi to'g'ri keladi.

pH ning ayni indikator bilan titrlash to'xtatiladigan qiymati shu indikatorning titrlash ko'rsatkichi deyiladi va pT bilan belgilanadi.

Quyida eng ko'p ishlatiladigan indikatorning pT qiymati keltirilgan:

	pT
Metiloranj	4,0
Metilrot	5,5
Lakmus	7,0
Fenolftalein	9,0

pT ning bu qiymatlari indikatorning oraliq ranglaridan biriga to'g'ri kelgani uchun u indikator rangining o'zgarishi chegarasi orasida bo'ladi. Shuning uchun, agar pT berilmagan bo'lsa, uni ko'rsatilgan chegaraning o'rtasida, ya'ni taxminan indikatorning kuch ko'rsatkichi pK ga teng, deb qabul qilish mumkin.

100-§. TITRLASH EGRI CHIZIQLARI. KUCHLI KISLOTALARNI KUCHLI ISHQOR BILAN TITRLASH

Titrlashga mos indikator tanlashda titrlash egri chizig'ining muhim ahamiyati bor. Shu sababli titrlash egri chizig'ini tuzish usulini ko'rib chiqamiz. Masalan, HCl ning 100 ml 0,1 n eritmasi NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlanadi, deylik. Titrlashning turli paytidagi eritmaning pH ini hisoblab topamiz. Kuchli kislota yoki ishqor eritmasining pH ini hisoblashda (ular hozirgi tushunchalarga binoan eritmada amalda to'la dissotsilangan bo'lgani uchun) H^+ yoki OH^- ionlarining konsentratsiyasini kislota (yoki ishqor)ning umumiy konsentratsiyasiga tenglash mumkin.

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

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

Endi HCl ning 100 ml 0,1 n eritmasiga NaOH ning 50; 99; 99,9 ml 0,1 n eritmasidan qo'shilganda nima bo'lishini ko'rib chiqamiz. 0,1 n NaOH eritmasidan 50,0 ml qo'shilganda neytrallanmagan 50 ml HCl qoladi; 90 ml NaOH qo'shilganda 10 ml HCl, 99 ml NaOH qo'shilganda 1 ml HCl; 99,9 ml NaOH qo'shilganda 0,1 ml HCl qolishi kerak. Lekin qo'shilgan NaOH eritmasi hisobiga titrlash uchun olingan 100 ml HCl ning hajmi o'zgaradi; 50 ml NaOH qo'shilganda 150 ml gacha, 90 ml NaOH qo'shilganda 190 ml gacha; 99 ml NaOH qo'shilganda 199 ml gacha, 99,9 ml NaOH qo'shilganda 199,9 ml gacha ko'payadi. Hosil bo'lgan eritmaning H^+ konsentratsiyasi va pH i ham o'zgaradi.

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

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

bu yerda: V_{HCl} — titrlash uchun olingan aniqlanadigan modda eritmasining hajmi, ml;

N_{HCl} — HCl uning normalligi;

V_{NaOH} — titrlangan (standart) eritmaning aniqlanadigan eritmaga qo'shilgan hajmi, ml.

HCl ning yarmini neytrallashtirishda xlorid kislotaning konsentratsiyasi shunchalik o'zgaradiki, u 50 bilan 150 orasidagi nisbatga teng bo'ladi:

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

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

90 ml 0,1 n NaOH qo'shilganda eritmaning pH i quyidagiga teng bo'ladi:

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

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

Titrlanayotgan eritmaga 99 ml NaOH qo'shilganda, erkin HCl ning konsentratsiyasi yana 10 marta, ya'ni 10^{-4} mol/l gacha kamayadi, eritmaning pH i esa 3,3 gacha ortadi:

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

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

99,9 ml NaOH qo'shilganda $C_{\text{kisl.}} = 10^{-5}$ mol/l gacha kamayib, pH i 4,3 bo'ladi:

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

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

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

Ishqor kerakli miqdordan (ekvivalentlik nuqtasidan) keyin 0,1 ml ortiqcha, ya’ni 100,1 ml qo‘shilgan bo‘lsin: NaOH ning konsentratsiyasi HCl niki kabi bo‘lgani uchun ortiqcha qo‘shilgan ishqor OH^- ionlarini hosil qiladi.

Unda:

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

$$pOH = 5 - \lg 5 = 4,3;$$

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

101 va 110 ml NaOH eritmasidan qo‘shilganda:

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

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

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

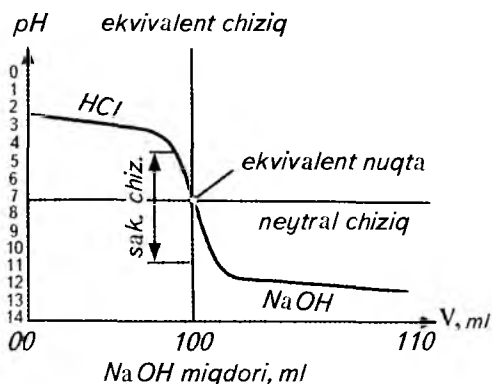
$$pOH = 3 - \lg 4,8 = 2,3; \quad pH = 14 - 2,3 = 11,7.$$

Olingan natijalar 28-jadvalda taqqoslangan hamda 36-rasmda egri chiziq shaklida ifodalangan.

Titrlash egri chizig‘ini yasash uchun abtsissalar o‘qiga ish eritmasi NaOH ning qo‘shilgan miqdori (ml), ordinatalar o‘qiga esa pH qiymatlari qo‘yiladi.

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

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



36-rasm. HCl ning 0,1 n eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig'i.

36-rasmdan ko'rinib turibdiki, titrlashning boshida kislotaga NaOH eritmasidan 90 ml qo'shilganda pH qiymati juda kam o'zgaradi; qolgan 10 ml NaOH eritmasi qo'shilganda, ya'ni ekvivalentlik nuqtasiga yaqinlashgan sari pH qiymati keskinroq ortadi. Bu vaqtda egri chiziq keskin pasayadi, bu hol xlorid kislotaning hammasi neytrallanib bo'lganini ko'rsatadi. Shundan keyin NaOH eritmasi qo'shilganda pH qiymati avval keskin, so'ngra sekin o'zgaradi.

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

Titrlash egri chizig'ini tuzishda absissalar o'qiga titrlashning turli paytida eritmada bo'lgan ortiqcha kislota yoki ishqorning miqdori, ordinatalar o'qiga esa eritmaning ularga to'g'ri keladigan pH qiymatlari qo'yiladi. O'ngdan chapga tomon borilganda titrlash chizig'i ishqorni kislota bilan titrlagandagi pH ning o'zgarishini ko'rsatadi.

Xlorid kislotaning 0,1 n eritmasini o'yuvchi natriyning 0,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig'idan ko'rinib turibdiki, ekvivalentlik nuqtasi neytral nuqta ($pH=7$)

bilan mos kelgan. Undan keyin titrlash oxirida pH ning keskin o'zgarishini (sakarashni) kuzatamiz. Haqiqatan ham, deyarli hamma ishqorni (99,9 ml) qo'shguncha, pH bor-yo'g'i 3 birlikka (1 dan 4 gacha) o'zgaradi, eritmada 0,1 ml ortiqcha kislotaga qolgan holdan, 0,1 ml ortiqcha ishqor bo'lgan holga o'tishda esa (ya'ni, 99,9 ml dan 100,1 ml NaOH qo'shilguncha) pH 6 birlikka (4 dan 10 gacha) o'zgaradi.

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{ishqor.}}}$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, oxirgi 1—2 tomchi ishqor qo'shilganda, eritma pH ning keskin o'zgarishi

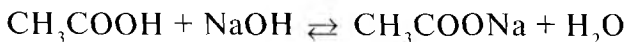
$\frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{ishqor.}}}$ nisbatining keskin o'zgarishiga va demak, indikator rangining o'zgarishiga sabab bo'ladi. Agar titrlash egri chizig'ida pH bunday keskin o'zgarmaganda eritmaning rangi asta-sekin o'zgarib, titrlashni qay paytda tamomlash kerakligini bilib bo'lmas edi.

Kuchli kislotani kuchli ishqor bilan titrlash egri chizig'idan ko'rinib turibdiki, pH ning keskin o'zgarishini hisobga olsak, titrlash $pH = 7$ da emas, balki $pH = 4$ da tugaydigan metiloranj kabi indikatorlardan foydalanish mumkin. Ortiqcha miqdorda ishqor qo'shilganda eritmaning pH i 10 ga teng bo'ladi, shuning uchun fenolftalein bilan ham titrlash mumkin; bunda $pH = 9$ da titrlash tamomlanadi. Aytilganlarning hammasidan indikator tanlashning asosiy qoidasi kelib chiqadi: *har qanday titrlashda titrlash ko'rsatkichi titrlash egri chizig'ida pH ning keskin o'zgarishi oraliq'ida bo'lgan indikatorlarnigina ishlatish mumkin.*

Kuchli kislotalarning 0,1 n eritmalarini kuchli ishqorlar bilan (yoki aksincha) titrlashda ($pT = 4,0$) dan boshlab fenolftalein ($pT = 10,0$) gacha hamma indikatorlar bilan titrlansa bo'ladi.

101-§. KUHSIZ KISLOTANI KUHLI ISHQOR BILAN TITRLASH

Masalan, CH_3COOH ning 100 ml 0,1 n eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlashni ko'rib chiqamiz. Reaksiya tenglamasi:



Bu holda pH ning qiymatini hisoblashda H^+ ionlarining konsentratsiyasini eritmadagi kislotaning umumiy konsentratsiyasiga teng deb olish mumkin emas, chunki kislotaning ko'p qismi eritmada dissotsilanmagan molekullar holida bo'ladi va ozginasigina dissotsilanib, H^+ ionlarini beradi.

Shuning uchun bu yerda pH ni hisoblashda berilgan kuhsiz kislotaning dissotsilanish konstantasi tenglamasidan foydalaniladi:

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

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,86 \cdot 10^{-5}. \quad (1)$$

Sirka kislota dastlab eritmada quyidagi tenglama bo'yicha qisman dissotsilangan bo'ladi:



Tenglamadan ko'rinib turibdiki, har bir H^+ ioniga bitta CH_3COO^- ioni to'g'ri keladi. Demak, ularning konsentratsiyasi o'zaro teng:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$$

Sirka kislotaning dissotsilanish darajasi juda kichik bo'lgani uchun:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{kisl.}}$$

deb hisoblash mumkin. $C_{\text{kisl.}}$ — eritmadagi sirka kislotaning umumiy konsentratsiyasi bo'lib, ushbu misolda 0,1 M ga teng.

(1) tenglamadan:

$$[\text{H}^+]^2 = K_{\text{kisl.}} \cdot C_{\text{kisl.}}$$

yoki

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{kisl.}} \cdot C_{\text{kisl.}}} \quad (2)$$

Tenglama (2) ni logarifmlab va ikkala tomonini (-1) ga ko'paytirib, quyidagi tenglamaga o'tamiz:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{kisl.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{kisl.}}$$

yoki

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{kisl.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{kisl.}} \quad (3)$$

Bu yerda: $\text{p}K_{\text{kisl.}} = -\lg K_{\text{kisl.}}$ — kislotaning kuch ko'rsatkichi. Bunda:

$$\text{p}K = -\frac{1}{2} \lg 1,86 \cdot 10^{-5} = -(0,27 - 5) = 4,73.$$

Demak, formula (3)ga asosan, quyidagicha hisoblash mumkin:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot 4,73 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,37 + 0,5 = 2,87$$

Sirka kislotaning 0,1 n eritmasini titrlash egri chizig'ining boshlanish nuqtasidagi pH ning qiymati 2,87 ga teng bo'ladi.

Endi titrlash egri chizig'ining oraliq nuqtalarini hisoblab topishda ishlatiladigan formulalarni chiqaramiz. Bu nuqtalar titrlanayotgan kislota umumiy miqdorining bir qismi titrlangan, ya'ni tuzga aylangan paytga to'g'ri keladi. Demak, bu paytda eritmada erkin holdagi kislota (CH_3COOH) va uning tuzi CH_3COONa hosil bo'ladi.

Bunday eritmalarning pH ini hisoblab topish uchun sirka kislotaning dissotsilanish konstantasi tenglamasini $[H^+]$ ioniga nisbatan yechamiz:

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

Lekin CH_3COOH kuchsiz kislota va uning deyarli hammasi eritmada dissotsilanmagan molekula CH_3COOH holida bo'ladi. Shuning uchun dissotsilanmagan molekularning konsentratsiyasini eritmadagi kislotaning umumiy konsentratsiyasiga teng, deb olish mumkin: $[CH_3COOH] \approx C_{\text{kisl.}}$

Ikkinchi tomondan, CH_3COONa tuzi to'liq dissotsilangani, sirka kislota esa juda oz dissotsilangani uchun eritmadagi CH_3COO^- ionlarining deyarli hammasi tuzning dissotsilanishidan hosil bo'ladi va dissotsilangan tuzning har bir molekulasini bittadan CH_3COO^- ionini hosil qiladi. Bundan anionlarning konsentratsiyasini tuzning umumiy konsentratsiyasiga teng, deb olish mumkin:

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

Aytilganlarni hisobga olib, yuqoridagi tenglamani $[H^+]$ ioniga nisbatan yozamiz:

$$[H^+] = K_{\text{kisl.}} \cdot \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz}}} \quad (a)$$

(a) tenglamani logarifmlab, ishoralarini teskariga o'zgartirsak:

$$-\lg[H^+] = -\lg K_{\text{kisl.}} - \lg \cdot \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz}}} \quad (4)$$

$$pH = pK - \lg \cdot \frac{C_{\text{kisl.}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Titrlashning oraliq nuqtalari shu formula bo'yicha hisoblab chiqariladi. Masalan, titrlanadigan sirka kislotaga 50, 90, 99, 99,9 ml 0,1 n NaOH qo'shilgan holni ko'rib chiqamiz.

50% sirka kislotaga titrlanganda H^+ ionining konsentratsiyasini aniqlaymiz:

50 ml NaOH qo'shilganda:

$$pH = pK_{\text{kisl.}} - \lg \frac{50}{100} \cdot 0,1 + \lg \frac{50}{100} \cdot 0,1$$

$$pH = 4,74$$

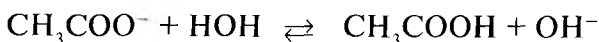
90 ml NaOH qo'shilganda:

$$pH = 4,74 + \lg \frac{10}{100} \cdot 0,1 + \lg \frac{90}{100} \cdot 0,1 = 4,74 + 2 - 1,05 = 5,69.$$

99,9 ml NaOH qo'shilganda:

$$pH = 4,74 - \lg \frac{0,1}{99,9} \cdot 0,1 = 4,74 - (-3) = 7,74.$$

Endi ekvivalentlik nuqtasidagi pH ni hisoblashda foydalaniladigan formulani chiqaramiz. Eritmada CH_3COONa tuzi bo'lib, u quyidagicha gidrolizlangan bo'ladi:



Bu qaytar reaksiyaga massalar ta'siri qonunini tatbiq etsak:

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]}$$

yoki

$$K \cdot [H_2O] = K_{\text{gidr.}} = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \quad (5)$$

Bu yerda $K \cdot [H_2O]$ ko'paytma doimiy son bo'lib, *dissotsilanish konstantasi* deyiladi va $K_{\text{gidr.}}$ bilan belgilanadi:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}, \quad 22^\circ C \text{ da}$$

$$[CH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$[OH^-]$ qiymatini (5) tenglamaga qo'ysak:

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot 10^{-14}}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]} = K_{gidr.}$$

Lekin,

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

kasr $K_{kisl.}$ ga teskari miqdordir va u $1: K_{kisl.}$ ga teng.

Demak,

$$K_{gidr.} = \frac{10^{-14}}{K_{kisl.}}$$

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{10^{-14}}{K_{kisl.}} \quad (6)$$

Reaksiyaning ionli tenglamasiga binoan gidrolizda bitta H^+ ioni paydo bo'lishi bilan bitta molekula CH_3COOH hosil bo'ladi, bundan $[CH_3COO^-] = [OH^-]$. Shu bilan bir vaqtda CH_3COOH dissotsilanib, juda kam CH_3COO^- ionlarini bergani uchun $[CH_3COO^-] = C_{tuz.}$ deb qabul qilish mumkin.

Unda (6) tenglamadan quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{[OH^-]^2}{C_{tuz.}} = \frac{10^{-14}}{K_{kisl.}}; \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{tuz.}}{K_{kisl.}}} \quad (7)$$

Logarifmlab va logarifmlarning ishorasini teskarisiga almashtirsak:

$$-\lg[\text{OH}^-] = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{kisl.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{tuz}}$$

$$p\text{OH} = 7 + \frac{1}{2} \lg pK_{\text{kisl.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{tuz}} \quad (8)$$

CH_3COOH ning 0,1 n eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlashda ekvivalent nuqtasidagi $p\text{H}$ ni shu formula yordamida hisoblab chiqamiz:

$$p\text{H} = 7 + \frac{4,74}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 - 7 + 2,37 - 0,5 = 8,87$$

Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan, masalan, sirka kislotani o'yuvchi natriy bilan titrlaganda ekvivalentlik nuqtasi neytrallanish nuqtasi bilan mos tushmaydi va bu nuqta ishqoriy muhitga to'g'ri keladi ($p\text{H}=8,87$). Ortiqcha miqdorda ishqor qo'shilsa, titrlanayotgan modda tarkibidagi erkin holdagi NaOH $p\text{H}$ miqdori bilan belgilanadi. NaOH ning 0,1 n eritmasidan 0,1; 0,2; 1,0 va 10 ml ortiqcha qo'shilsa, OH^- ionlarining konsentratsiyasi mos ravishda quyidagilarga teng bo'ladi:

$$\frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ g-ion/l}, \quad \frac{0,2}{100} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ g-ion/l},$$

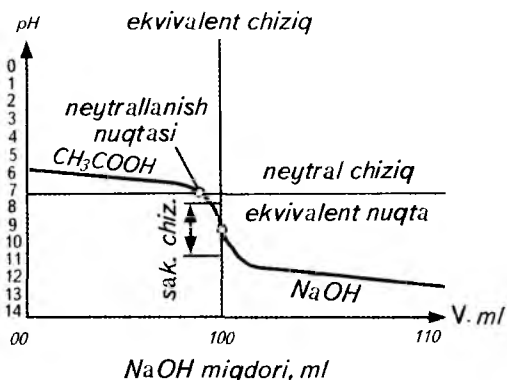
$$\frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ g-ion/l}, \quad \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g-ion/l}.$$

Yuqorida keltirilgan $[\text{OH}^-]$ qiymatlariga mos keladigan vodorod ionlarining konsentratsiyasi va eritmaning $p\text{H}$ qiymati quyidagilarga teng:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= 10^{-10} \text{ g-ion/l}, & p\text{H} &= 10, \\ [\text{H}^+] &= 5 \cdot 10^{-11} \text{ g-ion/l}, & p\text{H} &= 10,5, \\ [\text{H}^+] &= 10^{-11} \text{ g-ion/l}, & p\text{H} &= 11, \\ [\text{H}^+] &= 10^{-12} \text{ g-ion/l}, & p\text{H} &= 12. \end{aligned}$$

CH₃COOH ning 100 ml 0,1 n eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlashda pH ning o'zgarish tartibi

Qo'shilgan NaOH, ml	Ortiqcha CH ₃ COOH, ml	[H ⁺]	pH	$\frac{\Delta pH}{\Delta C}$
0	100	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,87	—
50	50	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74	$\frac{1,87}{50} = 0,057$
90	10	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,69	$\frac{0,05}{40} = 0,004$
99	1	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	$\frac{1,05}{9} = 0,117$
99,8	0,2	$3,6 \cdot 10^{-6}$	7,44	$\frac{0,70}{0,80} = 0,9$
99,9	0,1	$1,82 \cdot 10^{-8}$	7,74	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
100	0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	8,87	$\frac{1,113}{0,1} = 11,3$
100,1	0,1 NaOH ortiqcha	$10 \cdot 10^{-10}$	10	$\frac{1,13}{0,1} = 11,3$
100,2	0,2 NaOH ortiqcha	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
101	1 NaOH ortiqcha	10^{-11}	11,0	$\frac{0,7}{0,8} = 0,9$
110	10 NaOH ortiqcha	10^{-12}	12	$\frac{1}{9} = 0,11$



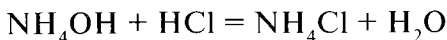
37-rasm. CH_3COOH ning 0,1 n eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig'i.

pH ning hisoblab topilgan qiymatlari 29-jadvalda ko'rsatilgan. Ushbu qiymatlar asosida titrlash egri chizig'i chizilgan. Titrlash egri chizig'ida sakrash intervali (37-rasm) $pH = 7,8$ dan boshlanadi va $pH = 10,0$ da tugallanadi. Ekvivalentlik nuqtasi ishqoriy muhitda ($pH = 8,87$). Bu holda $pH = 7,0$ da o'z rangini o'zgartiradigan indikatorlar ishlatish kerak. Titrlash ko'rsatkichi (ya'ni, indikator o'z rangini o'zgartiradigan) $pT = 9$ ga teng bo'ladigan fenolftalein ishlatiladi.

Titrlanayotgan kislota qancha kuchsiz bo'lsa, titrlash egri chizig'ida pH ning keskin o'zgarishi ham shunchalik kichik bo'ladi.

102-§. KUHSIZ ASOSNI KUHLI KISLOTA BILAN TITRLASH

Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlaganda ekvivalentlik nuqtasida muhit reaksiyasi kislotali bo'lib, eritmaning pH i 7 dan kichik bo'ladi:



Hosil bo'lgan tuzning gidrolizlanishi natijasida eritmadagi H^+ ionlarining konsentratsiyasi oshadi:



Faraz qilaylik, masalan, NH_4OH ning 100 ml 0,1 n eritmasi ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$) HCl ning 0,1 n eritmasi bilan titrlanadi. Titrlashning boshlanishida kuchsiz asos NH_4OH ning 0,1 n eritmasi bo'lib, uning pH i quyidagi tenglama bilan hisoblab topiladi:

$$\frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]} = K_{asos} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = [OH^-] \text{ va } [NH_4OH] \approx C_{asos}$$

bo'lgani uchun:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{asos} \cdot C_{asos}}$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{asos} - \frac{1}{2} \lg C_{asos} \quad (1)$$

bundan,

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_{asos} + \frac{1}{2} \lg C_{asos} \quad (2)$$

(2) formulani chiqarish jarayonida olingan (1) formula kuchsiz kislotalar uchun chiqarilgan:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{kisl.} - \frac{1}{2} \lg C_{kisl.}$$

formulaga juda o'xshaydi. Farqi faqat shundaki, bu yerda pH qiymatining o'rniga pOH qiymati topiladi.

Titrlashning boshqa oraliq nuqtalarini va ekvivalentlik nuqtasini hisoblashda ham xuddi shunday bo'ladi. Tegishli formulalarni chiqarish usullari yuqorida bayon qilingan usullarga aynan o'xshaydi.

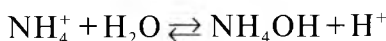
Titrlashning oraliq nuqtalarida eritmada erkin holdagi titrlanmagan asos NH_4OH bilan birga reaksiya natijasida hosil bo'lgan tuz NH_4Cl ham bo'ladi. Shuning uchun:

$$p\text{OH} = pK_{\text{asos}} - \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}$$

va

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{asos}} + \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Ekvivalentlik nuqtasida eritmada:



tenglama bo'yicha gidrolizlanadigan tuz bo'lsa, gidrolizlanish konstantasi tenglamasidan:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{asos}}};$$

$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{asos}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{tuz}};$$

$$pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = -\lg K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 - \lg 1,8;$$

$$pK_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 - 0,26 = 4,74;$$

$$p\text{H} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \lg 0,1;$$

$$p\text{H} = 14 - 2,37 - 0,5 = 11,3.$$

Demak,

0,1 n NH_4OH eritmasi $p\text{H}$ i 11,3 ga teng.

Shunga e'tibor berish kerakki, bu formula kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar eritmalarining $p\text{H}$ ini hisoblashdagi avvalgi hisoblab

NH₄OH ning 100 ml 0,1 n eritmasini HCl ning 0,1 n eritmasi bilan titrlaganda pH qiymatining o'zgarishi

Qo'shilgan NH ₄ OH, ml	Qolgan NH ₄ OH, %	Hisoblash	pH
0	100	$\text{pH} = 14 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1$	11,3
65	35	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 35 - \lg 65$	9,02
90	10	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 10 - \lg 90$	8,30
99	1	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 1 - \lg 99$	7,25
99,9	0,1	$\text{pH} = 14 - 4,75 + \lg 0,1 - \lg 99,9$	8,24
100	—	$\text{pH} = 7 - \frac{4,75}{2} - \frac{1}{2} \lg 0,1$	5,12
100,1	0,1 HCl ortiqcha	$[\text{H}^+] = 10^{-4}$	4,0
101,0	1,0 ortiqcha	$[\text{H}^+] = 10^{-3}$	3,0
110,0	10 ortiqcha	$[\text{H}^+] = 10^{-2}$	2,0
200,0	100 ortiqcha	$[\text{H}^+] = 10^{-1}$	1

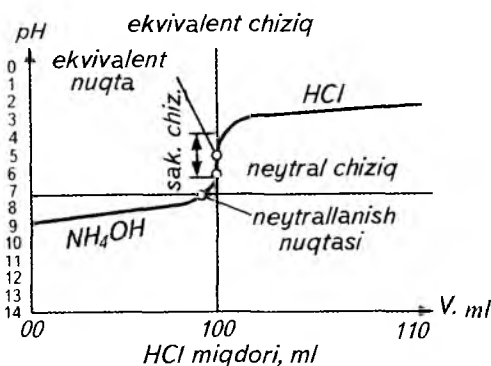
chiqarilgan formuladan farq qiladi. Avvalgi holda pH qiymati 7 dan katta bo'lishi kerak bo'lgani uchun $\frac{1}{2}pK$ va $\lg C_{\text{tuz}}$ qiymatlar 7 ga qo'shilar edi, bu holda esa pH 7 dan kichik, shuning uchun ko'rsatilgan qiymatlar 7 dan ayiriladi.

Titrlashning ortiqcha HCl qo'shilgan paytga to'g'ri kelgan nuqtalari uchun pH ning qiymati uning eritmadagi umumiy konsentratsiyasidan bizga ma'lum bo'lgan oldingi usul bilan hisoblab topiladi.

Titrlash egri chizig'ini hisoblash natijalari 30-jadvalda, egri chiziq esa 38-rasmda keltirilgan.

30-jadvaldan ko'rinadiki: a) ekvivalentlik nuqtasi kislotali eritmalar sohasida yotadi ($pH = 5,12$); b) pH ning keskin o'zgarish chegarasi $pH = 6,24$ bilan $pH = 4,0$ oralig'ida, ya'ni 2,24 pH birligiga teng, o'yuvchi natriyning 0,1 n eritmasini xlorid kislotaning 0,1 n eritmasi bilan titrlaganda esa pH ning qiymati 6 ga teng edi.

Demak, *titrlanayotgan asos qancha kuchli bo'lsa, titrlash egri chizig'ida pH ning keskin o'zgarishi sohasi shuncha kichik va shu titrlashda ishlatilishi mumkin*



38-rasm. NH_4OH ning 0,1 n eritmasini HCl ning 0,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig'i.

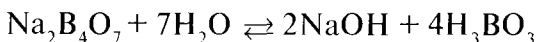
bo'lgan indikatorlarni tanlash ham shunchalik chegarali bo'ladi. $K < 10^{-7}$ bo'lgan juda kuchsiz asoslarni, shuningdek, juda kuchsiz kislotalarni ularda pH keskin o'zgarmani uchun aniq titrlab bo'lmaydi. Ko'rilayotgan titrlashga pT qiymati 6,25 dan 4,0 gacha bo'lgan barcha indikatorlarni ishlatish mumkin. Masalan, metiloranj ($pT = 4,0$) va metilrot ($pT = 5,5$) bilan titrlash mumkin, lekin fenolftalein bilan ($pT = 9$) titrlab bo'lmaydi.

NEYTRALLASH USULIGA DOIR LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

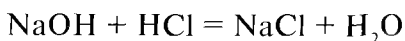
103-§. BURANING STANDART (TITRLANGAN) ISH ERITMASINI TAYYORLASH

Neytrallash usulida ishqorlarning, shuningdek, gidrolizlanganda ishqoriy muhit hosil qiladigan tuzlarning konsentratsiyasini aniqlash uchun tetraborat tuzi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ yoki soda Na_2CO_3 bo'yicha aniqlanadigan xlorid kislota ish eritmasi sifatida ishlatiladi.

Bura suvda eritilganda quyidagi tenglamaga muvofiq gidrolizlanadi:



Gidroliz natijasida hosil bo'lgan ortaborat kislota kuchsiz kislotalardan biri va NaOH kuchli asos bo'lganligi sababli, bura eritmasi kuchli ishqoriy muhitga ega bo'ladi va uni kislotalar bilan yetarli darajada aniq titrlash mumkin. Gidroliz vaqtida hosil bo'ladigan ishqor kislota neytrallash uchun sarf etilishini nazarda tutib, uning reaksiya tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:



Ikkala tenglamani qo‘shib yozsak, reaksiyaning umumiy tenglamasini hosil qilamiz:



Bu tenglamadan ko‘rinib turibdiki, eritma ekvivalentlik nuqtasida NaCl bilan erkin borat kislotasi H_3BO_3 aralashmasidan iborat bo‘ladi. Titrlash vaqtida eritma hajmining o‘zgarishini hisobga olmasdan va borat kislotada $pK=9,24$ ekanligini nazarda tutib, pH ni hisoblaymiz:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{kisl}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{kisl}} = \frac{9,24}{2} + 0,5 = 5,1$$

Demak, $pT = 5,5$ bo‘lgan metil qizil indikator (metilrot) titrlash uchun eng yaxshi indikator hisoblanadi. Burani metiloranj ishtirokida ham titrlash mumkin, chunki uning titrlash ko‘rsatkichi $pT = 4,0$, titrlash egri chizig‘ining keskin o‘zgarish chegarasidan ($pT = 4,0 - 6,2$) chiqib ketmaydi. Lekin fenolftalein ($pT = 9,0$) yoki lakmus ($pT = 7,0$) ishtirokida bu titrlashni olib borishi mumkin emas.

Bura bilan xlorid kislotaning reaksiya tenglamasidan ko‘rinib turibdiki, bir mol bura ikki mol vodorod ioni bilan reaksiyaga kirishadi. Shuning uchun buraning ekvivalenti uning molekulyar massasining yarmiga teng:

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ g.}$$

Bura eritmasini tayyorlash. Hajmi 250 ml bo‘lgan o‘lchov kolbasida buraning titrlangan eritmasini tayyorlaymiz. Buraning gramm ekvivalenti 190,71 grammga teng. Demak, buraning 1 litr 0,1 n eritmasini tayyorlash uchun 19,07 gramm bura, 250 ml eritmasini tayyorlash uchun esa $19,07:4 = 4,7875$ g bura kerak bo‘ladi, yoki:

$$q_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_b \cdot E_b \cdot V_k}{1000}$$

Bunda:

N_b — tayyorlangan bura eritmasining normalligi, n,

E_b — buraning ekvivalenti, g,

V_k — tayyorlangan hajmi, ml.

Texnik tarozida taxminan 4,0–5,0 g bura tuzidan tortib olib, byuksga solamiz va analitik tarozida aniq tortamiz. So'ngra byuksdagi burani quruq voronka yordamida nihoyatda toza o'lchov kolbasiga o'tkazamiz.

Voronka va byuksda qolgan burani yuvgichdagi issiq suv bilan kolbaga yuvib tushirish kerak (bura issiq suvda eriydi).

Kolba hajmining 2/3 qismigacha yana issiq suv qo'shib, so'ngra xona temperaturasigacha sovutiladi va kolbaning belgisiga qadar distillangan suv qo'shib suyultiriladi. Shundan keyin kolbaning og'zi tiqin (probka) bilan berkitilib, kolba to'nkarish yo'li bilan chayqatiladi va ichidagi suyuqlik aralashtiriladi. Shu tartibda tayyorlangan bura eritmasining titr va normalligini hisoblab topamiz.

Masalan, agar buraning og'irligi 4,8524 g bo'lsa,

$$f_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{olingan tortim}}{\text{nazariy tortim}},$$

$$f_b = \frac{4,8524}{4,7675} = 1,0180.$$

Shu eritmaning normalligi quyidagiga teng:

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = f_b \cdot N_b; N_b = 1,0180 \cdot 0,1 = 0,1018 \text{ n}$$

yoki

$$N_b = \frac{T_b \cdot 1000}{E_b}$$

Tayyorlangan bura eritmasining titri T_b quyidagicha topiladi:

$$T_b = \frac{4,8524}{250} = 0,01860 \text{ g/ml}.$$

104-§. XLORID KISLOTANING 0,1 n ERITMASINI TAYYORLASH VA UNING KONSENTRATSIYASINI ANIQLASH

Xlorid kislotaning ish eritmasi laboratoriyada foizli eritmadan tayyorlanadi. Xlorid kislotaning 0,1 n 250 ml eritmasini tayyorlash uchun muayyan foizli eritmasidan qancha hajm kerakligi hisoblanadi va unga 250 ml gacha suv qo'shib suyultirish yo'li bilan tayyorlanadi. Masalan, 250 ml 0,1 n xlorid kislota eritmasini 12% li eritmadan tayyorlash kerak:

$$E_{\text{HCl}} = 36,46 \text{ g};$$

$$1 \text{ ekv HCl} = 36,46 \text{ g}; \quad 0,1 \text{ ekv HCl} = 3,646 \text{ g}.$$

1000 ml 0,1 n eritma tayyorlash uchun 3,646 g HCl kerak.

250 ml 0,1 n eritma tayyorlash uchun x g HCl kerak.

$$x = \frac{3,646 \cdot 250}{1000} = 0,7291 \text{ g}.$$

100 ml 12% li HCl da 12 g HCl bor.

x ml 12% li HCl da 0,7291 g HCl bor.

$$x = \frac{100 \cdot 0,7291}{12} = 6,07 \text{ ml}$$

O'lchov silindrda taxminan 6,0–6,5 ml xlorid kislota o'lchab olinadi, uni 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga solib, kolbaning belgisigacha distillangan suv to'ldiriladi. Tayyorlangan eritma yaxshilab aralashtiriladi.

Xlorid kislotaning konsentratsiyasini buraning standart ish eritmasi yordamida aniqlash. Xlorid kislota eritmasining aniq konsentratsiyasi tayyorlangan standart bura tuzi eritmasi bilan titrlab aniqlanadi. Eritmani titrlash uchun byuretka, pipetka va konussimon kolba tayyorlash kerak. Tozalab yuvilgan byuretka distillangan suv va tayyorlangan HCl eritmasi bilan chayiladi. So'ngra voronka

yordamida byuretkaga uning nol darajasining yuqorisigacha xlorid kislota to'ldiriladi. Voronkadan kislota tomchisi oqib tushmasligi uchun u olib qo'yiladi va byuretkada meniskning pastki cheti nol darajaga yetguncha jo'mrakni burab, ortiqcha kislota boshqa stakanga quyib olinadi.

Toza yuvilgan pipetka yordamida titrlangan bura eritmasidan (masalan, 15 ml) olib, uni konussimon toza kolbaga quyiladi. Pipetkadan oxirgi tomchini puflab tushirmasdan, uning uchi kolba devoriga tegiziladi. Bura eritmasi solingan kolbani byuretkaga tagida o'ng qo'l bilan ushlab, byuretkaga solingan standart HCl eritmasi bilan titrlanadi. HCl eritmasi bura eritmasiga tomchilatib quyiladi. Har bir tomchi HCl eritmasidan qo'shilganda titrlanadigan konussimon kolbadagi eritma yaxshilab aralash-tiriladi. Kislotaning keyingi tomchisidan eritmaning sariq rangi och-pushti rangga o'tganda titrlash to'xtatiladi.

Titrlash bir-biridan 0,1–0,2 ml dan ko'proq farq qilmaydigan natijalar olinguncha takrorlanadi. Bunda byuretkadagi eritma sathi har gal nolga keltirilishi zarur. Titrlash natijalari laboratoriya daftariga yozib boriladi, 2–3 marta titrlashdan olingan qiymatlardan o'rtacha arifmetik natija chiqariladi. Masalan, olingan modda $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eritmasini HCl bilan titrlaymiz:

eritma	kislota
1) 15 ml + 1 ml indikator	→ 15,4 ml
2) 15 ml + 1 ml indikator	→ 14,9 ml
3) 15 ml + 1 ml indikator	→ 15,3 ml

$$V_{\text{HCl}} = 15,3 \text{ ml}$$

Titrlash natijasiga ko'ra xlorid kislotaning normalligini aniqlaymiz:

$$V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_b \cdot N_b$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_b \cdot N_b}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1018 \cdot 15,3}{15,0} = 0,1019 \text{ n.}$$

Xlorid kislotasi eritmasining normal konsentratsiyasini bilgan holda uning titrini hisoblab topish mumkin:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{N_b \cdot E_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,1018 \cdot 36,5}{1000} = 0,003679 \text{ g/ml.}$$

Shunday qilib, titri belgilangan xlorid kislotadan keyingi aniqlashlarda ish eritmasi sifatida foydalanish mumkin.

105-§. ERITMADAGI ISHQOR MIQDORINI ANIQLASH

Xlorid kislotaning titri aniq bo'lganidan keyin bu eritmadan foydalanib, biror eritmadagi ishqor miqdorini (ya'ni, konsentratsiyasini) aniqlay olamiz. Buning uchun tekshirilayotgan ishqor eritmasini o'lchov kolbasiga (masalan, 250 ml) solib, ustiga kolbaning belgisigacha suv quyiladi, eritmani yaxshilab aralashtiriladi, so'ngra uning alohida qismlarini (25 ml dan) xuddi HCl eritmasining titrini aniqlashdagi kabi usulda metiloranj ishtirokida HCl eritmasi bilan bir necha marta titrlanadi.

Bir-biriga yaqin keladigan (ya'ni, bir-biridan 0,1—0,2 ml dan ortiq farq qilmaydigan) natijalarning o'rtacha arifmetik qiymatini olib, analiz qilinayotgan ishqor eritmasining normalligini, uning titrini va o'lchov kolbasidagi ishqorning umumiy miqdorini (foiz hisobida) hisoblab chiqamiz:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

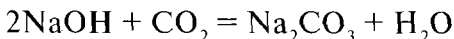
$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot E_{\text{NaOH}} \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^1}$$

Bunda: V_{NaOH} — aniqlash uchun berilgan NaOH hajmi, ml.

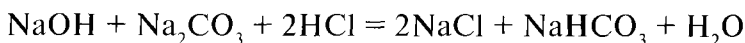
V_{NaOH}^1 — NaOH eritmasi suyultirilgandan keyingi va titrlash uchun olingan hajmi.

106-§. O'YUVCHI NATRIY (NaOH) BILAN NATRIY KARBONAT (Na₂CO₃) MIQDORINI IKKALA MODDA ISHTIROKIDA ANIQLASH

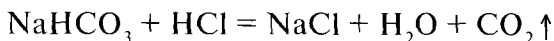
Ma'lumki, ishqorlar havodan CO₂ ni yutib, karbonatlarga aylanadi:



Shu sababli o'yuvchi natriy eritmasida har doim Na₂CO₃ qo'shimchasi bo'ladi. NaOH + Na₂CO₃ aralashmasidagi har bir modda miqdorini aniqlash uchun aralashma titri ma'lum HCl eritmasi bilan titrlanadi: bu ikkita indikator ishtirokida ikki bosqichda o'tadi:

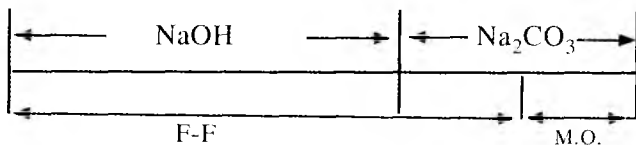


va



Birinchi bosqich $pH = 8,31$ bo'lganda tugaydi. Bunda fenolftalein ishtirokida ishqorning jami, natriy karbonatning esa yarmi titrlanadi. Natriy karbonatning qolgan yarmi metiloranj ishtirokida $pH = 3,84$ da titrlanadi.

NaOH + Na₂CO₃ aralashmasini HCl eritmasi bilan fenolftalein va metiloranj ishtirokida titrlash sxemasi:



Aniqlash tartibi. Aniqlanadigan NaOH + Na₂CO₃ eritmalarining aralashmasi 250 ml sig'imli o'lchov kolbasiga quyiladi, kolbaning belgisiga qadar tarkibida CO₂ bo'lmagan distillangan suv quyiladi, so'ngra yaxshilab aralashtiriladi. Tayyorlangan eritmadan pipetka bilan 25,00 ml olib, unga fenolftaleinning 0,1% li eritmasidan 1—2

tomchi qo‘shiladi va oxirgi tomchi kislota ta‘sirida qizarguncha HCl ning ish eritmasi bilan titrlanadi. Qancha HCl sarflangani yozib qo‘yiladi.

So‘ngra titrlangan aralashmaga 1—2 tomchi metiloranj qo‘shiladi. Bunda eritma sariq rangga kiradi. Titriash yo‘qolmaydigan pushti rang hosil bo‘lguncha davom ettiriladi va qancha HCl eritmasi sarflanganligi yozib qo‘yiladi. Yana 1—2 marta aniq titrlanadi va har qaysi indikator uchun olingan natijalarning o‘rtacha arifmetik qiymatlari topiladi.

Hisoblash. Tekshirilayotgan eritma fenolftalein ishtirokida titrlansa, NaOH ning hammasi va Na_2CO_3 ning yarmi titrlanadi. Metiloranj qo‘shilgandan so‘ng Na_2CO_3 ning ikkinchi yarmi titrlanadi.

Fenolftalein ishtirokida titrlanganda 23,20 ml, metiloranj ishtirokida titrlangandan keyin esa 24,60 ml HCl sarf bo‘lgan, demak, Na_2CO_3 ning yarmini titrlash uchun $24,60 - 23,20 = 1,40$ ml, uning hammasini titrlash uchun esa 2,80 ml HCl sarflangan, deb faraz qilaylik. Binobarin, NaOH ni titrlash uchun $24,60 - 2,80 = 21,8$ ml HCl eritmasi sarf bo‘lgan.

Tarkibida NaOH + Na_2CO_3 bo‘lgan eritmani neytrallashtirish uchun sarf bo‘lgan HCl eritmasi hajmlari shu tarzda topilganidan keyin bu moddalar uchun odatdagicha hisob qilamiz. Masalan, eritmaning Na_2CO_3 ga nisbatan normalligi quyidagicha hisoblanadi:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,10192,80}{15,00} = 0,0285$$

Bu yerda: 0,1019 n — titrlovchi HCl eritmasining normalligi.

Bundan foydalanib, 250 ml (0,25 l) eritmadagi Na_2CO_3 miqdorini topamiz:

$$Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N \cdot E \cdot V = 0,0285 \cdot 53,00 \cdot 0,25 = 0,3780 \text{ g.}$$

Eritmaning NaOH ga nisbatan normalligi va 250 ml eritmadagi NaOH miqdori ham xuddi shunday topiladi.

107-§. TESKARI TITRLASH USULI BILAN AMMONIY TUZLARI TARKIBIDAGI AMMIAKNI ANIQLASH

Neytrallash usuli yordamida ammoniy tuzlari tarkibidagi ammiak miqdorini aniqlash mumkin. Lekin ammoniy tuzlarini ishqor bilan bevosita titrlab bo'lmaydi, chunki bu holda titrlash egri chizig'ida keskin o'zgarish ro'y bermaydi. Ana shu sababli titrlashni bilvosita yo'llar bilan olib borishga to'g'ri keladi. Buning uchun teskari titrlash usulidan foydalanish mumkin.

Bu usul avval qo'llanilib kelingan usuldan quyidagicha farq qiladi: analiz qilinadigan modda avvalgi usullarda eritma holida pipetkalar bilan o'lchab olinsa, teskari titrlash usulida moddaning ma'lum miqdori tarozida tortib olinadi. Masalan, analitik tarozida 0,15 grammga yaqin NH_4Cl tortib olinadi va konussimon kolbaga solib, 50—60 ml distillangan suvda eritiladi. So'ngra bu eritmaga NaOH ning byuretkada titrlangan eritmasidan 40 ml qo'shiladi. Bunda quyidagi reaksiya tenglamasiga muvofiq hosil bo'layotgan ammiak batamom chiqib ketguncha eritma qizdiriladi:



Distillangan suvda namlangan qizil lakmus qog'oz qizdirilayotgan kolbadan chiqayotgan bug'ga tutilganda ko'karmasa, ammiak to'liq yo'qolgan deb hisoblash mumkin.

Qizdirish to'xtatilgandan keyin eritma sovutiladi va ishqorning ortiqcha miqdori metiloranj indikatorini ishtirokida HCl ning ish eritmasi bilan titrlanadi.

Aniqlashni 4—5 marta takrorlab, olingan bir-biriga yaqin natijalardan o'rtacha arifmetik qiymat chiqariladi.

Hisoblash. Aniqlash uchun NaOH ning 0,0996 n eritmasidan 40 ml olingan va uning ortiqcha miqdorini titrlash uchun HCl ning 0,1019 n eritmasidan 14,60 ml sarf bo'ldi, deb faraz qilaylik.

Birinchi navbatda, titrlash uchun sarflangan HCl miqdori qancha hajm (V) NaOH eritmasiga ekvivalentligini hisoblaymiz. Buning uchun:

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}$$

tenglamadan foydalanamiz:

$$V \cdot 0,0996 = 14,60 \cdot 0,1019,$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{14,60 \cdot 0,1019}{0,0996} = 14,36 \text{ ml.}$$

Bundan, dastlab olingan 40 ml NaOH ning $40,00 - 14,60 = 25,40$ ml NH_4Cl bilan reaksiyaga kirishganligini topamiz. 0,09964 n NaOH eritmasining bir litrida 0,9964 ekvivalent NaOH bo'lganligi sababli uning 25,40 millilitrida:

$$\frac{0,996 \cdot 25,40}{1000} \text{ ekv NaOH bo'ladi.}$$

Moddalar o'zaro ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishganligi tufayli analiz uchun olingan tuzda ham xuddi ana shuncha ekvivalent NH_4Cl bor, deb aytish mumkin. Yuqorida ko'rib chiqilgan reaksiyada bir molekula NaOH dan bir molekula NH_3 hosil bo'ladi, shu sababli NH_3 ning ekvivalenti:

$$E_{\text{NH}_3} = \frac{M}{1} = \frac{17,01}{1} = 17,01 \text{ g.}$$

Demak, tortib olingan tuzda:

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{0,0996 \cdot 25,40 \cdot 17,03}{1000} = 0,04248 \text{ g NH}_3 \text{ bor.}$$

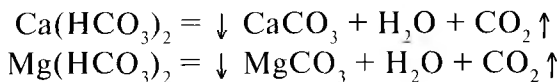
Endi analiz uchun tortib olingan tuzda necha foiz ammiak borligini hisoblab chiqarish mumkin.

Hayvon va o'simliklardan olinadigan moddalar (ya'ni, organik moddalar) tarkibidagi azotni aniqlashda ham shu usuldan foydalaniladi. Buning uchun organik moddadan namuna tortib olinadi. So'ngra katalizator (masalan, simob tuzlari) va konsentrlangan H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ g/sm}^3$) ishtirokida qizdiriladi. Natijada organik modda oksidlanib, $\text{CO}_2 \uparrow$ va H_2O hosil bo'ladi, azotning hammasi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ga aylanadi. Hosil qilingan eritmaga konsentrlangan ishqor eritmasi qo'shilganda ajralib chiqayotgan ammiakni yuqoridagi usul bilan aniqlash mumkin.

108-§. SUVNING KARBONATLI QATTIQLIGINI ANIQLASH

Suvning qattiqligi unda kalsiy va magniyning eruvchan tuzlari mavjudligi bilan belgilanadi. Bu tuzlarning xiliga qarab suvning qattiqligi karbonatli (muvaqqat) va doimiy qattiqlikka bo'linadi.

Suvning karbonatli qattiqligi undagi kalsiy va magniy bikarbonatlar miqdori bilan belgilanadi. Agar tarkibida bunday tuzlar bo'lgan suv qaynatilsa, ular o'rta tuz cho'kmalarini hosil qilish bilan parchalanadi va suvning qattiqligi yo'qoladi:



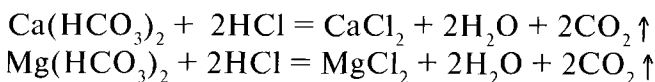
Shu sababli suvning karbonatli qattiqligi muvaqqat qattiqlik deb ham yuritiladi. Suv qaynatiladigan idishlarda quyqa hosil bo'lishi ana shunday cho'kmalarning hosil bo'lishidandir.

Suvning doimiy qattiqligi kalsiy va magniyning suvda erigan boshqa xil tuzlari (sulfatlari yoki xloridlari) miqdori bilan belgilanadi. Suvning doimiy qattiqligi suv

qaynatilganda yo‘qolmaydi. Suvning doimiy va muvaqqat qattiqligi yig‘indisi uning *umumiy qattiqligini* tashkil etadi.

Suvning qattiqligini 1 litr suvda erigan kalsiy va magniy tuzlarining milligramm-ekvivalent miqdorlari bilan ifodalash qabul qilingan.

Suvning karbonatli qattiqligini aniqlashda ma‘lum hajmdagi suv metiloranj indikatorini ishtirokida xlorid kislota bilan titrlanadi, bunda quyidagicha reaksiya sodir bo‘ladi:



Aniqlash tartibi. Konussimon kolbaga pipetka yordamida tekshiriladigan suvdan 50 yoki 100 ml olinadi. Unga 2—3 tomchi metiloranj qo‘shib, HCl eritmasi bilan titrlanadi. Tekshirishni 2—3 marta takrorlab, bir-biriga mos keladigan raqamlarning o‘rtacha arifmetik qiymati olinadi.

Karbonatli qattqlikning nechaga tengligini bilish uchun 1 litr suvga to‘g‘ri keluvchi karbonatlarning mg-ekvlarini hisoblash yo‘li bilan tuzlarning normal konsentratsiyasi hisoblanadi va olingan natija 1000 ga ko‘paytiriladi:

$$K = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000$$

Aytaylik, 200 ml tekshirilayotgan suvni titrlash uchun HCl ning 0,1019 n eritmasidan o‘rtacha 10,13 ml sarf bo‘ladi. Unda:

$$K = \frac{10,13 \cdot 0,1019}{200} \cdot 1000 = 5,18 \text{ mg} - \text{ekv/l.}$$

109-§. O'YUVCHI NATRIY (NaOH)NING TITRLANGAN ISH ERITMASINI TAYYORLASH

Berilgan eritmadagi kislotalarning miqdorini aniqlash maqsadida NaOH ning titrlangan ish eritmasi tayyorlanadi. Qattiq ishqorlar gigroskopik moddalar bo'lib, havodan o'ziga namni yutadi. Bundan tashqari, ular havodagi karbonat angidridni ham tortib, o'z kristallari sirtida metall karbonat qavatini hosil qiladi. Shu sababli, natriy gidroksiddan olingan tortim bo'yicha titrlangan eritmalarini tayyorlab bo'lmaydi. Avval taxminiy konsentratsiyadagi eritma tayyorlanadi, so'ngra uning konsentratsiyasi fiksanaldan tayyorlangan aniq konsentratsiyali oksalat kislota yoki xlorid (sulfat) kislota eritmasi bo'yicha titrlab aniqlanadi.

NaOH ning taxminiy (0,1 n) konsentratsiyali eritmasini tayyorlash. Eritmada karbonatli ishqorlarning ishtirok etishi, ayniqsa, indikator sifatida fenolftalein qo'llanilganda titrlash natijalarining noto'g'ri chiqishiga olib keladi. Shunga ko'ra, ishqor eritmasini tayyorlash uchun ishlatiladigan distillangan suvni 30—40 minut davomida qaynatish yo'li bilan undan CO_2 yo'qotiladi, so'ngra kolba og'zi namlikni hamda CO_2 ni yutish uchun natron ohakli naycha o'rnatilgan tiqin bilan berkitiladi va xona temperaturasiga qadar sovutiladi.

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

va karbonat angidriddan tozalangan distillangan suvda eritiladi.

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

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

NaOH ning ekvivalenti 40,01 g, 250 ml 0,1 NaOH eritmasini tayyorlash uchun necha gramm NaOH olish kerakligini hisoblab topamiz:

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 40,01}{1000} = 1,003 \text{ g.}$$

Endi 36% li eritma borligi hisobga olinsa, 0,1 n eritma tayyorlash uchun shu foizli eritmada necha ml olish kerakligini hisoblaymiz:

36% NaOH da 100 ml ishqor eritmasi mavjud.

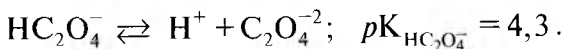
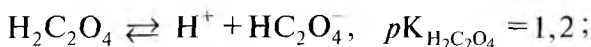
1,003 g NaOH da x ml ishqor eritmasi mavjud.

$$x = \frac{1,003 \cdot 100}{36} = 2,78 \text{ ml.}$$

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

110-§. OKSALAT KISLOTANING STANDART ERITMASINI TAYYORLASH

Oksalat kislotasi ikki bosqichda dissotsilanadi:

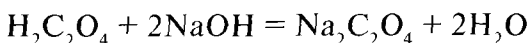


Oksalat kislotaning yuqorida keltirilgan pK qiymatlari bir-biridan juda kam farq qiladi. Shuning uchun oksalat kislotaning suvli eritmalarini natriy gidroksid bilan titrlaganda undagi har ikkala karboksil gruppasi birdaniga neytrallanadi.

Demak, uning ekvivalenti molekulyar massasining yarmiga teng:

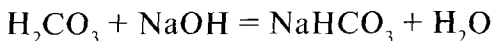
$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126067}{2} = 63,039\text{g}.$$

Oksalat kislotaning o'yuvchi natriy bilan o'zaro ta'sirlashuvi quyidagicha boradi:



O'yuvchi natriyning tayyorlangan eritmasi titrini aniqlash uchun oksalat kislotaning 100 ml 0,1 n eritmasi yetarli bo'ladi. Oksalat kislotadan $63,04 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,6304$ g olib, 100 ml sig'imli o'lchov kolbasiga solinadi, kolbaning yarmiga qadar suv solib, kislotasi eritiladi, keyin kolba belgisiga qadar distillangan suv quyiladi va eritma yaxshilab aralashtiriladi.

Ishqorni oksalat kislotasi eritmasi bilan titrlashda indikator sifatida fenolftalein ishlatiladi. Titrlash vaqtida eritmada CO_2 ning bo'lishi zararli ta'sir etadi, chunki uni neytrallash uchun ham ishqor sarflanadi:



$$pK_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,43; \quad pK_{\text{HCO}_3^-} = 10,24;$$

Bular $pK_{H_2C_2O_4}$ ga yaqin sonlar bo'lgani sababli, oksalat kislotani tayyorlashda CO_2 yo'qotilgan distillangan suvdan foydalaniladi.

Faraz qilaylik, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ tortimning massasi 0,6454 g bo'lsin, unda:

$$f_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{a_{\text{tortil}} \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}{a_{\text{nazariy}} \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O}$$

eritmaning titri esa:

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

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = f_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot 0,1 = \frac{0,6454}{0,6304} \cdot 0,1$$

$$N_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = 0,1024n$$

$$T_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{0,1024 \cdot 63,04}{1000} = 0,00645 \text{ g/ml}$$

111-§. NaOH ERITMASINING NORMALLIGINI OKSALAT ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) KISLOTANING ISH ERITMASI BO'YICHA ANIQLASH

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

Pipetka oksalat kislotaning standart eritmasi bilan chayiladi, so'ngra eritmadan pipetka bilan 10,00 ml olib konussimon kolbaga solinadi va unga 1 tomchi fenolftalein qo'shib aralashtiriladi. Shundan keyin 1 minut davomida chayqatilganda yo'qolmaydigan pushti rang paydo bo'lguncha ishqor eritmasi bilan titrlanadi. 4—5 marta titrlashdan o'rtacha arifmetik qiymat olinadi va o'yuvchi natriy eritmasining normalligi hisoblab topiladi.

Agar 10,00 ml 0,1024 n oksalat kislota eritmasini titrlash uchun oʻrtacha 10,85 ml ishqor sarflangan boʻlsa, ishqorning normalligini quyidagicha hisoblash mumkin:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 10,85 = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 10,00;$$

$$N_{\text{NaOH}} \cdot \frac{0,1024 \cdot 10,00}{10,85} = 0,0943 \text{ n.}$$

Oʻyuvchi natriyning normalligini aniqlashda xlorid kislotaning ish eritmasidan ham foydalanish mumkin. Bunda indikator sifatida metiloranj ishlatiladi.

Kislotalarni aniqlash

Ishqorning titrlangan eritmasi yordamida turli kislotalarning eritmadagi miqdorini aniqlash mumkin. Kuchli kislotalar metiloranj (yoki fenolftalein) ishtirokida ishqor NaOH (yoki bura) eritmasi oxirgi tomchi kislota taʼsirida pushti rangga kirguncha titrlanadi.

Titrlash. Tayyorlangan kislotani, masalan, H_2SO_4 eritmasini solish uchun foydalaniladigan byuretka yaxshilab yuviladi, soʻngra byuretkada suv qolmasligi uchun uni tayyorlangan H_2SO_4 eritmasining ozgina qismi bilan 2—3 marta chayiladi. Shundan keyin byuretkaga aniqlanadigan H_2SO_4 eritmasi toʻldiriladi.

Ikkinchi byuretkaga xuddi shunday usulda ishqor eritmasi toʻldiriladi.

Konussimon kolbaga aniqlanadigan kislota eritmasidan, masalan, 10 ml olib, ikkinchi byuretkadagi NaOH ning titrlangan eritmasi bilan eritma och-pushti rangga kirguncha asta-sekin titrlanadi. Bunday titrlash takrorlanadi va sarflangan NaOH eritmasi hajmining oʻrtacha qiymati topiladi:

Kislota + indikator \rightarrow NaOH

1) 10 ml + M.O \rightarrow 10,1 ml

2) 10 ml + M.O \rightarrow 9,9 ml

3) 10 ml + M.O \rightarrow 10,1 ml

$V_{\text{o'rtacha}} = 9,9 \text{ ml}$

Hisoblash:

$$\%_{\text{kislota}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot E_{\text{k-ta}} \cdot V_{\text{kolba}} \cdot 100}{V_{\text{kislota}} \cdot V_{\text{alivot}} \cdot 1000}$$

Bu yerda: V_{kislota} — berilgan kislota kontrol eritmasining dastlabki hajmi.

N_{NaOH} — titrlangan NaOH ning normalligi.

V_{NaOH} — NaOH ning titrlash uchun sarflangan hajmi, ml.

$E_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — H_2SO_4 ning gramm-ekvivalent soni, g.

V_{kolba} — kolbaning hajmi, ml.

V_a — har bir titrlash uchun olingan aniqlanadigan kislota hajmi.

112-§. SAVOL VA MASHQLAR

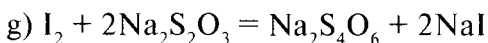
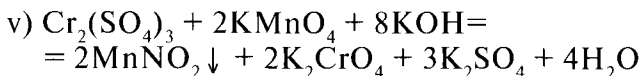
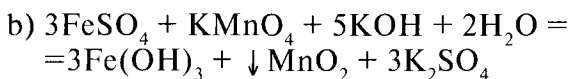
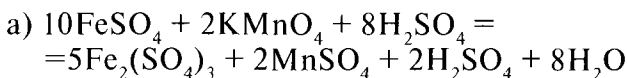
1. Hajmiy analizning mohiyati nimada?
2. Neytrallash usulining mohiyati nimada?
3. Titr, normallik, gramm-ekvivalent deganda nima tushuniladi? Misol keltiring.
4. Indikator haqidagi ion nazariyasini tushuntiring.
5. Indikatorlar haqidagi ion-xromofor nazariyasining mohiyatini tushuntiring.
6. Ekvivalentlik va titrlash nuqtalari to'g'risida tushuncha bering.
7. Vodород ko'rsatkich — pH nima?
8. Bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ namunasini titrlash uchun 0,1100 n HCl eritmasidan 30 ml sarf bo'ldi. Namuna massasi topilsin.

9. Oksalat kislota $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning 0,5 n namunasini neytrallash uchun NaOH eritmasidan 40 ml sarf bo'lgan. Ana shu ishqor eritmasining titri va normalligi topilsin.

10. NaOH eritmasining 250 ml da shu moddadan 10,00 g bor. Bu eritmaning titri qanchaga teng?

11. NaCl ning eritmasini AgNO_3 eritmasi bilan titrlashda indikator sifatida K_2CrO_4 ning ishlatilishi nimaga asoslangan?

12. Quyidagi reaksiyalarda kislotalar, asoslar va tuzlarning gramm-ekvivalentlari qanchaga teng?



13. Standart namuna deb nimani aytamiz? Ish eritmalarining titrini standart namunalar bo'yicha aniqlashda qulaylik nimadan iborat?

14. 0,1 n HCl , 0,01 n NaOH , 0,01 n CH_3COOH , 0,01 n NH_4OH , 0,01 n CH_3COONa , 0,001 n H_2SO_4 , 0,05 n HCl , 0,0001 n NH_4OH eritmaları uchun $[\text{H}^+]$ va $p\text{H}$ larni hisoblab chiqaring.

15. Oksalat kislota $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning 0,5 g namunasini neytrallash uchun KOH eritmasidan 40 ml sarf bo'lgan. Ana shu ishqor eritmasining titri va normalligi topilsin.

16. 25 ml KOH eritmasini titrlash uchun 0,12 n H_2SO_4 eritmasidan 37,5 ml sarf bo'lgan. KOH eritmasining titri va normalligi topilsin.

XIV bob

OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULLARI (OKSIDIMETRIYA)

113-§. OKSIDLANISH-QAYTARILISH POTENSIALLARI

Oksidimetriya hajmiy analitik usullardan boʻlib, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchi elektron biriktirib qaytariladi, qaytaruvchi esa elektron berib oksidlanadi. Elektronlarning ana shunday qayta taqsimlanishi oqibatida oksidlanayotgan atom yoki ionlarning valentligi ortadi, qaytarilayotgan atom yoki ionlarning valentligi esa kamayadi.

Oksidimetriyada ish eritmalari sifatida oksidlovchi va qaytaruvchilarning eritmalari ishlatiladi. Oksidlovchilarning titrlangan eritmalari yordamida qaytaruvchilarning va, aksincha, qaytaruvchilarning titrlangan eritmalari yordamida oksidlovchilarning miqdori aniqlanadi. Oksidlovchi va qaytaruvchilar bir-biridan oʻzining kuchiga qarab, yaʼni kimyoviy aktivliklariga qarab farqlanadi. Kuchli oksidlovchilarda elektronlarni biriktirib olish xossasi kuchli boʻladi. Shuning uchun ular koʻpchilik qaytaruvchilarning elektronlarini, shu jumladan, kuchsiz, yaʼni oʻz elektronlarini qiyinchilik bilan beradigan qaytaruvchi elektronlarini ham tortib oladi. Aksincha, kuchsiz oksidlovchilarning elektron biriktirish xossasi juda kuchsiz boʻladi. Shu sababli ular faqat kuchli (yaʼni, elektronlarini osongina beradigan) qaytaruvchilarnigina oksidlay oladi.

Oksidlovchi va qaytaruvchilarning kuchi haqida oksidlanish potentsiallari kattaligiga qarab fikr yuritish mumkin. Shuning uchun oksidlanish potentsiali haqida batafsilroq toʻxtab oʻtamiz. Agar biror asl metallardan (masalan, platina) yasalgan elektrod tarkibida oksidlovchi yoki

qaytaruvchi bor eritmaga tushirilsa, oksidlovchi metall elektronlarining ma'lum miqdorini tortib oladi yoki, aksincha, qaytaruvchi o'z elektronlarini metallga beradi. Bunda elektrod ma'lum potensialga qadar musbat yoki manfiy zaryadlanadi va bu potensial elektronlarning qayta taqsimlanishini muvozanatlab turadi. Demak, elektrodning eritmaga tushirilgandagi eng yuqori potentsiali eritmaning *oksidlash potentsiali* deyiladi.

Haqiqatda mutlaqo toza oksidlovchi yoki mutlaqo toza qaytaruvchi bo'lmaydi. Eritmada ular o'zlarining oksidlanish yoki qaytarilish mahsulotlari bilan aralash holda uchraydi. Masalan, qaytaruvchi Fe^{+2} ionlari bo'lgan eritmada hamma vaqt uning oksidlanish mahsuloti Fe^{+3} ionlari bo'ladi.

Fe^{+3} ionlar esa oksidlovchilik xossasiga ega. Xuddi shuningdek, Cl_2 , MnO_4^- va boshqa oksidlovchilar ham toza bo'lmaydi, ularning tarkibida doimo oz miqdorda bo'lsa ham qaytarilish mahsulotlari, ya'ni Cl^- va Mn^{+2} ionlari bo'ladi.

Demak, ayrim oksidlovchi yoki ayrim qaytaruvchining oksidlash potentsiali haqida emas, balki $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$, $\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{+2}$, $\text{I}_2/2\text{I}^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{+3}$ kabi oksidlanish-qaytarilish *juftlarining oksidlanish-qaytarilish potentsiallari* haqida gapirish to'g'riroq bo'ladi.

Har qanday oksidlanish-qaytarilish jufti ikki formadan iborat: bulardan biri oksidlangan forma bo'lib, bunda ayni element yuqori valentlikka ega bo'ladi (Fe^{+3} , Cl_2 , MnO_4^-), ikkinchisi qaytarilgan forma bo'lib, bunda ayni element past valentlikka ega. Har qanday oksidlanish-qaytarilish juftining oksidlangan formasi oksidlovchi, qaytarilgan formasi qaytaruvchidir. Shuni nazarda tutish kerakki, *ayni oksidlanish-qaytarilish sistemasida oksidlovchi qancha kuchli bo'lsa, qaytaruvchi shuncha kuchsiz bo'lishi kerak va, aksincha, qaytaruvchi kuchli bo'lsa, oksidlovchi kuchsiz bo'ladi*. Masalan, agar Cl_2 kuchli oksidlovchi deyilsa, demak, xlor atomlarining biriktirib

olish xossasi (ya'ni, Cl^- ionlariga o'tish xossasi) kuchli bo'ladi. Bunday holda Cl^- ionlari bu elektronlarni o'zida mahkam tutib turishi, ya'ni nihoyatda kuchsiz qaytaruvchi bo'lishi kerak. Sn^{+2} ionlari kuchli qaytaruvchi, ya'ni elektronlarini oson berib, Sn^{++++} ionlariga aylanadi, bundan Sn^{+4} ionlarining elektron biriktirib olish xususiyati kuchsiz, ya'ni ular kuchsiz oksidlovchi, degan xulosa chiqadi.

Turli oksidlanish-qaytarilish juftlarining oksidlanish potentsiallarini tajribada aniqlash vaqtida ularning qiymatlari faqatgina shu juft tarkibiga kiruvchi oksidlovchi va qaytaruvchining kuchiga emas, balki oksidlovchi va qaytaruvchi konsentratsiyalari o'rtasidagi nisbatga ham bog'liq ekanligini e'tiborga olish kerak. Bir-biri bilan taqqoslash mumkin bo'lgan natijalarni olish uchun oksidlovchi va qaytaruvchining konsentratsiyalarini o'zaro teng qilib olish lozim. Bunday sharoitda topilgan oksidlash potentsiallari *normal oksidlash potentsiallari* deyiladi va E° bilan belgilanadi. Yakka oksidlanish-qaytarilish juftining oksidlash potentsialining mutlaq (absolyut) qiymatini aniqlash mumkin emas. Har doim ana shunday yakka juftlarning ikkitasini birlashtirib, ulardan hosil bo'lgan galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini (*EYuK*) ni, ya'ni ikkala yakka juftlarning potentsiallari ayirmasini o'lchashdan foydalaniladi. Bir-biriga taqqoslash mumkin bo'lgan natijalar olish uchun turli oksidlanish-qaytarilish juftlarining oksidlash potentsiallarini o'lchashda ularning har birini hamma vaqt bir xil standart juft bilan birlashtirish kerak. Bu maqsad uchun standart juft sifatida *normal vodorod elektrodi* qo'llaniladi; normal vodorod elektrodi $2\text{H}^+/\text{H}_2$ juftidan iborat; bunda vodorod ionlarining konsentratsiyasi 1 g-ion/l ga, gaz holatdagi vodorod bosimi esa 1 atm ga tengdir. Bu elektrodning tuzilishi 19-rasmning chap qismida tasvirlangan.

Biror oksidlanish-qaytarilish juftining, masalan, $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ juftning normal oksidlash potentsialini aniq-

lash uchun bu juftni 19-rasmda ko'rsatilganidek normal vodorod elektrodi bilan birlashtirib, galvanik element tuziladi.

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

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q_{\text{Ox}}}{Q_{\text{Red}}}$$

bu yerda: E — oksidlanish-qaytarilish potentsiali;

$[Ox]\{Red]$ — oksidlangan, qaytarilgan formalar konsentratsiyasi; R — gaz doimiysi; n — elektron soni 2,3;

$\frac{RT}{T}$ - Const (0,058); F — Faradey soni (96500 kulon).

Agar reaksiyada vodorod ionlari ishtirok etayotgan bo'lsa, E ning kattaligi vodorod ionlarining konsentratsiyasiga ham bog'liq bo'ladi:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^o + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \cdot [H^+] \quad (1)$$

Murakkabroq redokssistema uchun: $aA + bB + \dots + n\bar{e} \rightleftharpoons dD + eF$ yoki $aOx + bRed + \dots + n\bar{e} \rightleftharpoons dRed + eOx$. Unda potentsial quyidagi tenglama yordamida ifodalanadi:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^o + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]^e}{[Red]^d}$$

Nernst tenglamasidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

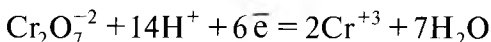
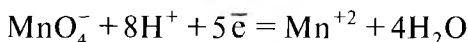
1) sistemaning potentsiali normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali $E_{\text{Ox/Red}}^o$ ning kattaligiga, oksidlovchining (qaytaruvchining — $[Red]$ vodorod ionlarining) konsentratsiyasiga va temperatura (T) ga bog'liq, oksidlovchi va qaytaruvchining konsentratsiyalari (aktivligi) nisbatining o'zgarishi redokssistemaning oksidlanish-

qaytarilish potensialining o'zgarishiga olib keladi. Agar reaksiyada qatnashayotgan hamma moddalarning aktivligi birga teng bo'lsa, sistemaning potentsiali standart normal oksidlanish-qaytarilish potentsialiga teng bo'ladi;

2) temperaturaning (T) ko'tarilishi bilan redokssistemaning potentsiali ortadi, chunki $\frac{RT}{F}$ kattalik temperatura ko'tarilishi bilan ortib boradi;

3) reaksiyada vodorod ionlari ishtirok etsa, vodorod ionlarining aktivligi ortishi bilan E ham ortadi.

Masalan, kislotali muhitda permanganat va bixromatlar bilan o'tkazilayotgan oksidlanish reaksiyalarida MnO_4^- va $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anionlari quyidagi tenglamalarga muvofiq qaytariladi:



Bu tenglamalar asosida quyidagilarni yozish mumkin:

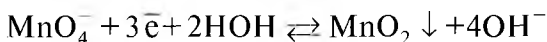
$$E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}}^{\circ} = E^{\circ} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{+3}} = E^{\circ} + \frac{0,05}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{+3}]}$$

ya'ni, bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki, vodorod ionlarining konsentratsiyasi ayni misollarda eritmalarining oksidlash potentsiallari qiymatiga, binobarin, uning oksidlash aktivligiga nihoyatda kuchli ta'sir qiladi.

Ba'zi redokssistemalar uchun oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining kattaligi alohida tenglama orqali ifodalanadi. Agar oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida erituvchi (suv) hosil bo'lsa yoki ishtirok etsa, o'zaro reaksiyaga kirishayotgan moddalardan biri cho'kmaga tushadi, kam eruvchan gaz yoki kompleks hosil qiladi, ya'ni oksid-

lanish-qaytarilish reaksiyalarida amalda ishtirok etmaydi. Masalan, ushbu redokssistema:

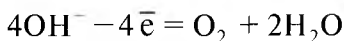


uchun Nernst tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{HOH}]^2}{[\text{MnO}_2] \cdot [\text{OH}^-]^4}$$

Marganes (IV) oksid MnO_2 — qattiq modda va uning konsentratsiyasi $[\text{MnO}_2]$ yoki aktivligi Q_{MnO_2} doimiy kattalikdir, chunki eritma hamma vaqt marganes (IV) oksidga to‘yingan bo‘ladi va u ushbu muhitda ma’lum darajada eruvchanlikka ega. Suvning (erituvchining) konsentratsiyasi ham doimiydir. Shuning uchun (yuqoridagi) tenglamani quyidagicha (o‘zgartirilgan holda) ifodalash mumkin:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{OH}^-]^4}$$



Bu tenglamani reaksiya orqali ifodalanadigan gidroksil ionlarning anodda oksidlanish reaksiyasi tenglamasiga o‘xshatish mumkin, ya’ni:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2}$$

$[\text{O}_2]$ doimiy kattalikka ega ekanligi (eritma suvda kam eriydigan kislorod bilan to‘yingan) va suvning konsentratsiyasi ham deyarli o‘zgarmasligi e’tiborga olinsa, quyidagicha yozish mumkin:

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,058}{4} \lg[\text{OH}^-]^4$$

ya'ni, bu sistemaning potentsiali asosan gidroksid grup-palarning konsentratsiyasiga bog'liq.

Shunday qilib, oksidlanish-qaytarilish potentsiallari-ning qiymatlarini ancha keng ko'lamda o'zgartirish mum-kin. O'zaro ta'sirlashayotgan sistemalarda oksidlanish-qaytarilish potentsiallari orasidagi farq kattalashgan sari, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham oxirigacha boradi. Oksidlanish-qaytarilish titrlashdagi titrantlarni oksidla-nish-qaytarilish potentsiallari 31-jadvalda berilgan.

31-jadval

Oksidlanish-qaytarilish titrlashdagi titrantlar

Titrant	Elektron tenglamalar	E°, ν
$\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{KMnO}_4(\text{H}_2\text{O})$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	+16,7
$\text{KMnO}_4(\text{OH})$	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \rightarrow \text{MnO}_4^{-2}$	+0,061
I_2	$\text{I}_3^- + 2\bar{e} \rightarrow 3\text{I}^-$	+0,54
KB_2O_3	$\text{B}_2\text{O}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow \text{B}_2^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
Br_2	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
CaNO_2	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,20
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Ce}^{+4} + \bar{e} \rightarrow \text{Ce}^{+3}$	+1,44
KI	$2\text{I}^- + 2\bar{e} \rightarrow \text{I}_2$	+1,19
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Mn}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	+1,40
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 - \bar{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$	+0,48
FeCl_3	$\text{Fe}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	+0,77
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Cr}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{+2}$	-0,412
SnCl_4	$\text{Sn}^{+4} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Sn}^{+2}$	-0,15

114-§. OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULIGA ASOSLANGAN TITRLASH

Oksidlanish-qaytarilish usulida titrlash oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslanadi. Bu reaksiyalarda titrlanayotgan modda titrant bilan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishadi. Agar titrant oksidlovchi bo'lsa, *oksidlanish-titrlanish*, agar titrant qaytaruvchi bo'lsa, *qaytarilish-titrlanish* deyiladi.

Miqdoriy analiz uchun quyidagi reaksiyalardan: 1) oxirigacha boradigan; 2) tez sodir bo'ladigan; 3) ma'lum tarkibga ega bo'lgan mahsulot hosil qiladigan; 4) ekvivalentlik nuqtasini aniqlashga imkon beradigan; 5) qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmaydigan reaksiyalardan foydalaniladi.

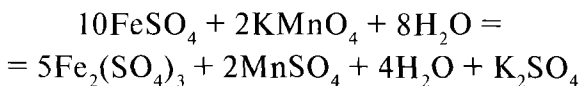
Redoks-matritsa usulida titrantlar sifatida oksidlovchi va qaytaruvchilarning eritmalari xizmat qiladi. Reaksiya qanday muhitda borayotganligiga qarab, oksidlanish-qaytarilish turlicha bo'ladi. Shuning uchun titrantlar doimiy ekvivalentga ega emas. Masalan, kislotali muhitda MnO_4^- ionlari 5 ta elektron qabul qiladi va Mn^{+2} gacha qaytariladi, ishqoriy muhitda esa 3 ta elektron qabul qiladi, MnO_2 gacha qaytariladi.

Oksidlanish-qaytarilish titrlanishda redoks-juft titranti va aniqlanayotgan modda potensialini boshqarish imkoniyati bor. Buning uchun muhitning pH ini o'lchash, kompleks hosil qiluvchilar, qo'shimchalar, temperaturaning ko'tarilishi va shu kabilardan foydalaniladi. Titrantlar sonining ko'pligi va titrlash jarayonini boshqarish mumkinligi tufayli bu usul yordamida juda ko'p moddalarni analiz qilish mumkin.

Hozirgi vaqtda 50 dan ortiq oksidlanish-qaytarilish titrlash usullari kashf etilgan. Ular ishlatiladigan titrantning turiga qarab nomlanadi. Oksidlanish-qaytarilish titrlashining quyidagi usullari keng qo'llaniladi: permanganotometrik titrlashda titrant sifatida KMnO_4

eritmasi, yodometrik usulda $\text{Na}_3\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi, bromatometrik usulda KBrO_3 eritmasi, dixromatometriyada $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmasi ishlatiladi va h.k.

Amalda oksidlanish-qaytarilish titrlashda *to'g'ri va teskari almashib titrlash* usullaridan foydalaniladi. To'g'ri titrlash $E_{\text{YuK}} \geq 0,4 \text{ V}$ qiymatlarida amalga oshiriladi, bunda reaksiya to'la va tez sodir bo'ladi. Masalan, yod $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi (titrant) bilan $E_{\text{YuK}} = 0,42 \text{ V}$ da; temir (II) sulfat KMnO_4 eritmasi (titrant) bilan $E_{\text{YuK}} = 0,74 \text{ V}$ da titrlanadi. Bu reaksiyalar ushbu tenglamalar asosida boradi:



115-§. OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULLARIDA ISHLATILADIGAN INDIKATORLAR

Oksidlanish-qaytarilish usuli bilan titrlashda ishlatiladigan indikatorlarni o'rganishga o'tishdan oldin shuni qayd qilib o'tish kerakki, agar titrlanayotgan eritmaning rangi reaksiya natijasida yetarli darajada keskin o'zgaradigan bo'lsa, ba'zi hollarda indikator ishtirokisiz ham titrlash mumkin.

Masalan, to'g'ri qaytaruvchilarni kislotali muhitda permanganat bilan oksidlashda *indicatorsiz titrlashdan* foydalanish mumkin. Ma'lumki, bunda binafsha-qizil rangli MnO_4^- ionlari qaytarilib, rangsiz Mn^{+2} ioniga aylanadi. Eritmadagi qaytaruvchi tamomila oksidlanib bo'lgandan keyin eritmaga ortiqcha bir tomchi permanganat qo'shilsa, eritma pushti rangga kiradi.

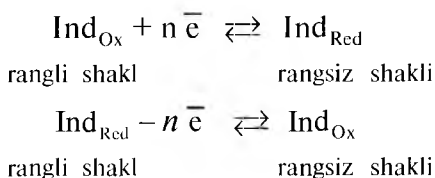
Qaytaruvchilarni yod eritmasi bilan ham indikatorsiz titrlash mumkin. Bunda I_2 ning qaytarilib, I^- ga o'tishi natijasida yod eritmasining to'q-qo'ng'ir rangi yo'qolib ketadi. Lekin yod eritmasining rangi yaqqol

sezilarli bo'lmagani uchun titrlashda indikator sifatida kraxmal eritmasidan foydalaniladi, chunki kraxmal juda oz miqdordagi yod bilan ham quyuq ko'k rang hosil qiladi.

Oksidlanish-qaytarilish indikatorlari organik moddalar bo'lib, qaytar tarzda oksidlanadigan yoki qaytariladigan moddalardir, ularning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangga ega.

Redoks indikatorlar rangining o'zgarishi indikatorning qaytarilgan shaklining oksidlanishi va oksidlangan holatga o'tishi yoki oksidlangan shaklining qaytarilishi va potensialning ma'lum bir qiymatida qaytarilgan shaklga o'tishiga asoslangan. Shunday qilib, indikatorlarning ikki shakli oksidlanish-qaytarilish juftini tashkil qiladi. Ularning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangga ega bo'ladi.

Bunday indikatorlarning oksidlangan shaklini Ind_{Ox} bilan, qaytarilgan shaklini Ind_{Red} bilan belgilasak, ularning bir-biriga o'tishini quyidagi tenglamalar orqali ifodalash mumkin:



Ind_{Ox} va Ind_{Red} dan tuzilgan sistema oksidlanish-qaytarilish juftining potentsiali Nernst tenglamasidan topiladi:

$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$

Bu yerda: E_{Ind}° — ayni oksidlanish-qaytarilish juftining normal oksidlash potentsiali, ya'ni $[\text{Ind}_{\text{Ox}}] = [\text{Ind}_{\text{Red}}]$ bo'lgandagi potentsial.

Redoks indikatorlar oksidimetrik titrlashning turli usullarida ishlatiladi, shuning uchun ular analitik kimyo amaliyotida muhim rol o'ynaydi.

Ishlatiladigan indikatorlar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1) indikator ta'sirchan bo'lishi, ya'ni u ekvivalentlik nuqtasida oksidlovchi yoki qaytaruvchining juda ozgina ortiqcha miqdori bilan ham reaksiyaga kirishishi kerak;

2) oksidlangan va qaytarilgan shakldagi indikatorlarning rangi bir-biridan keskin farq qilishi lozim;

3) ular rangining o'zgarishi ozgina miqdorda ishlatilgan indikatorlarda ham aniq bilinishi kerak;

4) indikator rangining o'zgarish oralig'i kichik bo'lishi kerak, chunki indikator rangining o'zgarishi potensial qiymatlarining kichik oralig'ida sodir bo'lishi va titrlashdagi keskin sakrash bilan mos kelishi zarur;

5) indikator havo kislorodi, karbonat anhidrid va yorug'lik ta'siriga chidamli bo'lishi kerak.

Agar biror qaytaruvchi (yoki oksidlovchi) eritmasiga oksidlanish-qaytarilish indikatorni eritmasidan 1–2 tomchi qo'shilsa, indikatorning oksidlangan va qaytarilgan shakllarining konsentratsiyalari orasida eritmaning oksidlanish potensialiga muvofiq keladigan nisbat qaror topadi. Natijada eritma ayni nisbatga muvofiq keladigan tusga kiradi. Agar bunday eritma biror oksidlovchi (yoki qaytaruvchi) bilan titrlansa, oksidlanish potentsiali E ning qiymati o'zgaradi. Bunga muvofiq ravishda $[Ind_{Ox}/Ind_{Red}]$ nisbat ham o'zgaradi. Biroq, xuddi neytrallash usulidagi kabi bu nisbatning har qanday o'zgarishi natijasidagi rang o'zgarishini ko'zimiz sezavermaydi. Agar eritmada indikatorning rangli shakllaridan birining konsentratsiyasi ikkinchisining qaraganda 10 marta kamayib ketganida ko'zimiz birinchisining rangini payqashdan to'xtaydi, deb qabul qilsak, oksidlanish-qaytarilish indikatorni shakllarining bir-biriga aylanish sohasidagi chegara nuqtalar uchun E ning qiymatlari quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = \frac{1}{10}; \quad E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg 10^{-1} = E^{\circ} - \frac{0,058}{n}.$$

Agar:

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = \frac{10}{1}; \quad E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg 10 = E^{\circ} + \frac{0,058}{n}.$$

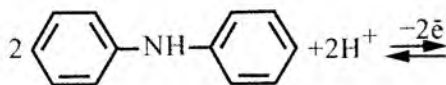
Binobarin, indikator shakllarining o'zgarish sohasi $E^{\circ} \pm \frac{0,058}{n}$ bo'ladi. $E^{\circ} = 0,76 \text{ V}$, $n = 2$ bo'lgan difenilamin indikator uchun indikator shakllarining o'zgarish sohasi:

$$E_1 = 0,76 - \frac{0,058}{2} \approx 0,73 \text{ V dan}$$

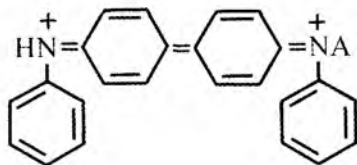
$$E_2 = 0,76 + \frac{0,058}{2} \approx 0,79 \text{ V}$$

gacha bo'ladi; $0,73 \text{ V}$ bilan $0,79 \text{ V}$ orasida eritmaning rangi asta-sekin o'zgarib, rangsiz holatdan ko'k-binafsha holatga o'tadi.

Redoks indikatorlarning bir holatdan ikkinchisiga o'tish oralig'i kislota-asosli indikatorlardagiga nisbatan juda kichik. Redoks indikatorlar quyidagi xillarga bo'linadi:
a) qaytar redoks indikatorlar — sistemaning potensial qiymati o'zgarishi bilan rangini qaytadan o'zgartirib,



qaytarilgan shakli — rangsiz



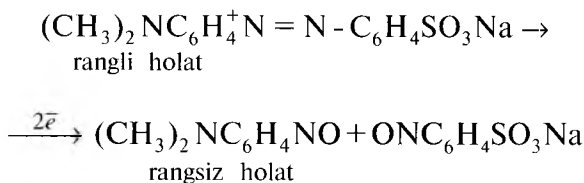
oksidlanish shakli — pushti rangli

dastlabki rangiga qaytadi; b) qaytmas redoks indikatorlar oksidlanish yoki qaytarilish jarayonlariga uchraydi, natijada indikatorning rangi qaytmas holatda o'zgaradi. Qaytar redoks indikatorlardan ko'pincha quyidagilari ishlatiladi:

Difenilamin oksidlovchilar ta'sirida qaytmas oksidlanish natijasida 2 elektronini ikki molekula indikatorga beradi, bunda rangsiz difenilbenzilin (II) hosil bo'ladi, keyin esa qaytar oksidlanish sodir bo'lib, ko'k pushti rangli mahsulotlar — dixinondiamin (III) va uning polimeri (IV) hosil bo'ladi. Bu reaksiya kuchli kislotali muhitda ($pH = 0$) qaytar bo'ladi. Rang o'zgarishi vaqtida potensialining qiymati $E^\circ = +0,76 V$ ga teng. Fenilantranil kislota — difenilaminning karbonilli hosilasidir.

Uning ta'sir etish mexanizmi difenilaminning yuqorida keltirilgan ta'sir mexanizmiga o'xshashdir. Bu indikator qaytarilgan holatda rangsiz, oksidlanganda qizil-pushti rangda bo'ladi, rangning o'tish potentsiali $E^\circ = +1,086 V$.

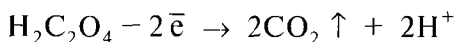
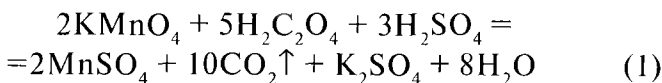
Titrlashning redoks usullarida metiloranj, metil-qizil kabi qaytmas indikatorlar ham ishlatiladi. Ular titrlashning oxirgi nuqtasida ortiqcha miqdorda qo'shilgan oksidlovchi ta'sirida oksidlanadi va rangi o'zgaradi. Masalan, metiloranj quyidagicha oksidlanadi:



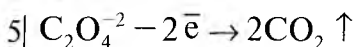
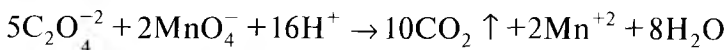
116-§. PERMANGANATOMETRIYA

Permanganometriya usuli permanganat-ion ta'sirida oksidlanish reaksiyalariga asoslanadi. Oksidlanishni kislotali muhitda ham, ishqoriy (yoki neytral) muhitda ham olib borish mumkin.

Oksidlanish kislotali muhitda olib borilsa, KMnO_4 tarkibidagi yetti valentli marganes qaytarilib, Mn^{+2} kationini hosil qiladi va natijada reaksiya uchun olingan kislotaning ikki valentli marganesli tuzi hosil bo'ladi. Masalan, qaytaruvchi sifatida oksalat $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kislota olinsa va oksidlanish sulfat kislotali muhitda olib borilsa, quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Bu reaksiyaning ionli tenglamasi:



Shu sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali quyidagicha bo'ladi:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^0 = +1,52 \text{ V}$$

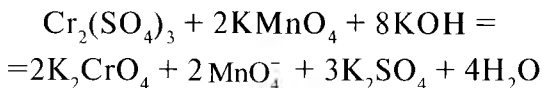
Tenglamadan ko'rinib turibdiki, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{+2}}^0$ qiymati vodorod konsentratsiyasiga bog'liq:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{M \cdot M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5},$$

$$E_{\text{KMnO}_4} = 31,6 \text{ g.}$$

Agar oksidlanish ishqoriy yoki neytral muhitda olib borilsa, yetti valentli marganes to‘rt valentli marganesga qaytariladi va qo‘ng‘ir cho‘kma — marganes (IV) oksid $\text{MnO}_2 \downarrow$ hosil bo‘ladi.

Masalan:



MnO_4^- quyidagicha o‘zgaradi:

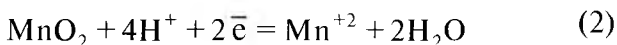


$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^{\circ} + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_2] \cdot [\text{OH}^-]^4}$$

Demak, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}$ ning qiymati $[\text{OH}^-]$ yoki $[\text{H}^+]$ ga bog‘liq. KMnO_4 ning bu yerdagi gramm-ekvivalenti kislotali muhitdagi qaraganda boshqacharoq bo‘ladi:

$$\mathfrak{E}_{\text{KMnO}_4} = \frac{M \cdot M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ g.}$$

Reaksiyaning kislotali va ishqoriy muhitda turlicha borishining sababi shundaki, Mn^{+2} ionlari bilan marganes (IV) oksid $\text{MnO}_2 \downarrow$ quyidagi sxemaga muvofiq bir-biriga o‘tib turadi:



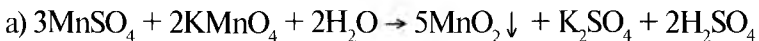
Tenglamadan ko‘rinib turibdiki, eritmadagi H^+ ionlarining konsentratsiyasi ortishi bilan $\text{MnO}_2 \downarrow$ va Mn^{+2} orasidagi muvozanat Mn^{+2} ionlari hosil bo‘lishi tomon siljiydi. Shuning uchun, agar biror modda kislotali muhitda permanganat ta‘sirida oksidlanib, dastlab $\text{MnO}_2 \downarrow$ hosil qilgan bo‘lsa ham, eritmada H^+ ionlarining

konsentratsiyasi yuqori bo'lganligi uchun $\text{MnO}_2 \downarrow$ darhol Mn^{+2} ionlariga qaytariladi (2-tenglama).

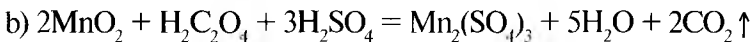
Aksincha, H^+ ionlarining konsentratsiyasi kichik bo'lsa, reaksiyaning muvozanati chap tomonga siljiydi. Demak, bu sharoitda marganes (IV) oksid $\text{MnO}_2 \downarrow$ barqaror. Shuning uchun ham reaksiya ishqoriy va neytral muhitda olib borilganda $\text{MnO}_2 \downarrow$ hosil bo'ladi.

Shuni aytib o'tish kerakki, titrlash kislota ishtirokida boshlanadi, lekin uning miqdori reaksiya uchun yetarli bo'lmagan hollarda ham MnO_2 hosil bo'ladi.

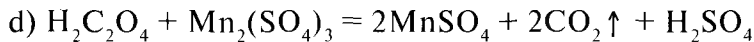
Endi oksalat kislotaning permanganat bilan oksidlanish reaksiyasini (1-tenglama) ko'rib chiqamiz. MnSO_4 qo'shish bilan bu reaksiya tezlashadi. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ning ahamiyati quyidagilardan iborat bo'ladi. Qo'shilgan MnSO_4 avvalo permanganat ta'siridan oksidlanadi:



Hosil bo'lgan $\text{MnO}_2 \downarrow$ darhol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ni oksidlab, o'zi 3 valentli marganes tuziga qaytariladi:



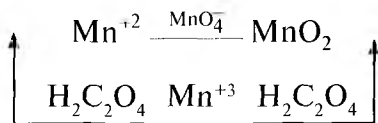
Nihoyat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bilan o'zaro reaksiyaga kirishib, dastlabki birikma MnSO_4 ga qaytariladi:



Agar (a) tenglamaning hamma hadlarini ikkiga, (b) va (d) tenglamalarining hadlarini beshga ko'paytirib, uchala tenglamani bir-biriga qo'shsak, asosiy tenglamani olamiz.

Demak, eritmaga qo'shilgan MnSO_4 qaytadan o'z asliga keladi. Lekin reaksiyada MnSO_4 ning ishtirok etishi tufayli reaksiya tezlashadi, chunki yuqorida keltirilgan oraliq bosqichlar (qizdirish bilan) juda tez boradi.

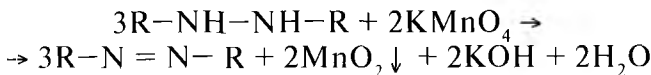
Mn^{+2} ionlari ta'sirini quyidagi sxema orqali tasvirlash mumkin:



Yana shuni aytib o'tish kerakki, kislotali muhitda titrlash natijasida eritmada qoladigan rangsiz Mn^{+2} ionlari hosil bo'ladi, lekin ishqoriy yoki neytral muhitda to'q-qo'ng'ir cho'kma $\text{MnO}_2 \downarrow$, aniqrog'i, uning gidrati $\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$ hosil bo'ladi. Shu sabablarga ko'ra hajmiy analizda ko'pincha permanganat bilan oksidlash kislotali muhitda o'tkaziladi.

Permanganatometrik titrlash usulida indikator vazifasini titrantning o'zi — KMnO_4 eritmasi bajaradi, uning ozgina ortiqcha miqdoridan eritma pushti rangga bo'yaladi. Shuning uchun KMnO_4 eritmasi yordamida titrlash titrlanayotgan eritma pushti rangga kirguncha davom ettiriladi. KMnO_4 eritmasi (va boshqa oksidlovchilar) ishlatilayotganda shisha jo'mrakli byuretkalardan foydalaniladi. Rezina nayli byuretkalarni ishlatib yoki KMnO_4 eritmasini byuretkada uzoq vaqt qoldirib bo'lmaydi, chunki bunda rezina oksidlanib, byuretka devorida jigarrang $\text{MnO}_2 \downarrow$ kristallari o'tirib qoladi. Marganes (IV) oksid kristallarini xlorid yoki oksalat kislota eritmaları yordamida osonlik bilan yuvib tashlash mumkin. KMnO_4 ning titr qiymatini tez-tez tekshirib turish kerak, chunki vaqt o'tishi bilan uning konsentratsiyasi o'zgarib qolishi mumkin.

Permanganatometriya usuli yordamida gidroazogruppalar R-NH-NH-R analiz qilinadi: KMnO_4 ta'sirida gidroazogruppalar oksidlanib, azogruppalarga aylanadi:



117-§. KMnO_4 NING ISH ERITMASINI TAYYORLASH

Shuni nazarda tutish kerakki, permanganat toza bo'lmaydi, uning tarkibida har doim qaytarilish mahsulotlari, masalan, MnO_2 bo'ladi. Bundan tashqari, permanganat chang bilan birga suvga tushadigan qaytaruvchilar (ammiak, organik moddalar) ta'sirida oson parchalanadi. Buning natijasida tayyorlab qo'yilgan KMnO_4 eritmasining konsentratsiyasi biroz kamayadi.

Demak, KMnO_4 dan *aniq miqdorda tortib olish yo'li bilan permanganatning titrlangan eritmasini tayyorlab bo'lmaydi*. Tayyorlab qo'yilgan permanganat eritmasining titrini 7–10 kun o'tgandan keyingina aniqlash lozim. KMnO_4 eritmasi yetarli darajada barqaror bo'lib, uning titri o'zgarmasligi uchun permanganat tarkibida qo'shimchalar, shuningdek, KMnO_4 ning qaytarilish mahsuloti MnO_2 dan iborat cho'kmani eritmadan ajratish kerak. Aks holda, MnO_2 katalizator bo'lib, KMnO_4 ning parchalanishini tezlashtiradi. Yana shuni nazarda tutish kerakki, kaliy permanganat rezina, po'kak tiqin, qog'oz va shunga o'xshashlarni oksidlab yemiradi. Shuning uchun KMnO_4 eritmasini ana shunday buyumlarga tegizmaslik kerak. Masalan, KMnO_4 eritmasini qog'oz filtr orqali filtrlash mumkin emas, buning uchun shishadan yasalgan filtrlash voronkalaridan foydalanish yoki MnO_2 cho'kmasi ustidagi eritmani sifon yordamida boshqa idishga olish kerak.

Kaliy permanganat eritmasini qorong'i joyda yoki qoramtir shisha idishlarda saqlash zarur, chunki kaliy permanganatning parchalanish reaksiyasi yorug'lik nuri ta'sirida tezlashadi:



**Kaliy permanganatning 250 ml 0,1 n eritmasini
10% li eritmadan tayyorlash**

Kaliy permanganatning gramm-ekvivalenti:

$$E_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \text{ g.}$$

Demak,

1n KMnO_4 eritmasida 31,61 g KMnO_4 bor.

0,1n KMnO_4 eritmasida x g KMnO_4 bor.

$$x = \frac{0,1 \cdot 31,61}{1} = 3,61 \text{ g}$$

1000 ml eritmada 3,161 g KMnO_4 erigan.

250 ml eritmada x g KMnO_4 erigan.

$$x = \frac{250 \cdot 3,161}{1000} = 0,79 \text{ g}$$

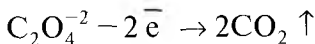
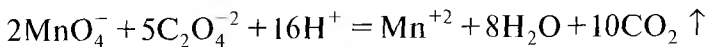
10 g KMnO_4 100 ml eritmada erigan.

0,79 g KMnO_4 x ml eritmada erigan.

$$x = \frac{0,79 \cdot 100}{10} = 7,9 \text{ ml KMnO}_4 \text{ bor.}$$

Demak, 10% li KMnO_4 eritmasidan taxminan 8 ml olib, 250 ml li o'lchov kolbasida kolbaning belgisiga qadar distillangan suv qo'shib suyultiriladi.

Oksalat kislotaning standart eritmasini tayyorlash



Oksalat anion ikkita elektron berib, $\text{CO}_2 \uparrow$ gacha oksidlanadi. Binobarin, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning gramm-ekvivalenti quyidagicha bo'ladi:

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126 \cdot 0,7}{2} = 63,04 \text{ g.}$$

Oksalat kislota eritmasidan ham 0,1 n 250 ml miqdorida tayyorlanadi:

$$g_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,04}{1000} = 1,5757 \text{ g};$$

ya'ni, 1,5750 grammga yaqin $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ni tarozida tortib olib, uni to'kmasdan, juda ehtiyotkorlik bilan 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga solinadi. Ustidan kolbaning belgisigacha distillangan suv qo'shiladi va kislota batamom erib ketguncha yaxshilab aralashtiriladi.

Masalan, oksalat kislota eritmaning o'lchab olingan tortimi 1,5789 g bo'lsa, eritmaning titri:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \cdot 5789}{250} \text{ g/ml},$$

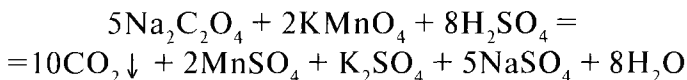
$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,0063156 \text{ g/ml}.$$

Eritmaning normalligi:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

118-§. KMnO_4 ERITMASI TITRINI OKSALAT KISLOTANING STANDART ERITMASI BO'YICHA ANIQLASH

KMnO_4 eritmasining titrini aniqlash uchun turli dastlabki moddalar (masalan, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ temir metalli va boshqalardan foydalanish mumkin. Bular ichida eng qulayi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dir.



Toza yuvilgan jo'mrakli byuretkani permanganat eritmasi bilan chayib, so'ngra unga eritma to'ldirib, titrlash uchun tayyorlanadi.

Pipetka oksalat kislota eritmasi bilan chayiladi va unga 15,00 ml standart eritmada o'lchab olib, konussimon kolbaga solinadi, ustiga 2 n sulfat kislota eritmasidan 15 ml qo'shib, aralashma 75–80°C gacha qizdiriladi (eritma qaynab ketishiga yo'l qo'ymaslik kerak, aks holda oksalat kislota parchalanib ketadi). Issiq eritma byuretkadagi kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi.

KMnO_4 eritmasi dastlab issiq eritmani ohista chayqatib turgan holda tomchilatib qo'shiladi. Har bir tomchi KMnO_4 ning rangi o'chgandan so'ng keyingi tomchini qo'shish mumkin. KMnO_4 eritmasining birinchi qo'shilgan tomchilari ancha sekin rangsizlanadi. Lekin ayni reaksiya uchun katalizator vazifasini o'tay oladigan Mn^{+2} kationlari eritmada hosil bo'lishi bilan KMnO_4 eritmasi tomchilarining rangi juda tez o'cha boshlaydi. Bir tomchi permanganat ta'siridan 1–2 minut ichida yo'qolmaydigan och pushti rang hosil bo'lguncha titrlash davom ettiriladi.

Kamida uch marta aniq titrlash va bir-biriga yaqin (ya'ni, bir-biridan 0,1–0,2 ml dan ortiq farq qilmaydigan) natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. Olingan qiymatdan kaliy permanganat eritmasining normalligini aniqlashda foydalaniladi.

Misol uchun, 0,1001 n konsentratsiyali 15,00 ml oksalat kislota eritmasini titrlash uchun o'rtacha 14,89 ml kaliy permanganat eritmasi sarflangan bo'lsin, unda KMnO_4 eritmasining normalligi quyidagicha topiladi:

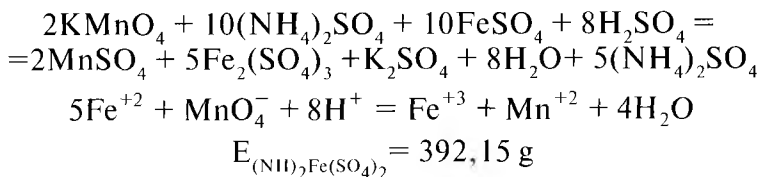
$$N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{15 \cdot 0,1001}{14,89} = 0,1501 \text{ n}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = 0,1501 \text{ n}$$

119-§. Fe⁺² MIQDORINI ANIQLASH

Permanganometriyaning muhim qo'llanishlaridan biri Fe⁺² ionining eritmadagi miqdorini aniqlashdir. Mor tuzi (NH₄)₂SO₄ · FeSO₄ · 6H₂O tarkibidagi Fe⁺² ioni miqdorini aniqlashni ko'rib chiqamiz. Bu aniqlash mohiyati temir (II) tuzini KMnO₄ eritmasi bilan titrlashda FeSO₄ ning oksidlanib, temir (III) tuziga aylanishiga asoslangan:



Ma'lum hajm Mor tuzi eritmasini titrlash uchun qancha permanganat eritmasi sarflanganligi ma'lum bo'lgandan so'ng, KMnO₄ eritmasining normalligidan foydalanib, tekshirilayotgan eritmada qancha Fe⁺² ioni borligini aniqlash mumkin.

Aniqlash tartibi. Mor tuzining ekvivalent massasi uning molekulyar massasiga tengligini hisobga olgan holda undan shunday miqdor tortib olinadiki, uni 250 ml sig'imli o'lchov kolbasida eritganda 0,2 n konsentratsiyali eritma hosil bo'lsin.

Tortib olingan Mor tuzini eritish uchun kolbaning yarmiga qadar 2 n sulfat kislota eritmasidan qo'shiladi. Aralashmani yaxshilab chayqatib, tuz to'liq eritiladi. So'ngra kolbaning belgisigacha distillangan suv quyib, eritma yana yaxshilab aralastiriladi. Shundan so'ng titrlash boshlanadi. Titrlash oksalat kislotaning titrlashdagi kabi issiq eritmada emas, balki xona temperaturasidagi eritmada olib boriladi, chunki qizdirish natijasida Fe⁺² ioni havo kislorodi ta'siridan oksidlanadi.

Mor tuzi eritmasidan pipetka yordamida 15,00 o'lchab olib, KMnO₄ ning eritmasi bilan titrlanadi. Oxirgi

bir tomchi permanganat ta'siridan eritma och-pushti rangga o'tguncha titrlash davom ettiriladi va bir-biriga mos keladigan natijalarning o'rtacha qiymati olinadi.

Misol uchun, 15,00 ml Mor tuzi eritmasi (Fe^{+2} ioni)ni titrlash uchun kaliy permanganatning 0,01949 n konsentratsiyali eritmasidan o'rtacha 28,54 ml sarflangan bo'lsin, u holda Mor tuzi eritmasining normal konsentratsiyasi:

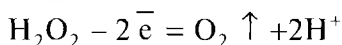
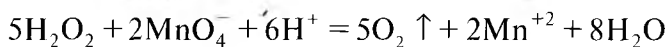
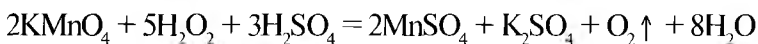
$$N_{\text{Mor tuzi}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{Mor tuzi}}} = \frac{0,01949 \cdot 28,54}{25,00} = 0,022$$

$$N_{\text{Mor tuzi}} = 0,0222 \text{ n bo'ladi.}$$

Fe^{+2} ioni reaksiyada bitta elektron yo'qotganligi sababli uning gramm-ekvivalenti gramm-atomiga, ya'ni 55,85 g ga teng bo'ladi. Eritmaning normal konsentratsiyasi temirning ekvivalent massasi 55,85 g ga ko'paytirilsa, 1 litr eritma tarkibidagi temir miqdori kelib chiqadi. Ammo analiz uchun tayyorlangan eritmaning hajmi 250 ml bo'lib, undagi temirning miqdori $0,0222 \cdot 55,85 \cdot 0,25 = 0,3104$ g ga teng.

120-§. VODOROD PEROKSID (H_2O_2) NI ANIQLASH

Vodorod peroksid kislotali muhitda KMnO_4 kaliy permanganat ta'sirida oksidlanadi:



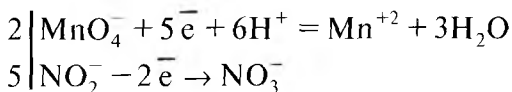
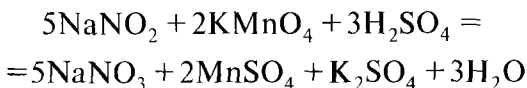
Vodorod peroksid ikkita elektron chiqarib, kislorod O_2 gacha oksidlanadi, o'zi esa qaytaruvchi bo'ladi. Binobarin, H_2O_2 ning gramm-ekvivalenti quyidagiga teng:

$$E_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M \cdot M_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \frac{34 \cdot 0,1}{2} = 17,005 \text{ g}$$

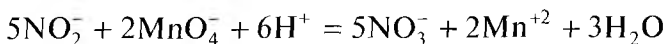
Sotiladigan vodorod peroksid tarkibida 3,0 % ga yaqin H_2O_2 bo'lganligi sababli, eritma anchagina suv qo'shib suyultiriladi. Analiz qilishda esa vodorod peroksid aniq miqdorda tortib olinadi va uni 250 ml sig'imli o'lchov kolbada suyultirib, taxminan 0,1 n eritmaga tayyorlanadi. Eritmaning bir qismiga — 15,00 ml ga 10 ml sulfat kislota eritmasi qo'shiladi va kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi; och-pushti rangga kiringuncha titrlashni 2–3 marta qaytarib, bir-biriga mos yaqin natijalarning o'rtacha qiymati olinadi va odatdagi usul bilan H_2O_2 eritmasining normalligi hisoblab chiqiladi. So'ngra tortib olingan vodorod peroksid tarkibidagi (ya'ni, 250 ml eritmadagi) H_2O_2 ning umumiy miqdori topiladi.

121-§. NITRITLARNI ANIQLASH

Nitritlarni aniqlash ushbu:

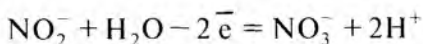


yoki



reaksiyalarga asoslangan.

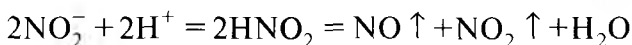
Kaliy permanganat ta'sirida nitrit anioni NO_2^- oksidlanib, nitrat ion NO_3^- ga aylanadi:



Nitritning, masalan, NaNO_2 ning ekvivalenti quyidagicha topiladi:

$$E_{\text{NaNO}_2} = \frac{69,00}{2} = 34,5 \text{ g.}$$

Bu aniqlashning xususiyati shundaki, nitritlar kislota ishtirokida oson parchalanib, azot oksidlarini hosil qiladi:

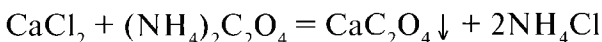


Nitritning bunday yo'qolishiga yo'l qo'ymaslik uchun titrlash tartibi o'zgartiriladi, ya'ni nitritning kislota qo'shilgan eritmasi permanganat bilan emas, balki permanganatning kislota qo'shilgan eritmasi bilan titrlanadi. Bunda nitrit ionlari permanganat eritmasiga tushishi bilanoq oksidlanib, nitrat ionlariga aylanadi va azot oksidlari hosil bo'lmaydi.

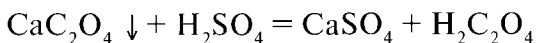
Analiz uchun tekshirilishi kerak bo'lgan nitrit eritmasidan 250 ml sig'imli kolbada suyultirilganda 0,1 n eritma hosil bo'ladigan miqdorda aniq tortib olinadi. Byuretkada olingan eritma bilan to'ldiriladi. KMnO_4 ning ish eritmasidan byuretkada yoki pipetkaga yordamida aniq 15,00 ml o'lchab olib, 500 ml hajmli konussimon kolbaga solinadi va ustiga taxminan shuncha hajm suyultirilgan (1 : 4) sulfat kislota eritmasi qo'shiladi. So'ngra bu eritmaga 250 ml suv qo'shib suyultiriladi va salgina qizdiriladi. Oxirgi tomchi nitrit ta'sirida eritma rangsizlanib qolguncha tayyorlab qo'yilgan nitrit eritmasi bilan titrlanadi. Titrlashni 2–3 marta qaytarib, bir-biriga yaqin keladigan natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. So'ngra titrlash uchun sarf bo'lgan nitrit va permanganat eritmalarining hajmi hamda KMnO_4 eritmasining normalligi hisoblab chiqiladi. Topilgan normallikdan foydalanib, analiz uchun tortib olingan eritmada qancha nitrit borligi hisoblanadi va u foiz bilan ifodalanadi.

122-§. Ca^{+2} IONINING ERITMADAGI MIQDORINI ANIQLASH

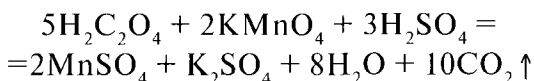
Kalsiyni permanganatometriya usulida faqat bavo-sita yo'llar bilangina aniqlash mumkin; buni amalga oshirishda teskari titrlash va almashtirish usullaridan foydalansa bo'ladi. Aniqlashni teskari titrlash yo'li bilan olib borish uchun tekshirilayotgan eritmaga ortiqcha, lekin aniq miqdorda oksalat kislota eritmasi qo'shiladi; hosil bo'lgan cho'kma CaC_2O_4 ajratib olingandan keyin reaksiyaga kirishmay, ortib qolgan oksalat kislota permanganat bilan titrlanadi. Ayirmadan Ca^{+2} ionlarini cho'ktirish uchun qancha $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ sarf bo'lganligi aniqlanadi. Bundan Ca^{+2} ionining eritmadagi miqdori hisoblab topiladi. Ca^{+2} ionini almashtirish yo'li bilan aniqlash uchun tekshiriladigan eritmadagi kalsiy ionlari oksalat kislota ta'sirida to'liq cho'ktiriladi:



Hosil bo'lgan CaC_2O_4 cho'kmasi filtrlab eritmadan ajratiladi, yuviladi. So'ngra cho'kma suyultirilgan sulfat kislota eritmasida eritiladi. Bunda kalsiyning miqdoriga ekvivalent miqdorda oksalat kislota eritmaga o'tadi:



Eritmadagi oksalat kislota kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi:



Analiz natijasi kalsiy oksalat cho'kmasini to'liq yuvishga bog'liq. Agar cho'kma tarkibida ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bo'lsa, undagi $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ ionlari ham ekvivalent miqdorda kaliy permanganatning sarflanishiga olib keladi,

natijada kalsiyning aniqlangan miqdori eritmadagi kalsiyning haqiqiy miqdoridan ko'p chiqadi.

Aniqlash tartibi. Analitik tarozida shunday miqdorda CaCl_2 tortib olinadiki, uni suvda eritib 250 ml ga qadar suyultirilganda 0,1 n eritma hosil bo'lsin. CaCl_2 ning hosil bo'lgan eritmasini yaxshilab aralashtirib, so'ngra uning ozgina qismi, (masalan, 15,00) pipetkada olinadi va konussimon kolbaga quyiladi. Uning ustiga 5% li oksalat kislota eritmasidan 10 ml, 60—70 ml distillangan suv va 1—2 tomchi metiloranj qo'shiladi. Hosil bo'lgan aralashmani 70—80°C gacha qizdirib, unga 10% li NH_4OH eritmasidan pushti rang yo'qolguncha 1—2 tomchidan qo'shib boriladi. So'ngra kolba suv hammomida biroz qizdiriladi, keyin cho'kmali eritma tindiriladi.

Cho'kmali eritma sovigandan keyin uni filtrli voronkaga quyib, cho'kma eritmadan ajratiladi. Filtrdagi cho'kma distillangan sovuq suv bilan 5—6 marta yuviladi. Cho'kmani filtrlashda filtrlovchi shisha tigeldan (4-raqamli) foydalangan ma'qul, lekin qog'oz filtdan (ko'k lenta) ham foydalanish mumkin. Filtrlash tamom bo'lgandan so'ng, kolba va filtrdagi cho'kma distillangan sovuq suv bilan bir necha marta yuviladi. Bu bilan cho'kma reaksiyadan ortib qolgan $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ionlaridan tozalanadi. Agar cho'kma batamom tozalanmasa, bu ionlarni oksidlash uchun ortiqcha miqdorda permanganat sarf bo'ladi va natija xato chiqadi. Bundan tashqari, cho'kmani nihoyatda ko'p suv bilan yuvish ham yaramaydi, chunki bunda CaC_2O_4 cho'kmasining bir qismi erib ketadi. Chayindi suvda Cl^- ionlari qolmasa, yuvishni to'xtatish mumkin. Cl^- ionlarining bor-yo'qligini aniqlash uchun chayindi suvdan ozgina olib, unga HNO_3 va AgNO_3 ta'sir ettiriladi; oq cho'kmaning hosil bo'lmasligi Cl^- ionlarining yo'qligidan darak beradi.

Yuvilgan cho'kma H_2SO_4 ning 10% li eritmasida eritiladi. Agar cho'kma qog'oz filtda filtrlangan bo'lsa,

cho'kmani eritishdan oldin qog'oz filtr shisha tayoqcha bilan teshiladi va filtrdagi cho'kma yuvgichdagi qaynoq suv bilan yuvib tushiriladi. So'ngra filtrning sirti to'liq H_2SO_4 ning 10% li 80—100 ml qaynoq eritmasi bilan yaxshilab yuviladi; bunda H_2SO_4 filtrga shisha tayoqcha yordamida quyiladi. Oxirida filtr yana 2—3 marta qaynoq suv bilan yuviladi. Kolbadagi cho'kma batamom erib ketguncha kolba biroz qizdirib turiladi.

CaC_2O_4 cho'kmasi sulfat kislota erib, ekvivalent miqdorda oksalat kislota $H_2C_2O_4$ hosil qiladi. Bu eritma 70—80° gacha qizdirilib, oksalat kislota kaliy permanganatning standart eritmasi bilan titrlanadi. Ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda bir tomchi kaliy permanganat ta'sirida 1—2 minut ichida yo'qolmaydigan och-pushti rang hosil bo'lishidan foydalaniladi.

Tekshirilayotgan eritma tarkibidagi Ca^{+2} ion miqdorini hisoblashda quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$g_{Ca^{+2}} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot E_{Ca^{+2}}}{1000} \text{ g.}$$

bu yerda:

N_{KMnO_4} — kaliy permanganat eritmasining normalligi;

V_{KMnO_4} — $KMnO_4$ ning hajmi, ml;

$E_{Ca^{+2}}$ — Ca^{+2} ionining ekvivalent massasi (20,04 g ga teng).

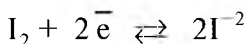
Misol uchun, titrlashga 0,1001 n kaliy permanganat eritmasidan 15,60 ml sarflangan bo'lsin. Demak, 15,00 ml tekshirilayotgan eritmadan hosil bo'lgan cho'kmadagi Ca^{+2} ionlarining miqdori:

$$g_{Ca^{+2}} = \frac{0,1001 \cdot 15,60 \cdot 20,04}{1000} = 0,03129 \text{ g}$$

250 ml eritmada $0,03129 \cdot \frac{250}{15} = 0,5241 \text{ g}$ bo'ladi.

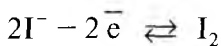
123-§. YODOMETRIYA

Usulning umumiy tavsifi. Hajmiy analizning yodometrik usuli erkin yodning yod ionlariga va aksincha, yod ionlarining erkin yodga aylanishi bilan bog'liq bo'lgan quyidagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga asoslangan:

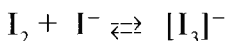


Yod barcha galogenlar singari elektronlarni oson bera oladigan moddalar (qaytaruvchilar)dan elektronlarni tortib oladi, shuning uchun erkin yod $KMnO_4$ va $K_2Cr_2O_7$ ga nisbatan kuchsiz oksidlovchi hisoblanadi; $I_2/2I^{-}$ juftining normal (standart) oksidlash potentsiali 40,5345 V.

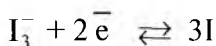
I^{-} ionlari elektronlarni biriktirib olishga moyil moddalar (oksidlovchilar)ga elektronlarini oson beradi; ya'ni I^{-} anionlari qaytaruvchilar jumlasiga kiradi:



Kristall holatdagi yod suvda kam eriydi. Shuning uchun uning KI dagi eritmasi standart eritma sifatida ishlatiladi. Yod kaliy yodid eritmasida eriganda $[I_3]^{-}$ ionlari hosil bo'ladi:



Yodometrik titrlashda sodir bo'ladigan reaksiyalarining prinsipial sxemasini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:



Demak, bu sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali reaksiya kislotali muhitda sodir bo'lsa, vodorod ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas.

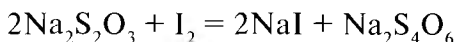
Hajmiy analizda $I_2/2I^{-}$ va $[I_3]^{-}/3I^{-}$ juftlarining oksidlanish-qaytarilish xossalariidan ikki yoqlama foydalaniladi: birinchidan, qaytaruvchi moddalarga yod eritmalari

ta'sir ettirib, oksidlash orqali qaytaruvchi modda miqdorini aniqlashda foydalanilsa, ikkinchidan, yod ionlari ta'sir ettirib, qaytarish yo'li bilan oksidlovchilar miqdorini aniqlashda foydalaniladi.

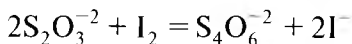
Yodometriyada indikator sifatida kraxmal eritmasidan foydalaniladi. Ma'lumki, erkin yod kraxmal eritmasini zangori rangga bo'yaydi. Agar biror qaytaruvchi eritmasi kraxmal ishtirokida yod eritmasi bilan titrlansa, ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng eritmaga ortiqcha bir tomchi yod eritmasi qo'shilganda barqaror zangori rang paydo bo'ladi. Aksincha, yod eritmasiga kraxmal ishtirokida qaytaruvchi eritmasidan oz-oz qo'shib titrlash ham mumkin. Keyingi holatda ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda eritmaning zangori rangining yo'qolishidan foydalaniladi.

124-§. QAYTARUVCHILARNI ANIQLASH

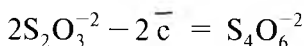
Qaytaruvchilarni aniqlash yodometriyada amalda keng qo'llaniladi. Masalan, natriy tiosulfat eritmasiga erkin yod ta'sir ettirilsa, quyidagicha reaksiya boradi:



yoki



Demak, ikkita $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ tiosulfat ionlari I_2 molekulasiga bittadan, jami ikkita elektron berib, $\text{S}_4\text{O}_6^{-2}$ tetrasyonat ioniga (tetrasyonat kislotaning anioni) qadar oksidlanadi. Bunda molekula tarkibidagi yod atomlari qaytarilib, yod ionlariga aylanadi:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ning gramm-ekvivalenti $2M \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : 2 = M$, ya'ni 248 g ga teng.

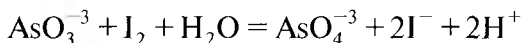
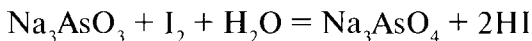
Yodning gramm-ekvivalenti uning gramm-atomiga (126,9 g ga) teng, chunki yodning har qaysi atomi qaytarilib, I^- ga aylanishda bittadan elektron oladi.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasini yod eritmasi bilan titrlashda yod eritmasining to'q-qo'ng'ir tusi tezda yo'qoladi. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ni titrlash uchun olingan hamma eritma titrlanib bo'linganda titrlanayotgan suyuqlik bir tomchi yod eritmasi qo'shishi bilan och sariq tusga kiradi. Demak, bu holda ham xuddi permanganatometriyadagi kabi indikator ishlatmay turib titrlash mumkin. Lekin yodning titrlash oxirida namoyon bo'ladigan rangi bilinar-bilinmas bo'lishi mumkin, bu esa ekvivalentlik nuqtasining aniqlanishini qiyinlashtiradi. Shu sababli, indikator sifatida yod uchun nihoyatda sezgir reaktiv — kraxmal eritmasini ishlatish ancha qulaylik tug'diradi. Ma'lumki, kraxmal yod bilan birikib, to'q-ko'k tusli adsorbsion birikma hosil qiladi. Kraxmal eritmasidan foydalanilganda titrlash oxirida suyuqlikka yod eritmasidan ortiqcha bir tomchi qo'shish bilan u ko'k tusga kiradi, suyuqlikning bu tusi esa barqaror bo'ladi (o'chib ketmaydi), bunga asoslanib titrlashning oxiri aniqlanadi. Kraxmal ishtirokida yod eritmasini tiosulfat eritmasi bilan titrlash ham mumkin; bunday titrlashning oxirida ko'k tusli suyuqlik bir tomchi tiosulfat qo'shish bilan rangsiz bo'lib qoladi. Agar titrlash shu tariqa olib borilsa, faqat *titrlashning oxiridagina, ya'ni yoddan juda oz miqdorda qolib, titrlanayotgan eritma och-sariq tusga kirgandagina* (somondek sarg'aygandagina) *kraxmal eritmasini qo'shish kerak*. Agar kraxmal oldinroq (ya'ni, eritmada yod ko'pligida) qo'shib qo'yilsa, yod bilan kraxmal orasidagi ta'sir natijasida hosil bo'lgan kimyoviy birikma tiosulfat bilan reaksiyaga sust kirishadi; shu sababli tiosulfat eritmasi keragidan ortiqcha qo'shib qoladi, boshqacha aytganda yod eritmasi o'ta titrlanib qoladi.

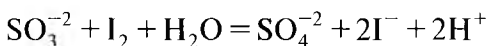
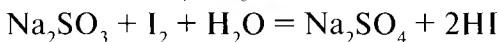
Yod eritmasining normalligi va titrlash uchun sarf bo'lgan yod hamda tiosulfat eritmalarining hajmini bilsak, tiosulfat eritmasining normalligini va titrini hisoblab chiqarish mumkin. Aksincha, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasining normalligi N yoki titri ma'lum bo'lsa, yod eritmasining normalligi va titrini topish mumkin.

I_2 ni I^- ga qadar qaytara oladigan bir qator qaytaruvchilarni ham shu tariqa aniqlasa bo'ladi. Masalan, H_2SO_3 ning tuzlari HSbO_3 va H_3AsO_3 ning tuzlari, erkin H_2S , SnCl_2 va boshqa moddalar ana shunday qaytaruvchilar jumlasiga kiradi.

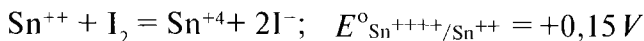
Quyida bu moddalarni yod bilan titrlash vaqtida sodir bo'ladigan reaksiyalarning tenglamalari yozilgan:



$$E^{\circ}_{\text{AsO}_4^{-3}/\text{AsO}_3^{-3}} = +0,57 \text{ V}$$



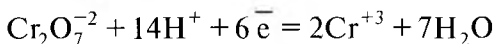
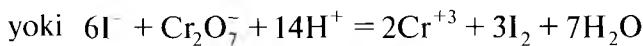
$$E^{\circ}_{\text{SO}_4^{-2}/\text{SO}_3^{-2}} = +0,22 \text{ V}$$



125-§. OKSIDLOVCHILARNI ANIQLASH

Oksidlovchilarni yodometrik usulda aniqlash ham ko'p qo'llaniladi. Bu usul qaytaruvchilarni aniqlash usulidan farqlanadi. Tekshirilayotgan oksidlovchi eritmasiga mo'l miqdorda KI eritmasidan qo'shiladi, reaksiya natijasida kislotali muhitda oksidlovchi kaliy yodiddan ekvivalent miqdorda erkin yod ajralib chiqadi:





Ajralib chiqqan erkin yod kraxmal ishtirokida natriy tiosulfat eritmasi bilan titrlanadi:



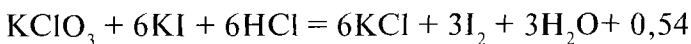
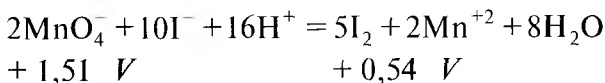
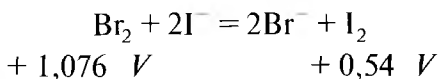
Avval aytilganidek, ajralib chiqqan yodni titrlash uchun sarflangan natriy tiosulfat miqdori oksidlovchining olingan miqdoriga ekvivalentdir. Tekshirilayotgan eritma tarkibidagi oksidlovchining normal konsentratsiyasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

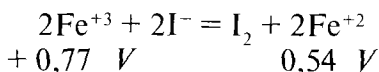
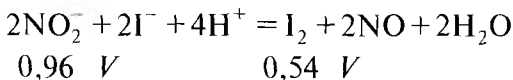
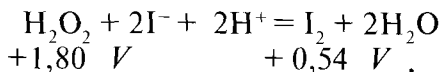
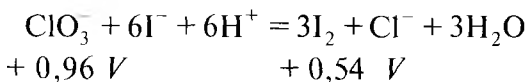
$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

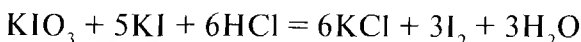
I⁻ ionini I₂ ga qadar oksidlay oladigan juda ko'p oksidlovchilar miqdorini yodometrik usulda aniqlash mumkin. Bular qatoriga xlorli ohak tarkibidagi bromni, mis tuzlari tarkibidagi qotishmalar va rudalar tarkibidagi misni, xromatlar va bixromatlar tarkibidagi xromni, marganes birikmalari tarkibidagi marganesni aniqlash kiradi.

Yodometrik aniqlashda asos bo'lgan reaksiyalarning tenglamalarini ko'rib chiqamiz:





Kislotalarni aniqlash. Yodometrik usuldan yuqorida ko‘rib o‘tilgan qaytaruvchi va oksidlovchilarni aniqlashdan tashqari, kislota va asoslarni aniqlashda ham foydalanilsa bo‘ladi. Masalan,



tenglamalardan ko‘rinib turibdiki, reaksiya natijasida H⁺ ionlari sarflanib, ekvivalent miqdorida erkin yod ajralib chiqadi. Ajralib chiqqan erkin yod Na₂S₂O₃ eritmasi bilan titrlanadi. Sarf bo‘lgan tiosulfat eritmasining normalligi va hajmidan xlorid kislota eritmasining normalligi va titrini aniqlash mumkin.

Yodometrik aniqlashni o‘tkazish shartlari.

1. $\frac{\text{I}_2}{2\text{I}^-}$ juftning oksidlash potentsiali katta emasligini, demak, yodometrik reaksiyalar qaytar reaksiyalar bo‘lib, oxiriga qadar bormasligini va maxsus sharoit yaratilgandagina amalda oxirigacha borishi mumkinligini unutmaslik kerak.

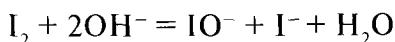
2. Yod uchuvchan modda bo‘lganligi uchun *titrlash sovuq eritmalarda o‘tkaziladi*; bundan tashqari, temperatura ko‘tarilganda kraxmalning indikatorlik sifati pasayadi.

Agar bir tomchi yod qo‘shib ko‘kartirilgan kraxmal eritmasi qizdirilsa, ko‘k tus yo‘qoladi, sovitilganda esa ko‘k tus yana paydo bo‘ladi.

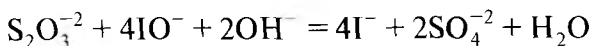
3. Yodometrik titrlashni kuchli ishqoriy muhitda olib borib bo‘lmaydi, chunki bunda yod ishqor bilan reaksiyaga kirishadi:



yoki

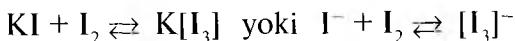


Bu reaksiyada hosil bo‘ladigan gipoyodid IO^- ionlar I_2 ga qaraganda kuchli oksidlovchi bo‘lganidan:



tenglamaga muvofiq tiosulfatni qisman sulfatga qadar oksidlaydi. Shuning uchun yodometrik titrlashda gipoyodid ishtirok etishiga yo‘l qo‘ymaslik lozim.

4. Yod suvda kam eruvchan modda bo‘lganligi sababli oksidlovchilarni yodometrik titrlashda KI dan anchagina mo‘l ishlatishga to‘g‘ri keladi. Bu tadbir reaksiya vaqtida ajralib chiqadigan yodning erib ketishiga sabab bo‘ladi, chunki yod KI bilan birikib, barqaror kompleks tuz — $K[I_3]$ hosil qiladi:

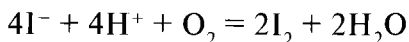


$K[I_3]$ ning hosil bo‘lishi yodni tiosulfat bilan titrlashga xalaqit bermaydi, yuqorida yozilgan reaksiya qaytar reaksiya bo‘lganligi uchun $K[I_3]$ ning eritmasida yetarli miqdorda erkin yod bo‘ladi. Erkin yod tiosulfat bilan reaksiyaga kirishgan sari I_2 va $[I_3]^-$ ionlari orasidagi muvozanat buzila borib, eritmada I^- ning yangi miqdori paydo bo‘ladi.

Bundan tashqari, KI ning mo‘l bo‘lishi aniqlanayotgan oksidlovchi bilan I^- ionlari orasidagi reaksiyaning tezlashishiga va kerakli yo‘nalishda to‘laroq borishiga yordam beradi.

5. Ko'p miqdorda KI va kislota qo'shilsa-da, aniqlanayotgan oksidlovchi bilan I^- ionlari orasidagi reaksiya, odatda, yetarli tezlikka ega bo'lmaydi. Shuning uchun KI eritmasiga oksidlovchi qo'shilgandan keyin birmuncha vaqt kutib turiladi va so'ngra, reaksiya vaqtida ajralib chiqqan yodni titrlashga kirishiladi.

6. Titrlash oldidan reaksiyon aralashmani qorong'i joyda saqlash kerak, chunki yorug'lik I^- ionlari bilan havo kislorodi orasida bo'ladigan quyidagi qo'shimcha reaksiyani tezlatib yuboradi:



Indikator sifatida ishlatiladigan kraxmal eritmasini tayyorlash. Kraxmal suvda erimaydi. Ammo kraxmalning suvdagi suspenziyasini $85-90^\circ C$ gacha qizdirish yo'li bilan uning kolloid eritmasini hosil qilish mumkin. Ana shu kolloid eritma yodometriyada indikator sifatida ishlatiladi.

Kraxmal eritmasini tayyorlash uchun «eruvchan kraxmal» deb ataladigan kraxmaldan taxminan 0,5 g tortib olinadi va unga bir necha millilitr (masalan, 5 ml) distillangan suv qo'shib, yaxshilab chayqatiladi yoki shisha tayoqcha bilan aralashtiriladi. Hosil bo'lgan loyqa (suspenziya) stakanda qaynab turgan 100 ml suvga solinadi. Shundan so'ng eritma 2 minut davomida (eritma tiniq holga kelguncha) qaynatilib, issiqligicha filtrlanadi. Filtrat titrlash vaqtida indikator sifatida ishlatiladi.

Kraxmal eritmasi mikroorganizmlarni oziqlantiruvchi muhit bo'lib, tez buzilib qolishini ham nazarda tutish kerak. Agar kraxmal eritmasini tayyorlashda unga bir necha milligramm HgI_2 qo'shilsa, ancha barqaror eritma hosil bo'ladi.

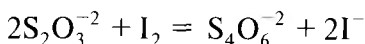
Indikator eritmasining to'g'ri tayyorlanganligini tekshirib ko'rish shart. Buning uchun 2—3 ml kraxmal eritmasi 50 ml distillangan suvga solinadi, unga yodning

0,02 n eritmasidan bir tomchi tomizilganda zangori rang paydo bo'lishi kerak. Agar bu vaqtda eritma ko'karmay, binafsha yoki qo'ng'ir tusga kirsa kraxmal eritmasi aynigan bo'ladi, bunday eritmani indikator sifatida ishlatib bo'lmaydi.

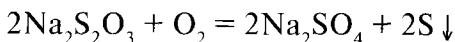
126-§. NATRIY TIOSULFATNING FOIZLI ERITMASIDAN UNING 0,02 n ERITMASINI TAYYORLASH

Natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristall moddadir. Garchi tegishli sharoit yaratilganda tiosulfat kimyoviy toza holda olinsa-da, aniq tortim bo'yicha tiosulfatdan titrlangan eritma tayyorlab bo'lmaydi, chunki uning kristallari havo ta'sirida o'zgargan bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham, avvalo, natriy tiosulfatning taxminiy normal konsentratsiyasi biror oksidlovchi yordamida aniqlanadi.

Natriy tiosulfatning ekvivalent massasini aniqlash uchun uning yod bilan o'zaro ta'siri reaksiyasidan foydalaniladi:



Suvdagi eritmalarda tiosulfat kislorod va karbonat anhidrid ta'sirida parchalanadi:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning 5% li eritmasidan 0,02 n eritma tayyorlash uchun quyidagicha hisob qilinadi:

1 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5% eritmasida 248,21 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bor, 0,02 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eritmasida x g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bor.

$$x = \frac{0,02 \cdot 248,21}{1} = 5,96 \text{ g.}$$

1000 ml da 5,96 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erigan.

250 ml da x g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erigan.

$$x = \frac{250 \cdot 5,96}{1000} = 1,48 \text{ g}$$

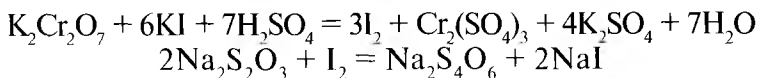
5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 100 ml da erigan,

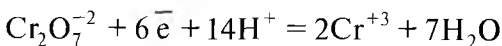
1,24 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ x ml da erigan.

$$x = \frac{1,24 \cdot 100}{5} = 24,8 \text{ ml}.$$

Demak, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ning 5% li eritmasidan taxminan 3,0 ml olib, 250 ml li kolbada (yangi distillangan sovuq suvda) eritiladi. Eritmani barqarorlashtirish uchun uning 1 litriga 0,1 g Na_2CO_3 qo'shiladi va yaxshilab aralastiriladi. Eritmaning hajmi o'lchov kolbasining belgisiga qadar yetkaziladi va yana chayqatiladi. Kolbaning og'zi tiqin bilan berkitiladi va qora qog'oz o'rab, navbatdagi darsga qoldiriladi.

Natriy tiosulfat eritmasining normal konsentratsiyasini kaliy bixromat bo'yicha aniqlash. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning oksidlanish potentsiali katta qiymatga ($E^\circ = +1,36 \text{ V}$) ega bo'lganligidan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ni ($E^\circ = +1,36 \text{ V}$) bevosita oksidlashi mumkin, lekin bu reaksiya murakkab holatda boradi va uni birgina tenglama bilan ifodalab bo'lmaydi. Buning uchun $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasining titrini aniqlashda oksidlovchilarni yodometrik titrlashga oid umumiy prinsipdan foydalaniladi: avval KI bilan H_2SO_4 aralashmasiga $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning aniq hajmdagi titrlangan eritmasi ta'sir ettiriladi, bu vaqtda kaliy bixromat reaksiyaga kirishib, ekvivalent miqdorda erkin yodni ajratib chiqaradi, hosil bo'lgan bu yod tekshirilayotgan tiosulfat eritmasi bilan titrlanadi. Reaksiyalarning tenglamalari:





$$E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M \cdot M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = 49,03 \text{ g}.$$

K₂Cr₂O₇ ning titrovchi eritmasini tayyorlash. Kaliy bixromatning gramm-ekvivalenti 49,03 g ekanligidan foydalanib, K₂Cr₂O₇ ning 0,02 n eritmasidan 250 ml tayyorlash uchun qancha kaliy bixromat tortib olish kerakligini hisoblab chiqamiz:

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot E_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000},$$

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{250 \cdot 0,02 \cdot 49,03}{1000} = 0,2460 \text{ g}.$$

Odatdagi usulga muvofiq analitik tarozida K₂Cr₂O₇ dan 0,2460 g tortib olib, 250 ml sigʻimli oʻlchov kolbasiga solinadi; unga suv solib eritib, kolbaning belgisiga qadar suv qoʻshish bilan suyultiriladi, eritma yaxshilab aralashtiriladi. Tayyorlangan eritmaning normalligi titr orqali quyidagicha hisoblab topiladi:

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,2460}{250} = 0,000984 \text{ g/ml}.$$

Titrlash. Toza yuvilgan byuretka tayyorlangan Na₂S₂O₃ eritmasi bilan toʻldiriladi, suyuqlikning sathi byuretkaning nol belgisigacha keltiriladi. Konussimon kolbaga menzurka bilan oʻlchab, KI ning 10% li eritmasidan taxminan 10 ml va H₂SO₄ ning 2 n eritmasidan 10–15 ml solinadi. Tayyorlangan eritmaga pipetka yordamida K₂Cr₂O₇ eritmasidan bir qismi — 15,00 ml qoʻshiladi va yod uchib ketishining oldini olish uchun kolbaning ogʻzini soat oynasi bilan berkitib, aralashmani reaksiya tugaguncha, yaʼni 5 minut qorongʻi joyga (laboratoriya shkafi ichiga) tinch qoʻyib qoʻyiladi. Keyin kolbaning

ogʻzini ochib, tayyorlangan natriy tiosulfat eritmasi bilan asta-sekin titrlanadi. Avval indikator ishlatmasdan titrlanadi. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasining koʻk tusi och-yashil tusga aylanguncha titrlash davom ettiriladi. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning oxirgi tomchilari asta-sekin qoʻshiladi; har qaysi tomchi qoʻshilganda eritma yaxshilab chayqatib turiladi. Qancha $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi ketganligi yozib qoʻyiladi va titrlashning aniqlik darajasi tekshirib koʻriladi; buning uchun titrlangan eritmaga $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning oldin titrlangan eritmasidan bir tomchi qoʻshiladi; agar eritma oʻta titrlanmagan boʻlsa, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmasidan bir tomchisining taʼsiri ostida eritma yana barqaror koʻk tusga kiradi.

Aniq titrlash 2—3 marta takrorlanadi. Bir-biriga yaqin (yaʼni, bir-biridan 0,1 ml dan koʻp farq boʻlmagan) natijalarning oʻrtacha qiymati olinadi.

Hisoblash. Bu analizda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ va $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bir-biri bilan reaksiyaga bevosita kirishmasa ham, ularning miqdorlari oʻzaro ekvivalentdir.

Bixromatning normalligi va sarf boʻlgan eritmalarining hajmlari maʼlum boʻlganidan keyin:

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

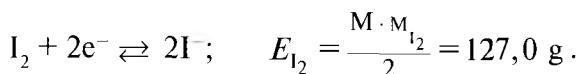
formuladan foydalanib, tiosulfat eritmasining normalligi hisoblab topiladi:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Bu yerda: $V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning oʻrtacha olingan 10 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ni titrlash uchun sarflangan hajmi.

127-§. YOD ERITMASINI TAYYORLASH

Yodning titrlangan eritmasi ikki usulda: 1) kristall holdagi kimyoviy toza yod namunasidan (tortib olingan miqdoridan) va 2) sotuvdagi yoddan foydalanib tayyorlanishi mumkin. Ikkinchi usulda tayyorlangan eritmaning titrini aniqlash uchun, odatda tiosulfatning titrlangan eritmasidan foydalaniladi:



Kimyoviy toza yod namunasidan foydalanib yod eritmasini tayyorlash. Sotiladigan yodga xlor, yodning boshqa galogenlar bilan hosil qilgan birikmalari va gigroskopik suv aralashgan bo'ladi. Agar qattiq yod qizdirilsa, u suyuqlanmay turib, bug' holatiga o'tadi. Hosil bo'lgan bug' idishning sovuq qismiga kondensatlanib, yod kristallariga aylanadi. Qattiq jismning ana shu tarzda suyuq faza hosil qilmay bug'lanishi *sublimatlanish* deyiladi.

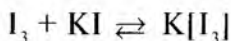
Analiz uchun zaruriy kimyoviy toza yod sublimatlash yo'li bilan olinadi. Ayni holda yodning 0,02 n eritmasidan 250 ml tayyorlash uchun:

$$g_{I_2} = N_{I_2} \cdot V_{I_2} \cdot E_{I_2} : 1000 ;$$

$$g_{I_2} = \frac{0,02 \cdot 250 \cdot 127}{1000} = 0,6 \text{ g}.$$

Toza yodni tarozida tortishda byuksga solib tortish lozim.

Yod suvda yaxshi erimaganligi uchun u KI ning to'yingan eritmasida eritiladi, bunda quyidagi tenglamaga muvofiq qizil-qo'ng'ir tusli va suvda eruvchan kompleks birikma $K[I_3]$ hosil bo'ladi:



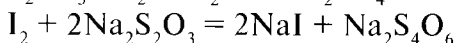
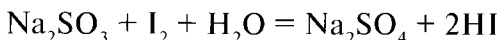
Yod eritmasining titrini aniqlash uchun byuretkka yod eritmasi bilan to'ldiriladi. $Na_2S_2O_3$ ning titrlanayotgan eritmasidan konussimon kolbaga pipetka (yoki byuretkka) yordamida 15,00 ml solinadi, uning ustiga 1—2 ml kraxmal eritmasidan qo'shiladi, so'ngra bu aralashma yod eritmasi bilan titrlanadi. Titrlashni oxirgi tomchi yod eritmasi qo'shganda suyuqlik barqaror ko'k tusga o'tguncha davom ettiriladi.

Titrlash yana 1—2 marta takrorlanadi va bir-biriga yaqin keladigan natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. $Na_2S_2O_3$ ning normalligi ma'lumligidan foydalanib, yod eritmasining normalligi hisoblab topiladi:

$$N_{I_2} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{V_{I_2}}$$

128-§. NATRIY SULFITNI ANIQLASH

$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ tarkibidagi Na_2SO_3 miqdorini aniqlash quyidagi reaksiyalarga asoslangan:



Yod bilan ko'pchilik qaytaruvchilar orasidagi reaksiyalar sekin boradi, ayniqsa titrlash oxirida, ya'ni qaytaruvchining konsentratsiyasi kamayib qolgan paytda reaksiya juda sustlashib ketadi. Natijada qaytaruvchi bilan reaksiyaga kirishmay qolgan yod ekvivalentlik nuqtasiga yetmasdan avvalroq kraxmalni ko'k tusga bo'yaydi va aniqlash natijasi noto'g'ri chiqadi. Titrlash vaqtida titrlanayotgan qaytaruvchining havo kislorodi bilan qisman oksidlanishi ham analiz natijasini o'zgartiradi. Shu sababli qiyinchiliklarni bartaraf qilish maqsadida teskari titrlash usulidan foydalaniladi. Bunda aniqlash

lanayotgan qaytaruvchi Na_2SO_3 ortiqcha miqdordagi aniq o'lchab olingan ma'lum titrli yod eritmasi bilan ishlanadi va reaksiyaga kirishmay, ortib qolgan yod tiosulfat eritmasi bilan titrlanadi.

Analiz tartibi. Analiz qilinishi kerak bo'lgan $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan shunday miqdorda tortib olingki, uni 250 ml sig'imli kolbada eritganingizda taxminan 0,02 n eritma hosil bo'lsin. Tortib olingan tuzning hammasini 250 ml sig'imli kolbaga solib, suvda eritiladi va kolbaning belgisigacha suv qo'shib yaxshilab aralashtiriladi. Shu yo'l bilan tayyorlangan eritmadan pipetka bilan 25 ml olib, unga byuretka(yoki pipetka)da aniq o'lchab olingan 40—45 ml ma'lum titrli yod eritmasidan qo'shiladi. Bir necha minut o'tgandan so'ng, ortib qolgan yod tiosulfat eritmasi bilan och sariq rangga kiringuncha titrlanadi. Keyin 2—3 tomchi kraxmal qo'shiladi, bunda eritma to'q tusga kiradi. Shundan so'ng yana $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi bilan titrlash davom ettiriladi. Qo'shilgan natriy tiosulfatning oxirgi 2—3 tomchisi ta'sirida eritma to'q rangini yo'qotadi, rangsizlanadi. Aniq titrlash eng kamida ikki-uch marta takrorlanadi. Bir-biriga yaqin keladigan natijalarning o'rtacha qiymati olinadi.

Hisoblash. Faraz qilaylik, tarozida tortib olingan tuz 250 ml sig'imli o'lchov kolbasida eritildi, tekshirish uchun olingan eritmaning 25,00 millilitriga 0,1986 n yod eritmasidan 40,00 ml qo'shildi va uni qayta titrlash uchun 0,0211 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasidan 15,80 ml sarf qilindi.

Qayta titrlash uchun sarf bo'lgan 15,80 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasi qancha hajm (V) yod eritmasiga muvofiq kelishini hisoblaymiz:

$$V \cdot 0,0198 = 15,80 \cdot 0,0211,$$

$$V = \frac{15,80 \cdot 0,0211}{0,0198} = 16,83 \text{ ml}.$$

Demak, 40 ml yod eritmasining faqat 40—16,83 = 23,17 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan reaksiyaga kirishish

uchun sarf bo'lgan. Bunga asoslanib, odatdagi usulda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasining normalligi va miqdori hisoblab topiladi.

129-§. SAVOL VA MASHQLAR

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bilan almashinish reaksiyalari orasida qanday farq bor? Oksidlanish va qaytarilish nimadan iborat?

2. Oksidlanish potentsiali qanday aniqlanadi? Nernst tenglamasini yozing.

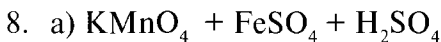
3. Mn^{+2} ionlarining konsentratsiyasi: a) 2 g-ion/l; b) 0,005 g-ion/l bo'lgandagi Mn^{+2}/Mn juftining oksidlanish potentsialini hisoblab toping.

4. Permanganatning $[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{+2}]$ vodorod ionlari konsentratsiyasi: a) 1 g-ion/l; b) 10^{-5} g-ion/l bo'lgandagi oksidlash potentsialini hisoblab toping.

5. Oksidlanish-qaytarilish titrlash indikatorlarini aytib bering.

6. Oksidlovchi va qaytaruvchining ekvivalentlari qanday hisoblab topiladi?

7. Permanganatometriya usuli uchun kerakli titrlangan eritmalar tayyorlashda dastlabki moddalar sifatida nimalar qo'llaniladi?



reaksiyalarda KMnO_4 ning ekvivalentlarini hisoblab chiqing.

9. Oksalat kislota $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasining 2,5 ml ni titrlash uchun 35 ml KMnO_4 eritmasi sarflangan, $T_{\text{KMnO}_4} = 0,002792$ g/ml. Oksalat kislota eritmasining normalligini toping.

10. 25 ml 0,1 n $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasini titrlash uchun KMnO_4 eritmasidan necha ml kerak bo'ladi? Ma'lumki, bu eritmaning kalsiy bo'yicha titri $T_{\text{KMnO}_4/\text{Ca}} = 0,00125$ g/ml.

11. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ning I_2 bilan reaksiyasida uning ekvivalent massasi topilsin.

12. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eritmasini qanday sharoitda saqlash kerak?

13. Nima uchun yodometrik titrlashni ishqoriy muhitda olib borish mumkin emas?

14. Oksidlovchilarni yodometrik titrlashning mohiyati nimadan iborat?

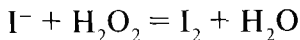
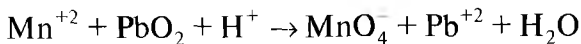
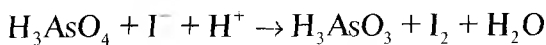
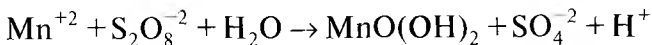
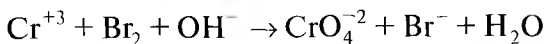
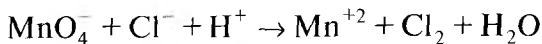
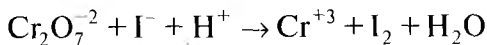
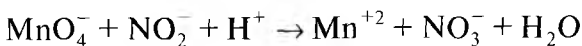
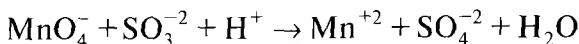
15. Yodometrik usulda qaytaruvchilar qanday aniqlanadi?

16. Nima uchun oksidlovchilarni titrlashda mo'1 miqdorda KI qo'shiladi?

17. 0,2540 g yod bilan 40 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qoldiqsiz reaksiyaga kirishgan. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eritmasining titri va normalligi topilsin.

18. 25 ml xlorli suv bilan reaksiyaga kirishganda ajralib chiqadigan xlorni titrlash uchun 0,0800 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eritmasidan 20,1 ml sarf bo'lgan. Ana shu xlorli suvning 1 litrida necha gramm xlor borligini toping.

19. Quyidagi tenglamalarga koeffitsiyentlar qo'yib chiqing:



XV bob

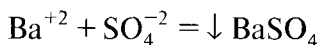
CHO'KTIRISHGA VA KOMPLEKS HOSIL QILISHGA ASOSLANGAN USULLAR

130-§. UMUMIY TAVSIFI

Titrimetrik analizning ba'zi usullarida aniqlanayotgan moddalar bilan cho'kma hosil qiluvchi titrantlar qo'llaniladi. Bu usullar cho'kma hosil bo'luvchi titrlash (cho'ktirish) usullari deyiladi.

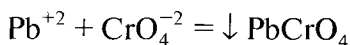
Cho'ktirish usulida titrlash jarayonida ayrim qiyin eriydigan birikmalar hosil bo'ladigan reaksiyalardan foydalaniladi. Hajmiy analizda bunday reaksiyalarning ba'zilaridagina foydalanish mumkin va ular bir qator shartlarga javob berishi kerak:

a) cho'kma amalda erimaydigan bo'lishi zarur;
b) cho'kma yetarli darajada tez hosil bo'lishi kerak;
d) birgalashib cho'kish singari omillar analiz natijasiga ta'sir etmasligi lozim; e) titrlash vaqtida ekvivalentlik nuqtasini belgilash uchun imkoniyat bo'lishi kerak.
Masalan: 1) Ba^{+2} ionini aniqlash reaksiyasida:



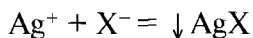
ekvivalentlik nuqtasini aniqlash uchun natriy rodanid ishlatiladi, u Ba^{+2} ionini bilan qizil rang beradi; ekvivalentlik nuqtasida esa qizil rang yo'qoladi.

2) Pb^{+2} ionini xromat anioni bilan titrlashda:



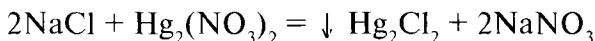
ekvivalentlik nuqtasini aniqlash uchun ortiqcha qo'shilgan $Cr_2O_4^{-2}$ kumush ionini bilan qizil rangli cho'kma Ag_2CrO_4 hosil qilishidan foydalaniladi.

3) galogenlarni aniqlashda ham qiyin eriydigan kumush tuzlari hosil bo'ladi:

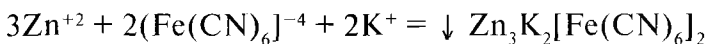


bu yerda X^- — Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , CN^- va boshqa anionlar.

Bu reaksiyaga asoslangan usullar hajmiy analizning *argentometriya* bo'limini tashkil etadi. Shu bilan birga galogenlar qiyin eruvchan simob (I) xlorid Hg_2Cl_2 va simob (I) yodid Hg_2I_2 holida cho'ktirish orqali ham aniqlanadi. Bu usul *merkurometriya* deb ataladi:



Zn^{+2} ionini kompleks tuz — geksatsianoferrat (II) bilan titrlash quyidagi reaksiyaga asoslangan:

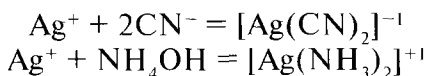


Ekvivalentlik nuqtasida uranil-nitrat ortiqcha $\text{K}_4(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ bilan qizil-qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi.

Cho'ktirish usullari kumush, bariy, magniy, simob, qo'rg'oshin, rux va boshqa kationlar orqali cho'ktiruvchi anionlarni miqdoriy aniqlash imkonini beradi. Masalan: xloridlar, bromidlar, yodidlar, sianidlar, rodanidlar, sulfatlar, xromatlar, fosfatlar, ferrotsianidlar va h.k. Shuningdek, yuqorida ta'kidlab o'tilgan anionlar bilan kam eruvchan birikmalar hosil qiluvchi kationlar ham shular jumlasiga kiradi.

Titrlashdagi maxsus usullarni qo'llab, faqat alohida kation va anionlarnigina emas, balki ularning birikmalarini ham miqdoriy aniqlash mumkin.

Kompleks hosil qilish usuli. Kompleks hosil qilish usuli kompleks hosil bo'lish reaksiyalariga asoslangan. Masalan:



Kompleks hosil qilish usullaridan foydalanib, kompleks hosil bo'lish reaksiyalariga kirishishga moyil bo'lgan turli xil kationlar: Ag^+ , Hg_2^{+2} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Zn^{+2} va anionlarni: CN^- , I^- , Cl^- miqdoriy aniqlash mumkin. Kompleks hosil bo'lish usullari orasida *kompleksonometriya* (kompleksonometrik titrlash) deb ataluvchi usul alohida o'rin egallaydi. Bu usul ko'pgina kationlar bilan kompleks birikmalar beruvchi aminopolikarbon kislotalarni qo'llashga asoslangan.

Cho'ktirish hamda kompleks hosil bo'lish usullari orasidagi bog'liqlik. Cho'ktirish usullari kompleks hosil qilish usullari bilan uzviy bog'liq, chunki ko'pgina cho'ktirish reaksiyalari kompleks hosil bo'lish bilan, kompleks hosil bo'lishi esa kam eruvchan birikmalarning cho'kmaga tushishi bilan boradi. Masalan: AgCl — cho'kma, $(\text{AgCl}_2)^-$ — ortiqcha Cl^- ioni ta'sirida hosil bo'ladigan kompleks ion.

AgCN — cho'kma, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ortiqcha CN^- ning AgCN ga ta'sirida hosil bo'ladigan kompleks ion.

AgCNS — cho'kma, $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^-$ ortiqcha CNS^- ning AgCNS ga ta'sirida hosil bo'ladigan kompleks ion.

Kompleks hosil bo'lish reaksiyalari o'z navbatida kam dissotsilanuvchi tuzlar hosil bo'lish reaksiyalariga yaqinlashadi.

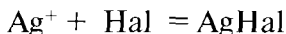
Shuning uchun cho'ktirish usullari kompleks hamda kuchsiz elektrolitlarning hosil bo'lish usullari bilan birgalikda qaraladi.

131-§. CHO'KTIRISH HAMDA KOMPLEKS HOSIL QILISH USULLARINING KLASSIFIKATSIYASI

Cho'ktirish va kompleks hosil qilish usullari quyidagilarga bo'linadi:

1. Argentometriya — standart kumush nitrat eritmasining qo'llanilishiga asoslangan hajmiy analiz usulida. Bu usulda quyidagilar farqlanadi:

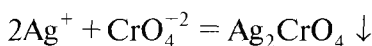
a) *Gey-Lyussak usuli* kumush ionlari hamda galogen ionlari orasida boradigan va indikator bo'lmagan holda bajariladigan reaksiyalarga asoslangan:



Bromidlarni titrlash quyidagicha boradi: tarkibida Br bo'lgan analiz qilinayotgan eritmaga byuretkadan oz-ozdan AgNO_3 standart eritmasi qo'shiladi. Buning natijasida suzmasimon AgBr cho'kmasi hosil bo'ladi va eritma loyqalanib qoladi. Kumush nitratning keyingi tomchisi cho'kma ustidagi eritma sal tiniqlashgandan keyingina qo'shiladi. AgNO_3 eritmasining yangi porsiyasi yangi AgBr cho'kmasini hosil qilmasa, u holda byuretkadan standart eritma quyish to'xtatiladi. Bu paytda titrlanayotgan eritma batamom tiniqlashadi va ekvivalentlik nuqtasida AgBr koagulyatsiyalanadi. Bu usul tiniqlantirish usuli deb ataladi. Hozirgi paytda amaliyotda qo'llanilmaydi.

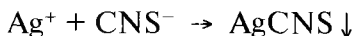
b) *Mor usuli* — Ag^+ va Cl^- orasida boradigan reaksiyalarga asoslangan va kaliy xromat eritmasi — indikator ishtirokida bajariladi. Bu usulda tajriba quyidagicha olib boriladi. Tarkibida Cl^- bo'lgan tekshirilayotgan eritmaga byuretkadan tomchilatib AgNO_3 ning standart eritmasi qo'shiladi. Natijada AgCl cho'kmasi hosil bo'ladi.

Tekshirilayotgan eritmaga AgNO_3 eritmasi analiz qilinayotgan eritmadagi Cl^- miqdoriga ekvivalent nisbatda yetarli miqdorda qo'shilmasa, AgCl hosil bo'lishi davom etaveradi. Ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng qo'shilgan AgNO_3 eritmasining ortiqcha bir tomchisi Ag^+ ionining indikator ionlari bilan o'zaro ta'siri oqibatida hosil bo'luvchi Ag_2CrO_4 qizil cho'kmasining tushishiga olib keladi:

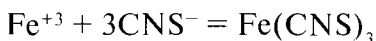


Shunday qilib, Mor usulida ekvivalentlik nuqtasini Ag_2CrO_4 ta'sirida eritmaning qizil tusga kirishi orqali aniqlanadi.

d) *Folgard usuli* Ag^+ va CNS^- orasida boradigan reaksiyalarga asoslangan hamda indikator temir (III) ionlari ishtirokida bajariladi. Tajriba quyidagicha olib boriladi: tarkibida Ag^+ bo'lgan analiz qilinayotgan eritmaga byuretkadan tomchilatib NH_4CNS ning standart eritmasi qo'shiladi. Bunda AgCNS ning kam eruvchan cho'kmasi hosil bo'ladi:

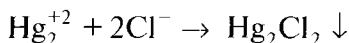


Analiz qilinayotgan eritmadagi Ag^+ ioniga titrlangan, konsentratsiyasi aniq NH_4CNS eritmasi qo'shilganda AgCNS hosil bo'ladi. Ekvivalentlik nuqtasiga erishilgandan so'ng qo'shilgan NH_4CNS eritmasining ortiqcha tomchisi CNS^- ionlarining indikator — temir-ammoniyli achchiqtosh ionlari bilan o'zaro ta'siri natijasida suvda eriydigan temir (III) rodanid hosil bo'lib, eritma to'q-qizil rangga kiradi:

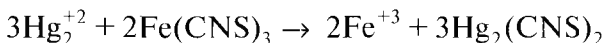


Bu usulda ekvivalentlik nuqtasi temir rodanid hosil bo'lishi natijasida eritmaning qizil rangga kirishiga qarab aniqlanadi.

2. Merkurometriya — simobning erimaydigan birikmalarini hosil bo'lishiga asoslangan teskari analiz usuli:

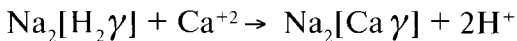


Merkurometriyada indikator sifatida temir rodanidning to'q qizil eritmasi qo'llaniladi, eritma Hg_2^{+2} ning ortiqcha miqdori ishtirokida rangsizlanadi:



Indikator sifatida $[\text{Hg}_2]^{+2}$ bilan ko'k rangdagi cho'kma hosil qiluvchi difenilkarbazon ham qo'llaniladi.

3. Kompleksonometriya — kompleksonlar yordamida kompleks hosil qilish reaksiyalaridan foydalanishga asoslangan:



bu yerda: γ — komplekson anioni. Indikator sifatida murksid qo'llaniladi.

132-§. CHO'KTIRISH USULINING TITRLASH EGRI CHIZIQLARI

Tarkibida xlor ioni bo'lgan eritmani standart kumush nitrat eritmasi yordamida titrlaganda AgCl cho'kmasi hosil bo'ladi. Eruvchanlik ko'paytmasi hamda titrlanuvchi (Cl^-) va standart Ag^+ eritmalarning ionlari konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, titrlash jarayonining istalgan darajasida $[\text{Ag}^+]$ va $[\text{Cl}^-]$ ionlari o'zgarishini oson hisoblab topish mumkin.

Faraz qilaylik, masalan, NaCl ning 100 ml 0,1 n eritmasi AgNO_3 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlansin.

Dastlabki paytda (eritmaga AgNO_3 qo'shmasdan avval) Cl^- ionlarining eritmadagi konsentratsiyasi NaCl ning umumiy konsentratsiyasiga ($10^{-1} M$ ga) teng bo'ladi:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}} \cdot 0,1 = 10^{-1}$$

Cl^- ionlari konsentratsiyasining manfiy logarifmini $p\text{Cl}$ bilan belgilab, shunday yozish mumkin: $p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$.

0,1 n NaCl eritmasiga 0,1 n AgNO_3 eritmasidan 50, 90, 99, 99,9 ml qo'shib borgan sari Cl^- ionining konsentratsiyasi kamayib boradi, $p\text{Cl}$ esa ortib boradi, 0,1 n AgNO_3 eritmasidan 50 ml qo'shilganda 50% NaCl cho'kmaga tushmaydi, ya'ni $[\text{Cl}^-]$ ko'rsatkichi 2 marta kichrayadi:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50}{100} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ g-ion/l}$$

$$p_{\text{Cl}} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2 \lg 10 - \lg 5 = 1,3$$

Eritmaga AgNO_3 ning 0,1 n eritmasidan 90 ml qo'shilganda, (ya'ni, NaCl ning 10% ini titrlanmagan) xlor ionlari 10% cho'ktirilmagan holda qoladi va $[\text{Cl}^-]$ ning qiymati o'n marta kamayadi:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g-ion/l}$$

Shu taxlitda fikr yuritib, $[\text{Cl}^-]$ ioni kattaligini titrlashning boshqa hollari uchun ham hisoblash mumkin.

Eritmaga AgNO_3 eritmasidan 99 ml qo'shilganda:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ g-ion/l},$$

$$p_{\text{Cl}} = 3 \cdot \lg 10 = 3; \quad p_{\text{Cl}} = 3.$$

99,9 ml 0,1 n AgNO_3 eritmasidan qo'shilganda:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ g-ion/l}$$

$$p_{\text{Cl}} = 4 \cdot \lg 10 = 4; \quad p_{\text{Cl}} = 4$$

AgCl uchun $EK_{\text{Ag}+\text{Cl}} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ ligini bilib:

$$\begin{aligned} EK_{\text{Ag}+\text{Cl}} &= [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}, \\ \lg[\text{Ag}^+] + \lg[\text{Cl}^-] &= \lg 1,7 \cdot 10^{-10} \times (-1), \\ p_{\text{Ag}} + p_{\text{Cl}} &= 10 - \lg 1,7 = 9,77. \end{aligned}$$

Nihoyat, agar NaCl ning 100 ml 0,1 n eritmasiga ekvivalent miqdorda, ya'ni AgNO_3 ning 0,1 n eritmasidan 100 ml qo'shilsa AgCl ning to'yingan eritmasi hosil bo'ladi; bu eritmada Ag^+ va Cl^- ionlarning konsentratsiyalari o'zaro teng bo'ladi. Binobarin, ekvivalentlik nuqtasida:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{EK_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5}$$

$$p\text{Cl} = p\text{Ag} = 5 - \lg 1,303 = 4,885$$

yoki umumiy yozilganda:

$$pK = pAn = -\frac{1}{2} \lg EK_{K+An}$$

Ekvivalentlik nuqtasidan keyingi titrlashda eritmada ortiqcha miqdorda Ag^+ ionlari yig'iladi, shuning uchun AgCl cho'kmaning eruvchanligi kamayadi.

0,1 n AgNO_3 eritmasidan ortiqcha 0,1 ml qo'shilganda quyidagi natijalarni olamiz:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ g-ion/l}$$

$-p\text{Ag} = 4$; $p\text{Cl} = 5,77$; $[\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/l}$.
10 ml 0,1 n AgNO_3 ning eritmasi qo'shilsa:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ g-ion/l}, \quad p\text{Ag} = 2;$$

$p\text{Cl} = 7,77$; $[\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-8} \text{ g-ion/l}$.

0,1 n AgNO_3 eritmasidan 1 ml qo'shilsa:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-8} \text{ g-ion/l}$$

$p\text{Ag} = 3$; $p\text{Cl} = 6,77$; $[\text{Cl}^-] = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ g-ion/l}$.

Shunday qilib, AgNO_3 ning ortiqcha miqdorda qo'shilihi bilan AgCl cho'kmasi sezilarli va keskin kamayadi.

0,1 n AgNO_3 eritmasidan 0,1 ml qo'shilganda ekvivalent nuqtasiga erishilgandan so'ng xlor ionlari konsentratsiyasi kamayadi.

**NaCl ning 100 ml 0,1 n eritmasini
AgNO₃ ning 0,1 n eritmasi bilan titrlash**

Qo'shilgan 0,1 n AgNO ₃ , ml	qolgan NaCl, %	[Cl ⁻]	pCl	[Ag ⁺]	pAg	$\frac{\Delta p_{Cl}}{\Delta c}$
0	100	10 ⁻¹	1	—	—	—
50	50	5 · 10 ⁻²	1,3	34 · 10 ⁻⁸	8,47	$\frac{0,3}{50} = 0,006$
90	10	10 ⁻²	2	1,7 · 10 ⁻⁸	7,77	$\frac{0,7}{40} = 0,018$
99	1	10 ⁻³	3	1,7 · 10 ⁻⁷	6,77	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	0,1	10 ⁻⁴	4	1,7 · 10 ⁻⁶	5,77	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
100	0	1,303 · 10 ⁻⁵	4,885	1,303 · 10 ⁻⁵	4,885	$\frac{0,885}{0,1} = 8,865$
100,1	0,1 ortiq. AgNO ₃	1,7 · 10 ⁻⁶	5,77	10 ⁻⁴	4	$\frac{0,885}{0,1} = 8,85$
1,01	1 ortiq. AgNO ₃	1,7 · 10 ⁻⁷	6,77	10 ⁻³	3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	10 ortiq. AgNO ₃	1,7 · 10 ⁻⁸	7,77	10 ⁻²	2	$\frac{1}{9} = 0,11$

Ekvivalent nuqtasida $\Delta p_{Cl/\Delta c}$ maksimumga ega bo'ladi. $\Delta p_{Cl/\Delta c}$ qiymati qancha katta bo'lsa, ekvivalentlik nuqtasida sakrash shuncha katta va titrlash shuncha aniq bo'ladi (32-jadvalga qarang).

$$[Cl^-] = [Ag^+] 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/l}$$

$$[Cl^-] = \frac{EK_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,1}{100} \cdot 0,1} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/l}$$

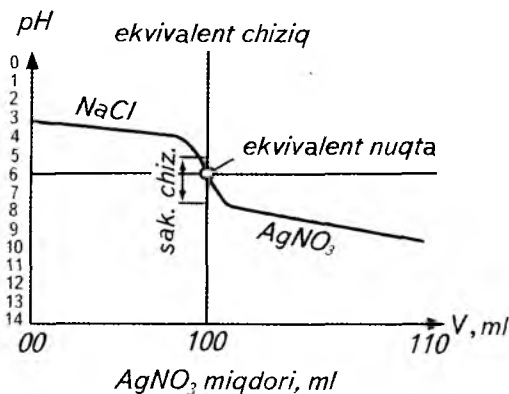
Eslatma: Δc — titrlangan eritmaning qo'shilgan hajmi.

ya'ni, $\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-6}} \approx 7,7$ marta, ortiqcha 10 ml 0,1 n AgNO_3 qo'shilganda, xlorid-ionning konsentratsiyasi $1,303 \cdot 10^{-5} \approx 770$ marta kamayadi.

39-rasmdan va 32-jadvaldan ko'rinib turibdiki, ayni ekvivalentlik nuqtasi $p\text{Cl} = p\text{Ag} = 4,885$ yaqinida $p\text{Cl}$ (4 dan 6 gacha) va $p\text{Ag}$ (6 dan 4 ga qadar) keskin o'zgaradi. NaCl ni AgNO_3 eritmasi bilan titrlash egri chizig'i ekvivalentlik nuqtasiga nisbatan simmetrik.

Bu egri chiziq $p\text{Cl}$ hamda $p\text{Ag}$ o'zgarishini titrlash jarayonining turli daqiqalarida kuzatib borish imkonini beradi. Titrlashning dastlabki paytida eritmaning $p\text{Cl}$ i asta-sekin, ekvivalentlik nuqtasi yaqinida esa tez (sakrab) o'zgaradi. NaCl va AgNO_3 eritmalarining konsentratsiyalari kamaysa, titrlash egri chizig'ida keskin o'zgarish chegarasi juda qisqaradi va hatto yo'qolib ketishi mumkin.

Titrlash egri chizig'idagi keskin o'zgarish reaksiyaga kirishuvchi moddalar eritmalarining konsentratsiyalaridan tashqari cho'kmaning EK qiymatiga ham bog'liq.



39-rasm. NaCl ning 0,1 n eritmasini AgNO_3 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlash egri chizig'i.

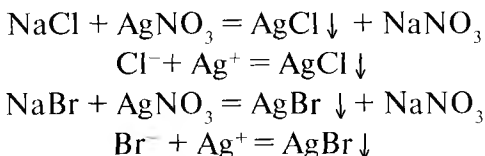
Masalan, KI ning 0,1 n eritmasini AgNO_3 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlaganda hosil bo'ladigan AgI cho'kmasining EK qiymati — $1 \cdot 10^{-16}$ ga teng, ya'ni EK_{AgCl} ga qaraganda taxminan 1 million marta kichik bo'ladi. Shunga ko'ra: a) bu holda ekvivalentlik nuqtasida:

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-16}} = 10^{-8} \text{ g-ion/l}$$

ya'ni, $p\text{I} = p\text{Ag} = 8$ bo'ladi; $p\text{I}$ ning keskin o'zgarishi $p\text{I} = 4$ da boshlanib $p\text{I} = 12$ da tugaydi, ya'ni 8 birlikka o'zgaradi. Demak, *titrlash vaqtida hosil bo'ladigan birikmaning eruvchanlik ko'paytmasi qanchalik kichik bo'lsa, titrlash egri chizig'idagi keskin o'zgarish sohasi shunchalik katta bo'ladi*. Aksincha, cho'kmaning EK qiymati qanchalik katta bo'lsa, keskin o'zgarish sohasi shunchalik kichik bo'ladi va hatto yo'qolib ketishi mumkin. Masalan, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ning 0,1 n eritmasini Na_2SO_4 ning 0,1 n eritmasi bilan titrlashda hosil bo'ladigan cho'kma uchun $EK_{\text{PbSO}_4} = 1 \cdot 10^{-8}$ bo'lib, $p\text{Pb}$ ning keskin o'zgarishi atigi 0,4 birlikka teng; CaSO_4 ni cho'ktirishda ($EK_{\text{CaSO}_4} = 6 \cdot 10^{-5}$) esa keskin o'zgarish bo'lmaydi.

133-§. ARGENTOMETRIYA

Hajmiy analizning argentometriya usuli xlorid va bromid ionlarini kumush ionlari bilan cho'ktirish reaksiyalariga asoslangan, bunda qiyin eriydigan kumush galenidlar hosil bo'ladi:

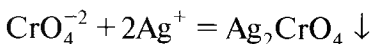


Bu usulda ish eritmasi sifatida AgNO_3 eritmasi ishlatiladi. Agar biror modda tarkibidagi kumush ionni miq-

dori aniqlanayotgan bo'lsa, ish eritmasi sifatida NaCl yoki KCl ning titrlangan eritmasi ishlatiladi.

Cho'ktirish usulida ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda indikatorlardan foydalaniladi. Xlorni argentometriya usulida aniqlashda titrlash oxiri indikator — kaliy xromat K_2CrO_4 yordamida aniqlanadi.

Kaliy xromatning indikator sifatida ishlatilishi uning kumush ionlari bilan qizil-g'isht rangli kumush xromat Ag_2CrO_4 cho'kmasi hosil qilishiga asoslangan:



Kumush xromatning eruvchanligi ($1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) kumush xloridning ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/l) yoki kumush bromidning ($7,94 \cdot 10^{-4}$ mol/l) eruvchanligidan ancha katta. Shuning uchun tarkibida Cl^- yoki Br^- ionlari bo'lgan eritmalar kumush nitrat eritmasi bilan titrlanganda avval $AgCl$ yoki $AgBr$ cho'kmasi hosil bo'ladi. Hamma galogenidlar cho'kib bo'lgandan so'ng CrO_4^{-2} ionlari bilan Ag^+ ionlari o'rtasida reaksiya boshlanib, rangli cho'kma hosil bo'ladi. Sariq-limon rangning (H_2CrO_4 ga xos rang) ekvivalent nuqtasiga erishilganlikni ko'rsatuvchi och pushti rangga aylangani aniq sezilgan zahoti titrlashni to'xtatish zarur. Rang o'zgarishini aniq sezib olish uchun "guvoh" eritmadan foydalanish ancha qulaydir. Lekin argentometriya usulining qo'llanilish sohasi biroz chegaralangan. Uni faqat neytral va kuchsiz ishqoriy muhitda ($pH = 7,0$ dan $10,0$ gacha bo'lganda) qo'llash mumkin. Kislotali eritmalarda Ag_2CrO_4 cho'kmasi eriydi, kuchli ishqoriy muhitda esa Ag^+ ionlari OH^- ionlari bilan $AgOH$ hosil qiladi, u esa parchalanib, erimaydigan Ag_2O ga aylanadi:



Ushbu usulni tarkibida NH_4^+ ionlari mavjud bo'lgan

eritmalar ishtirokida qo‘llab bo‘lmaydi, chunki AgCl va Ag_2CrO_4 cho‘kmalar kompleks tuz hosil qilib eriydi:



Argentometriya usulini K_2CrO_4 bilan cho‘kma hosil qiladigan Ba^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} va boshqa ionlar ishtirokida, shuningdek, rang o‘zgarishini aniqlashga xalal beradigan rangli birikmalar mavjud eritmalarda ham qo‘llab bo‘lmaydi. Agar Cl^- va Br^- ionlari bo‘lgan eritmalar tiniq va rangsiz bo‘lsa, argentometriya analiz uchun qo‘llanishi mumkin bo‘lgan eng qulay usul hisoblanadi.

Shuni unutmash kerakki, tarkibida kumush ionlari bo‘lgan eritmalarini rakovinaga to‘kmaslik lozim (ularni maxsus idishlarga yig‘ish kerak), chunki foydalanilgan eritmalaridan kumush qayta ajratib olinadi.

AgNO₃ ning ish eritmasini tayyorlash. AgNO_3 ning ish eritmasini tayyorlashda dastlab uning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanadi, so‘ngra uning normalligi va titri kimyoviy toza NaCl (yoki KCl) yordamida aniqlanadi.

AgNO₃ ning 100 ml taxminan 0,01 n konsentratsiyali eritmasini tayyorlash. Kumush nitrat qimmatbaho reaktivlardan bo‘lganligi uchun, odatda uning 0,05 n dan yuqori bo‘lmagan konsentratsiyali eritmasidan foydalaniladi. Argentometriyada esa uning 0,01 n eritmasi ko‘p ishlatiladi.

Argentometrik titrlashda ishlatiladigan AgNO_3 ning gramm-ekvivalenti uning molekulyar massasiga teng, ya’ni 169,9 g. Shuning uchun 100 ml 0,1 n eritmada mavjud AgNO_3 ning miqdori $169 \cdot 0,1 = 0,1699$ g ga teng. Kumush nitrat tarkibida ba’zi bir qo‘shimchalar bo‘lgani uchun undan aniq namuna tortib olib, eritma tayyorlash maqsadga muvofiq emas. Eritma tayyorlash uchun texnokimyoviy tarozida taxminan 0,17–0,18 g

kumush nitrat tortib olinib, namuna sig'imi 100 ml li o'lchov kolbaga solinadi va kolbaning 3/4 qismiga qadar distillangan suv quyib to'liq eritiladi. Shundan so'ng kolba belgisigacha distillangan suv bilan to'ldiriladi, bu eritma qoramtir to'q rangli shisha idishda yoki qora qog'oz bilan o'ralgan kolbada saqlanadi, chunki kumush nitrat yorug'lik ta'sirida parchalanib, erkin kumush hosil qiladi.

NaCl ning 100 ml standart 0,01 n eritmasini tayyorlash. Eritma tayyorlash uchun kimyoviy toza NaCl (yoki KCl) tuzidan foydalanish mumkin. NaCl ning ekvivalenti uning molekulyar massasi (58,45 g) ga teng. 0,01 n konsentratsiyali 100 ml (0,1 l) eritma tayyorlash uchun kerak bo'ladigan NaCl ning miqdori $58,45 \cdot 0,01 = 0,05845$ g.

Analitik tarozida tuzdan 0,06 g atrofida tortib olib, uni 100 ml li o'lchov kolbasiga solinadi, ustidan distillangan ozroq suv quyib eritiladi, kolbani belgisiga qadar distillangan suv bilan to'ldiriladi. Tayyorlangan standart eritmaning titri va normalligi hisoblab topiladi.

Aytaylik, natriy xlorid tuzidan o'lchab solingan tortim massasi 0,0618 g bo'lsin. Unda:

$$T_{\text{NaCl}} = 0,0618/100 = 0,000618 \text{ g/ml.}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{T \cdot 1000}{E_{\text{NaCl}}} = \frac{0,000618 \cdot 1000}{58,45} = 0,0105 \text{ n bo'ladi.}$$

Kumush nitrat eritmasining konsentratsiyasini natriy xloridning titrlangan eritmasi bo'yicha aniqlash. Tozalab yuvilgan byuretka kumush nitrat eritmasi bilan chayqab tashlanadi, shundan so'ng unga AgNO_3 eritmasi to'ldiriladi va byuretka titrlash uchun tayyorlanadi. Sig'imi 10 ml bo'lgan toza pipetka natriy xlorid eritmasi bilan chayqab tashlanadi va NaCl eritmasidan 10,00 ml o'lchab olib, konussimon kolbaga solinadi, so'ngra indikator (K_2CrO_4) ning 1—2 tomchi to'yingan (yoki

1 ml 5% li) eritmasi qo‘shiladi. Shundan keyin aralash-
 maning sariq rangi kumush nitratning ortiqcha bir tom-
 chisidan qizg‘ish rangga o‘tguncha titrlanadi. AgNO_3 erit-
 masining oxirgi tomchilari suyuqlikni qattiq chayqatib
 turgan holda ohistalik bilan qo‘shiladi. Tajribani 2—3
 marta takrorlab, titrlashning o‘rtacha natijasi bo‘yicha
 kumush nitrat ish eritmasining konsentratsiyasi hisoblab
 chiqiladi.

Masalan, konsentratsiyasi 0,01057 n bo‘lgan 10,00
 ml natriy xlorid eritmasini titrlash uchun kumush nitrat
 eritmasidan o‘rtacha 10,2 ml sarflangan bo‘lsin, unda:

$$N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}},$$

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,01057 \cdot 1000}{10,26} = 0,0103 \text{ n.}$$

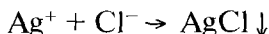
AgNO_3 eritmasining normalligini odatdagi usulda to-
 pib, uni AgNO_3 ning xlor bo‘yicha titriga aylantirilsa,
 namuna tarkibidagi xlor miqdorini hisoblash ancha oson-
 lashadi. Masalan, kumush nitrat eritmasining xlorga nis-
 batan normalligi 0,01030 bo‘lsa, u holda:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{0,01030 \cdot 35,46}{1000} = 0,0003652 \text{ g/ml ga teng.}$$

Bu qiymat titrlash uchun sarf bo‘lgan AgNO_3 erit-
 masining millilitrlar soniga ko‘paytirilsa, titrlanayotgan
 eritmaning 10,00 ml da necha gramm Cl^- ioni borligi
 kelib chiqadi.

Natriy xloriddagi xlor ionlarini aniqlash

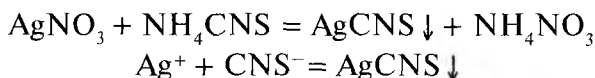
Eriydigan xloriddagi xlor ionini aniqlash analiz qili-
 nayotgan modda tortimi yoki uning eritmasini AgNO_3
 standart eritmasi bilan kaliy xromat indikatorini ishtiro-
 kida to‘g‘ridan to‘g‘ri titrlashga asoslangan.



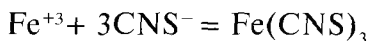
Texnik tozalikdagi natriy xlorid tortimi yoki uning eritmasi o'lchov kolbasiga solinadi, ustiga ozroq suv quyib aralashtiriladi va kolba belgisigacha suv to'ldiriladi. Hosil bo'lgan eritmadan pipetka yordamida 10,00 ml miqdorida olinadi va AgNO_3 ning titri ma'lum eritmasi bilan K_2CrO_4 ishtirokida titrlanadi.

134-§. RODANOMETRIYA

Hajmiy analizning rodanometrik usulida (Folgard usuli) cho'ktiruvchi sifatida tarkibida CNS^- ionlari bor, titri ma'lum bo'lgan NH_4CNS eritmasi ishlatilishiga asoslangan:



Standart eritmalar sifatida quyidagilardan foydalaniladi: Ag^+ ionlarini aniqlash uchun ammoniy rodanid; galogenidlar hamda boshqa anionlarni aniqlash uchun AgNO_3 kumush nitrat. Bu usulda indikator vazifasini Fe^{+3} ionlari bajaradi, chunki u eritmadagi ortiqcha NH_4CNS bilan reaksiyaga kirishib, suvda eriydigan qizil tusli modda — temir rodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ hosil qiladi:



Amalda indikator sifatida temir-ammoniyli achchiqtosh $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ning to'yingan eritmasi ishlatiladi, indikator eritmasiga gidrolizni susaytirish va eritmaning gidroliz tufayli paydo bo'ladigan qo'ng'ir tusini yo'qotish uchun ozgina konsentrlangan HNO_3 qo'shilgan bo'lishi kerak. Mor usulidan farqli ravishda, bu usulda eritmada kislotaning ishtirok etishi titrlashga xalal bermaydi, balki aksincha, aniqroq natijalar olishga yordam beradi.

Rodanometriya qator afzalliklarga ega:

1. Rodanometrik analizni xloridlar, bromidlar, yodidlar, rodanidlar va kumush ionlarini aniqlashda qo'llasa bo'ladi.

2. Usulni nordon eritmalarni titrlash uchun qo'llasa bo'ladi, chunki AgCNS cho'kmasi kislotalarda erimaydi.

Rodanometriyaning bu xususiyati quyidagilarni: kislotalarda eriydigan kumush qotishmalarini analiz qilishda hamda kuchli kislotali muhitda galogenidlarni miqdoriy aniqlashda qulaylik tug'diradi, chunki galogenidlarni bunday muhitda Mor usuli bo'yicha titrlab bo'lmaydi.

3. Boshqa ionlar Ba^{+2} , Pb^{+2} Mor usuli bo'yicha aniqlashga to'sqinlik qilsa-da, ko'p hollarda Folgard usuli bo'yicha aniqlashga xalal bermaydi.

Bu usul bilan titrlashga faqat simob tuzlari va oksidlovchilar xalal beradi, chunki simob tuzlari CNS^- ionini cho'ktiradi, oksidlovchilar esa uni oksidlaydi.

Ammoniy rodanid NH_4CNS ning titrlangan ish eritmasini tayyorlash

Ammoniy rodanid NH_4CNS ning ish eritmasi 0,05 n va undan yuqori qilib tayyorlanadi. Kichik konsentratsiyali eritmaning rangi nihoyatda och bo'ladi va ekvivalentlik nuqtasini aniqlash qiyinlashadi. Tortim bo'yicha ammoniy (yoki kaliy) rodanidning aniq konsentratsiyali (titrlangan) eritmasini tayyorlab bo'lmaydi, chunki bu tuzlar gigroskopikdir. Shuning uchun rodanidning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanadi-da, uning aniq konsentratsiyasini belgilashda kumush nitratning titrlangan (standart) eritmasidan foydalaniladi. Ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda indikator sifatida temir (III) ionlari ishlatiladi.

100 ml 0,05 n konsentratsiyali ammoniy rodanid eritmasini tayyorlash. NH_4CNS ning ekvivalent massasi uning molekulyar massasiga teng, ya'ni 76,12 g. Shuning uchun taxminiy konsentratsiyasi 0,05 n bo'lgan 0,1 l

eritma tayyorlash uchun zaruriy ammoniy rodanid tuzi miqdori $76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ g bo'lishi kerak.

Analitik tarozida ammoniy rodaniddan 0,3—0,4 g atrofida tortim o'lchab olinadi, u sig'imi 100 ml li o'lchov kolbasiga solinadi, distillangan suvda eritiladi, yaxshilab chayqatiladi va eritma hajmi kolbaning belgisiga qadar yetkaziladi.

Tayyorlangan ammoniy rodanid eritmasining normalligini aniqlash. Byuretkani distillangan suvda yuvib tozalanadi, ammoniy rodanid eritmasi bilan chayiladi va taxminiy konsentratsiyali NH_4CNS eritmasi to'ldiriladi. Pipetka kumush nitratning standart eritmasi bilan chayiladi va uning yordamida AgNO_3 eritmasidan 10,00 ml o'lchab konussimon kolbaga quyiladi. Unga 1 ml temir-ammoniyli achchiqtosh (indikator) eritmasi va 3 ml 6 n HNO_3 (nitrat kislota) eritmasi qo'shiladi. Sekin, ammo to'xtovsiz chayqatib turgan holda byuretkadagi rodanid eritmasi bilan titrlanadi. Qattiq chayqatilganda ham yo'qolmaydigan qizg'ish-pushti rang paydo bo'lgandan so'ng titrlash to'xtatiladi.

Titrlash 2—3 marta takrorlanadi, o'xshash natijalardan o'rtacha qiymat chiqariladi va ammoniy rodanid eritmasining normalligi hisoblab topiladi.

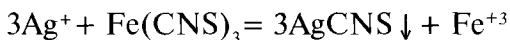
Masalan, 10,00 ml 0,01030 n kumush nitrat eritmasini titrlash uchun o'rtacha 2,06 ml ammoniy rodanid eritmasi sarflangan, u holda:

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}} = N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$
$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{0,01030 \cdot 10,00}{2,06} = 0,0500 \text{ n}$$

Xlor ionlari miqdorini rodanometrik usulda aniqlash. Folgard usuli

Eritma tarkibidagi galogenlar miqdorini Folgard usuli bilan aniqlashda kumush nitratning galogenlar bilan ta'sirlashuvidan ortib qolgan miqdori ammoniy (yoki

kaliy) rodanid eritmasi bilan titrlanadi. Bunda kumush xlorid bilan ortiqcha temir rodanid orasida quyidagicha qo‘shimcha reaksiya boradi:



Bunda indikatorlarning to‘q qizil rangi asta-sekin yo‘qola boradi. Shu sababli titrlashda olingan natijaning xatosi katta bo‘ladi.

Agar eritmadagi ortiqcha kumush nitratni rodanid eritmasi bilan titrlashdan oldin hosil bo‘lgan AgCl cho‘kmasi filtrlab ajratilsa, yo‘l qo‘yilishi mumkin bo‘lgan xato kamayadi. Ba‘zan esa eritmaga suv bilan aralashmaydigan organik erituvchi (masalan, CHCl_3 — xloroform yoki CCl_4 — uglerod (IV) xlorid qo‘shib, AgCl cho‘kmasi bilan eritma orasida inert qavat hosil qilinadi.

Aniqlash tartibi. Galogenning biror tuzi, masalan, NaCl dan analitik tarozida shunday miqdorda tortib olinadiki, 100 ml hajmli o‘lchov kolbasiga solib eritilganda taxminan 0,05 n li eritma hosil bo‘lsin.

Konussimon kolbaga tekshirilayotgan eritmadan pipetka yordamida 10,00 ml, 6 n nitrat kislotadan 3 ml solib, unga byuretkadagi AgNO_3 ning titrlangan eritmasidan ortiqcha miqdorda (masalan, 18,00 ml) qo‘shiladi. Kolbadagi aralashma yaxshilab aralastiriladi va hosil bo‘lgan AgCl cho‘kmasi filtrlab ajratiladi, cho‘kma distillangan suv bilan 2—3 marta yuviladi va asosiy filtratga qo‘shiladi. Filtratni tozalab yuvilgan konussimon kolbaga solib, sekin, ammo to‘xtovsiz chayqatib turgan holda byuretkadagi rodanid eritmasi bilan titrlanadi. Qattiq chayqatilganda ham yo‘qolmaydigan qizg‘ish-pushti rang paydo bo‘lgandan so‘ng titrlash to‘xtatiladi. Aniqlashni 2—3 marta takrorlab, o‘rtacha qiymati olinadi. Masalan, namunadan olingan tortim massasi 0,1134 g bo‘lsin, 10,00 ml tekshirilayotgan eritmaga 0,01030 n konsentratsiyali AgNO_3 eritmasidan 18,00 ml qo‘shiladi, deylik.

Ortib qolgan AgNO_3 ni titrlash uchun 0,0500 n ammoniy rodanid eritmasidan 2,86 ml sarflangan bo'lsin. Avvalo, 2,86 ml 0,0500 n konsentratsiyali ammoniy rodanid eritmasiga to'g'ri keluvchi konsentratsiyasi 0,01030 n bo'lgan kumush nitrat eritmasining hajmi topiladi:

$$V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{CNS}},$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{2,86 \cdot 0,0500}{0,01030} = 13,88 \text{ ml.}$$

Demak, tekshirilayotgan eritmadagi Cl^- ionlarini to'liq cho'ktirish uchun konsentratsiyasi 0,01030 n bo'lgan kumush nitrat eritmasidan $18,00 - 13,88 = 4,12$ ml sarflanadi.

Bundan foydalanib, natriy xlorid eritmasining normalligini hisoblab chiqamiz:

$$N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}.$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,01030 \cdot 4,12}{10,00} = 0,0042 \text{ n.}$$

Xlorning ekvivalent massasi uning atom massasiga teng, ya'ni 35,46 g. Olingan natriy xlorid tortimida xlorning miqdori quyidagicha bo'ladi:

$$g = 0,004243 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,0150 \text{ g.}$$

Namuna tarkibidagi xlorning miqdorini foiz hisobida ifodalaymiz:

$$\begin{array}{l} 0,1134 \text{ g namuna} - 100 \% \\ 0,0150 \text{ g xlor} - x \% \end{array}$$

$$x = \frac{0,0150 \cdot 100}{0,1134} = 13,23 \%$$

135-§. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH

Kompleksonometrik titrlash usuli metall ionlarining organik reaktivlar bilan ichki kompleks birikmalar hosil qilishiga asoslanadi. 1944-yilda G. Shvarsenbax organik reaktivlar sifatida taklif etilgan aminokarbon kislotalardan foydalandi va aminokarbon kislotalarni *kompleksonlar* deb atadi. Keyinchalik bu usul ko'pchilik olimlar tomonidan e'tirof etildi va *kompleksonometriya* yoki *kompleksonometrik titrlash* deb atala boshlandi.

Kompleksonlar ko'p kation va anionlarni kompleksometrik titrlashda keng ko'lamda ishlatiladi. Bunda titrlashning to'g'ridan to'g'ri va teskari usullaridan foydalaniladi. Birinchi usulda titrlash pH ning ma'lum qiymatida komplekson III ning standart eritmasi bilan olib boriladi. Ekvivalentlik nuqtasi indikator yordamida aniqlanadi. Indikatorlar sifatida organik bo'yoqlar ishlatilib, ular kationlar bilan birikkanida rangini o'zgartiruvchi kompleks birikmalar hosil qiladi. Bular metallindikatorlar deb ham ataladi.

Rangi o'zgargan kompleks birikmani komplekson III bilan titrlashda u kationning komplekson bilan birga yangi barqaror ichki kompleks birikmasini hosil qilishi hisobiga asta-sekin parchalanadi.

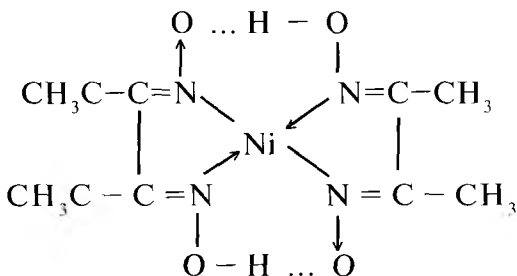
Titrlash jarayonida ekvivalentlik nuqtasida indikator bilan kation hosil qilgan beqaror kompleks o'zining dastlabki rangini yo'qotadi va eritma erkin indikatorga xos rangga kiradi.

Teskari titrlash usulida analiz qilinayotgan eritmaga ma'lum hajmda o'lchangan standart komplekson III qo'shiladi, uning ortiqchasi ruxning (yoki boshqa metallning) tuzi eritmasida rux ionini bilan ta'sirlashuvchi metall indikator ishtirokida titrlanadi. Demak, kompleksometriya (xelatometriya) bu titrimetrik analiz usuli bo'lib, u kompleks hosil qiluvchi metall ionlarining kompleksonlar bilan reaksiyasiga asoslangan. Bunda suvda

eriydigan, kam dissotsilanuvchan barqaror ichki kompleks (xelatlar, panja ko‘rinishidagi) tuzlar hosil bo‘ladi.

Kompleks tuzlarning tuzilishi

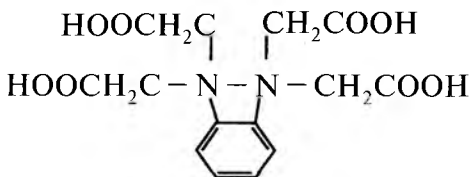
Etilendiamintetrasirka kislota to‘rt asosli kislota bo‘lgani sababli, anionida to‘rtta harakatchan vodorod ioni va asos xossasiga ega bo‘lgan 2 atom azot bo‘ladi. Bu anion metall ioni bilan ta‘sirlashganda ichki kompleks birikma hosil qiladi. Bunga misol sifatida nikeldimetilglioksimatni keltirish mumkin:



Kompleks hosil qiluvchining metall ionlari, bir tomondan organik birikmalar funksional gruppalarining aktiv vodorod atomlari o‘rnini egallaganda ichki kompleks tuzlar hosil bo‘lsa, boshqa tomondan ular koordinatsion bog‘ning ioni bilan bog‘lanish xususiyatiga ega bo‘lgan gruppalar bilan o‘zaro ta‘sirlashadi. Tarkibida vodorod ionlari bor, metall ionlarining o‘rnini olishi mumkin bo‘lgan va kompleks hosil qiluvchi ion bilan birikuvchi gruppalariga misol qilib karboksil — COOH, sulfooksil — SO₃H, oksim = NOH, gidroksid — OH va boshqa gruppalarni keltirish mumkin. Kompleks hosil qiluvchining metall ionlari bilan koordinatsion donor-akseptor bog‘ orqali biriktiruvchi gruppalari: aminogruppa — NH₂; iminogruppa = NH, oksim gruppasi = NOH, karbonil gruppasi = CO; tioefir gruppasi — S — va boshqalardir.

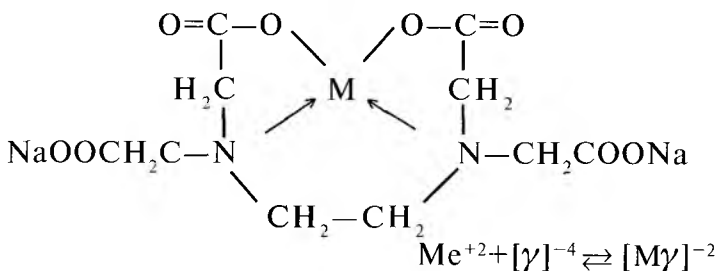
Komplekson IV

diaminsiklogeksanto'rtsirka kislota:



$\text{H}_4\gamma$

Analiz amaliyotida ko'p hollarda komplekson III (EDTA) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ qo'llaniladi, uning suvdagi eruvchanligi yaxshi bo'lgani uchun EDTA metallar kationlari bilan 1:1 nisbatda kompleks birikmalar hosil qiladi:



EDTA komplekslarida bog'larning bir qismi ionli, boshqasi donor-akseptorli bo'ladi. Ko'pgina metallarning EDTA bilan komplekslari oson hosil bo'ladi, ular yetarlicha barqaror hamda ko'pgina hollarda suvda eruvchan bo'ladi. Bularning hammasi metallar tuzlarini titrimetrik aniqlashda EDTA dan foydalanish imkonini beradi.

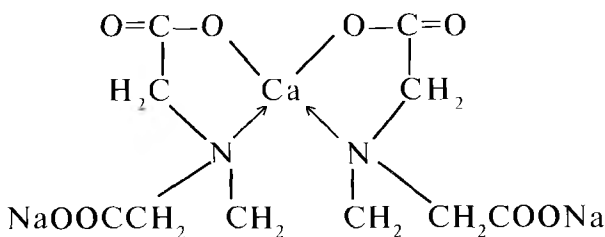
Kompleksonometrik titrlashda metall ionlari bilan titrlashga nisbatan uncha mustahkam bo'lmagan kompleks hosil qiladigan maxsus metall-xromli indikatorlardan foydalaniladi.

Komplekson III bilan ichki kompleks tuzlar hosil bo'lishida bir tomondan kompleks hosil qiluvchining ionlari karboksil gruppaning aktiv vodorod atomlari

oʻrnini egallaydi. Bunda u bosh valentlik hisobiga birikadi. Ikkinchi tomondan, qoʻshimcha (koordinatsion) valentlik hisobiga kompleks hosil qiluvchining metall ionlari azot atomlari bilan bogʻlanadi.

Analizda keng qoʻllanadigan kompleksning eng ahamiyatli xossalaridan biri — uning ishqoriy-yer metallarning ionlari bilan ichki kompleks tuzlar hosil qilishidir. Maʼlumki, ularni boshqa reagentlar bilan kompleks birikmalar tarkibiga oʻtkazish amalda mumkin emas.

Kalsiyning ichki kompleks tuzining tuzilishini quyidagicha tasvirlash mumkin:



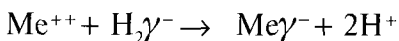
$\text{Na}_2 [\text{H}_2\gamma]$ yoki $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ EDTA, trilon -B.
 γ — organik radikal.

Kompleksonlarga oʻxshash kompleksometriyaning indikatorlari ham metall ionlari bilan ichki kompleks tuzlar hosil qiladi. Bu tuzlar titrlash sharoitiga qarab, ushbu metallning komplekson III (EDTA) bilan hosil qiladigan kompleksiga nisbatan ancha beqarordir.

Ekvivalentlik nuqtasini aniqlash usullari

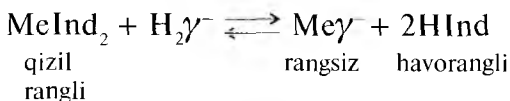
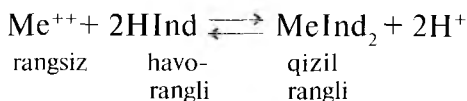
Kompleksonometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasini aniqlash turli xil usullarda olib borilishi mumkin:

1. *Oddiy kislotali-ishqoriy indikatorlardan foydalanish yordamida.* Bunda kompleks hosil boʻlish reaksiyasi aniqlanayotgan kationga nisbatan ekvivalent miqdorda H^+ ionlarining ajralishi bilan birga boradi:



Ajralib chiqqan kislota kislota-asosli indikatorlar yordamida oddiy neytrallashtirish usuli bilan aniqlanadi.

2. *Rangi o'zgaruvchi organik metall-indikatorlarni qo'llash yordamida.* Bunda rangi o'zgaradigan organik metall-indikatorlar aniqlanishi kerak bo'lgan kationlar bilan suvda eruvchan va rangli kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunda olingan kompleks birikmalar (metall-indikator) aniqlanayotgan kationning kompleks bilan hosil qilgan ichki kompleks tuziga nisbatan beqarordir. Shuning uchun kompleks bilan titrlash jarayonida aniqlanayotgan kation bilan indikatorning o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan, tarkibida rangli kompleks birikma bo'lgan eritmaning ekvivalentlik nuqtasida rang o'zgarishi kuzatiladi. Bu hol metall-indikator kompleks birikmasining parchalanishi va indikatorning erkin holda ajralishi bilan tushuntiriladi. Metall-indikator kompleks birikmasining rangi erkin indikatorning rangidan farqlanganligi uchun ham titrlanayotgan eritmaning rangi o'zgaradi. Bu holatni quyidagicha tasvirlash mumkin:

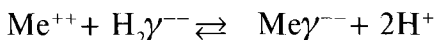


Shunday qilib, metall-indikator kompleks birikma tarkibining o'zgarishiga xuddi kislotali-asosli indikator titrlanayotgan eritmaning pH o'zgarandagi kabi ta'sir etadi.

3. Ekvivalentlik nuqtasini aniqlashda oksidlanish-qaytarilish (redoks) indikatorlari qo'llaniladi; shuning bilan birga fizik-kimyoviy usullarni qo'llash ham mumkin.

136-§. INDIKATORLAR

EDTA qo‘llangan dastlabki titrometrik usullarda oddiy kislotali-asosli indikatorlardan ham foydalaniladi. Bunda metall tuzining neytral eritmasiga $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma$ ning ortiqcha miqdordagi titrlangan eritmasi qo‘shiladi:

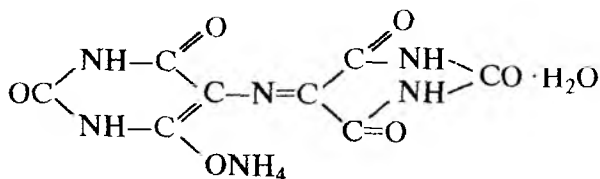


Ajralgan vodorod ionlari ishqor eritmasi bilan titrlanadi. Bunday usullar ayrim metallar doirasidagina qo‘llanilishi mumkin. Bu usul o‘zining amaliy ahamiyatini hozirga qadar saqlab qolgan. Kompleksonometriyaning jadal taraqqiyoti metall ionlari bilan rangini tez o‘zgartiradigan, metall-indikator deb nomlanuvchi moddalarning kashf etilishi bilan bog‘liqdir. Bunday indikatorlarning birinchi turiga mureksid kiradi. Uramildisirka kislota bilan o‘tkazilgan tajriba tugagandan keyin kolbadagi uramildisirka kislota vodoprovod suvi bilan yuvilsa, u holda rangning keskin o‘zgarishi kuzatiladi. Rangning keskin o‘zgarishiga sabab, vodoprovod suvi tarkibidagi kalsiy ionlarining uramildisirka kislota havo kislorodi bilan oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladigan mureksid bilan o‘zaro reaksiyasidir.

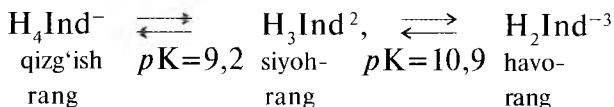
Mureksid purpur kislota havo kislorodi bilan oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladigan mureksid bilan o‘zaro reaksiyasidir. Mureksid purpur kislota havo kislorodi bilan oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladigan mureksid bilan o‘zaro reaksiyasidir. Mureksid purpur kislota havo kislorodi bilan oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladigan mureksid bilan o‘zaro reaksiyasidir.

Mureksid purpur kislota havo kislorodi bilan oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladigan mureksid bilan o‘zaro reaksiyasidir.

Indikatorning tuzilish formulasi quyidagicha:

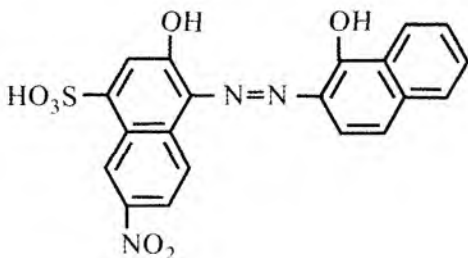


Eritmadagi muvozanat quyidagi sxema bo‘yicha aniqlanadi:

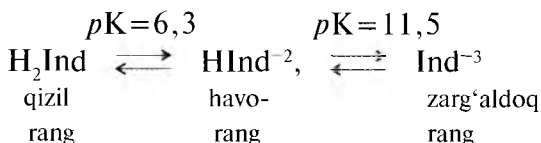


Mureksid kalsiy ioni Ca^{+2} bilan qizil rangdagi birikma, kobalt Co^{+2} , nikel Ni^{+2} , mis Cu^{+2} ionlari bilan esa sariq rangdagi birikmalarni hosil qiladi. Masalan, nikelni mureksid ta'sirida kompleksometrik usulda aniqlashda ammiakli muhitda titrlash NiH_4Ind^+ kompleksining sariq rangi erkin indikatorga xos bo'lgan binafsha havorangga o'tgunga qadar olib boriladi.

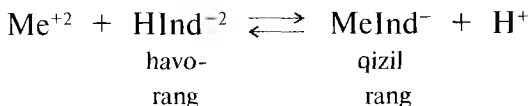
Kompleksonometriyada keng qo'llaniladigan indikatorlardan biri bu qora erioxrom — T dir. Bu indikator azobo'yoqlarga mansub bo'lib, molekulasida xelat hosil qiluvchi — OH gruppasi mavjuddir:



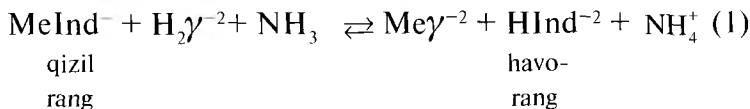
Eritmadagi proton sulfo-gruppasi amalda to'liq dissotsilanadi. Protonni OH^- gruppasidan keyingi ajralishi indikator rangining o'zgarishiga olib keladi. Qora erioxrom — T ning rangi eritmaning pH ga bog'liq:



Ammiakli eritmadagi HInd^{-2} anioni metall ionlari bilan ta'sirlashib, qizil yoki binafsha rangga bo'yaladigan birikmalar hosil qiladi:



Qora erioxrom — T bilan ammiakli muhitda titrlash olib borilganda, ekvivalentlik nuqtasiga yaqin joyda jarayon quyidagi tarzda boradi:



Ko'pchilik kationlar (20 dan ortiq) qora erioxrom — T bilan bo'yalgan birikmalar hosil qiladi, ammo titrlash usuli bilan faqat ularning ayrimlarinigina aniqlash mumkin. Hg^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} va boshqa shularga o'xshash kationlar qora erioxrom — T bilan juda mustahkam kompleks hosil qiladilar. Shuning uchun (1) ko'rinisdagi reaksiya bormasligi yoki juda ham sekin borishi mumkin.

Tajribalar, hisoblashlar yordamida aniqlanuvchi element γ^{-4} bilan indikator ta'sir etishi qiyin bo'lgan birikma hosil qilishligi aniqlangan.

Kompleksning indikator bilan hosil qilgan birikmasi unchalik barqaror emasligi natijasida titrlash muddatidan ilgari tugaydi. Agar barqarorlik orasidagi farq unchalik katta bo'lmasa, amalda qora erioxrom — T bilan qayta titrlanadi. Bunda Mg^{+2} , Cd^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} va boshqa kationlarni titrlash mumkin.

Kalsiy, magniy va bir qator boshqa metallarning ionlari indikatorlar bilan qizil-olcharangga bo'yalgan ichki kompleks birikmalarni hosil qiladilar.

Komplekson III bilan tarkibida aniqlanuvchi kation va indikator bo'lgan eritmani titrlashda metall ionlari indikatorndan komplekson III ga o'tadi va bu holda erkin indikator ioni ajraladi. Ekvivalentlik nuqtasida eritmaning qizil rangi indikatorning o'ziga xos bo'lgan ko'k rangga o'tadi. Qora erioxrom — T ning suvdagi eritmaları beqaror bo'lib, saqlash vaqtida u parchalanadi. Qora erio-

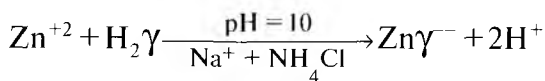
xrom — T ga o‘xshash bo‘lgan, ammo molekulasida NO₂ gruppasi yo‘qligi bilan farqlanadigan kalmagit eritmasi ancha barqarordir. Bu moddalarning indikatorlik xossalari amalda bir xildir.

Kislotali muhitda titrlash uchun indikatorlarning ayrim uchfenilmetan bo‘yoqlardan bo‘lgan turlaridan foydalaniladi. Ko‘p kationlar (Fe⁺³, Bi⁺³, Zn⁺² va boshqalar)ni zarg‘aldoq rangli ksilenol yoki binafsha rangli pirekatexin indikatorlar yordamida titrlash mumkin. Shuning bilan birga aniqlanuvchi ion bilan rangli birikmalar hosil qiluvchi, o‘ziga xos reaktivlardan ham foydalaniladi. Masalan, Fe⁺³ ni titrlaganda sulfosalitsil kislota yoki Bi⁺³ ni titrlashda tiomochevina kislota ishlatiladi.

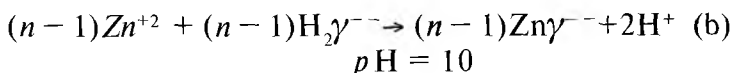
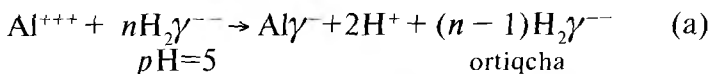
Kompleksonometrik titrlashda qo‘llaniladigan reaksiyalar

Kompleksonometrik titrlashda turli xil reaksiyalardan foydalanish mumkin:

1. Kompleks hosil qiluvchining metall ion bilan kompleksning bevosita, o‘zaro ta’sirlashuv reaksiyasi. Masalan, ammiakli bufer aralashmada rux ionini aniqlash uchun qo‘llaniladigan reaksiyalar yoki kalsiy ionini NaOH eritmasi ta’sirida aniqlash reaksiyasi va h.k. Indikatorning kompleks hosil qiluvchi metallning o‘zgarishiga ta’siri kislotali-asosli indikatorning eritmaning pH ini o‘zgarishiga ta’siri kabi bo‘ladi:

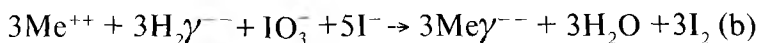
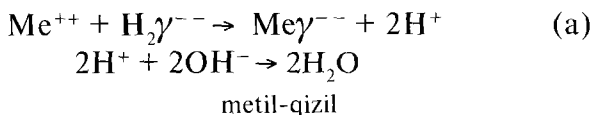


2. Ortiqcha miqdordagi kompleksning rux sulfat, magniy sulfat, temir (III) sulfat va h.k. standart eritmalar bilan o‘zaro ta’siri. Masalan, alyuminiyni aniqlash uchun foydalaniladigan reaksiyalar titrlanayotgan eritmaga komplekson ortiqcha miqdorda qo‘shiladi (a) va eritmaning ortiqcha miqdori boshqa standart eritma (b) yordamida titrlanadi.

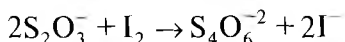


3. O‘rinbosarlarning aniqlanuvchi element bilan o‘zaro ta’siri reaksiyasi natijasida ajralib chiqqan o‘rinbosar ionini EDTA ning standart eritmasi bilan titrlash reaksiyasi.

4. Kislotali-asosli indikator ishtirokida titrlash reaksiyalari natijasida ajralgan vodorod ionlari kislotali-asosli indikator ishtirokida kuchli asosning standart eritmasi bilan titrlanadi (a) yoki yodometrik usulda titrlanadi (b):



Ajralib chiqqan elementar yod tiosulfat yordamida titrlanadi:



Kompleksonometrik titrlash shartlari.

Kompleksonometrik titrlash reaksiyalariga qo‘yiladigan talablar shundan iboratki, bu reaksiyalarda ekvivalentlik nuqtasida aniqlanuvchan kationlar kompleksga to‘liq bog‘langan bo‘lishi kerak. Bunday komplekslarning beqarorlik konstantasi juda kichik qiymatga ega bo‘lishi lozim. Bunda aniqlanuvchi kation metall-indikator bilan kompleks hosil qilishi, bu kompleks kationning komplekson bilan hosil qilgan kompleksiga nisbatan beqarorroq bo‘lishi zarur. Komplekson III bilan titrlash qat’iy muayyan sharoitlarda olib boriladi. Bu sharoitlarning ichida eng ahamiyatlisi titrlanayotgan eritmaning $p\text{H}$ qiymatidir.

137-§. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH USULLARI

Metall ionlarining γ^{-4} bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalarining nihoyatda mustahkamligi bir grupp kationlarni titrimetrik aniqlash imkoniyatini beradi. Bunda koordinatsion birikmalarning titrant va indikator bilan mustahkamligiga hamda o'zaro ta'sirlanuvchi sistemalarning boshqa o'ziga xos xususiyatlariga bog'liq bo'lgan holda bevosita titrlash, teskari titrlash yoki o'rin almashinadigan titrlash usuli qo'llaniladi.

1. *Bevosita titrlash* jarayonida aniqlanuvchi kationning konsentratsiyasi dastlab asta-sekin pasayib boradi. Bu holat metall kompleks hosil qiluvchi kation konsentratsiyasining o'zgarishi asosida rang o'zgartiruvchi indikator qo'shish bilan belgilanadi.

Bevosita kompleksonometrik titrlash orqali Cu^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Th^{+4} , Al^{+3} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} va boshqa ayrim kationlar aniqlanadi.

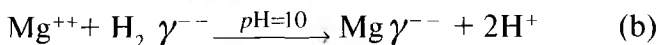
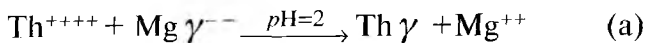
Teskari titrlash usuli. Biror sababga ko'ra aniqlanadigan kationni to'g'ridan to'g'ri titrlab bo'lmaganda teskari titrlash usulidan foydalaniladi. Bunda analiz qilinayotgan eritmaga kompleksionning aniq o'lchangan hajmdagi standart eritmasi qo'shiladi, so'ngra kompleks hosil bo'lish reaksiyasini yakunlash uchun eritma qizdiriladi va kompleksionning ortiqchasi MgSO_4 yoki ZnSO_4 eritmasi bilan titrlanadi.

Ekvivalentlik nuqtasini belgilash uchun magniy va rux ionlari bilan ta'sirlashadigan metall-indikatorlar qo'llaniladi. Agar aniqlanuvchi metall kationga mos keladigan indikator bo'lmasa, bufer eritmada kationlar cho'kma hosil qilsa va kompleks hosil bo'lish reaksiyasi sust borsa, bunday hollarda teskari titrlash usuli qo'llaniladi.

Teskari titrlash usulini qo'llab, suvda erimaydigan cho'kmalardagi kationlar aniqlanadi: ($\text{Ca}^{+2} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$; $\text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4$; $\text{Pb}^{++} \rightarrow \text{PbSO}_4$...).

O‘rin almashinadigan titrlash usuli. Ayrim hollarda yuqorida keltirilgan usullar o‘rniga o‘rin almashinadigan titrlash usulidan foydalaniladi. Bu usul boshqa kationlarga nisbatan Mg^{+2} ionining ($pK=8,7$) komplekson bilan birga ko‘pchilik boshqa kationlarga nisbatan kam barqaror kompleks birikma hosil qilishiga asoslangan. Agar aniqlanadigan metall kationi komplekson (III) ning magniyli kompleksi bilan aralashtirilsa, u holda almashish reaksiyasi sodir bo‘ladi.

Masalan, ushbu reaksiya toriy ionini aniqlashda foydalaniladi, bunda analiz qilinayotgan eritmaga oldindan magniy kompleksonat $Mg\gamma^{--}$ (a) kiritilib, so‘ngra ajralgan Mg^{+2} ionini standart EDTA (b) bilan titrlanadi:



Th^{IV} ning komplekson bilan Mg^{++} ga nisbatan ancha barqaror kompleks birikma hosil qilishi natijasida (a) reaksiyaning muvozanati o‘ngga siljiydi. Agar siqib chiqarish reaksiyasi tugagandan so‘ng Mg^{++} qora erioxrom — T ishtirokida komplekson III ning standart eritmasi bilan titrlansa, u holda Th^{IV} ionining o‘rganilayotgan eritmadagi miqdorini hisoblab topish mumkin.

Kislotali-asosli titrlash usuli. Kompleksonning biror metallning kationlari bilan ta’sirlashuvi jarayonida muayyan ekvivalent miqdordagi vodorod ionlari ajraladi. Bu holda hosil bo‘lgan ekvivalent miqdordagi vodorod ionlari oddiy alkalimetrik yoki boshqa usul bilan kislotali-asosli indikator ishtirokida titrlanadi.

Komplekson III eritmasining titrini aniqlash. Komplekson III ning standart (titrlangan) eritmasini tayyorlash uchun etilendiamintetrasirka kislotaning ikki molekula suv bilan kristallanadigan ikki natriyli tuzi ishlati-

ladi. Uning tarkibi quyidagi formulaga mos keladi:
 $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1 litrli 0,1 n komplekson III eritmasini tayyorlash uchun:

$$\frac{\text{Mol massa}_{\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot 10} = 18,6 \text{ g}$$

komplekson olish kerak.

Komplekson III titrini aniqlash uchun kimyoviy toza kalsiy karbonat, kimyoviy toza rux oksidi yoki rux metalli olinadi. Ma'lum miqdordagi hisoblab olingan rux metall kimyoviy toza vodorod xlorid yoki sulfat kislotada eritiladi va o'yuvchi natriy yoki ammiak bilan neytrallanadi, so'ngra ammiakning bufer eritmasi bilan suyultirilib, kerakli indikator ishtirokida komplekson III ning standart eritmasi bilan titrlanadi. Jarayon oxirlashib borayotganda titrlash sekinlik bilan olib boriladi. Komplekson III eritmasining titri magniy tuzining fiksanali yordamida ham belgilanishi mumkin (sotuvda magniy sulfatning 0,01 va 0,05 n eritmalari bor).

1 litr 0,05 n komplekson III ning eritmasini tayyorlash uchun $186,15 \cdot 0,05 \cdot 1 = 9,3075$ g trilon — B ning quruq tuzidan aniq o'lchab olinadi. Tortim 1 litr sig'imli o'lchov kolbasiga solinadi va kolba chizig'igacha distillangan suv bilan to'ldiriladi.

Yuqorida bayon etilgan tartibda aniq konsentratsiyali eritma tayyorlash qiyin, shuning uchun amalda trilon — B ning taxminiy konsentratsiyali eritmasi tayyorlanadi, so'ngra uning titri magniy sulfat yoki kalsiy xloridning fiksanaldan tayyorlangan standart eritmasi yordamida aniqlanadi, masalan, magniy sulfat tuzidan foydalanish mumkin.

Magniy sulfatning titrlangan eritmasini tayyorlash. Magniy sulfatning titrlangan eritmasi fiksanaldan tayyorlanadi. Buning uchun ampula ichidagi tuz bidistillangan

suvda eritiladi va eritmaning hajmi 1 l ga yetkaziladi. Agar fiksanal bo'lmasa, u holda kimyoviy toza magniy sulfat $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan analitik tarzida hisoblangan miqdorga yaqin tortib olinadi. Olingan tortimning hammasi o'lchov kolbasiga solinadi, bidistillangan suvda eritiladi, so'ngra suv qo'shib eritmaning hajmi kolbaning 1 litr belgisiga qadar yetkaziladi. Shundan keyin 0,05 n eritma uchun tuzatma va tayyorlangan eritmaning titri hisoblab topiladi.

Ammoniyli bufer eritma tayyorlash. Analiz uchun zarur bo'lgan bufer eritma sig'imi 1 litrli kolbada tayyorlanadi. 100 ml 20% li NH_4Cl va 100 ml 20% li NH_4OH kolbada aralashtiriladi, so'ngra kolbaning belgisigacha distillangan suv to'ldiriladi.

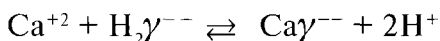
Trilon — B ning tayyorlangan eritmasi normalligini aniqlash. Konussimon kolbaga pipetka yordamida magniy sulfatning 0,05 n standart tayyorlangan eritmasidan 20,00 ml solinadi, uning ustiga 10 ml suv solinadi, ustiga 10 ml ammoniyli bufer eritma va bir qism indikator — qora erioxrom — T qo'shiladi. Konussimon kolbadagi aralashmaning rangi qizildan ko'k-binafsha tusga o'zgarguncha byuretkadagi trilon — B eritmasi bilan titrlanadi. Trilon — B eritmasining konsentratsiyasi quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$N_{\text{TR} \cdot \text{B}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{TR} \cdot \text{B}}}$$

138-§. KALSIY MIQDORINI KOMPLEKSONOMETRIK USULDA ANIQLASH

Kalsiyni aniqlashning kompleksionometrik usuli, kalsiy ionlarini mureksid kompleksionometrik usulida kalsiy ionlarini aniqlash indikator-mureksid ishtirokida kompleksion III ning standart eritmasi bilan bevosita titrlashga asoslangan. Bu holda indikator kalsiy ionlari bilan qizil rangdagi kompleks birikma hosil qiladi. Eritmani kompleksion III

bilan titrlanganda uning qizil rangi erkin indikatorga xos bo'lgan havoranga o'tadi. Kalsiy tuzlarini komplekson III bilan titrlash natijasida $\text{Ca}\gamma^{--}$ kompleksi va kislota hosil bo'ladi:

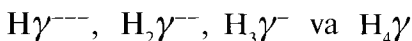


hosil bo'luvchi $\text{Ca}\gamma^{--}$ kompleksi nisbatan barqarordir:

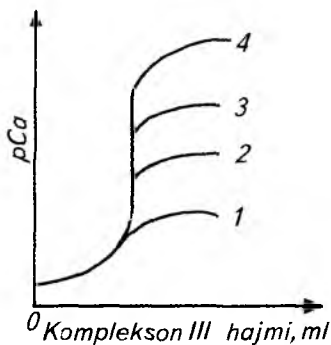
$$K_b = \frac{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\gamma^{--}]}{[\text{Ca}\gamma^{--}]} = 3 \cdot 10^{-11}$$

Shuning uchun reaksiya davomida erkin kislotaning hosil bo'lishi yoki uning titrlanayotgan eritmaga qo'shilishi ko'rsatilgan muvozanatni kompleksning parchalanish tomoniga, ya'ni chapga tomon siljitadi.

EDTA to'rt asosli kislotaadir. Uning dissotsilanish konstantalari quyidagicha: $pK_1=2$; $pK_2=2,7$; $pK_3=6,2$; $pK_4=10,3$. EDTA nisbatan kuchsiz kislota bo'lganligi sababli, uning Ca^{+2} bilan hosil qilgan kompleksi eritmasining dissotsilanish konstantasi qiymati 10,3 dan past bo'lishi mumkin emas. pH ning qiymati kichik bo'lganda $\gamma^{-4} = \text{H}^+$ bilan tegishli gidroanionlarni hosil qiladi:



Bu holda kompleks $\text{Ca}\gamma^{--}$ parchalanadi yoki umuman hosil bo'lmaydi. Shunday qilib, kalsiy ionlarining komplekson III bilan hosil qilgan kompleks tuzlarining barqarorligi eritmaning pH qiymatiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun $\text{Ca}\gamma^{--}$ kompleksining hosil bo'lish reaksiyasining optimal borishini ta'minlash maqsadida kalsiy tuzini EDTA eritmasi bilan titrlashni kuchli ishqoriy – $pH > 12$ bo'lgan muhitda olib borish kerak. Bu holda titrlash jarayonida hosil bo'ladigan erkin kislotani to'liq



40-rasm. Komplekson III.

so'ngra ustiga 20 ml yangi distillangan suv, 10 ml 20% li o'yuvchi natriy eritmasi, 2—3 qoshiqchada indikator solinadi va to'xtovsiz aralashtirib turgan holda komplekson III eritmasi bilan qizil rang, binafsha rang yoki ko'k rangga o'tgunga qadar titrlanadi. Jarayon oxirlab qolganda titrlash sekinlik bilan olib boriladi. Hisoblash har safargidek bajariladi.

139-§. SUVNING QATTIQLIGINI KOMPLEKSONOMETRIK USULDA ANIQLASH

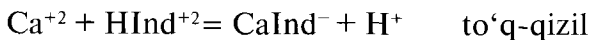
Suvning qattiqligi kalsiy va magniyning 1 litr suvdagi milligramm-ekvivalent miqdori bilan ifodalanadi.

Umumiy qattiqlik qora erioxrom — T ishtirokida, komplekson III eritmasi bilan kompleksonometrik titrlash orqali aniqlanadi. Kalsiy va magniyning miqdorini alohida-alohida aniqlash zaruriyati tug'ilganda, dastlab, ularning umumiy miqdori aniqlanadi, so'ngra alohida namunada kalsiy oksalat ko'rinishida cho'kmaga tushiriladi va magniy ionlari titrlanadi.

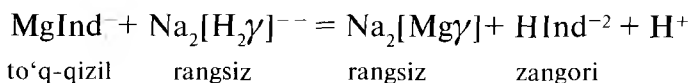
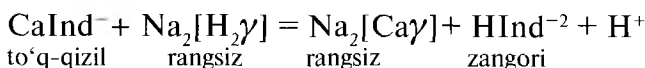
Analiz vaqtida tekshirilayotgan suvga ammoniy bufer eritma qo'shish bilan uning muhiti $pH = 10$ ga yetkaziladi. Indikator sifatida qora erioxrom — T ishlatiladi, u Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlar bilan to'q-qizil rangli suvda eriydigan

kompleksonlar hosil qiladi va eritma to‘q-qizil tusga kiradi. Beqaror kompleks trilon — B bilan titrlaganda parchalanadi va Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining trilon — B bilan barqaror kompleksi hosil bo‘ladi.

Reaksiya quyidagi tenglamalar asosida o‘tadi:



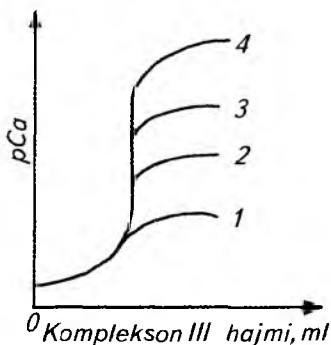
Hosil bo‘lgan kalsiyli kompleks birikmaning beqarorlik konstantasi $3,0 \cdot 10^{-6}$ magniyli $1 \cdot 10^{-7}$ trilon — B bilan Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining hosil qiladigan komplekslarining beqarorlik konstantasiga nisbatan kichik (kalsiyli kompleks uchun). Shu sababli bu metallar ionlari bilan indikator orasida hosil bo‘lgan kompleks birikma kompleksion III (trilon — B) ta’sirida parchalanadi va beqaror komplekslar o‘rniga nisbatan barqaror komplekslar hosil bo‘ladi.



Ekvivalent nuqtada eritmaning to‘q-qizil rangi eritmada indikator ionlarining to‘planishi natijasida ko‘k (zangori) tusga o‘zgaradi.

Kalsiyli qattqlik esa ularning farqi orqali topiladi. Ayrim qo‘shimchalar ishtirokida analizning borishi o‘zgaradi. Masalan, mis va rux ionlari sulfid ko‘rinishiga o‘tkaziladi, marganes oksidlanib qolmasligi uchun esa gidroksilamin qo‘shiladi.

Suvda Cl^{-} , SO_4^{-2} va HCO_3^{-} ionlarining bo‘lishi, umumiy qattqlikni aniqlashda xalaqit bermaydi, chunki $EK_{\text{CaCO}_3} < \cdot K_{\text{komp.Ca}^{+2}}$.



40-rasm. Komplekson III.

soʻngra ustiga 20 ml yangi distillangan suv, 10 ml 20% li oʻyuvchi natriy eritmasi, 2—3 qoshiqchada indikator solinadi va toʻxtovsiz aralashtirib turgan holda komplekson III eritmasi bilan qizil rang, binafsha rang yoki koʻk rangga oʻtgunga qadar titrlanadi. Jarayon oxirlab qolganda titrlash sekinlik bilan olib boriladi. Hisoblash har safargidek bajariladi.

139-§. SUVNING QATTIQLIGINI KOMPLEKSONOMETRIK USULDA ANIQLASH

Suvning qattiqligi kalsiy va magniyning 1 litr suvdagi milligramm-ekivalent miqdori bilan ifodalanadi.

Umumiy qattiqlik qora erioxrom — T ishtirokida, komplekson III eritmasi bilan kompleksonometrik titrlash orqali aniqlanadi. Kalsiy va magniyning miqdorini alohida-alohida aniqlash zaruriyati tugʻilganda, dastlab, ularning umumiy miqdori aniqlanadi, soʻngra alohida namunada kalsiy oksalat koʻrinishida choʻkmaga tushiriladi va magniy ionlari titrlanadi.

Analiz vaqtida tekshirilayotgan suvga ammoniy bufer eritma qoʻshish bilan uning muhiti $pH = 10$ ga yetkaziladi. Indikator sifatida qora erioxrom — T ishlatiladi, u Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlar bilan toʻq-qizil rangli suvda eriydigan

neytrallashga erishiladi va bunda titrlash egri chizigʻining maksimal koʻtarilishi kuzatiladi.

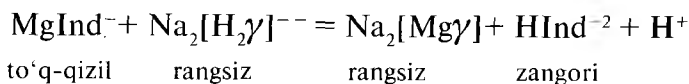
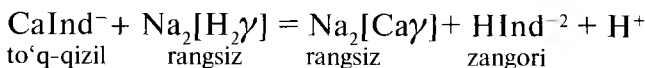
Aniqlash tartibi. Hajmi 250 ml boʻlgan oʻlchov kolbasida kalsiyning suvda eriydigan biror tuzining taxminiy — 0,1 n li eritmasi tayyorlanadi. Konussimon kolbaga tayyorlangan eritmadan pipetka yordamida 10 ml solinadi,

kompleksonlar hosil qiladi va eritma to‘q-qizil tusga kiradi. Beqaror kompleks trilon — B bilan titrlaganda parchalanadi va Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining trilon — B bilan barqaror kompleksi hosil bo‘ladi.

Reaksiya quyidagi tenglamalar asosida o‘tadi:



Hosil bo‘lgan kalsiyli kompleks birikmaning beqarorlik konstantasi $3,0 \cdot 10^{-6}$ magniyli $1 \cdot 10^{-7}$ trilon — B bilan Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining hosil qiladigan komplekslarining beqarorlik konstantasiga nisbatan kichik (kalsiyli kompleks uchun). Shu sababli bu metallar ionlari bilan indikator orasida hosil bo‘lgan kompleks birikma kompleks III (trilon — B) ta’sirida parchalanadi va beqaror komplekslar o‘rniga nisbatan barqaror komplekslar hosil bo‘ladi.



Ekvivalent nuqtada eritmaning to‘q-qizil rangi eritmada indikator ionlarining to‘planishi natijasida ko‘k (zangori) tusga o‘zgaradi.

Kalsiyli qattqlik esa ularning farqi orqali topiladi. Ayrim qo‘shimchalar ishtirokida analizning borishi o‘zgaradi. Masalan, mis va rux ionlari sulfid ko‘rinishiga o‘tkaziladi, marganes oksidlanib qolmasligi uchun esa gidroksilamin qo‘shiladi.

Suvda Cl^{-} , SO_4^{-2} va HCO_3^{-} ionlarining bo‘lishi, umumiy qattqlikni aniqlashda xalaqit bermaydi, chunki $EK_{\text{CaCO}_3} < K_{\text{komp.Ca}^{+2}}$.

Kalsiy karbonat choʻkmasi erib ketadi va kalsiy kompleksion III bilan toʻliq titrlanadi.

Aniqlash tartibi. Suvning umumiy qattiqligini aniqlash uchun oʻlchov kolbasida aniqlanadigan suvdan 100 ml oʻlchab olib, konussimon kolbaga solinadi, ustidan 10 ml ammoniyli bufer aralashmasi va bir qism indikator — qora erioxrom — T qoʻshiladi. Aralashmani toʻq-qizil rangdan binafsha rang orqali koʻk zangori rangga oʻtguncha doimo aralastirib turgan holda byuretkadagi 0,05 n trilon — B eritmasi bilan titrlanadi. Titrlanayotganda eritmaning binafsha rangi trilon — B eritmasining bir tomchisidan koʻk rangga oʻtganda titrlash tugatiladi. Ekvivalent nuqtaga yaqinlashgan sari trilon — B dan asta-sekin tomizish zarur. Titrlash 2—3 marta takrorlanadi va olingan natijalarning oʻrtacha qiymatidan hisoblarda foydalaniladi.

Suvning qattiqligi 1 litr suvdagi Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining milligramm-ekvivalent soni bilan ifodalanadi. Suvning umumiy qattiqligi (K) quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$K_1 = \frac{V_{\text{tr.b.}} \cdot N_{\text{tr.b.}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \text{ mg-ekv/l.}$$

Bunda: K — suvning mg-ekv/l hisobidagi qattiqligi;
 V — kompleksion III eritmasining berilgan suvni titrlash uchun sarflangan hajmi, ml;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ — suvning titrlash uchun olingan hajmi, ml.

Aytaylik, aniqlanadigan (tabiiy) suvning 100 ml ni titrlash uchun oʻrtacha 19,60 ml 0,04975 n kompleksion eritmasi sarflangan boʻlsa, suvning qattiqligi quyidagicha boʻladi:

$$K_1 = \frac{19,60 \cdot 0,04975}{100} \cdot 1000 = 9,75 \text{ mg-ekv/l.}$$

Kompleksonometrik titrlash yordamida EDTA bilan titrlab, kationlar orqali choʻkmaga tushiriladigan anionlarni ham aniqlash mumkin.

Masalan, fosfatlarning miqdori, $MgNH_4PO_4$ holida fosfat ionlarini miqdoriy cho'ktirish uchun sarf bo'lgan Mg^{+2} bo'yicha aniqlanadi. Magniy tuzining ortiqcha miqdorini qo'shib, cho'kma ajratiladi hamda magniyning qoldig'i kompleksometrik titrlash orqali aniqlanadi. Oksalatlarning miqdorini CaC_2O_4 cho'kmaga tushganidan so'ng qolgan kalsiy miqdorini aniqlash yo'li bilan analiz qilinadi.

Kompleks hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan titrimetrik usullarning ichida katta ahamiyatga ega bo'lgani bu kompleksonlarni qo'llash usulidir. Deyarli barcha kationlar kompleksonlar bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladi. Shuning uchun kompleksometrik titrlash usullari universal bo'lib, ulardan turli xil obyektlarni analiz qilishda foydalanish mumkin. Titrlashda ekvivalentlik nuqtasini aniqlash uchun rangli indikatorlar ishlab chiqilgan. Kompleksonometrik titrlashning usullari to'xtovsiz ravishda takomillashmoqda.

Yuqori selektivlikka ega bo'lgan yangi turdagi kompleksonlar va yangi indikatorlar sintez qilinmoqda. Shuning bilan bir qatorda kompleksometrik usullarni qo'llashning yangi sohalari kengayib bormoqda.

140-§. SAVOL VA MASHQLAR

1. Hajmiy analizda cho'ktirish usullarini qo'llash uchun qanday sharoitlar talab qilinadi?
2. Cho'ktirish usullarining klassifikatsiyasi. Mor usulining ahamiyatini aytib bering.
3. Folgard usulining Mor usulidan farqi nimadan iborat?
4. $AgNO_3$ ning 0,025 n eritmasi berilgan. Uning titrini: a) xlor bo'yicha; b) $NaCl$ bo'yicha hisoblang.
5. Cho'ktirish usulida indikatorning ahamiyati nimadan iborat?
6. Mor usuli bilan kumushni aniqlashda titrlashni qaysi tartibda olib borish kerak?

7. Rodanometrik titrlash qanday muhitda olib boriladi?
8. Agar 0,3000 g qotishmani HNO_3 da eritib, hosil qilingan eritmani titrlash uchun NH_4CNS ning 0,1000 n eritmasidan 23,80 ml sarflangan bo'lsa, shu qotishmada necha foiz kumush bor?
9. Agar KCl ning 25,00 ml eritmasini titrlash uchun AgNO_3 ning 0,1050 n eritmasidan 34,00 ml sarflansa, shu eritmaning 250 millilitrida necha gramm KCl bor?
10. Kompleksonometriya usulining mohiyatini aytib bering.
11. Kompleksonometriyada qanday kompleksonlar ishlatiladi?
12. Suvning umumiy qattiqligi kompleksonometrik titrlash yo'li bilan qanday aniqlanadi?

ADABIYOTLAR

1. *V.N. Alekseyev*. Yarimmikrometod bilan qilinadigan ximiya-viy sifat analizi kursi.— T.: «O'qituvchi» nashriyoti. 1976-yil.
2. *A.P. Kreshkov*. Основы аналитической химии. I т.— М.: — Изд-во «Химия», 1970 г.
3. *Sh.N. Nazarov*. Analitik kimyo.— T.: «O'qituvchi» nashriyoti, 1984-yil.
4. *З.А. Барсукова*. Аналитическая химия.— М.: Изд-во «Высшая школа». 1990 г.
5. *В.Д. Пономарев*. Аналитическая химия. I т.— М.: Изд-во «Высшая школа». 1982 г.
6. *Э.Ю. Янсон*. Теоретические основы аналитической химии. — М.: 1980.
7. *Ю.Ю. Лурье*. Справочник по аналитической химии. — М.: «Химия». 1979 г.
8. *Е.Н. Дорохова*. Задачи и вопросы по аналитической химии. — М.: Изд-во «МГУ». 1984 г.
9. *В.Н. Васильев*. Аналитическая химия. — М.: Изд-во «Высшая школа». I, 2 т., 1989 г.
10. *V.N. Alekseyev*. Miqdoriy analiz. — T.: «O'rta va Oliy maktab» nashriyoti. 1963-yil.
11. *M.S. Mirkomilova*. Analitik kimyo. Miqdoriy tahlil. Uslubiy ko'rsatma. — T.: 1996.
12. *Г. Шарло*. Методы аналитической химии. I, II том.

MUNDARIJA

Soʻzboshi	3
Kirish	5
Analitik kimyo fani va uning usullari	5
Analitik kimyoning rivojlanish tarixi	8

I BOʻLIM

I bob. Sifat analizi

1-§. Sifat analizi usullari	11
2-§. Analitik reaksiyalarni bajarish usullari	13
3-§. Sifat reaksiyalari va ularga qoʻyiladigan talablar	15
4-§. Analitik reaksiyalarning oʻziga xosligi va sezgirligi	17
5-§. Yarimmikrousul bilan qilinadigan sifat analizda ishlatiladigan kimyoviy idishlar, asbob va uskunalar	20
6-§. Analitik kimyo laboratoriyasida ishlash tartibi	25
7-§. Xavfsizlik texnikasi	26

II bob. Nazariy masalalar

8-§. Massalar taʼsiri qonuni	29
9-§. Elektrolitik eritmalar. Elektrolitik dissotsilanish nazariyasining asoslari	37
10-§. Suvli eritmalaridagi kimyoviy reaksiyalar. Ionli reaksiyalar	48
11-§. Suvning ionlanishi.	51
12-§. Bufer eritmalar	56
13-§. Bufer eritmalarining pH ini hisoblash	60
14-§. Kationlar va anionlarning analitik gruppalariga boʻlinishi (klassifikatsiyasi)	65

III bob. Kationlarning birinchi analitik gruppasiga umumiy xarakteristika

15-§. I grupp kationlarining reaksiyalari va ularni analiz qilish tartibi	70
16-§. K^+ kationining reaksiyalari	72
17-§. Na^+ kationining reaksiyalari	76

18-§. NH_4^+ kationining reaksiyalari	78
19-§. Mg^{+2} kationining reaksiyalari	81
20-§. I analitik grupp kationlari aralashmasining analizi	86
21-§. Savol va mashqlar	90

IV bob. II analitik grupp kationlari

22-§. Geterogen sistemalardagi muvozanat. Eruvchanlik ko'paytmasi	91
23-§. Cho'kma hosil bo'lishiga ta'sir etuvchi omillar	99
24-§. Cho'kmaning erishi	103
25-§. II analitik grupp kationlarining umumiy tavsifi	106
26-§. II grupp reagentining ikkinchi grupp kationlariga ta'siri	108
27-§. Ba^{+2} kationini aniqlash reaksiyalari	112
28-§. Sr^{+2} kationini aniqlash reaksiyalari	116
29-§. Ca^{+2} kationini aniqlash reaksiyalari	118
30-§. I-II grupp kationlari aralashmasini analiz qilish tartibi	122
31-§. Savol va mashqlar	125

V bob. III analitik grupp kationlari

32-§. III gruppaning umumiy tavsifi	126
33-§. Tuzlarning gidrolizlanishi	132
34-§. Kolloid sistemalar	138
35-§. Kompleks birikmalar	146
36-§. Oksidlanish-qaytarilish nazariyasi	153
37-§. Amfoterlik	157
38-§. Fe^{+3} va Fe^{+2} kationlarining reaksiyalari	158
39-§. Mn^{+2} kationining reaksiyalari	159
40-§. Co^{+2} va Ni^{+2} kationining reaksiyalari	161
41-§. Al^{+3} kationining reaksiyalari	164
42-§. Cr^{+2} kationining reaksiyalari	169
43-§. Zn^{+2} kationining reaksiyalari	173
44-§. III grupp kationlari aralashmasidan ayrim kationlar (Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2})ni aniqlash	175
45-§. I, II va III analitik grupp kationlari aralashmasining analizi	177
46-§. Savol va mashqlar	188

VI bob. IV analitik grupp kationlari

47-§. Oksidlanish potentsiali	188
-------------------------------------	-----

48-§. IV grupp kationlarining umumiy tavsifi	197
49-§. IV grupp kationlari umumiy reagenti (H ₂ S)ning ta'siri	201
50-§. Cu ⁺² kationining reaksiyalari	203
51-§. Cd ⁺² kationining reaksiyalari	205
52-§. Bi ⁺³ kationining reaksiyalari	206
53-§. Sn(II) va Sn(IV) ionlarining reaksiyalari	208
54-§. Sb(III) va Sb(IV) ionlarining reaksiyalari	210
55-§. Savol va mashqlar	214

VII bob. V analitik grupp kationlari

56-§. V analitik grupp kationlari umumiy reagenti- ning ta'siri	214
57-§. Ag ⁺ kationining reaksiyalari	216
58-§. Pb ⁺² kationining reaksiyalari	217
59-§. Hg ₂ ⁺² kationining reaksiyalari	219
60-§. Savol va mashqlar	220

VIII bob. Anionlar

61-§. Anionlar klassifikatsiyasi	222
62-§. SO ₄ ⁻² anioniga xos reaksiyalar	224
63-§. SO ₃ ⁻² anioniga xos reaksiyalar	225
64-§. CO ₃ ⁻² anioniga xos reaksiyalar	228
65-§. PO ₄ ⁻³ anioniga xos reaksiyalar	230
66-§. II analitik grupp anionlari	232
67-§. Cl ⁻ anioniga xos reaksiyalar	233
68-§. J ⁻ anioniga xos reaksiyalar	235
69-§. III analitik grupp anionlari	238
70-§. NO ₃ ⁻ anioniga xos reaksiyalar	239
71-§. CH ₃ COO ⁻ anioniga xos reaksiyalar	242
72-§. Savol va mashqlar	244

IX bob. Tarkibi noma'lum bo'lgan moddani (quruq tuzni)

analiz qilish tartibi	244
-----------------------------	-----

II BO'LIM

X bob. Miqdoriy analiz

73-§. Miqdoriy analiz va uning vazifalari	248
74-§. Analitik tarozilar	251
75-§. Dempfer tarozida tortish texnikasi	258

XI bob. Tortma analiz

Umumiy qoidalar	260
76-§. Cho'kmalarga qo'yiladigan talablar. Cho'ktiruvchini tanlash	260
77-§. Tortiladigan holatga qo'yiladigan talablar	262
78-§. Kristall cho'kmalarning hosil bo'lishi shart-sharoitlari	266
79-§. Amorf cho'kmalarning hosil bo'lishi shart-sharoitlari	267
80-§. Filtrlash va cho'kmani yuvish	268
81-§. Cho'kmalarni quritish va qizdirish	272
82-§. Tortma analiz natijalarini hisoblash	274
83-§. Tortma analizga misollar	278
84-§. Temir (III) xlorid tarkibidagi temir miqdorini aniqlash	283
85-§. Savol va mashqlar	285

XII bob. Titrimetrik analiz

86-§. Titrimetrik analizning mohiyati	287
87-§. Titrimetrik analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga qo'yiladigan talablar	292
88-§. Titrimetrik analiz usullarining klassifikatsiyasi	293
89-§. Titrangan eritmalar tayyorlash	295
90-§. Hajmiy analizda yo'l qo'yilishi mumkin bo'lgan xatolar	300
91-§. Gramm-ekvivalent	301
92-§. Eritma konsentratsiyasi va uni hisoblash usullari	305
93-§. Aniqlanayotgan modda miqdorini dastlabki standart (titrlangan) eritmaning normalligi orqali aniqlash	310
94-§. Tayyorlangan eritmalarining konsentratsiyalarini hisoblash	315

XIII bob. Neytrallash usuli

95-§. Neytrallash usulining mohiyati	318
96-§. Vodorod ko'rsatkich	320
97-§. Indikatorlar	323
98-§. Indikatorlarning ion va ion-xromofor nazariyasi	329
99-§. Indikatorlar rangining o'zgarish sohasi	332
100-§. Titrlash egri chiziqlari. Kuchli kislotalarni kuchli ishqor bilan titrlash	336
101-§. Kuchsiz kislota kuchli ishqor bilan titrlash	342
102-§. Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash	349

Neytrallash usuliga doir laboratoriya mashg'ulotlari

103-§. Buraning standart (titrlangan) ishchi eritmasini tayyorlash	354
104-§. Xlorid kislota 0,1 n eritmasini tayyorlash va uning konsentratsiyasini aniqlash	357
105-§. Eritmadagi ishqor miqdorini aniqlash	359
106-§. O'yuvchi natriy (NaOH) va natriy karbonat (Na_2CO_3) miqdorini ikkala modda ishtirokida aniqlash	360
107-§. Teskari titrlash usuli bilan ammoniy tuzlari tarkibidagi ammiakni aniqlash	362
108-§. Suvning karbonatli qattiqligini aniqlash	364
109-§. O'yuvchi natriy (NaOH) ning titrlangan ish eritmasini tayyorlash	366
110-§. Oksalat kislota standart eritmasini tayyorlash	368
111-§. NaOH eritmasining normalligini oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kislota ish eritmasi bo'yicha aniqlash	369
112-§. Savol va mashqlar	371

XIV bob. Oksidlanish-qaytarilish usullari (oksidimetriya)

113-§. Oksidlanish-qaytarilish potentsiallari	373
114-§. Oksidlanish-qaytarilish usuliga asoslangan titrlash	380
115-§. Oksidlanish-qaytarilish usullarida ishlatiladigan indikatorlar	381
116-§. Permanganometriya	385
117-§. KMnO_4 ning ish eritmasini tayyorlash	390
118-§. KMnO_4 eritmasi titrini oksalat kislota standart eritmasi bo'yicha aniqlash	392
119-§. Fe^{+2} miqdorini aniqlash	394
120-§. Vodorod peroksid (H_2O_2) ni aniqlash	395
121-§. Nitritlarni aniqlash	396

122-§. Ca ⁺² ionining eritmadagi miqdorini aniqlash	398
123-§. Yodometriya	401
124-§. Qaytaruvchilarni aniqlash	402
125-§. Oksidlovchilarni aniqlash	404
126-§. Natriy tiosulfatning foizli eritmasidan uning 0,02 n eritmasini tayyorlash	409
127-§. Yod eritmasini tayyorlash	413
128-§. Natriy sulfitni aniqlash	414
129-§. Savol va mashqlar	416

XV bob. Cho‘ktirishga va kompleks hosil qilishga asoslangan usullar

130-§. Umumiy tavsifi	418
131-§. Cho‘ktirish va kompleks hosil qilish usullarining klassifikatsiyasi	420
132-§. Cho‘ktirish usulining titrlash egri chiziqlari	423
133-§. Argentometriya	428
134-§. Rodanometriya	433
135-§. Kompleksonometrik titrlash	438
136-§. Indikatorlar	444
137-§. Kompleksonometrik titrlash usullari	449
138-§. Kalsiy miqdorini kompleksometrik usulda aniqlash	452
139-§. Suvning qattiqligini kompleksometrik usulda aniqlash	454
140-§. Savol va mashqlar	457
Adabiyotlar	458

<p>37 RUBIDIY</p> <p>85,468±1 3d⁵4s²</p>	<p>38 STRONSIY</p> <p>87,62±1 5s²</p>	<p>39 YTRIIY</p> <p>88,9058±1 4d¹5s²</p>	<p>40 GERMANIY</p> <p>72,64±5 4s²4p²</p>	<p>41 KALSIY</p> <p>89,07±1 4d¹5s²</p>
<p>46 KADMIY</p> <p>112,41±1 4d¹⁰5s²</p>	<p>48 KADMIY</p> <p>112,41±1 5s²</p>	<p>49 INDIY</p> <p>114,82±1 5s²5p¹</p>	<p>50 QALAY</p> <p>118,710±7 5s²5p²</p>	<p>51 QURMIY</p> <p>121,76±1 5d¹5s²</p>
<p>56 BARIY</p> <p>137,33±1 6s²</p>	<p>57 LANTAN</p> <p>138,9055±3 5d¹6s²</p>	<p>81 TALIY</p> <p>204,383±1 6s²6p¹</p>	<p>82 QO'RG'OSHIN</p> <p>207,2±1 6s²6p²</p>	<p>83 BISMUT</p> <p>208,980±4 6s²6p³</p>

ISBN 978-9943-01-625-5



«O'ZBEKISTON»