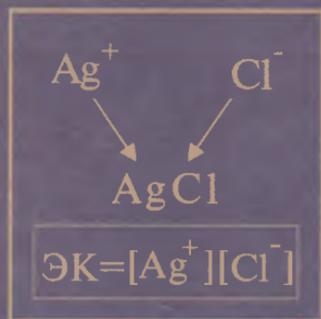


М. МИРКОМИЛОВА

АНАЛИТИК КИМЁ



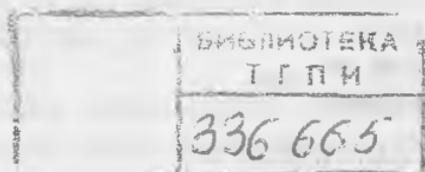
24.4873

М-55

М. МИРКОМИЛОВА

АНАЛИТИК КИМЁ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва махсус ўрта таълим
вазирлиги олий ўқув юртларининг талабалари учун
дарслик сифатида тавсия этган*



Тошкент — “Ўзбекистон” — 2001

Масъул муҳаррир: к. ф. н. А. Раҳимов.
Тақризчилар — академик Т. М. Миркомилов ва доцент Н. Б. Бобоев.

Муҳаррир — Р. С. Тоирова

Миркомилова М.
М 55 Аналитик кимё: Олий ўқув юртлари талабалари
учун дарслик//Масъул муҳаррир: А. Раҳимов/.— Т.:
“Ўзбекистон”, 2000. — 416 б.

Ушбу дарслик олий ўқув юртларининг кимёдан бошқа ихти-
сосга ўқийдиган талабалари учун мўлжалланган, лекин ундан ўрта
махсус ўқув юртларининг талабалари ҳамда кимёвий анализ би-
лан шуғулланувчилар ҳам фойдаланишлари мумкин.

ББК 24.4я.73

М $\frac{1707000000-50}{M351(04)2000}$ 2001

ISBN 5-640-02824-6

© “ЎЗБЕКИСТОН” нашриёти, 2001 й.

СЎЗ БОШИ

Ушбу дарслик олий ўқув юртларининг кимёдан бошқа ихтисосга ўқийдиган талабалари учун мўлжалланган, лекин ундан ўрта махсус ўқув юртларининг талабалари ҳамда кимёвий анализ билан шуғулланадиган барча ходимлар фойдаланишлари мумкин. Унда бўлажак технологлар модда, ярим-маҳсулот, тайёр маҳсулотларни (каолин, қум, оҳақ, фломит, цемент, шипша, гил) кимёвий анализ қилиш амалиётини билишлари ҳамда технологик жараённи, озиқ-овқат маҳсулотларини, атроф муҳитнинг экологик тозалигини таҳлил қила билишлари кераклиги эътиборга олинган.

Дарсликда ҳар қайси бўлимнинг бошланишида қисқа назарий қисм баён этилган, яъни, массалар таъсири қонуни, эрувчанлик кўпайтмаси, диссоциланиш, гидролизланиш жараёни, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳамда уларнинг аналитик кимёдаги аҳамияти ва қўлланиши баён қилинган.

Дарслик икки бўлимдан иборат бўлиб, биринчи бўлим сифат анализидан иборат; унда I—V аналитик группа катионларининг анализи ҳамда айрим группаларнинг ҳар бир катионлари учун хос реакциялари келтирилган. Сифат реакциялари фанни ўрганишда кўп учрайдиган ионлар хоссаларини назарда тутган ҳолда танлаб олинган.

Иккинчи бўлим миқдорий анализни ўз ичига олади, унда гравиметрик, титриметрик анализ усуллари келтирилган.

Гравиметрик анализ қуйида ўртача намуна олиш усуллари, чўктириш ҳамда ҳосил бўлган чўкмани филтрлаш, ювиш, қуриштириш, тарозида тортиш ва окклюзиялар ҳамда ҳисоблаш усулларини қамраб олади.

Титриметрик анализда ҳажмий анализ усуллари, нейтраллаш, чўктириш, комплексонометрия ва оксидиметрия усуллари келтирилган.

Ҳар қайси бўлим бошланишида қисқача умумий материал берилган. Халқ хўжалигини замон талабига яраша ривожлантиришда хомашё, яриммаҳсулот ва тайёр маҳсулотлар сифатини оширишга катта аҳамият берилмоқда. Бу эса кимёвий анализнинг аниқлигини, тезлигини оширишни, ҳамда технологик жараёнларни автоматлаштиришни талаб этади. Шунинг учун ҳам дарсликда анализнинг физик-кимёвий (инструментал) ва автоматлаштирилган физик усулларига катта эътибор берилган.

Ҳар қайси бобнинг охирида материални янада чуқурроқ ўзлаштиришга мўлжалланган ўз-ўзини текшириш учун саволлар берилган.

Муаллиф қўланма қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини берган акад. Т. М. Миркомилловга, профессорлар Г. Р. Раҳмонбердиевга, Қ. А. Аҳмеровга, Д. Ю. Юсуповга, доцент Н. Бобоевга, шунингдек, қўлёзмани диққат-эътибор билан таҳрир қилган кимёфанлари номзоди А. Раҳимовга ўзининг чуқур миннатдорчилигини изҳор қилади.

Муаллиф китобнинг сифатини янада яхшилашга қаратилган фикр-мулоҳазаларни мамнуният билан қабул қилади.

КИРИШ

АНАЛИТИК КИМЁ ФАНИ ВА УНИНГ УСУЛЛАРИ

Аналитик кимё кимёвий анализнинг назарий асослари ва усулларини ўрганадиган фандир. Аналитик кимёнинг амалий вазифаси моддаларнинг ёки улар аралашмаларининг таркибини аниқлашдан иборат. Моддани кимёвий анализида аввал сифат таркиби аниқланади, яъни у қандай элементлардан, элемент группаларидан ёки ионлардан ташкил топганлиги, сўнгра модданинг миқдорий таркиби, модда таркибидаги элементлар ёки ионларнинг миқдорий нисбатлари аниқланади. Ана шу хил анализ усулларига кўра аналитик кимё сифат анализи ва миқдорий анализ қисмларига бўлинади.

Модда таркибида қандай элемент ёки ионлар борлигини аниқлаш *сифат анализининг* вазифасидир.

Текширилаётган модда таркибини ташкил этган элемент ёки ионлар қандай миқдорий нисбатда эканини аниқлаш *миқдорий анализнинг* вазифасидир.

Текширилаётган модданинг олдиндан маълум бўлган бирор таркибий қисмининг фоиз ҳисобидаги миқдорини аниқлаш зарур бўлганда ҳам аввал сифат анализи ўтказишга тўғри келади, чунки текширилаётган моддада қандай элементлар ёки ионлар борлиги билиб олингандан кейингина шу модданинг таркибий қисмларини миқдорий жиҳатдан аниқлашнинг энг қулай усулларини танлаб олиш мумкин.

Аналитик кимё кимёга яқин бўлган фанлар — минералогия, геология, физиология, микробиология, шунингдек тиббиёт, агрономия ва техника фанлари амалиётида ҳам муҳим роль ўйнайди. Бирор жиҳати билан кимёвий ҳодисалар билан боғланган илмий текшириш ишларида аналитик кимё усулларидан фойдаланишга тўғри келади.

Аналитик кимёга оид масалаларни кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллар билан ҳам ҳал қилиш мумкин. Бу усуллар тобора ривожланмоқда ва такомиллашмоқда.

Сифат анализда кимёвий усуллар билан иш кўрилганда топилиши лозим бўлган элемент ёки ион ўзига хос хоссага эга бирор бирикмага айлантирилади ва айни бирикма ҳосил бўлганлиги ўзига хос хусусиятлар орқали билиб олинади. Бунда содир бўладиган кимёвий ўзгариш *аналитик реакция*, бу реакцияга сабаб бўлган модда эса *реагент* (реактив) дейилади.

Номаълум модда кимёвий усуллар билан анализ қилинганда “ташқи эффект” кузатилади, яъни бунда эритманинг ранги ўзгаради ёки модда чўкмага тушади, баъзан эриб кетади, газ ҳолидаги маҳсулот ажралиб чиқади.

Физикавий ва физик-кимёвий усулларнинг кимёвий усуллардан фарқи уларда махсус ускуна ва асбоблардан фойдаланилишидир. Бу ускуналарда моддаларнинг ўзгариши ва физикавий хоссалари ўрганилади.

Физикавий усул билан анализ қилинаётганда кимёвий реакциялар содир бўлмайди, фақат моддаларнинг физик хоссалари ўрганилади. Масалан: спектрал анализда модданинг ёнишида, электр токи ва бошқа кучлар таъсирида нур ютилиши ёки чиқиши ўрганилади. Спектрометрда олинган спектрлар ҳар бири алоҳида элементга тааллуқли бўлиб, моддада қайси элемент борлиги унинг спектрига қараб аниқланади, чизиқларнинг тўқ ёки очлигига қараб эса элементнинг нисбий миқдори ҳақида фикр юритилади.

Физик-кимёвий усулда анализ қилинаётган модданинг сифат таркиби физик хоссаи асосида аниқланади ва кимёвий реакция ёрдамида тегишли элемент топилади. Масалан, калориметрик анализда бирор ион ёки молекулаларнинг борлиги рангли эритмадан ўтган нурнинг ютилиши билан аниқланади. Физикавий ёки физик-кимёвий усулларда номаълум модданинг сифат ва миқдорий таркиби кимёвий усулдагига қараганда тез ва аниқ топилади. Бу усулларда анализни автоматлаштириш мумкин, у ҳолда узоқ масофадаги маълумотларни анализ қилишга, масалан, океан тубидаги тупроқни ёки бошқа планета ат-

мосферасини текширишга бажариш имкон туғилади. Шунингдек, кимёвий анализнинг ҳам қатор афзалликлари бор.

Кимёвий анализ ёрдамида қуйидаги вазифаларни бажариш мумкин: 1. Модданинг келиб чиқиши (органик ёки аноорганик) ва табиатини текшириш.

2. Таркиби ва ундаги асосий компонентлар (қотишма таркибидаги олтин) ва бегона аралашмалар (мис ёки кумуш) миқдорини аниқлаш.

3. Номаълум бирикманинг кимёвий формуласини аниқлаш.

4. Модданинг структурасини аниқлаш.

Кимёвий анализ усуллари халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг қўлланилмоқда. Масалан: тиббиётда, қишлоқ хўжалигида тупроқ таркибини текшириш ва бошқаларда, атроф муҳитни муҳофаза қилиш усуллари ишлаб чиқишда, озиқ-овқат саноатида, металлургияда, нефть кимёсида, пластмасса, керамика, шиша, қурилиш материаллари ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда кимёвий анализ муҳим аҳамиятга эга.

Жуда тоза моддалар ишлаб чиқариш, атом ва ядро энергиясидан фойдаланиш, космик кемаларни учуриш, яримўтказгичлар ва лазер техникасини яратиш ишларини кимёвий анализ ёрдамисиз ҳал қилиб бўлмайди. Нормал технологик жараённи сақлаш ва юқори сифатли маҳсулот ишлаб чиқариш учун доимий кимёвий анализ ўтказилиб турилади. Ишлаб чиқаришда кимёвий анализ ёрдамида қуйидаги ишлар бажарилади:

1. Хомашёнинг сифати ва маҳсулот ишлаб чиқаришга яроқлилиги аниқланади.

2. Хомашёнинг оптимал таркиби аниқланади.

3. Чала маҳсулот таркиби текширилади ва тартибга солинади.

4. Тайёр маҳсулотнинг сифати аниқланади.

5. Чиқиндилар қайта фойдаланиш мақсадида кимёвий анализ қилинади.

6. Атроф муҳитни (ҳаво, сув, тупроқ) муҳофаза қилиш тадбирлари ишлаб чиқилади.

Кимёвий анализ криминалистикада, археологияда, дунё океани ва атмосферасини ўрганишда ҳам қўллани-

лади. Кимёвий анализ ёрдамида космик аппаратлар билан қуёш системасидаги планеталар атмосфераси ва тупроғининг таркибини ўрганишга муваффақ бўлинди.

Кимёвий анализ оддий, автоматлаштирилган ва ярим-автоматик усуллар билан олиб борилади. Ҳозирги вақтда ишлаб чиқаришда комплекс автоматлаштирилган технологияларда автоматик анализ усулидан фойдаланилади.

Агроф муҳитни муҳофаза қилиш тадбирларини амалга оширишда кимёвий анализнинг тезкор усуллари билан фойдаланилади. Масалан, сувда ва ҳавода зарарли аралашмаларнинг пайдо бўлганлигини, ядро реакцияларини, озиқ-овқатларни ва бошқаларни текширишда тезлик билан анализ ўтказиш керак бўлади.

АНАЛИТИК КИМЁНИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ

Аналитик кимёнинг амалий усуллари қадим замонлардан, баъзи табиий бирикмаларни уларнинг хусусиятларига қараб аниқлашдан бошланган. Лекин у илмий фан сифатида асосан XVII асрнинг ўрталарида, Р. Бойль фанга кимёвий элемент ҳақидаги тушунчани киритгандан кейин ривожланди. Бойль маълум бўлган сифат реакцияларнинг ҳаммасини тартибга солиш ва ўзи бир неча реакцияни тавсия қилиб, “ҳўл усул” билан қилинадиган анализга асос солиди.

XVIII асрда эритмалардан металллар (катионлар)ни группалари билан ажратиш усулининг Т. Бергман томонидан жорий этилиши сифат анализининг ривожланишида алоҳида аҳамиятга эга бўлди. Сифат анализининг микрокристаллоскопик анализ усули М. В. Ломоносов ва, айниқса, Т. Е. Ловицнинг илмий ишлари туфайли вужудга келди. У кальций тузлари иштирокида алангани қизил тусга бўялишидан фойдаланиб, тузлар таркибида кальций мавжудлигини билиб олиш мумкинлигини амалда кўрсатди. Булардан ташқари, Ловиц кашф этган адсорбция ҳодисаси кейинчалик рус ботаниги М. С. Цвет томонидан таклиф этилган хроматографик анализда кенг татбиқ этилди.

Микдорий анализни илмий фан сифатида М. В. Ломоносов асослаб берди. У дастлабки моддаларни ва реакция натижасида ҳосил бўлган моддаларни тарозида тортиб кўришни биринчи марта системали равишда қўллади. Микдорий анализ усулларида фойдаланиш XIX асрнинг бошларида стехиометрик қонунларнинг кашф этилишига олиб келди. Бу қонунларнинг Ж. Дальтон ишларида тажрибада тасдиқланиши кимёда атом назариясини қарор топтирди. Бу назариянинг киритилиши микдорий анализнинг кейинги ривожланишини тезлаштирди.

1859 йилда Р. Бунзен ва Г. Кирхгоф сифат анализининг физикавий усулларида бири — спектрал сифат анализини ишлаб чиқдилар. XIX асрда электрогравиметрик анализ ҳам ривожланди. 1871 йилда Н. А. Меншуткиннинг сифат ва микдорий анализга доир “Аналитик кимё” китоби босилиб чиқди.

XIX асрнинг иккинчи ярми ва XX аср давомида аналитик кимёнинг ривожланиши аорганик, органик ҳамда физик кимёнинг муваффақиятлари билан боғлиқ бўлди. Органик синтезнинг тез суръатлар билан ўсиши ҳам аналитик кимё тараққиётига жуда катта таъсир кўрсатди.

Органик реагентларни (аналитик кимёда) чўктирувчи сифатида дастлаб М. А. Ильинский ва Л. А. Чугаевлар татбиқ этдилар.

Органик реагентлар томчи анализда ва фотометрик анализда кенг қўлланиладиган бўлди. Томчи усулини Н. А. Тананаев ишлаб чиқди.

Австриялик кимёгар Ф. Файгель ҳам томчи анализи соҳасида муҳим ишлар қилди.

XIX асрнинг охири ва XX асрнинг бошларида физик кимёнинг тез тараққий этиши ҳам аналитик кимёнинг ривожланишига катта таъсир қилди. Эрувчанлик кўпайтмаси ҳақидаги В. Нернстнинг ишлари, шунингдек, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг моҳиятига доир ишлар анализ учун катта аҳамиятга эга бўлди. Россияда Н. С. Курнаков бошчилигида “физик-кимёвий анализ” дейиладиган янги усулнинг пайдо бўлиши ва унинг мураккаб системаларнинг кимёвий табиатини “таркиб-хос-

са” диаграммасини тузиш йўли билан аниқлашга имкон бериши аналитик кимё ривожига катта ҳисса қўшди.

Кейинги йилларда аналитик кимёда янги замонавий анализ усуллари яратилди. Аналитик кимёни ривожлантиришга доир илмий изланишлар тўхтовсиз давом этмоқда.

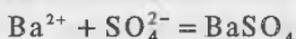
Кимёвий назоратни автоматик усулда бажариш инсон меҳнатини енгиллаштиради, таннархни арзонлаштиради, маҳсулот ишлаб чиқарилишини узлуксиз назорат қилиб туришни, ишлаб чиқариш технологик кўрсаткичларининг бир меъёردа сақланишини таъминлайди ва ҳоказо.

I боб. СИФАТ АНАЛИЗИ

1-§. СИФАТ АНАЛИЗИ УСУЛЛАРИ

Моддалар сифат анализининг асосий вазифаси текшириляётган модданинг кимёвий таркибини ва ундаги катион ҳамда анионларни аниқлашдан иборат. Сифат анализининг асосини кимёвий, физикавий ҳамда физик кимёвий усуллар ташкил этади.

Сифат анализ кимёвий усулда олиб борилганда аниқланаётган компонент (атом, ион, молекула) бирор реагент таъсирида ташқи ўзгариш билан борадиган реакция натижасида чўкмага тушириш, рангли эритма ҳосил қилиш ёки газ ажралиб чиқиши асосида аниқланади. Масалан, эритмада SO_4^{2-} иони борлигини аниқлаш учун у туз (BaSO_4) ҳолида чўкмага туширилади. Бунинг учун текшириляётган эритмага H_2SO_3 ва барийнинг эрувчан тузлари BaCl_2 га қўшилади. SO_4^{2-} иони иштирокида қуйидаги реакция боради:



ва оқ кристалл чўкма ҳосил бўлади. Бу чўкма HCl ва HNO_3 да эримайди.

Агар Cu(II) нинг тузли эритмасига NH_4OH эритмаси ортиқча миқдорда қўшилса, комплекс ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ҳосил бўлиши натижасида эритма кўк рангга киради:



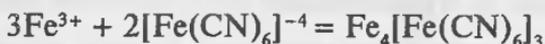
Демак, Cu^{2+} катионини NH_4OH эритмаси ёрдамида аниқлаш мумкин.

Кимёвий реакциялар асосан икки хил — “хўл” ва “куруқ” усулда олиб борилади. Агар реакциялар қаттиқ моддалар билан олиб борилса, у ҳолда бу реакциялар

“куруқ” усулдаги реакцияларга киради. Куруқ усулдаги реакцияларни бажариш учун аниқланаётган қаттиқ модда иккинчи маълум қаттиқ реактив билан ишқаланади. Масалан, тиоцианат CNS^- ионини аниқлаш учун KCNS чинни пластинкада $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ тузи билан ишқаланади. CNS^- ионлари бор бўлган аралашма қизил рангга бўялади:



қизил қон тузи



Куруқ усулдаги реакцияларга аланга рангининг бўйлиши билан борадиган реакциялар ҳам киради.

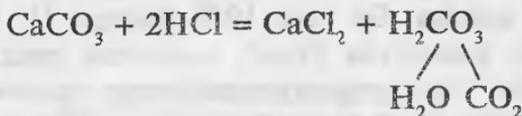
Текширилаётган модда таркибидаги баъзи элементлар ёнганда ўзига хос рангли аланга ҳосил бўлади. Реакцияни бажариш учун тозаланган пластинка ёки хромланган сим текширилаётган эритма билан ҳўлланади ва алангага тугилади. Аланганинг қайси рангга киришига қараб эритмада қандай ион борлиги аниқланади. Масалан, Na^+ алангани сариқ, K^+ — бинафша рангга киритади.

Куруқ усулдаги реакцияларда текширилаётган модда симга ёки пластинкага юқтирилиб, алангага тугилади. Аланганинг қандай рангга бўйлишига қараб, модда таркибида қандай тегишли ион борлиги ҳақида фикр юртилади. Алангани бўйаш ва рангли шиша ҳосил қилиш усуллари пирокимёвий усул деб аталади ва у тоғ жинсларини анализ қилишда кенг қўлланилади.

Куруқ усулдаги реакциялар саноатда жуда чекланган миқдорда қўлланилади, чунки айрим ионларгина ранг ҳосил қилиш хусусиятига эгадир. Бу хилдаги реакциялар лабораторияларда ва геологларнинг ишларида кўпроқ қўлланилади.

Амалиётда сифат анализида, асосан, эритмаларда борадиган реакциялардан фойдаланилади. Бунда анализ қилинаётган намуна аввал эритувчида эритилиб, сўнгра эритма текширилади. Эритувчи сифатида дистилланган сув, минерал кислоталар: HCl , HNO_3 , H_2SO_4 эритмалари, ишқорлар, спиртлар ишлатилади. Агар текширилаётган модда юқорида кўрсатилган эритувчиларда эримаса, у ҳолда

юқори температурада қотишма ҳосил қилиш ва сўнгра эритип усулларидан фойдаланилади. Суюқлантириш реакциялари муфель печларда 800—1000°C да олиб борилади. Анализ қилинаётган модда аввал чинни ҳавончада майдаланади, кейин қотишма ҳосил қилувчилар (қуруқ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ аралашмаси) билан аралаштирилади ва сўнгра печга қўйилади. Бунда анализ қилинаётган модда қўшилган аралашма билан бирикиб эрувчан тузларни ҳосил қилади. Масалан, кальций силикат CaSiO_3 сувда, кислота, ишқор ва спиртларда эримайди. Лекин қотишмага ўтказиш натижасида у сувда эрийдиган Na_2SiO_3 тузи ҳолига ўтади, ҳосил бўлган CaCO_3 ҳам кислотада эриydi:



2-§. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИ БАЖАРИШ УСУЛЛАРИ

Аналитик реакциялар — эритмада аниқланаётган модданинг миқдорига ва анализ учун олинган эритманинг ҳажмига қараб, сифат анализида макро-, яриммакро-, микро-, ультрамикро-, субмикро-, субультрамикро анализ усулларига бўлинади. Аналитик кимё амалиётида асосан макро-, яриммакро- ва микроанализ усуллари қўлланилади. Ультрамикро-, субмикро- ва субультрамикро анализ ўтказиш учун эса махсус шароит ва мослаштирилган аппаратлар керак бўлади.

Макроанализ усули билан реакция ўтказишда текширилаётган модданинг қуруқ оғирлиги 0,5 г дан 1,0 г гача ёки эритма ҳолидаги ҳажми 5 дан 10 мл гача бўлиши керак, яъни бунда микроанализ ўтказишда текширилаётган модданинг оғирлиги тахминан макроанализдагидан 100 марта кам, яъни бир неча миллиграмм, эритма ҳолида эса бир неча томчи олинishi кифоя қилади.

Яриммикроанализда қуруқ модданинг оғирлиги 0,05—0,1 г оралиғида ёки эритма ҳолидаги ҳажми эса 0,5—1,0 мл бўлиши керак.

Яриммикроанализ усулининг макроанализ усулидан фарқи йўқ, лекин унинг баъзи афзалликлари бор. Масалан, анализ ўтказиш учун оз модда талаб қилинади, реактив ҳам кам сарфланади, анализ вақти қисқаради ва санитария—гигиена шароити яхшиланади. Ушбу ўқув қўлланмада сифат анализнинг яриммикро — усули кўриб чиқилган.

Текшириладиган модданинг оғирлиги ёки ҳажмига қараб реакциялар 2—5 мл ҳажмли пробиркаларда томчи ва микрокристаллоскопик усулларда бажарилади. Бу усулда чўкмани эритмадан ажратиш учун асосан центрифугалашдан фойдаланилади, буғлатиш эса тигелларда олиб борилади.

Томчи анализ. Бу усул 1920 йилида Н. А. Тананаев томонидан яратилган бўлиб, аналитик реакциялар реагентларнинг бир неча томчиси билан чинни пластинкаларда ёки фильтр қоғозда ўтказилади. Шиша пластинкада текшириладиган эритманинг бир томчисига бир томчи реактив томизилади. Реакция натижасида чўкма ҳосил бўлади ёки шиша пластинкада ранг ҳосил бўлиши кузатилади. Ранг ҳосил қилувчи томчи реакциялар фильтр қоғозларда ҳам ўтказилади. Аниқланадиган ионларнинг ҳар хил адсорбцион хоссаларига қараб қоғозда бир йўла 2—3 хилдаги рангли ҳалқалар ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Бунда 2—3 хил ионларни аниқлаш имкони яратилади. Томчи реакциялари металл ва қотишмаларни “қириндиз усулда” анализ қилишда кенг қўлланилади. Масалан: қотишма таркибидаги темир ионини аниқлаш учун унга хлорид кислота (HCl) томизилади, бунда қотишма қисман эрийди (темир катиони ҳосил бўлади). Ҳосил бўлган эритма шиша пластинкага олинади ва унга бир томчи гексацианоферрат (III) — $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ томизилади. Кўк рангнинг ҳосил бўлиши намунада темир (II) иони борлигини кўрсатади.

Томчи усули жуда сезгирлиги, танловчанлиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туради. Томчи реакциялар орқали бир неча ион иштирокида керакли ионни аниқлаш мумкин.

Микрокристаллоскопик анализ. Бу усул ионларнинг (элементларнинг) аниқ геометрик шаклли кристаллар

ҳосил қилишига асосланган. Реакция натижасида ҳосил бўлган кристаллар микроскоп орқали кўрилади. Реакциялар шиша пластинкада олиб борилади. Пластинкага текшириладиган эритмадан ва аниқ реактивдан бир томчидан томизилади. Вақт ўтиши билан ҳосил бўлган кристалларнинг шакли ва рангига қараб катион ёки анион аниқланади. Масалан, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ва бошқа катионларни микрокристаллоскопик усулда аниқлаш мумкин.

Бу усулда микроскоп ишлатилганлиги туфайли кам миқдордаги моддаларни ҳам аниқлаш мумкин. Лекин микрокристаллоскопик реакциялар ишлаб чиқаришда кам қўлланилади, чунки текшириладиган эритмадаги бегона компонент ҳам кристаллар ҳосил қилиши, керакли ионни аниқлашга ҳалақит бериши мумкин.

3-§. СИФАТ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА УЛАРГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Сифат анализини ўтказишда фойдаланиладиган реакциялар ва ишлатиладиган реактивлар икки турга: умумий ва ўзига хос (специфик) реакция ҳамда реактивлар ионларни ажратиш олишда ва аниқлашда ишлатилади.

Агар қўйиладиган реактив бир йўла эритмадаги бир неча ион билан ўзаро таъсирлашса, у ҳолда бу *умумий реактив* дейилади, реакция эса *умумий реакция* дейилади. Бу усулдаги реакциялар асосан чўктиришда қўлланилади. Масалан, Cl^- , J^- , Br^- анионларини чўктириш учун сифат анализиде Ag^+ катионидан фойдаланилади, натижада AgCl , AgJ , AgBr чўкмалари ҳосил бўлади. Умумий реакциялар ёрдамида текшириладиган эритмада қайси группа ионлар борлиги ва уларни бошқа элементлардан ажратиш мумкинлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин. Шунинг учун умумий реакциялар ажратиш реакциялари ҳам дейилади.

Эритмадаги аниқланадиган ионни топиш учун ишлатиладиган реактив ўзига хос реактив, реакция эса ўзига хос ёки аниқланиш реакцияси дейилади. Масалан, калий гексацианоферрат (III) билан ўзаро таъсир реакцияси Fe^{2+} катионига хос реакциядир. Бунда эритмада Fe^{2+} бўлган

тақдирдагина кўк чўкма ҳосил бўлади. Демак, $K_3[Fe(CN)_6]$ реактиви Fe^{2+} катионига хос реактивдир.

Va^{2+} катиони калий дихромат $K_2Cr_2O_7 + H_2O$ ёрдамида эритмада аниқланади. Va^{2+} катиони иштирокида бу эритма сариқ рангли чўкма ҳосил қилади, яъни барий хромат $VaCrO_4$ ва CrO_4^{2-} ҳосил бўлади.

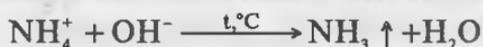
Кимё реактивларга қўйиладиган талаблар

Кимёвий реакцияларда ишлатиладиган моддалар кимёвий реактивлар дейилади. Кимёвий реактивларга қўйиладиган асосий талаб уларнинг тозалигидир. Ифлосланган реактивлар ишлатилганда текширилаётган модданинг анализи нотўғри натижаларга олиб келади. Тозалик даражасига қараб кимёвий реактивлар қуйидаги синфларга бўлинади: техник (Т) тоза (Ч) — буларда бегона — қўшимчаларнинг миқдори 2% дан ошмайди. ЧДА — анализ учун тоза, бегона аралашманинг миқдори 1% гача, (ХЧ) кимёвий тоза, аралашмалар 0,1% гача, (ВЧ) жуда тоза ва (ОСЧ) алоҳида тозаланган. Охириги иккита синфга оид реактивлар ниҳоятда тоза, яъни уларда бегона аралашмалар 0,01—0,00001% гача бўлади.

Реактивларнинг тозалик даражаси ГОСТ лар ва техник шартлар билан белгиланади. Кўпчилик аналитик ишларни бажариш учун “ХЧ” ва “ЧДА” маркали реактивлардан фойдаланилади.

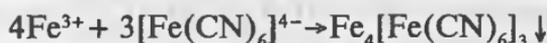
4-§. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ ЎЗИГА ХОСЛИГИ ВА СЕЗГИРЛИГИ

Реакцияларнинг ўзига хослиги. Алоҳида ионларни аниқлашда шу ионга хос реакциялар муҳим ўрин тутати. Бунда изланаётган ионни бошқа ионлар иштирокида ҳам аниқлаш мумкин бўлади. Масалан, аммоний катиони NH_4^+ ни аммоний тузларига ўювчи ишқорлар $NaOH$ ёки KOH қўшиб қиздирилганда газ ҳолдаги аммиак ажралиб чиқишидан билиш мумкин:

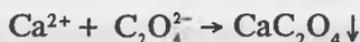


Аммиакнинг ажралиб чиқаётганлиги унинг ўткир ҳидидан ёки сув билан намланган қизил лакмус қоғознинг кўкаришидан билиб олинади. Кимёвий анализда ишлатилган ҳамма аорганик бирикмалардан фақат аммоний тузларигина ишқорлар билан қиздирилганда газ ҳолдаги NH_3 —ажралиб чиқади; шунинг учун ишқор иштирокида ва температура таъсирида борадиган реакциялар аммоний NH_4^+ катионига хос реакция ҳисобланади.

Fe^{3+} катиони билан калий гексоцианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ орасидаги реакциялар фақат Fe^{3+} га хосдир, чунки ҳосил бўладиган тўқ кўк чўкма $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ фақат Fe^{3+} катионига хос:



Кўп ионли аралашмага қўшилган реактив фақат баъзи ионлар билан реакцияга киришса, бу реакция селектив ёки танловчан реакция дейилади. Масалан, таркибида турли хил катионлар бор эритмага аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси таъсир эттирилганда у фақат Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ва Zn^{2+} катионлари билангина реакцияга киришади ва чўкма тушади:



Бу реакция биттагина Ca^{2+} га хос эмас, у селектив реакцияларга киради, чунки $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ бошқа катионлар билан Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , CaC_2O_4 га ўхшаш оқ кристалл чўкмалар ҳосил қилади.

Агар модда таркибида фақат Ca^{2+} ни аниқлаш лозим бўлса, у ҳолда аввал Ca^{2+} ни аниқлашга халақит берадиган катионларни ажратиб олиш шарт, шундан кейингина Ca^{2+} ни аниқлашга киришиш мумкин.

Халақит берадиган ионларни эритмадан ажратиб олишнинг имкони бўлмаса, уларни ниқоблаш (маскировка) усулидан фойдаланилади. Халақит берадиган ионларни ниқоблаш, органик бирикмалардан цианид-, роданид-, фторид-, фосфат-, оксалат-, KCN , KCNS , NaF , Na_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ва бошқалардан фойдаланилади, органик бирикмалардан асосан вино кислота ва лимон кислота ниқоблаш учун ишлатилади.



Масалан, Co^{2+} катионини аниқлаш учун аммоний роданид NH_4CNS кристаллидан солинади. Бунда Co^{2+} иони бўлса кўк рангдаги комплекс бирикма ҳосил бўлиши керак:



Бу реакцияга эритмадаги Fe^{3+} катиони халақит беради, чунки Fe^{3+} билан таъсирлашган аммоний роданид — қизил рангли $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ тузини ҳосил қилади, натижада кўк ранг билинмай қолади. Шунинг учун Fe^{3+} ни “яшириш” мақсадида текшириლაётган эритмага, натрий фторид қўшилади. Натижада рангсиз барқарор комплекс анион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ҳосил бўлади $\text{Fe}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}_6]^{3-}$ ва у Co^{2+} ни аниқлашга халақит бермайди.

Реакциянинг сезгирлиги миқдор жиҳатдан бир-бири билан боғланган икки кўрсаткич — топилиш минимуми ва суюлтириш чегараси билан характерланади.

Реакция бажарилаётганда модданинг айни шароитида топилиши мумкин бўлган энг кам миқдори *топилиш минимуми* дейилади ва у микрограммалар, яъни граммнинг миллиондан бир қисми билан $1 \text{ мкг} = 0,000001 \text{ г} = 10^{-6} \text{ г}$ ифодаланади.

Топилиш минимуми билан бирга шу реакция ёрдамида топилиши мумкин бўлган энг кичик концентрацияни ифодаловчи *суюлтириш чегараси* ҳам кўрсатилади.

Суюлтириш чегараси 1: Д билан ифода қилинади, бунда Д — эритувчининг топиладиган ион ёки модданинг 1 г оғирлик қисмига тўғри келадиган оғирлик миқдори.

Реакцияларнинг сезгирлиги. Аналитик кимёда қўлланадиган реакциялар етарли даражада сезгир бўлиши керак. Реакциянинг сезгирлиги шу реакция содир бўлганлиги сезиладиган минимал концентрация билан белгиланади.

Модда ёки ионнинг реакция ёрдамида топилиши мумкин бўлган миқдори унинг топилиш минимуми дейилади. Аналитик кимёда топилиш минимуми граммнинг миллиондан бир улушини ташкил қилади, яъни микрограммлар (мкг) билан ифодаланади, K^+ катионнинг натрий гексакобальтинитрит (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таъсирида то-

пилиш минимуми мкг тенг, яъни катион K^+ ни эритмада аниқлаш учун унинг эритмадаги миқдори 4 мкг дан кам бўлмаслиги керак, акс ҳолда суюлтириш чегараси ошиб кетади ва катионни аниқлаб бўлмайди.

Суюлтириш чегараси, деганда эритма неча марта суюлтирилгандан кейин ҳам изланаётган ионни аниқлаш мумкин бўлган минимал концентрация тушунилади. Масалан, K^+ катионини аниқлаш реакциясида унга $Na_3[Co(NO_2)_6]$ таъсир эттирилганда сариқ рангли кристалл чўкма $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ ҳосил бўлади. Реакциянинг сезгирлиги унинг суюлтириш чегараси орқали белгиланади — 1 : 50000. Демак, K^+ катионини аниқлаш учун 50000 см³ (50 л) эритмада камида 1 г калий катиони бўлиши керак.

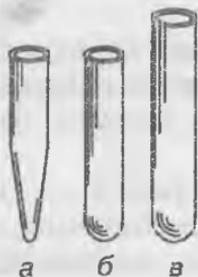
Реакция сезгирлигининг ошиши биринчи навбатда текшириляётган эритмада ион концентрациясининг ошиши билан боғлиқ. Шунинг учун кўп суюлтирилган эритмалар аниқлаш реакцияси бошлангунга қадар сувли ваннада буғлатилади. Реакциянинг сезгирлиги температурага, эритманинг муҳитига ва текшириляётган эритмада бошқа компонентларнинг борлигига ҳам боғлиқ.

5-§ ЯРИММИКРО УСУЛ БИЛАН ҚИЛИНАДИГАН СИФАТ АНАЛИЗДА ИШЛАТИЛАДИГАН КИМЁВИЙ ИДИШЛАР, АСБОБЛАР ВА УСКУНАЛАР

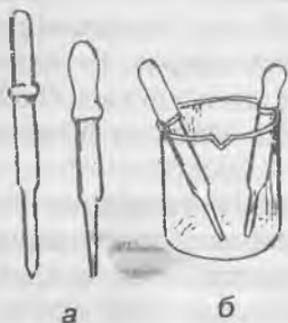
Яриммикроанализда асосан микроанализ принциплари сақланиб қолади. Лекин ишлатиладиган реактивлар миқдори жуда кам бўлганлиги туфайли бу усулда бирмунча бошқа аппаратлар ва техника қўлланилади. Газ ҳолидаги моддалар, масалан, карбонат ангидрид CO_2 , водород сульфид H_2S олинаётганда Кипп аппарати ўрнига газ ўтувчи най ўрнатилган пробирка ишлатилади.

Кимёвий идишлар. Яриммикроанализда куйидаги шиша ва чинни идишлардан фойдаланилади.

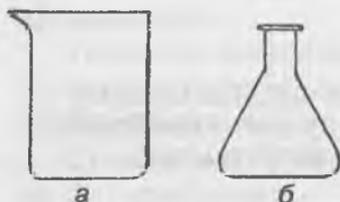
Пробиркалар. Реакцияларни бажариш учун конуссимон ва цилиндрсимон пробиркалар ишлатилади. Конуссимон пробиркаларнинг туби ингичка бўлиб, кам миқдордаги чўкмалар тушганда ва ранг ҳосил бўлганда идиш



1-расм. Пробирка



2-расм. Капилляр ва пипеткалар



3-расм. Стакан колбалар

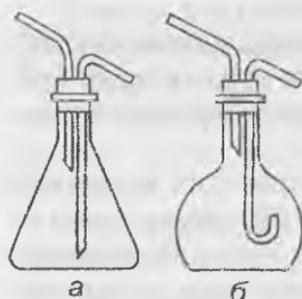
тубида яққол кўринади. Идишдаги эритма миқдорини билиш учун даражаланган пробиркалар ҳам ишлатилади (1-расм).

Капилляр пипеткалар. Улар шиша найчалардан ясалган бўлиб, узунлиги 8—12 см бўлади. Пастки учлари капилляр ҳолида чўзилган. Юқориги учига эса резина қалпоқча ёки резина най кийдирилади. Бу резина найга шиша золдир жойланган бўлади. Резина най ёки қалпоқчаларни сиқиб бўшатиш орқали пипеткага эритма тўлдирилади ёки ундан бўшатилади. Капилляр пипеткалар текшириляётган эритмали пробиркадан эритмани олиб, контроль тажриба ўтказиш учун ишлатилади. Пипеткаларни ҳар гал ишлатгандан сўнг уларни дистилланган сувда 2—3 марта чайилади. Тоза пипеткалар стол устига эмас, балки дистилланган сувли стаканга солиб қўйилади (2-расмга қ.)

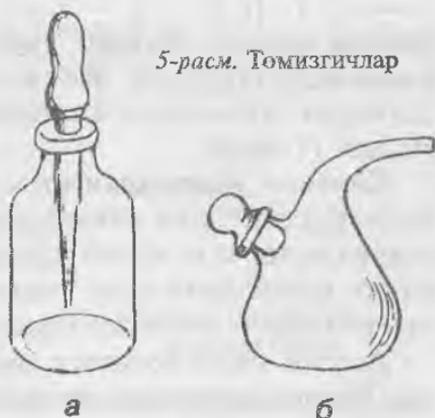
Стакан ва колбалар. Аналитик реакцияларни бажаришда кимёвий эритмалар ва суюқликларни солиш учун кимёвий таъсирларга чидамли стакан ва колбалар ишлатилади (3-расм). Стаканлар су-

юқликни қуйиш қулай бўлиши учун тумшукли колбалар конуссимон ва юмалоқ бўлади. Бу идишлар қиздиришга чидамли юпқа шишадан ясалади.

Ювгичлар. Пробиркаларга дистилланган сув солишда ва идиш тубидаги чўкмаларни ювишда ювгичлардан (4-расм) фойдаланилади. Ювгич тайёрлаш учун конуссимон тубли колбалар олиб, уларга икки тешикли резина тиқин тиқилади ва бу тешикларга 2 та букилган шиша най ўрнатилади. Найлардан бирининг пастки учи идишнинг тубига бориши керак, юқориги қисми эса 60—70° бурчак остида букилган бўлади. Юқори учига резина най кийдири-



4-расм. Ювгичлар.



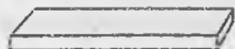
5-расм. Томизгичлар

либ, капиллярга уланади. Иккинчи шиша найнинг ҳам юқориги қисми букилган бўлади. Бу най колбага ҳаво пуфлаш учун хизмат қилади.

Томизгичлар. Концентрланган кислота, ишқор ва аммиак эритмалари томчилаб ишлатилгани учун улар томизгичларда ёки томизгичли шиша идишларда (5-расм), мўрили шкафта сақланади.



а

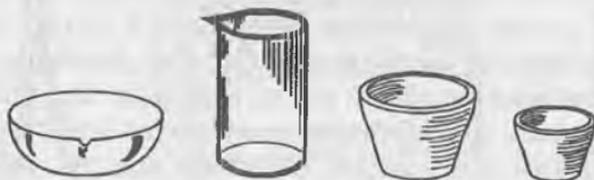


б

Соат ойнаси ва шиша пластинка. Томчи аналитик реакциялар ўтказиш учун соат ойнаси ишлатилади. Уларнинг сирти қавариқ қўринишга эга бўлиб, диаметри 4—5 см ни ташкил этади. Микрокристаллоскопик реакциялар ўтказиш учун шиша пластинкалар ишлатилади (6-расм).

6-расм. Соат ойнаси ва шиша пластинка.

Чинни косача (стакан) ва тигеллар. Бу идишлар эритмаларни қиздиришга хизмат қилади. Масалан, эритмаларни косачаларда буғлатиш қулайдир. Концентрланган сульфат кислотани суюлтираётганда катта миқдорда ис-



7-расм. Чинни косача, стакан ва тигеллар.

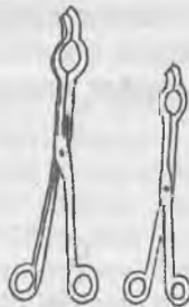
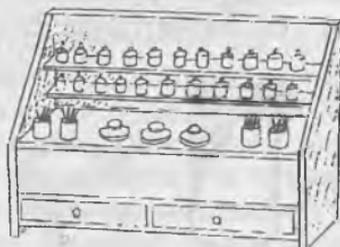
сиқлик чиқади, шунинг учун бу жараён чинни стаканларда олиб борилади. Кичик ҳажмдаги эритмаларни буглатиш ва чўкмаларни қиздиришда чинни тигеллар ишлатилади (7-расм).

Кимёвий идишларни тозалаш. Лаборатория ишларини бажаришдан олдин анализ учун керак бўладиган идиш ва ускуналарни тахт қилиб қўйиш керак. Ишни бошлашдан олдин идишларни жуда тоза ювиш зарур, акс ҳолда анализ натижаси катта хатоликларга олиб келади.

Асосий ювиш воситаси сифатида иссиқ сув ишлатилади. Шиша идишнинг деворларида сув туриб қолмаслиги идишнинг яхши ювилганлигини билдиради. Агар идиш деворларида чўкма қолдиқлари бўлса, у ҳолда идиш чўтка тозалагич билан ишқалаб ювилади. Тозалагични ишлатаётганда эҳтиёт бўлиш зарур, чунки тозалагичнинг уч қисми идишнинг тубига тегиб уни тирнаши ёки дарз кетказиши мумкин. Бунинг олдини олиш учун тозалагич учига резина қалпоқча кийгизиб қўйиш керак. Идишни тозалагич билан тозалаб ювгандан сўнг, уни иссиқ сув билан чайиб, албатта дистилланган сувда 2—3 марта чайиш лозим.

Агар қолдиқлар сув билан тўлиқ ювилмаса унда бу идишни махсус ювиш воситалари: кислота ёки хромли аралашма билан ювиш лозим, шундан кейин яна дистилланган сув билан чайилади.

Ускуналар. Сифат анализда қўйидаги ускуналар ишлатилади: газ горелкалари, сув ҳаммомлари, центрифугалар, микроскоплар, реактивлар тўплами қўйилган штативлар, тигель тутқичлар, пробиркалар ва (8—9—10 расмлар) ҳоказолар.

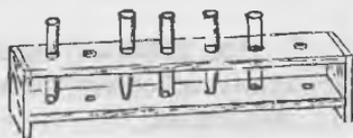


8-расм. Центрифуга ва штатив.

9-расм. Тигель тутқичлар.

Электр центрифугалар. Сифат анализи бажарилаётган вақтда чўкма енгил ва эритма ҳажми кам бўлса, уларни филтрлаш усули билан ажратиб бўлмайди.

Яриммикроанализда чўкма эритмадан центрифуга ёрдамида ажратилади. Бунда центрифуга айланганда заррачалар марказдан қочма куч таъсирида тезда пробирка тубига чўкма ҳолида тўпланади ва эритма тиниқ бўлиб қолади. Центрифугада пробиркаларни қўйиш учун 4 та ёки 12 та пробиркага мўлжалланган алоҳида уячалар бор.



10-расм. Пробиркалар, штативи билан.

Реактивлар тўплами қўйиладиган штативлар. Яриммикро усулда реактивлар жуда оз сарфлангани учун улар 10—15 мл сифимли шиша идишларда сақланади. Бу эса унча катта бўлмаган штативда (8-расм) ишга керак бўладиган кўпгина реактивларни жойлаштиришга ва анализни шу жойдан қўзғалмасдан бажаришга имкон беради.

Штативда реактивли шиша идишлар қўйиладиган уячали 3—4 токча бор. Пастки токча қуруқ реактивлар учун, юқоридаги токчалар эса эритмалар учун мўлжалланган бўлади.

6-§. АНАЛИТИК КИМЁ ЛАБОРАТОРИЯСИДА ИШЛАШ ТАРТИБИ

Сифат ва миқдорий анализдан лаборатория ишлари ўтказган талабалар кимёвий тажриба ўтказиш асосларини, техникасини ва келгусида бошқа лабораторияларда қандай ишлашни ўзлаштирадилар. Шунинг учун талабалар, аввало аналитик кимё лабораториясида ишлаш тартибини пухта ўзлаштириб олишлари керак, бу тартиб ҳамма кимёвий лабораториялар учун умумийдир.

1. Ишни бошлашдан олдин талабалар дарсликдан ишни бажариш услубияти билан танишадилар. Халат киядилар.

2. Иш вақтида тартибни сақлаш, иш жойида ва умуман лабораторияда тозалikka риоя қилишлари шарт.

3. Иш жойини кераксиз буюмлар (сумка, идишлар, кераксиз асбоблар ва ҳоказо) билан қалаштириб юбормаслик керак.

4. Реактивларни оғзи берк идишларда сақлаш лозим. Ишлатилгандан сўнг реактивли идишларнинг оғзини ёпиб, штативдаги ўз ўрнига қўйиш керак.

5. Газ ва тутун ажралиши билан борадиган реакцияларни сўрма вентиляцияли шкафда ўтказиш зарур.

6. Реактивлар, газ, сув ва электр энергияси исроф қилинмаслиги керак.

7. Ишлатилган ишқорлар, кислоталар, симоб бирикмаларини, қўрғошин сульфидларни умумий канализацияга оқизиш ярамайди. Уларни алоҳида ажратилган идишларга йиғиш лозим.

8. Яхши созланган, кўк аланга бериб ёнувчи газ горелкаларидан фойдаланиш керак.

9. Иш туташни билан электр энергияси, газ ва сувни ўчириш, идишларни ювиш, иш жойини тозалаш ва лабораторияни тартибга келтириш керак.

10. Иш жараёнида хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя қилиш лозим.

Лаборатория журналинини тутиш тартиби. Лаборатория журналинини тартибли ва кўрсатилган шаклда тутиш керак. Дарс вақтида барча жараённи лаборатория журнаliga ёзиш шарт эмас. Сифат анализи бажарилаётганда натижаларни журналга қуйидаги тартибда ёзиш тавсия қилинади:

1. Лаборатория ишининг номи.

2. Лаборатория ишини олиб бориш тартиби.

3. Реакция тенгламаларининг молекуляр ва ионли ҳолатдаги кўриниши, бу реакциялардан кўзда тутилган мақсад, бажарилиш шароити ва ташқи эффекти (чўкма ҳосил бўлиши, газ ажралиши ёки эритма рангининг ўзгариши).

7-§. ХАВФСИЗЛИК ТЕХНИКАСИ

Лаборатория ишларини бошлашдан олдин талабалар хавфсизлик техникаси қоидалари билан пухта танишган бўлишлари керак. Бу қоидалар қуйидагилардан иборат:

1. Концентрланган кислота ва ишқор эритмалари, шунингдек, хромли аралашма билан ишлаётганда эҳтиёт бўлиш зарур. Уларнинг қўлга ва кийимга тегишидан сақланиш лозим.

2. Концентрланган сульфат кислотани суюлтираётганда сувни кислотага эмас, балки аксинча кислотани сувга оздан қуйиш керак, чунки концентрланган сульфат кислотага сув қўшилганда катта миқдорда иссиқлик чиқади ва оқибатда идишлардан ташқарига кислота сачраб кетиши мумкин.

3. Катта миқдордаги концентрланган кислота қуйилаётганда резина қўлқоп, фартук, этик кийиш ва ҳимоя кўзойнагини тақиш керак.

4. Концентрланган кислота, ишқорлар ва аммиак эритмаларини пипеткага оғиз ёрдамида чиқариб олиш қатъиян ман этилади.

5. Қаттиқ ҳолдаги моддаларни пинцет ёки қисқичлар билан дона-дона қилиб, майдаланганини эса чинни қошиқда олиш керак.

6. Заҳарли моддалар, масалан, барий, кўрғошин, мишь-як, цианид билан ишлаётганда уларни организмга таъсир этмаслиги учун респиратор ёки дока боғлами тутиб олиш шарт, иш тутагандан кейин эса қўлни совунлаб ювиш керак.

7. Кимё лабораториясида овқатланиш қатъиян ман этилади.

8. Лабораторияда ёнувчан ва портловчан моддаларни сақлаш ва уларга яқин жойда аланга, электр асбоблари билан ишлаш тақиқланади.

Тиббий биринчи ёрдам кўрсатиш. Лабораторияда ишлаётганда хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя қилмаслик турли бахтсиз ҳодисаларга, шу жумладан 1, 2, 3-даражадаги куйишларга олиб келиши мумкин.

Биринчи даражали куйганда тери қизаради. Бунда куйган жойга 90—95% ли этил спиртга бўктирилган пахта босилиши лозим.

Иккинчи даражали куйган терида пуфакчалар ҳосил бўлади. Бу ҳолда терини 90—95% ли этил спирт ёки 5% ли KMnO_4 эритмаси билан ювиб ташлаш керак.

Учинчи даражали куйганда тери жуда қаттиқ шикастланади. Бунда шикастланган жой тоза дока боғлами билан боғланиб, бемор тиббиёт бўлимига олиб борилиши керак.

Тери концентрланган сульфат кислотада куйган бўлса, шу жой дастлаб қуруқ дока билан аста-секин артилади, шундан сўнг яхшилаб, аввал сув билан, сўнгра натрий гидрокарбонат NaHCO_3 нинг 3%ли эритмаси билан ювилади. Агар реактив кўзга сачраган бўлса, кўз мўл миқдордаги сув билан ювилиши керак, сўнгра тезда зарарланган кишини тиббиёт бўлимига олиб бориш керак. Тери суюлтирилган кислота ёки ишқор эритмаси таъсирида куйса, шу жой аввал мўл миқдордаги сув билан ювилиши керак. Сўнгра (агар кислота таъсирида куйган бўлса) натрий гидрокарбонат (ичимлик сода) эритмаси билан, ишқор таъсирида куйган бўлса, шу жой сирка кислотанинг 1% ли эритмаси билан ювилиши лозим. Агар оғиз ва лаб кислота таъсирида куйган бўлса, бу органларни ўсимлик ёғининг сувли суспензияси билан чайиш керак. Оғиз ва лаб ишқорда ёки аммоний гидрат таъсирида куйса, бу органлар сирка ёки лимон кислотанинг 1% ли эритмаси билан чайилиши лозим.

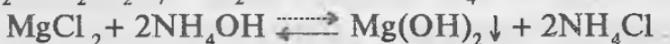
Аммиак билан заҳарланганда беморга кўп миқдорда лимон ёки сирка кислота қўшилган сув ичириб, қусишга мажбур қилиш лозим. Шундан сўнг ўсимлик мойи, тухум оқсили ёки сут ичиш лозим бўлади. Агар тананинг бирор жойи жароҳатланса, ўша жой йоднинг спиртли эритмаси ёки 5% ли водород пероксид билан ювиб боғланиши керак. Агар жароҳат жиддий бўлса, тиббиёт бўлимига мурожаат қилиш зарур.

Ёнғинга қарши хавфсизлик чоралари. Агар ёнғин содир бўлса, газ ва электр ускуналарини тезда ўчириб, хонадан барча ёнадиган ва портлайдиган моддаларни олиб чиқиш керак. Оловни ўт ўчиргич, қум ёки асбест шолча билан ўчириш лозим. Агар ёнғинни шу усулда ўчиришнинг имкони бўлмаса ўт ўчирувчилар командасини ёрдамга чақириш лозим бўлади.

II боб. НАЗАРИЙ МАСАЛАЛАР

8-§. МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИ

Аналитик реакциялар, асосан, қайтар реакциялардир, яъни бир вақтда бир-бирига қарама-қарши йўналишда борадиган реакциялардир. Масалан: Ba^{2+} ва Fe^{3+} ионларини топиш реакциялари ана шундай реакциялар жумласига киради:



Бундай тенгламаларда тенглик белгиси-ўрнига қайтарлик белгиси \rightleftharpoons қўйилади. Бир вақтда содир бўладиган икки реакциянинг бири чапдан ўнгга томон борса (\rightarrow) *тўғри реакция*, ўнгдан чапга борса (\leftarrow) *қайтар реакция* дейилади.

Умумий кимё курсидан маълумки, эритмада реакция учун олинган ва реакция натижасида ҳосил бўлган ҳамма моддалар доимо мавжуд бўлганидагина қайтар реакциялар кимёвий мувозанатга олиб келади.

Кимёвий мувозанатнинг вужудга келишига сабаб шуки, дастлаб, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари ва, демак, тўғри реакциянинг тезлиги катта бўлади; вақт ўтиши билан бу миқдорлар камайиб, ҳосил бўлаётган моддалар концентрацияси ва тескари реакция тезлиги ортади ва маълум вақтдан кейин улар бир-бирига тенглашиб қолади.

Кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияларга киришадиган моддалар концентрациясининг вақт бирлигида ўзгариши билан ўлчанади. Маълумки, молекула ёки ионларнинг ўзаро тўқнашиши кимёвий реакцияларни вужудга келтиради, демак, бир хил шароитда уларнинг тўқнашишлари қанча кўп бўлса, реакциянинг тезлиги ҳам шунча катта бўлиши керак, реакциянинг тезлиги моддалар концентрациясига боғлиқ бўлиб, эритмадаги ҳар бир моле-

кула ёки ионнинг концентрацияси қанча кўп бўлса, улар шунча тез тўкнашиб туради. Масалан. эритмада қуйидаги қайтар реакция бораёпти, деб фараз қилсак,



бунда: А, В, С, D — реакцияда иштирок этган эритмадаги моддалар миқдори.

Тўғри реакциянинг тезлиги А ва В моддаларнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир.

Маълумки реакцияга киришадиган ва реакция натижасида ҳосил бўладиган моддаларнинг концентрациялари бир литрдаги моль миқдори билан ифодаланади, тенгламаларда моддаларнинг концентрациялари ўрта қавс ичига олиб кўрсатилади. Демак, тўғри реакциянинг тезлигини қуйидагича ёзиш мумкин:

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

Бунда: v_1 — тўғри реакциянинг тезлиги; K_1 — тўғри реакциянинг тезлик константаси деб аталувчи пропорционаллик коэффициентиги.

Агар [А] ва [В] моддалар концентрациялари 1 моль бўлса:

$$v_1 = K_1$$

Реакцияга киришадиган ҳар битта модданинг концентрацияси 1 моль/литр бўлганда (ёки уларнинг кўпайтмаси бирга тенг бўлганда) борадиган реакциянинг шу шароитдаги тезлиги унинг *тезлик константаси* дейилади. Худди шунга ўхшаш, тескари реакциянинг тезлигини қуйидагича ёзиш мумкин:

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

Илгари айтиб ўтганимиздек, реакция давомида А ва В моддаларнинг концентрациялари борган сари камайиб, С ва D моддаларнинг концентрациялари ортиб боради. Демак, вақт ўтган сари тўғри реакциянинг тезлиги камайиб, тескари реакциянинг тезлиги нолдан бошлаб ортиб боради. Ниҳоят, маълум вақтдан кейин реакциялар тезлиги тенглашиб қолади.

Реакцияга киришаётган моддалар системасининг тўғри ва тескари реакциялар тезликлари ўзаро тенглашганда кимёвий мувозанат вужудга келади.

Кимёвий мувозанат вақтида ҳар бир модданинг қанча молекуласи реакцияга киришса, қарама-қарши реакция натижасида улардан ўшанча миқдорда яна қайта ҳосил бўлади. Демак, кимёвий мувозанат вужудга келганда реакция бораётган аралашмадаги моддалар концентрацияси ўзгармай қолади. Бунда реакция гўё тўхтаб қолгандек бўлади; аслида эса иккала реакция ҳам давом этаверади, бироқ уларнинг бири иккинчисининг натижасини йўққа чиқара боради.

Шундай қилиб, кимёвий мувозанат *ҳаракатчан* ёки *динамик* мувозанатдир.

Мувозанат ҳолатида $v_1 = v_2$ бўлади. Бу тенгламага (1) ва (2) тенгламалардаги v_1 ва v_2 ларнинг қийматини қўямиз:

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

Концентрациялар ифодасини тенгламанинг бир томонига, доимий миқдор K_1 ва K_2 ларни эса иккинчи томонга кўчирамиз:

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

Икки константанинг нисбати ҳам доимий сон бўлади, уни K билан белгилаб, (3) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

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

Худди шунга ўхшаш



реакциянинг мувозанати реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси қуйидаги:

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

тенгламани қаноатлантирган вақтда вужудга келади.

Умумий ҳолда



реакция учун (m , n , p ва g) — стехиометрик коэффициентлар мувозанат ҳолатида:

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

Мазкур тенглама (4) кимёнинг энг асосий қонунларидан бўлган *массалар таъсири қонунининг* математик ифодаси бўлиб, у қуйидагича таърифланади:

Мувозанат ҳолатида реакция натижасида ҳосил бўлган моддалар концентрациялари кўпайтмасининг реакция учун олинган моддалар концентрациялари кўпайтмасига бўлган нисбати берилган температурада шу реакция учун доимий сон бўлиб, мувозанат константаси дейилади.

Кимёвий мувозанат константаси реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига боғлиқ эмас ва ўзгармас босим ҳамда температурада доимийлигича қолади. Босим ҳамда температура ўзгарганида мувозанат константасининг қиймати ҳам ўзгаради. Бошланғич моддалар концентрациясининг ортиши реакция маҳсулотларининг ҳосил бўлишини (демак, концентрациясини) кўпайтиради.

Кимёвий мувозанат константасининг қийматига қараб, системадаги тўғри ёки тескари реакция тезроқ бораётганлиги ҳақида фикр юритиш мумкин.

Мувозанат константаси K нинг физик маъносини унинг K_1/K_2 га тенглигидан билса бўлади. K нинг қиймати 1 дан катта бўлса, у берилган температурада тўғри реакциянинг тезлиги тескари реакциянинг тезлигидан катта эканини кўрсатади. Агар K нинг қиймати бирдан кичик бўлса, бу тескари реакциянинг катта тезлик билан бораётганини билдиради.

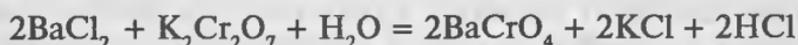
Демак, K нинг сон қийматига қараб, реакциянинг қайси томонга бораётганини билиш мумкин. Агар мувозанат константаси K жуда катта бўлса, бу тўғри реакция деярли охиригача боришини, тескари реакция эса деярли бўлмаётганини билдиради. Бошқача қилиб айтганда, бу ҳолда мувозанат ўннга силжиган бўлади. K нинг қиймати жуда кичик бўлса асосан тескари реакция кетиб, мувозанат чапга кучли даражада силжиган бўлади. Ниҳоят, агар K нинг қиймати бирга яқин бўлса, реакция қайтар бўлади.

Куйида системанинг мувозанат ҳолати K нинг қийма-тидан ташқари, реакцияга киришаётган моддаларнинг дастлабки концентрацияларига ҳам боғлиқ бўлиши кўрсати-лган. Аксинча, мувозанат константаси K моддаларнинг дастлабки концентрациясига боғлиқ эмас. K нинг дои-мийлигини ҳам худди ана шу маънода тушунмоқ керак. Чунончи, A ва B моддаларнинг концентрациялари қан-дай бўлишидан қатъи назар

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

нисбат мувозанат ҳолатида, ўзгармас температурада бир хил қийматга эга бўлади. Температуранинг ҳар қандай ўзгариши K қийматининг ўзгаришига олиб келади. Бош-қача қилиб айтганда, берилган модда маълум бир темпе-ратурада қандайдир муайян эрувчанликка эга бўлса, ҳар бир температура учун реакция мувозанат константаси-нинг ҳам маълум қиймати тўғри келади.

Фараз қилайлик:



реакцияда мувозанат қарор топгандан кейин реакция учун олинган моддаларнинг бирортасидан (масалан, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) қўшилади. Мувозанат дарҳол реакция маҳсулотлари BaCrO_4 , KCl ва HCl ҳосил бўлиши томонига силжийди. Бу реакция

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

нисбат реакция константаси K га тенг бўлгунча шу йўна-лишда давом этади. Энди мувозанат ҳамма моддаларнинг бошқа концентрацияларида вужудга келади.

Худди шунга ўхшаш, реакция натижасида ҳосил бўла-диган моддалардан бирининг, масалан, KCl нинг қўши-лиши тесқари реакциянинг тезлигини вақтинча ошира-ди. Шундай қилиб, реакцияга киришаётган моддалардан бирининг қўшилиши кимёвий мувозанатни силжитади ва бу жараён реакцияда иштирок этаётган ҳамма моддалар-нинг концентрациялари массалар таъсири қонуни тенг-ламасини қаноатлантирмагунча давом этаверади. Қўшил-

ган модда қайси реакцияга сарфланса, ҳамма вақт шу реакциянинг тезлиги ортади.

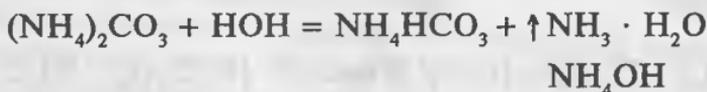
Бундан муҳим хулоса чиқариш мумкин: қайтар реакцияларда дастлабки моддалардан бирини (масалан, BaCl_2 ни) — етарли даражада тўлиқ ўзгартириш учун шу ўзгаришни вужудга келтирадиган реагентдан (мазкур мисолда бундай реагент $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) мўлроқ таъсир эттириш керак.

Фойдаланиш қулай бўлиши учун, кўпинча, мувозанат константаси K нинг ўрнига мувозанат константаси кўрсаткичидан фойдаланилади, бу кўрсаткич мувозанат константаси логарифмининг тескари ифодасидир:

$$pK = -\lg K$$

$pK > 0$ бўлганда тескари реакция, $pK < 0$ бўлганда эса тўғри реакция кўпроқ содир бўлади.

Анализлар ўтказишда кўпчилик кимёвий реакциялар охиригача бориб, маълум миқдорда маҳсулот ҳосил қилишининг муҳим аҳамияти бор. Мувозанат константасидан ва мувозанатнинг силжиши мумкинлигидан фойдаланиб, кимёвий системага реакцияга киришаётган моддалардан бирини мўл миқдорда қўшиш орқали исталган натижага эришиш мумкин. Масалан, аналитик кимёда кўпчилик катионларни чўктириш учун ишлатиладиган аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эритмада гидролизланади:



Бу реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича бўлади:

$$K = \frac{[\text{NH}_4\text{HCO}_3] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 15,3$$

K нинг қиймати катта эканлиги аммоний карбонатнинг анчагина қисми гидролиз маҳсулотларига айланганлигини кўрсатади. Реакция маҳсулотларидан бирининг концентрациясини, масалан, аммиакнинг концентрациясини тахминан 10 марта ошириш билан реакциянинг мувозанатини чапга силжитиш мумкин. Бунда мувозанат

константаси ўзгармас бўлганда бошланғич аммоний карбонатнинг концентрацияси ҳам 10 марта ортади ва гидролизланиш даражаси камаяди. Бу ҳолда Ле-Шательеннинг мувозанатни силжитиш принципи амал қилади: *Кимёвий мувозанат ҳолатида турган системага бирор ташқи таъсир ўтказилса, унда мувозанат шу таъсирнинг камайишига олиб келадиган томонга силжийди.*

Массалар таъсири қонунининг аналитик кимёда аҳамияти жуда катта бўлиб, ундан қуйидаги соҳаларда фойдаланилади.

1. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш константасини ҳисоблаш;

2. Гидролиз константасини ҳисоблаш;

3. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлигини ҳисоблаш;

4. Ёмон эрийдиган чўкмаларнинг ҳосил бўлишини ва уларнинг эришини ҳисобга олиш.

5. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари йўналиши.

Мувозанат константасининг тенгламасини ифодалашда эритмада эриган ҳолатда бўлган ионлар ёки молекуляр бирикмаларгина ҳисобга олинади.

Агар реакцияга киришаётган моддалар чўкма таркибидан газсимон модда кўринишида ажралиб чиқаётган бўлса, уларнинг эритмадаги актив миқдорини аниқлаш мумкин бўлмаса, уни доимий деб қабул қилинади ва K билан белгиланади.

Эритувчи кимёвий реакцияга киришган ҳолатда унинг миқдори доимий деб қабул қилинади.

Чўкма иштирокидаги реакциянинг мувозанат константаси ушбу кўринишга эга бўлади:



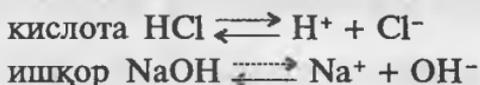
$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Ca(OH)}_2]}$$

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

9-§. ЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАР. ЭЛЕКТРОЛИТИК ДИССОЦИЛАНИШ НАЗАРИЯСИНИНГ АСОСЛАРИ

Электролитик диссоциланиш назариясини 1887 йилда С. Аррениус яратган. Бу назария бўйича ҳамма моддалар электролитларга ва электролитмасларга бўлинади. Электролитларнинг сувдаги эритмалари ва суюқланмалари ўзидан электр токини ўтказишади. Буларга кислоталар, ишқорлар ва тузлар киради. Суюқланмалари ва эритмалари ўзидан электр токини ўтказмайдиган кўнгина органик бирикмалар электролитмаслар жумласига киради.

Электролитларнинг молекулалари сувда эриганда мусбат ва манфий ионларга диссоциланишади. Масалан:



Бунда мусбат зарядли ионлар катионлар, манфийлари эса анионлар деб аталади. Металлар, водород ва баъзи комплекс бирикмаларнинг ионлари мусбат зарядли бўлиб, улар катионлар жумласига киради (K^+ , H^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ва ҳоказо). Манфий зарядларга эга бўлган гидроксил группалари, кислота қолдиқлари ва баъзи комплекс бирикмаларнинг ионлари анионлар жумласидандир:



Сувда эритилган электролит ионларнинг сув молекулалари билан ўзаро таъсирланиши натижасида гидратлар ёки гидратланган ионлар ҳосил қилади. Бошқача айтганда, диссоциланиш натижасида бирикма ионлари билан сув молекуласи комплекси ҳосил бўлади. Гидратланган ионларда сув молекуласи миқдори ўзгариб туриши мумкин.

Водород катиони сувдаги эритмада бир молекула сув билан гидратланган бўлади $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$. У H_3O^+ формула билан ифодаланади ва *гидроксоний иони* деб аталади. Шунинг учун сувдаги эритмаларда H^+ катиони бўлмайди ва H_3O^+ ҳолда кўрсатилади. Бу формула қисқартирилган ҳолда ёзилганда сув молекуласи тушириб қолдирилади ва H^+ билан ифодаланади. Бошқа гидратланган ионларни

ёзишда, масалан, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$, $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ тарзида эмас, балки Fe^{3+} ва Cl^- ҳолида ёзилади.

Гидратланган ионлар электролитик диссоциланиш натижасида ҳосил бўлади ва электронларни бериш ёки қабул қилиш натижасида ҳосил бўладиган ионлар бир хил белгиланади: H^+ , Fe^{3+} , Cl^- , NO_3^- ва б. Электродларга етишгандан сўнг ионлар зарядини йўқотиб, эркин атомга айланади. Ион хоссалари эса шу элемент атомининг хоссаларидан фарқ қилади. Масалан, хлор атоми хлор газини — Cl_2 ҳосил қилади, у ўткир ҳидли ва заҳарли, Cl^- иони эса ҳидсиз ва заҳарли эмас.

Электролитлар эритмалари диссоциланиш даражаси α билан ифодаланади. Диссоциланиш бу қайтар жараён бўлиб, у ҳеч қачон охиригача бормайди ва турли электролитлар турли даражада диссоциланади.

Электролитлар молекулаларининг қанча миқдори ионларга ажралганлигини кўрсатувчи сон электролитларнинг *диссоциланиш даражаси* дейилади.

Диссоциланиш даражаси ионларга ажралган молекулалар сонининг электролитнинг умумий молекулалар сонига нисбати билан ифодаланади.

$$\alpha = \frac{\text{ионларга ажралган молекулалар сони}}{\text{умумий молекулалар сони}}$$

$\alpha < 5\%$ кучсиз, $\alpha \geq 5\%$ ўрта ва $\alpha \geq 30\%$ дан кўп бўлса, электролит кучли бўлади.

Диссоциланиш даражаси тажриба йўли билан аниқланади ва маълум сон ёки фоиз бирликларда ифодаланади. Масалан, $\alpha = 0,6$ ёки 60% бўлса, бу деган сўз, электролит таркибидаги ҳар 100 та молекуладан 60 таси ионларга парчаланган, демакдир. Агар $\alpha = 0$ бўлса, у ҳолда диссоциланиш содир бўлмайди. Агар $\alpha = 100\%$ бўлса, у ҳолда электролит ионларга тўлиқ парчланади.

Диссоциланиш даражаси эритманинг концентрацияси ва температурасига боғлиқ. Температура кўтарилиши билан α ҳам ортади. Концентрация ортиши билан α камаяди, чунки эритмада катион ва анионлар бир-бирига қанча яқин бўлса, улар шунча бир-бирига кучли тортилади, яъни ионлар орасидаги масофа эритманинг концентрациясига боғлиқ.

Диссоциланиш даражасига қараб, электролитлар учта гурпуага бўлинади: кучли, ўрта ва кучсиз электролитлар.

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади. Масалан, аорганик кислоталар (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) ва б., ишқорлар (NaOH , KOH , LiOH), шунингдек сувда эрийдиган ва эрмайдиган тузлар.

Минерал кислота ва ишқорларнинг фақат жуда суюлтирилган эритмаларигина кучли электролит хусусиятини намоён қилади. Кучсиз электролитларда модда молекулалари кам миқдорда ионларга парчаланеди. Уларга қуйидагилар киради:

1. Аорганик кислоталар — H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_3PO_4 , H_2S , H_2BO_3 , HClO_3 , H_2CO_3 ва б.

2. Сувда кам эрийдиган металл гидроксидлари, аммиакли сув ва оддий сув H_2O , NH_4OH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ва б.

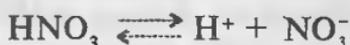
3. Органик кислоталар $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COOH ва б.

Электролит эритмаларнинг диссоциланиши

Кислота, ишқор ва тузларнинг ионларга ажралиши назарияси электролитик диссоциланиш орқали тушунтирилади.

Кислоталарнинг диссоциланиши. Диссоциланиш нуқтаи назаридан сувдаги эритмалар диссоциланганда фақат битта водород катионини ҳосил қиладиган электролитлар *кислоталар* дейилади. Бир молекула кислота диссоциланганда ҳосил бўладиган водород катионининг сонига қараб кислотанинг *негизлилиги* аниқланади.

Бир негизли кислоталар диссоциланганда битта водород катионини ҳосил қилади, диссоциланиш эса бир босқичда боради. Масалан:



Сирка кислота молекуласида CH_3COOH тўртта водород атоми борлигига қарамасдан бу кислота диссоциланганда фақат карбоксил группасидаги биргина водород катиони ҳолида ажралади ва диссоциланиш бир босқичда боради:

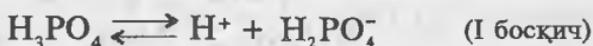


Икки ёки ундан ортиқ негизли кислоталар водород катионини бирин-кетин ажратиб, босқичли диссоциланишга учрайди. Масалан, сульфат кислотанинг диссоциланиши икки босқичда боради:



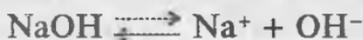
Диссоциланиш биринчи босқичда кучлироқ бўлади. Юқоридаги тенгламадан кўриниб турибдики, H_2SO_4 эритмасида уч хил ион бор, яъни H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} .

Уч негизли кислоталар, масалан, фосфат кислота уч босқичда диссоциланади:



Диссоциланиш биринчи босқичда кучли боради, учинчи босқичда эса жуда кучсиз бўлади. H_3PO_4 нинг сувдаги эритмасида турли хил ионлар мавжуд бўлади, яъни водород H^+ , дигидрофосфат H_2PO_4^- , гидрофосфат HPO_4^{2-} ва фосфат PO_4^{3-} .

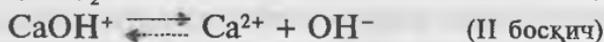
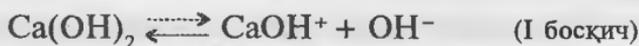
Гидроксидларнинг диссоциланиши. Эритмалар диссоциланганда металл иони билан фақат гидроксил анионларига парчаланадиган моддалар *гидроксидлар* деб аталади:



Кўпчилик гидроксидлар сувда эримади. Сувда эрувчан гидроксидлар *ишқорлар* деб аталади (NH_4OH дан ташқари).

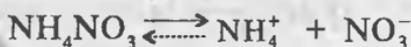
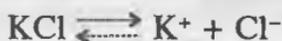
Бир молекула гидроксид диссоциланганда ҳосил бўлган гидроксид ионлари сони шу модда гидроксидининг неча кислотали эканлигини кўрсатади.

Масалан, NaOH бир кислотали гидроксид, Ca(OH)_2 икки кислотали гидроксид. Икки кислотали гидроксид икки босқичда диссоциланади:

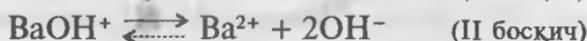


Тузларнинг диссоциланиши. Тузлар ўрта (нормал), асосли, кислотали, қўш ва комплекс тузларга бўлинади. Масалан, нормал туз K_2CO_3 — калий карбонат, кислотали туз, KHCO_3 — калий гидрокарбонат, асосли туз Al(OH)Cl_2 — алюминий гидроксихлорид, қўштуз $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — темир аммоний сульфат, комплекс туз $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — тетраамино мис (II) сульфат.

Нормал тузларнинг электролитлари диссоциланганда металл катиони (ёки аммоний NH_4^+) билан кислота қолдиғи анионига ажралади. Масалан:



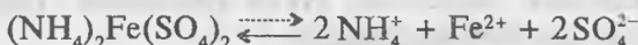
Асосли тузларнинг электролитлари икки босқичда диссоциланганда биринчи босқичда гидроксид катиони билан кислота қолдиғи аниони, иккинчи босқичда металл катиони билан гидроксид аниони ҳосил бўлади:



Кислотали тузларнинг электролитлари диссоциланганда икки хил турдаги катион: металл ва водород катионлари ҳосил бўлади. Кислотали тузлар эритмаларининг диссоциланиши босқичли жараёнدير. Масалан, натрий гидросульфат эритмаси NaHSO_4 қуйидагича диссоциланади:



Қўштузларнинг электролитлари диссоциланганда икки хил турдаги металл катионлари ҳосил бўлади. Масалан, қўштуз — темир (II) аммоний сульфат эритмаси шундай диссоциланади:

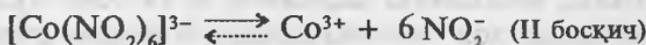
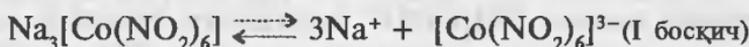


Комплекс тузларнинг электролитлари диссоциланганда икки турдаги ион, яъни оддий ва комплекс (мураккаб) ион ҳосил бўлади. Комплекс ион ҳам катион, ҳам анион бўлиши мумкин.

Масалан:



Комплекс ион босқичли ионланади:



Бу ерда

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ — комплекс катион

$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ — комплекс анион

Электролит молекулаларининг ионланиши қайтар жараёндр. Қарама-қарши зарядланган ионлар эритмада ўзаро тўқнашганида бир-бирига тортишиб, яна ўзаро бириктиши ва молекула (сольват) ҳосил қилиши мумкин. Гидратлар ҳосил қилувчи сувни ҳисобга олмасдан туриб, CH_3COOH нинг ионланиш жараёнини қуйидаги соддаштирилган тенглама билан ифодалаш мумкин:



Ҳар қандай қайтар жараён каби ионланиш жараёни ҳам кимёвий мувозанатга олиб келади ва у массалар таъсири қонунига бўйсунishi керак. Демак,

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

ёки умумий кўринишда:

$$K = \frac{C_K \cdot C_A}{C_M} \quad (1)$$

Бу ерда: C_K ва C_A — катион ва анионларнинг концентрациялари, C_M — берилган электролитнинг ионланмаган молекулалари концентрацияси, K — электролитнинг *ионланиш константаси* дейилади. У электролитнинг ионларга ажралош мойиллигининг ўлчовидир.

Ҳақиқатан ҳам, тенглама (1) дан кўринадики, K нинг қиймати қанча катта бўлса, ионлар концентрацияси C_K ва C_A ҳам шунча катта, яъни берилган электролит шунча кучли ионланган бўлади.

Бинар электролитнинг, масалан: CH_3COOH нинг ҳар бир ажралаётган молекуласи биттадан катион H^+ ва биттадан анион CH_3COO^- беришини ҳисобга олсак ва унинг ионланиш даражаси α га тенг бўлса, ионланиш константаси тенгламасини бошқача кўринишда ёзиш мумкин. Бунда эритмада C моль кислота, CH_3COOH нинг ионланган моллар сони $C\alpha$ бўлади, бундан $C_K = C_A = C\alpha$.

Сирка кислотанинг умумий концентрацияси C дан ионланган молекулалар $C\alpha$ миқдорини айирсак, унинг ионланмаган молекулалари миқдори C_M ни топамиз:

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

C_K , C_A ва C_M нинг олинган қийматларини тенглама (1) га қўйсак:

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

Бу тенглама *Оствальднинг суюлтириш қонунининг* математик ифодасидир. У кучсиз электролитнинг ионланиш даражаси билан унинг концентрацияси ўртасидаги боғланишни ифодалайди.

Агар электролит анча кучсиз ва эритма анча суюлтирилган бўлса, унинг ионланиш даражаси α кичик бўлиб $(1 - \alpha)$ нинг қиймати бирдан жуда кам фарқ қилади. Бундай ҳолда

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

деб ёзиш мумкин.

Бундан кўришиб турибдики, эритма суюлтирилган сари (яъни C нинг миқдори камайиши билан) унинг ионланиш даражаси ортиб боради; бу тажрибада ҳам кузатилади.

Электродитнинг бирорта муайян C концентрациядаги ионланиш даражаси α ни тажрибада ўлчаб ва бу катталикларни тенглама (3) га қўйиб, ионланиш константасини топиш осон.

Мисоллар. 1) 0,1 н NH_4OH эритмасининг ионланиш даражасини ҳисоблаб топинг.

Ечиш. Формула (3) га $K_{\text{NH}_4\text{OH}}$ ва C нинг сон қийматларини қўямиз:

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

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

2) 0,1 н CH_3COOH эритмасининг ионланиш даражасини ҳисоблаб топинг:

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

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

Ечиш:

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

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

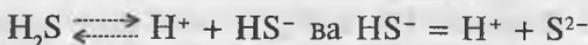
$$K = C\alpha^2 = 0,1(1,35 \cdot 10^{-2})^2 = 1,85 \cdot 10^{-4}$$

Диссоциланиш константаси қиймати бўйича электролитларнинг кучлилик даражасини баҳолаш мумкин: $K_{\text{дисс}}$ нинг қиймати қанча кичик бўлса, электролит шунчалик

кучсиз бўлади ва аксинча, $K_{\text{дисс}}$ қанча катта бўлса, электродит шунча кучли бўлади.

Масалан, 25°C да $K_{\text{HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{HF}} = 6,61 \cdot 10^{-4}$ эканлиги берилган. Бу диссоциланиш константаси қийматларидан фторид кислота нитрит кислотага нисбатан кучли, чунки $K_{\text{HF}} > K_{\text{HNO}_2}$ деган хулосани чиқариш мумкин.

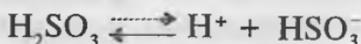
Шуни айтиб ўтиш керакки, икки ва қўп негизли кислоталар эритмасида уларнинг ҳар хил ионланиш босқичига тўғри келадиган бир неча мувозанат бўлиб, буларнинг ҳар бирида ионланиш константаси бўлади. Масалан, сульфид кислотанинг икки босқичда ионланиши учун:



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

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

Сульфит кислотанинг икки босқичда ионланиши учун:



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



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

Бу тенгламалардан кўришиб турибдики

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

Массалар таъсири қонунини электродитмаслар ва сувда суюлтирилган кучсиз электродитлар учун қўлласа бўлади. Ҳамма кучли электродитлар (кислота, ишқор ва тузларнинг эритмалари) ва кучсиз электродитларнинг сувдаги концентранган эритмалари массалар таъсири қону-

нига бўйсунмайдими. Чунки бундай эритмаларда ионларро таъсир кучининг катталиги туфайли (ўзаро тортиши кучи пайдо бўлади) ионларнинг ҳаракати суюлтирилган кучсиз электролитлардагига нисбатан камроқдир.

Кучсиз электролитнинг диссоциланишига бир исмли ионнинг таъсири

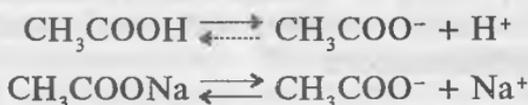
Массалар таъсири қонунига қўра реакцияга киришувчи моддалардан бирининг концентрациясини ўзгартириш йўли билан кимёвий мувозанатни бирор томонга силжитиш мумкин. Электролитнинг ионланишида ҳам мувозанатни шу тариқа силжитиш мумкин.

Агар кучсиз электролит бўлган сирка кислота эритмасига унинг бирор тузи қўшилса, бир қанча “бир исмли” (яъни айни электролитнинг ионларидан бири билан бир хил CH_3COO^- ионлар киритилган бўлади:

Бу куйидаги формула билан ифодаланган мувозанатни бузади:

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

Бузилган мувозанат H^+ ионлари билан CH_3COO^- ионлари бирикиб ионланмаган CH_3COOH молекулаларини ҳосил қилиши натижасида қайтадан тикланади. Шундай қилиб, кучсиз электролит эритмасига (бу ўринда CH_3COOH) бир исмли иони бор бирор кучли электролит (CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ва б.) қўшилса кучсиз электролитнинг ионланиш даражаси камаяди:



Бунда сирка кислота эритмасидаги H^+ ионларининг концентрацияси жуда камайиб кетади; натижада сирка кислота ўз тузи иштирокида, ниҳоятда, кучсиз кислотага айланиб қолади. Бир исмли ионнинг қўшилиши шу ион мавжуд бўлган асосий электролитнинг диссоциланишини камайтиради.

10-§. СУВЛИ ЭРИТМАЛАРДАГИ КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР. ИОИЛИ РЕАКЦИЯЛАР

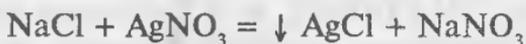
Электролитик диссоциланиш назариясига асосан электролитларнинг сувдаги эритмаларида реакциялар реакцияда иштирок этувчи моддалар молекулалари орасида эмас, уларнинг ионлари орасида содир бўлади. Бундай реакциялар *ионли реакциялар* дейилади. Агар реакция натижасида ионларнинг оксидланиш даражаси ўзгармаса, бундай реакциялар *ион алмашиниш реакциялари* дейилади.

Ион алмашиниш реакцияларининг йўналиши реакция маҳсулотларида қийин эрийдиган бирикмалар, кам диссоциланидиган молекулалар, шу жумладан, комплекс ионлар ва бирикмалар ёки газсимон маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан белгиланади.

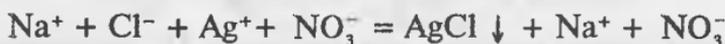
Ион алмашиниш реакцияларини уч хил реакциялар кўринишида — молекуляр, тўлиқ ионли ва қисқартирилган ионли кўринишда ёзиш мумкин. Бунда кам эрийдиган (чўкмалар), кам диссоциланидиган (кучсиз электролитлар) ва газсимон моддалар молекуляр ҳолатда ёзилади.

Сувда эрийдиган кучли электролитлар ионли ҳолатда ёзилади. Қисқартирилган ионли шаклда эса фақат реакцияда қатнашган ион ва молекулаларгина ёзилади.

Реакция тенгламаларини молекуляр ва ион шаклида ифодалаймиз. Натрий хлорид NaCl ва кумуш нитрат AgNO_3 тузларининг эритмалари орасидаги реакция натижасида кумуш хлорид AgCl ҳосил бўлади. Реакция тенгламасини молекуляр ҳолатда ифодалаймиз:



Чўкмалар, газлар ва кучсиз электролитларни молекула шаклида ёзишни эътиборга олиб, реакцияни тўлиқ ионли шаклда ифодалаймиз:



Реакцияда қатнашаётган бир исмли ионларни (Na^+ ва NO_3^-) реакция тенгламасидан тушириб қолдирсак, реакциянинг қисқартирилган ионли тенгламаси ҳосил бўлади:



Электрoлитик диссоциланиш назарияси нуқтаи назаридан натрий (Na^+) катионлари ва нитрат анионлари NO_3^- реакцияда иштирок этмайди.

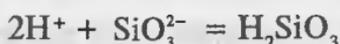
Натрий силикат Na_2SiO_3 ва хлорид кислота HCl орасидаги реакцияни ҳам юқоридаги тарзда ифодалаймиз. Бу реакция натижасида кучсиз электролит — силикат кислота H_2SiO_3 ҳосил бўлади. Шу реакцияни молекуляр шаклда ифодалаймиз:



Агар диссоциланган моддалар ионлар ҳолида ифодаланса, бу реакциянинг тўлиқ ионли тенгламаси қуйидагича бўлади:



Реакцияда қатнашмаган ионларни (Na^+ ва Cl^-) реакция тенгламасининг иккала томонида қисқартирсак, реакциянинг қисқартирилган ионли тенгламаси ҳосил бўлади:



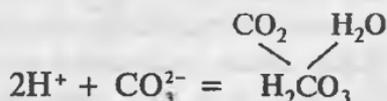
Яна бир мисол. Натрий карбонат Na_2CO_3 билан нитрат кислота орасида бўладиган реакцияда CO_2 гази ажралиб чиқади. Бу реакциянинг молекуляр тенгламаси қуйидагича:



Диссоциланган молекулаларни ион ҳолида ифодаласак, бу реакциянинг тўлиқ ионли тенгламаси қуйидагича бўлади:



Реакциядаги бир исмли ионларни (Na^+ ва NO_3^-) тенгламанинг иккала томонидан тушириб қолдирамиз, бунда реакциянинг қисқартирилган ионли тенгламаси ҳосил бўлади:



Юқорида кўрсатилган реакциялар қайтмас реакциялар бўлиб, натижада чўкма, кучсиз электролит ва газсимон модда ҳосил бўлади.

Энди реакция натижасида чўкма, газсимон модда ёки кучсиз электролит ҳосил бўлмайдиган ҳолни кўриб чиқамиз. Масалан, магний нитрат $Mg(NO_3)_2$ билан калий сульфат K_2SO_4 орасида борадиган реакциянинг молекуляр ва ионли тенгламаси қуйидагича ифодаланади:



тўлиқ ионли тенгламаси:



Реакциянинг тўлиқ ионли тенгламасининг иккала томонида ҳам бир хил исмли ионлар иштирок этапти. Ҳақиқатдан ҳам $Mg(NO_3)_2$ ва K_2SO_4 тузлари эритмалари аралаштирилса реакция бораётган идишда бирор ўзгариш кузатилмайди. Электролитик диссоциланиш назарияси бўйича бундай реакциялар содир бўлмайди.

11-§. СУВНИНГ ИОНЛАНИШИ

Сув универсал эритувчи ҳисобланади ва у аналитик кимёда анализда ишлатилади.

Аналитик кимёда содир бўладиган реакцияларнинг кўпчилиги сувли эритмаларда боради. Сув кучсиз электролит бўлиб, жуда кам бўлса ҳам, қуйидаги тенгламага кўра диссоциланади:



Шунинг учун анализ қилинаётган эритмада эриган модда ионлари билан бирга ҳар доим H^+ ва OH^- ионлари ҳам бўлади.

Сувнинг ионланиш даражаси жуда кичик. Масалан, $25^\circ C$ да 1 л сувнинг 1 : 10000000 (ёки 10^{-7}) моль игина ионларга ажралади. Модомики, H_2O нинг ҳар қайси молекуласидан ионланиш натижасида биттадан H^+ ва OH^- ионлари ҳосил бўлар экан, уларнинг тоза сувдаги концентрацияси $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ бўлади.

H_2O нинг ионларга ажралиш жараёни бошқа кучсиз электролитлардагидек, тегишли ионланиш константасининг қиймати билан ифодаланиши мумкин:

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

Ионланиш константасининг қийматини ҳисоблаш қийин эмас. Маълумки, 1 л сувнинг (25°C да) оғирлиги 997 г. H_2O нинг молекуляр оғирлиги 18,02. 1 л сувда H_2O нинг моль лар сони 25°C да

$$\text{Бундан } [\text{H}_2\text{O}] = \frac{997,8}{18,02} = 55,37 \text{ моль бўлади.}$$

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

$[\text{H}_2\text{O}]$ ни ўнг томонга ўтказиб, тенгламани соддалаштирамиз:

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

25°C да тоза сувда $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$, демак, шу температурада $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}$

Сув ионларга жуда кам ажралганлиги учун ионланиш даражасининг ҳар қандай ўзгариши сув молекулаларининг концентрациясига жуда кам таъсир қилади. Шунинг учун юқоридаги тенгламада келтирилган $K_{\text{H}_2\text{O}}$ нинг миқдорини амалда ўзгармас деб ҳисобланади. Шунингдек, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ нинг миқдори ҳам ўзгармасдир. Демак, ҳосил бўлган тенгламанинг ўнг томони, бинобарин, $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ кўпайтма ҳам ўзгармас сондир. Бу ўзгармас миқдор *сувнинг ион кўпайтмаси* дейилади ва $K_{\text{H}_2\text{O}}$ билан ифодаланади (1-жадвал).

Ҳарорат кўтарилганда $K_{\text{H}_2\text{O}}$ миқдори тез орта боради.

1-жадвал

Ҳар хил температурадаги
сувнинг ион кўпайтмаси, $K_{\text{H}_2\text{O}}$

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

$[H^+] \cdot [OH^-] = K_{H_2O}$ тенгламанинг маъноси куйидагича: H^+ ёки OH^- ионларининг концентрацияси қанчалик ўзгармасин, уларнинг кўпайтмаси сувли ҳар қандай эритмада $25^\circ C$ да 10^{-14} га тенг ўзгармас қийматга эга бўлади.

Агар тоза сувга бирорта кислота қўшиб, эритмадаги H^+ ионлари концентрацияси 10^{-7} дан қанча оширилса, $[OH^-]$ ионлари концентрацияси шунча камаяди ва 10 дан кам бўлиб қолади. Демак, кислотали эритмада:

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

Худди шунга ўхшаш, ишқорий эритмаларда:

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

Нейтрал эритмаларда эса $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ г-ион/л бўлади.

Демак, ҳар қандай сувли эритмада унинг муҳити қандай бўлишидан қатъи назар, H^+ ионлари ҳам, OH^- ионлари ҳам бўлиши керак.

H^+ ионларининг концентрацияси ўрнида бу қийматнинг манфий логарифмидан фойдаланиш кулай, у *водород кўрсаткич* деб аталади ва pH билан ифодаланadi:

$$pH = -\lg [H^+] \quad [H^+] = 10^{-4} \text{ бўлганда, } pH = -\lg 10^{-4} = -(-4) = 4.$$

$$\text{Агар } [H^+] = 5 \cdot 10^{-10} \text{ бўлса, } pH = -\lg (5 \cdot 10^{-10}) = -(0,70 - 1,0) = 9,30 \text{ бўлади.}$$

Биринчи эритма ($pH = 4$) да $[H^+]$ қиймати 10^{-7} дан катта бўлгани учун эритма кислотали муҳитга эга. Иккинчи эритмада $pH = 10$ да $[H^+]$ нинг қиймати 10^{-7} дан кичик бўлгани учун бу эритма ишқорий муҳитга эга бўлади.

Демак, кислотали эритмаларда $pH < 7$, ишқорий эритмаларда эса $pH > 7$ ва нейтрал эритмаларда $pH = 7$ бўлади. Шу билан бирга pH қиймати камайиши билан кислоталилик ҳам ортиб боради. Масалан, $pH = 2$ бўлганда эритманинг муҳити $pH = 4$ бўлгандагига нисбатан анча кислотали бўлади, чунки биринчи ҳолатда H^+ ионларининг концентрацияси (10^{-2}) иккинчиси (10^{-4}) га қараганда 100 марта ортиқ. Шунга ўхшаш $pH = 12$ бўлганда эритманинг муҳити $pH = 9$ га қараганда анча ишқорийдир. Ҳақиқатан ҳам, биринчи ҳолда OH^- ионларининг концентрацияси:

$$\frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2}$$

Иккинчи ҳолда эса у

$$\frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ га тенг, яъни 1000 марта кичик.}$$

pH тўғрисида айтилганларнинг ҳаммасини қуйидаги схемада кўрсатиш мумкин:

кучли				кучсиз			⑦	кучсиз			кучли			
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
кислотали				нейтрал			нейтрал				ишқорий			

Бу схемада pH нинг четки қийматлари тахминан 1 н HCl эритмасидаги ($pH = 0$) ва $NaOH$ нинг 1 н эритмасидаги ($pH = 14$) водород ионларининг концентрациясига тўғри келади.

Албатта, $pH < 0$ бўлган кислотали эритмалар ва $pH > 14$ бўлган ишқорий эритмалар ҳам бўлиши мумкин. Лекин уларнинг кислотали ёки ишқорийлигини 1 л эритмадаги кислота ёки ишқорнинг моль лар сони билан ифодалаш қабул қилинган.

Водород кўрсаткич билан бир қаторда баъзан гидроксил кўрсаткич pOH ҳам қўлланилади:

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

Агар $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ тенгламани логарифмласак ва логарифм белгиларини уларнинг тескари ишоралари билан алмаштирсак:

$$\begin{aligned} -\lg[H^+] + -\lg[OH^-] &= -\lg 10^{-14} \\ -\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) &= -\lg 10^{-14} \\ pH + pOH &= 14, 25^\circ C \text{ да} \end{aligned}$$

ёки $pH = 14 - pOH$.

Ҳар хил масалаларни ечишда H^+ ни pH га ва аксинча, pH ни H^+ га айлантириб ҳисоблашга тўғри келади. Бундай ҳисоблашлар билан бир неча мисолда танишиб чиқамиз.

1-мисол. Эритмада H^+ ионларининг концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ га тенг. Эритманинг pH ва pOH ни аниқланг.

Ечиш. $pH = -\lg [H^+] = -\lg (5 \cdot 10^{-4}) = -(\lg 5 + (-4)) = -(0,70 - 4) = 3,304$; $pH = 3,30$.

$pOH = 14 - pH = 14 - 3,30 = 10,70$, $pOH = 10,70$

2-мисол. H^+ қиймати $4,5 \cdot 10^{-11}$ га тенг бўлган эритма учун pH ва pOH ни топинг.

Ечиш: $pH = -\lg (4,5 \cdot 10^{-11}) = -(0,65 - 11) = 10,35$;
 $pH = 10,35$; $pOH = 14 - 10,35 = 3,65$; $pOH = 3,65$

3-мисол. $pH = 4,87$ га тенг бўлган эритмада H^+ ва OH^- ионларнинг концентрацияси нечага тенг.

Ечиш. $-\lg [H^+] = pH$; $pH = -4,87 = -(5 \cdot 0,13) = -5 + 0,13$

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

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

4-мисол. HCl нинг $0,003$ н эритмасида pH қанчага тенг?

Ечиш. Маълумки, HCl тўлиқ ионланади. Унинг ҳар бир молекуласи ионланганда битта водород ионини беради, шу сабабли $[H^+] = 3 \cdot 10^{-3}$

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

5-мисол. $NaOH$ нинг $0,05$ н эритмасида pH қанчага тенг?

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

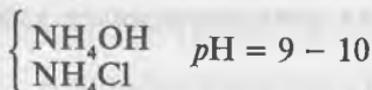
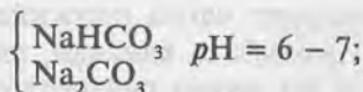
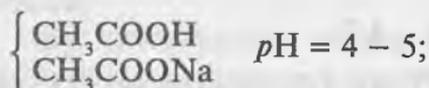
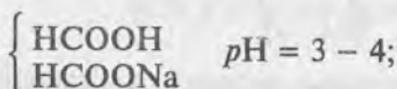
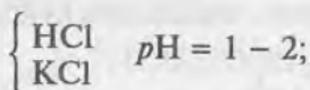
$pOH = -\lg (5 \cdot 10^{-2}) = -(0,70 - 2) = 1,30$; $pH = 14 - 1,30 = 12,70$

12-§. БУФЕР ЭРИТМАЛАР

Эритмаларда борадиган кўпгина реакциялар эритманинг кислоталилиги маълум миқдорда бўлгандагина мақбул йўналишда боради. Эритма pH ининг ўзгариши реакция йўналишининг ўзгаришига ва янги маҳсулотларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Эритманинг кис-

лоталилиги кимёвий реакция натижасида ўзгариши мумкин, шу сабабли эритманинг pH қийматини берилган ҳолича сақлаб туриш реакция жараёнининг асосий шартларидан бири ҳисобланади. Эритма pH ининг берилган қиймати *буфер эритмалар* ёрдамида ўзгармас ҳолда сақлаб турилади. Буфер эритмалар кислота билан унга тўғри келадиган (бир исмли иони бор) асос аралашмасидан иборатдир. Бундай аралашмага озроқ миқдорда кучли кислота ёки кучли асос қўшилганда pH қиймати умуман ўзгармайди ёки кам ўзгаради. Буфер эритманинг pH и у суюлтирилганда ҳам жуда оз ўзгаради.

Куйидаги моддаларни буфер аралашма сифатида ишлатиш мумкин:



Аналитик кимёда энг кўп фойдаланиладиган буфер эритмалардан бири ацетатли буфердир, унинг таркибига сирка кислота ва натрий ацетат киради. Ацетатли буфер эритмасидаги мувозанатни ушбу схема тарзида кўрсатиш мумкин:



Бундай системанинг буфер таъсири унинг таркибида ҳам водород, ҳам гидроксил ионларини боғлайдиган ионлар борлигидандир. Ацетатли буферга кучли кислота

қўшилганида мувозанат чап томонга, кучли асос қўшилганда эса ўнг томонга силжийди. Эритмада етарли миқдорда сирка кислота ва натрий ацетат борлиги сабабли унинг pH и сезиларли даражада ўзгармайди.

Бу фикрларнинг тўғрилигини қуйидаги ҳисоблар орқали исботлаш мумкин. Таркибида $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ ва $0,1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ бор 100 мл буфер эритмага $1,0 \text{ мл}$ 1 M HCl ёки $1,0 \text{ мл}$ $1,0 \text{ M NaOH}$ қўшилганда эритманинг pH и қандай ўзгаришини топамиз. Дастлаб кўрсатилган концентрацияли бошланғич буфер эритманинг pH ини ҳисоблаб аниқлаймиз. Агар x — водород ионларининг концентрацияси $x = [H^+]$ бўлса, у ҳолда $[CH_3COOH] = 0,1 - x$, $[CH_3COO^-] = 0,1 + x$ бўлади. Бу қийматларни сирка кислотанинг диссоциланиш константаси ифодасига қўйсақ, қуйидагича бўлади:

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

бундан, $x = [H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л ёки

$$pH = 4,76$$

Шу эритмага $1,0 \text{ M HCl}$ дан $1,0 \text{ мл}$ қўшсақ, (1) тенглама билан ифодаланган мувозанат чапга силжийди, CH_3COO^- концентрацияси $0,01$ моль/л га камаяди, кислота CH_3COOH концентрацияси эса шунча қийматга ортади. Бунда мувозанат ҳолатида концентрациялар қуйидагиларга тенг бўлади.

$$\begin{aligned} [CH_3COO^-] &= 0,1 - (0,01 - x) = 0,09 + x \\ [CH_3COOH] &= 0,1 + (0,01 - x) = 0,11 - x \end{aligned}$$

бунда x — водород ионларининг мувозат концентрацияси, $0,01$ — HCl эритмасининг $100,0 \text{ мл}$ гача суюлтирилганлигини ҳисобга олган ҳолдаги концентрацияси. Бу қийматларни сирка кислотанинг диссоциланиш константаси тенгламасига қўйсақ, қуйидагини ҳосил қиламиз:

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

бундан: $x = [H^+] = 2,13 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ёки

$$pH = 4,67$$

Кўришиб турибдики, 100,0 мл буфер эритмага 1,0 мл 1,0 М HCl қўшилганда унинг pH и 0,1 бирликдан кам ўзгаради (4,76 ўрнига 4,67 бўлди).

Энди буфер эритмага 1,0 мл 1,0 М NaOH қўшилганда эритманинг pH и қанчага ўзгаришини ҳисоблаб толамиз. NaOH эритмасини 100,0 мл га қадар суюлтириш ҳисоби-га OH⁻ ионлар концентрацияси 0,01 моль/л га қадар камаяди. Буфер эритмага NaOH қўшилганда реакция бо-риши натижасида CH₃COOH концентрацияси ҳам шун-чага камаяди, CH₃COO⁻ ионлар концентрацияси эса кўпаяди ва эритмада қуйидаги концентрация мувозанати қарор топади:

$$[CH_3COOH] = 0,1 - (0,01 + x) = 0,09 - x$$

$$[CH_3COO^-] = 0,1 + (0,01 + x) = 0,11 + x$$

бундан, x — водород ионларининг мувозанат концентрацияси.

Бу қийматларни сирка кислотанинг диссоциланиш константаси тенгласига қўйиб, қуйидагиларни оламиз:

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

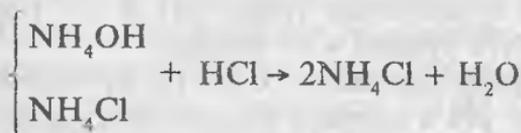
бундан, $x = [H^+] = 1,42 \cdot 10^{-5}$ моль/л ёки pH = 4,85

Ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, 100,0 мл буфер эрит-мага NaOH нинг 1,0 М эритмасидан 1,0 мл қўшилганда буфер эритманинг pH и 0,1 дан кам бирликка (4,76 дан 4,85 гача) ўзгаради.

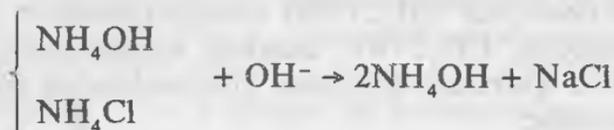
Шундай қилиб, буфер эритма pH қийматини маълум даражада ўзгармас ҳолда сақлаб туради ва унинг кислота таъсирида ҳам, ишқор таъсирида ҳам, ўзгаришига йўл қўймайди.

Кучсиз асослар билан уларнинг тузлари аралашмаси, масалан, NH₄OH + NH₄Cl ёки нордон тузларнинг бошқа кислоталар ва ўрта тузлар билан аралашмалари (NaH₂PO₄ + Na₂HPO₄), (NaHCO₃ + Na₂CO₃) ва бошқалар ҳам буфер аралашмаларга киради.

Буфер эритмага кучли кислота, масалан, HCl таъсир эттирилса туз ва сув ҳосил бўлади:



Агар буфер аралашмага кучли ишқор, масалан, NaOH таъсир эттирилса, кучсиз асос ва туз ҳосил бўлади:



ёки ионли кўринишда: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

Буфер эритманинг pH қийматини ўзгармас ҳолда сақлаб туриш хусусияти унинг буфер сифими билан аниқланади. Буфер сифими 1 л бўлган буфер эритмага унинг pH ини бир бирликка ўзгартириш учун қўшиш керак бўлган кучли кислота ёки кучли асос миқдори (моль) билан белгиланади.

13-§. БУФЕР ЭРИТМАЛАРНИНГ pH ИНИ ҲИСОБЛАШ

Кучсиз кислота билан уларнинг тузлари аралашмаси. Кучсиз кислота CH_3COOH билан унинг тузи CH_3COONa аралашмасини кўриб чиқамиз. Сирка кислотанинг ионланиш константаси тенгламасини ёзамиз:

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

Лекин CH_3COOH кучсиз кислота бўлгани учун эритмада деярли ионланмайди, яъни ионланмаган молекула ҳолида бўлади. Бундан ташқари, кислотанинг ионланиши бир хил ионли туз иштирокида яна ҳам камаяди. Шунинг учун кислотанинг ионланмаган молекулалари концентрациясини унинг эритмадаги умумий концентрациясига тенг деб қабул қилиш мумкин.

Бироқ, CH_3COONa тузи тўлиқ диссоциланади, CH_3COOH эса жуда кам диссоциланади, демак, эритмадаги деярли ҳамма CH_3COO^- анионлари тузнинг диссоциланишидан ҳосил бўлади. Тузнинг ҳар бир диссоциланган молекуласи биттадан CH_3COO^- ион бергани учун қуйидагича ёзиш мумкин:

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

Буларнинг ҳаммасини ҳисобга олиб, тенглама (1)дан $[\text{H}^+]$ нинг қийматини аниқлаймиз:

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

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл}} \cdot \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$$

Бу тенгламани логарифмлаб, ишорани қарама-қарши-сига алмаштираем:

$$-\lg [\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$$

ёки

$$p\text{H} = pK - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}$$

бўлади. Бу ерда $p\text{H} = -\lg[\text{H}^+]$ – водород кўрсаткичи, $pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$ кислота кучининг кўрсаткичи.

Кучсиз асослар билан уларнинг тузлари аралашмаси.

Масалан, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ аралашмасида NH_4OH нинг ионланиш константаси тенгламасини ёзамиз:

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

бу тенгламадан $[\text{OH}^-]$ нинг қийматини топамиз:

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

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{асос}} \cdot \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

Бу тенгламани ҳам логарифмлаб, ишораларни қарама-қаршисига алмаштираем:

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_{\text{асос}} \cdot \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

ёки

$$p\text{OH} = pK_{\text{асос}} - \lg \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

Лекин $p\text{H} + p\text{OH} = 14$ деб кўрсатилган эди. Демак,

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

ёки

$$p\text{H} = 14 - pK_{\text{асос}} + \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

Тенгламадаги нисбатлар

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}} \quad \text{ёки} \quad \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{туз}}}$$

1/10 ёки 10/1 бўлиши мумкин. Агар концентрация

$$\frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}} = 1/10 \text{ бўлса, унда } p\text{H} = pK_{\text{кисл}} \pm 1$$

ёки

$$p\text{OH} = 14 - pK_{\text{кисл}} \pm 1 \text{ бўлади.}$$

Буфер таъсири юқори бўлиши учун буфер аралашмадаги кислота ва унинг тузи ёки асос ва унинг тузи концентрациялари юқори (1 М гача) бўлиши керак.

Шу формулалар ёрдамида ҳисоблашга бир неча мисоллар кўриб чиқайлик.

1-мисол. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ буфер аралашмада ҳар бир моддadan 0,1 моль дан бор, шу аралашманинг $p\text{H}$ ини ҳисобланг. Шу аралашманинг 1 литрига қуйидагилар: а) 0,01 моль HCl ; б) 0,01 моль NaOH қўшилганда ва аралашмани сув билан 100 марта суюлтирилганда $p\text{H}$ қандай ўзгаришини кўрсатинг.

Ечиш. Сирка кислота учун $pK = 4,76$ экан. Маълумки,

$$p\text{H} = pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \lg \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{C_{\text{CH}_3\text{COONa}}}$$

ёки

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

Агар бу аралашманинг 1 литрга 0,01 моль HCl қўшилса, у ҳолда 0,01 моль CH_3COONa шунча миқдордаги CH_3COOH га айланади. Демак, 1 л 0,1 М CH_3COOH эритмасига 0,01 моль NaOH қўшилса, H^+ ионларининг концентрацияси $0,1 - 0,01 = 0,09$ г · ион/л гача камаяди.

Агар 1 л 0,1 М CH_3COONa эритмасига 0,01 моль NaOH қўшилса, $[\text{H}^+]$ ионлар концентрацияси 0,11 г · ион/л гача ошади.

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

Худди шунга ўхшаш 1 л эритмага 0,01 моль NaOH қўшилса тенг моль миқдорда CH_3COOH CH_3COONa га айланади. Бундан:

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

Ниҳоят, эритмани 100 марта суюлтирсак:

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

Демак, буфер аралашмага оз миқдорда кислота ёки ишқор қўшилганда, шунингдек, эритма суюлтирилганда унинг рНи деярли ўзгармай сақланиб қолади.

2-мисол. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ буфер аралашмаси таркибида ҳар бир моддадан 0,1 моль дан бор. Шу аралашманинг рНи нимага тенг? 1 л аралашмага 0,01 моль HCl қўшилганда; 1 л аралашмага 0,01 моль NaOH қўшилганда; аралашма сув билан 10 марта суюлтирилганда рН қандай ўзгаради?

Ечиш. Юқоридаги тенгламага биноан:

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_{\text{NH}_4\text{OH}} + \lg \frac{C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$$

ёки

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

0,01 моль HCl қўшилганда $C_{\text{NH}_4\text{OH}}$ қиймати камайиб, 0,09 M га тенг бўлиб қолади. $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ қиймати эса ортиб боради ва 0,11 M га етади.

Демак,

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

1л аралашмага 0,01 моль NaOH қўшилганда pH қуйидагича бўлади:

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

Эритма 10 марта суюлтирилганда.

$$pH = 14 - 4,75 + \frac{0,01}{0,01} = 9,25 \text{ бўлади.}$$

Буфер аралашманинг pH ни амалда доимий сақлаб туриш хусусияти унинг айрим компонентлари эритмага киритилган (ёки реакция натижасида ҳосил бўладиган) кислота ёки ишқорларнинг H^+ ёки OH^- ионларини ўзига боғлаб олишига асосланган. Албатта, буфер аралашманинг бу хусусияти чексиз эмас, унинг чегараси аралашмадаги компонентларнинг концентрациясига боғлиқ.

Масалан, агар 0,1 н аммонийли буфер аралашманинг 1 литрига (яъни концентрациялари 0,1 н дан бўлган $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ аралашмасига) 0,1 мольдан ортиқ HCl ёки NaOH қўшилса, ҳар икки ҳолда ҳам эритманинг pH ни кескин ўзгаради. Чунки буфер аралашмадаги NH_4OH ва NH_4Cl H^+ ёки OH^- ионларини боғлашга етмайди, яъни эритмага қўшилган кучли кислота ёки ишқор ортиб қолади ва у pH ни кескин ўзгартиради. Ҳар қандай буфер аралашма фақат маълум миқдордаги кислота ёки ишқор қўшилгунча pH нинг доимийлигини сақлаб туради, яъни маълум буфер сифимига эга бўлади. Буфер эритманинг буфер сифими катта бўлса, у шунча кўп миқдордаги кислота ёки ишқор таъсиридан ўз pH қийматини сақлай олади. Аналитик кимё амалиётида ҳар хил реакциялар ўтказишда буфер аралашмалардан кенг фойдаланилади.

14-§. КАТИОНЛАР ВА АНИОНЛАРНИНГ АНАЛИТИК ГРУППАЛАРГА БЎЛИНИШИ (КЛАССИФИКАЦИЯСИ)

Ҳамма катионлар ўзига хос хусусиятга эга. Шу хусусиятлар ва бу катионларни чуқтира оладиган группа реактивлари қандай таъсир этишига қараб ҳамма катионлар аналитик группаларга ажратилади. Группаларга ажратишнинг бир неча усуллари — бир неча схемалари бор. Улардан энг қулай ва кўп тарқалгани катионларнинг водород сульфидга муносабати бўйича группаларга ажратишдир. Бу усул 1871 йилда Н. А. Меншуткин томонидан тавсия этилган. Водород сульфид ёрдамида катионларни группаларга ажратиш схемаси 2-жадвалда келтирилган. Бу усул бўйича катионлар 5 та аналитик группага ажратилади.

Мураккаб аралашмадан группа реактиви ёрдамида катионларни группага ажратиб олишда бўлиб-бўлиб анализ қилиш усулидан фойдаланиш қулайдир.

Катионларни классификациялашнинг бошқа усуллари ҳам бор. Масалан, аммиак-фосфатли, кислота-ишқорли, тиоцетамидли, хроматографик ва бошқа усуллар.

Анионларнинг ҳаммага маъқул аналитик классификацияси мавжуд эмас, лекин анионларни группа реактивларига, оксидланиш-қайтарилиш хоссасига, суюлтирилган ва концентрланган кислоталарга муносабатига қараб группага ажратиш мумкин (3-жадвал).

I. Маълум анионлар барий ва кумуш нитрат тузлари эритмаси таъсирида кам эрийдиган бирикмалар ҳосил қилади. Буларга F^- , Cl^- , Br^- , J^- , 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^- ва бошқа анионлар киради.

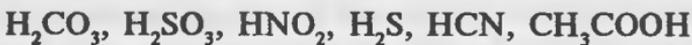
II. Оксидловчи реактивларни, масалан, калий перманганатни қуйидаги қайтарувчи анионлар рангсизлантиради: Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, NO_2^- , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} ва б.

**Катионларнинг аналитик группаларга бўлиниши
(классификацияси)**

Аналитик группалар	Группага кирадиган катионлар	Группа реактиви	Ҳосил бўладиган бирикмалар	Группанинг хусусиятлари
I	$K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}$ ва бошқалар.	йўқ	—	Хлоридлари, сульфатлари, сульфидлари, карбонатлари (Mg^{2+} дан ташқари) сувда эрийди
II	$Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$	$(NH_4)_2CO_3$ $\left\{ \begin{array}{l} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{array} \right.$	$BaCO_3$, $CaCO_3$, $\downarrow SrCO_3$	Хлоридлари, сульфидлари сувда, карбонатлари кислотада эрийди. Сульфатлари сувда, кислота ва ишқорда эримайди
III	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Ni^{2+}$	$(NH_4)_2S$, $\left\{ \begin{array}{l} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{array} \right.$	$Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $ZnS, FeS,$ Fe_2S_3, MnS , $\downarrow CoS, NiS$.	Хлоридлари, сульфатлари сувда, сульфидлари суюлтирилган кислотада эрийди
IV	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, As^{3+}, As^V, Sb^{3+}, Sb^V, Sn^{2+}, Sn^{IV}$.	H_2S HCl	$CuS, CdS,$ $Bi_2S_3, H_2S,$ $As_2S_3,$ $As_2S_5, SnS,$ SnS_2, Sb_2S_3	Хлоридлари сувда эрийди, сульфидлари суюлтирилган кислотада эримайди
V	$Ag^+, [Hg_2^{+2}], Pb^{2+}$	HCl	$AgCl,$ $PbCl_2,$ Hg_2Cl_2	Хлоридлари, сульфидлари сувда, суюлтирилган кислотада эримайди

Қайтарувчи реактивларни, масалан, йодид кислота ёки кислотали муҳитдаги калий йодидни оксидловчи анионлар: NO_3^- , CrO_4^{2-} , $Cl_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_2^- , MnO_4^{2-} , $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ва б. эркин йодгача оксидлайди.

III. Кислота реактивлар, масалан, суюлтирилган хлорид кислота анионлар билан учувчан эркин кислоталар ҳосил қилади:



Концентранган сульфат кислота кўпчилик анионларни парчалаб, қаттиқ S_2 , I_2 , суюқ ClO_2 , Br ёки газ ҳолидаги CO , CO_2 , NO , SO_2 маҳсулотларни ҳосил қилади.

Реактивлар таъсирига ва ўзига хос хусусиятларига кўра ҳамма анионларни учта аналитик гурпуга ажратиш мумкин (3-жадвал).

3-жадвал

Анионларнинг классификацияси

Аналитик гурпу	Гурпуга кирадиган анионлар	Гурпу реактиви	Ҳосил бўладиган бирикмалар	Ўзига хос хусусиятлари
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^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ва б.	BaCl_2 нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда	BaSO_4 , BaSO_3 , BaS_2O_3 , BaCO_3 , $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, BaCrO_4 , BaC_2O_4 , BaSiO_3 ва б.	Барийли тузлари сувда эримайди, кислотада эрийди (BaSO_4 дан ташқари) ҳаммаси оқ чўкма, фақат CrO_4^{2-} иони сариқ чўкма ҳосил қилади
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, JO_2^- , ClO_2^- ва б.	нитрат кислота муҳитида AgNO_3	AgCl , AgBr , AgI , Ag_2S , AgCN ва бошқ.	Кумушли тузлари сувда ва кислотада эримайди
III	NO_3^- , NO_2^- CH_3COO^- , ClO_2^- , MnO_4^- ва б.	йўқ	—	Барий ва кумушли тузлари сувда эрийди

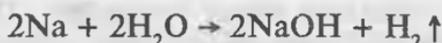
Катионларга қарама-қарши ўлароқ, анионлар кўпинча бир-бирини топишга халал бермайди. Шунинг учун уларни бир-биридан ажратишга ёрдам берадиган реакциялардан аҳён-аҳёнда фойдаланилади, холос. Кўпинча анионлар эритмани бўлиб-бўлиб текшириш усули билан, яъни текшириляётган эритманинг айрим улушларидан топилади. Шунга кўра, анионларни анализ қилишда гурпу реагентлари одатда, гурпуларни бир-биридан ажратиш учун эмас, балки уларнинг бор-йўқлигини аниқлаб олиш учун қўлланилади. Равшанки, агар бирор гурпуга оид анионларнинг йўқлиги аниқланса айрим анионларни топиш учун реакция қилинади. Шундай қилиб, анионлар гурпуасини бор-йўқлигини аниқлаш реакциялари умумий анализни анча осонлаштиради.

III боб. КАТИОНЛАРНИНГ БИРИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИГА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

15-§. I ГРУППА КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА УЛАРНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

Биринчи аналитик гурпуага K^+ , Na^+ , NH_4^+ ва Mg^{2+} катионлари киради. Бу катионларнинг ҳаммаси рангсиз, шунинг учун ҳам анион рангли бўлган тақдирдагина (масалан: CrO_4^{2-} , MnO_4^- ва б.) уларнинг тузлари ҳам рангли бўлади. Калий, натрий ва аммонийнинг деярли ҳамма тузлари, шунингдек, уларнинг гидроксидлари сувда яхши эрийди. Бу гурпуа катионларнинг ҳаммасини чуқтирувчи гурпуа реагенти (реактив) йуқ, чунки биринчи гурпуа катионларининг кўпчилик тузлари сувда яхши эрийди. Бошқа гурпуа катионлар K^+ , Na^+ ва Mg^{2+} катионларини топишга халақит бергани учун систематик анализда бу катионлар эритмадан бошқа ҳамма катионлар тўлиқ йуқотилгандан кейингина топилади (4-жадвал).

Калий ва натрий Д. И. Менделеевнинг даврий системаси I гурпуа элементлари қаторига кирадиган жуда актив ишқорий металллардир, улар оддий температурада сув билан реакцияга киришиб, водород (газ ҳолда) ажралади ва тегишли гидроксидлар ҳосил қилади:



Калий ва натрий ишқорий металллар бўлгани сабабли гидроксидларининг сувдаги эритмалари ионларга тўлиқ ажралади. Шунинг учун кучли кислоталарнинг натрийли ҳамда калийли тузлари гидролизланмайди ва улар эритмаларининг муҳити нейтрал бўлади. Кучсиз кислоталарнинг калийли ёки натрийли тузлари эритмада кучли гидролизланган бўлади ҳамда уларнинг эритмалари ишқорий реакция / $pH > 7$ / беради.

Аммоний гидроксид NH_4OH аммиакнинг сувдаги эритмаси бўлиб, кучсиз асосдир. Унинг 1 н эритмасида аммиакнинг ионланиш даражаси 0,4% га яқин. Шунинг

учун, кучли кислоталар аммонийли тузларининг эритмалари кислотали реакция беради $pH < 7$. Масалан: 1 н NH_4Cl эритмасининг $pH = 4,6$.

4-жадвал

I группа катионларининг реакциялари

Реагентлар	Катионлар			
	K^+	Na^+	NH_4^+	Mg^{2+}
$NaHC_4H_4O_6$	оқ кристалл чўкма	—	оқ кристалл чўкма	—
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	сарик кристалл чўкма	—	сарик кристалл чўкма	—
KH_2SbO_4	—	оқ кристалл чўкма	оқ аморф чўкма	оқ кристалл чўкма
$CH_3(COO)_2Zn^+$ $+(CH_3COO)_2Mo_2^+$ $+CH_3COOH$	—	сарғиш кристалл чўкма рух натрий уранил ацетат	—	—
КОН	—	—	NH_3 газ ҳолида ажралиб чиқади	оқ аморф чўкма
Несслер реактиви $K_2[HgI_4]+KOH$	—	—	қизил-қуңғир чўкма	оқ аморф чўкма
$Na_2HPO_4+NH_4OH$ NH_4Cl иштирокида	—	—	—	оқ кристалл чўкма
оксихинолин	—	—	—	яшил-сарғиш чўкма
$(NH_4)_2CO_3+$ $+NH_4Cl+NH_4OH$	—	—	—	—
Алангани қандай рангга киритиши	бинафша	сарик	—	—

I группа катионларидан Mg^{2+} иони алоҳида ажралиб туради; у аслида I ва II аналитик группа катионлари ўртасида оралиқ ҳолатни эгаллайди: шу сабабли уни I группага ҳам, II группага ҳам киритиш мумкин. Mg^{2+} иони биринчи группа катионларидан: K^+ , NH_4^+ ва Na^+ дан ўз хоссаларига кўра фарқ қилади. $Mg(OH)_2$ сувда ёмон эрийди, кучсиз асослар қаторида туради. $MgCO_3$, $(MgOH)_2CO_3$, $Mg_2(PO_4)_2$, $MgHPO_4$, $Mg(OH)PO_4$ тузлар ҳам сувда кам эрийди.

Лекин магний гидроксикарбонат аммоний тузлари иштирокида сувда эрийди. II группа катионлари аммоний

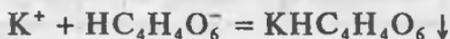
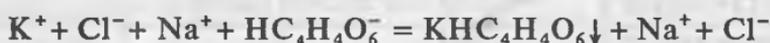
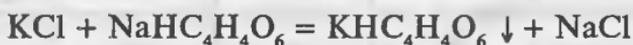
карбонат таъсирида, NH_4Cl иштирокида чўктирилгани учун Mg^{2+} иони анализ давомида II группа билан чўкмасдан, I группа катионлар билан эритмада қолади. Шунинг учун уни I группа катионлари билан бирга ўрганиш қулай.

Ионларнинг хоссасини ва ўзига хос реакцияларини ўрганишда шарт-шароитларга (температура, ион концентрацияси, чўкманинг кислота ва ишқорларда эриш-эримаслиги ва бошқаларга) эътибор бериш керак. Шунинг учун чўкмани олгандан сўнг унга турли кислоталарнинг (минерал кислоталар ва сирка кислота) таъсирини синаб кўриш, шунингдек, чўкманинг ишқорларда эрувчанлигини текшириш тавсия этилади.

16-§. K^+ КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

K^+ катионини аниқлашда реакциялар KCl , K_2SO_4 ёки KNO_3 тузларидан бирортасининг сувдаги эритмасидан реактивлар таъсирида чўкма ҳосил қилишдан фойдаланиб ўтказилади.

1. *Натрий гидротартрат*-вино кислотанинг натрийли нордон тузи ($\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) калий тузларининг эритмалари билан оқ кристалл чўкма — калий гидротартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ҳосил қилади:



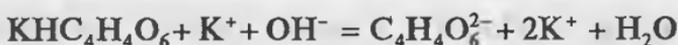
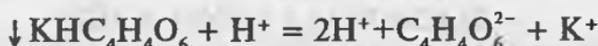
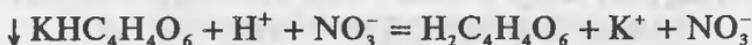
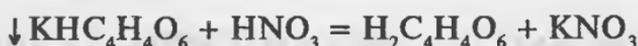
Бу реакциялардан кўриниб турибтики, реакцияда фақат K^+ ва $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ ионларгина иштирок этади, бошқа ҳамма ионларни тенгламадан тушириб қолдириш мумкин.

Реакцияни ўтказиш учун конуссимон пробиркага калий тузи (KCl , KNO_3 , K_2SO_4) эритмасидан 4–5 томчи солиб, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ эритмасидан шунча томчи қўшилади. Уй температурасида чўкма тушмаслиги мумкин. Шунинг учун реакцияни совутиб олиб бориш керак. Реакция ўтказилаётган пробирка сув оқимиغا тутиб турилса ва шиша

таёқча билан пробирка деворлари ишқаланса чўкманинг ҳосил бўлиши тезлашади.

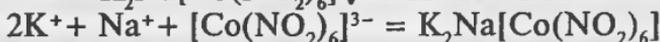
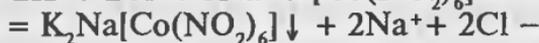
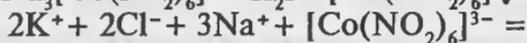
Ҳосил бўлган чўкма кучли кислоталарда, ишқорларда ва иссиқ сувда эрийди. Фақат CH_3COOH да эримайди. Кўпроқ миқдорда совуқ сувда ҳам эрийди. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ тузининг эрувчанлиги бирмунча юқори бўлгани учун реакцияни калий тузларининг юқори концентрацияли эритмаларида ($\text{pH}=5-7$ бўлган эритмаларда) совуқ шароитда ўтказиш керак.

Анализ учун қўлланиладиган эритманинг муҳити нейтрал (ёки жуда кучсиз кислотали) бўлишининг сабаби шуки, кислотали муҳитда чўкма тартрат кислота ҳосил қилиб эрийди, ишқорий муҳитда ўрта ёки қўшалок тузлар ҳосил қилади:



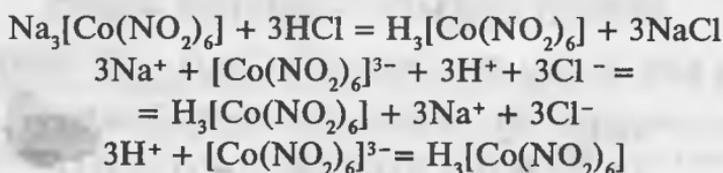
Реакция натижасида кўпинча бироз вақтдан кейингина чўкма ажратадиган ўта тўйинган эритмалар ҳосил бўлади. Ишқалаш, чайқатиш ва шунга ўхшаш механикавий таъсирлар чўкма ҳосил бўлишини тезлаштиради.

2. *Натрий кобальтнитрит* $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ калий тузлари эритмаси билан асосан $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таркибли сариқ чўкма калий-натрий гексанитрокобальтат, кобальтнинг III валентли комплекс тузи ҳосил бўлади:



NH_4^+ иони ҳам худди шундай чўкма ҳосил қилади ва калий ионини топишга халақит беради, шунинг учун реакцияларни NH_4^+ иони иштирокисиз ўтказиш керак.

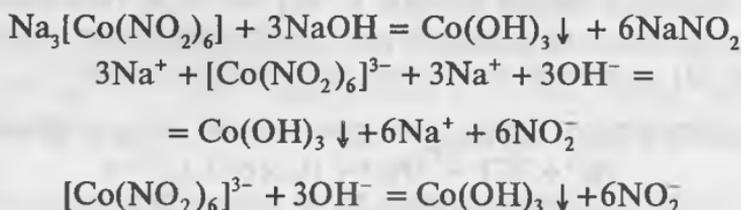
Анализ ўтказиш учун янги тайёрланган $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ эритмасини дарҳол ишлатиш лозим, чунки у сақланганида парчаланиб, пушти рангли Co^{2+} ионлари ажралиб чиқади ва реактив иш учун яроқсиз бўлиб қолади. Бундай бўлмасин учун эритмада CH_3COOH ёки $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ёрдамида нейтрал ёки кучсиз кислотали муҳит ҳосил қилинади. Сирка кислотали муҳитда реактив ҳам, ҳосил қилинган чўкма ҳам барқарор бўлади. Анализ қилинаётган аралашмада йодидлар бўлса, реактив бузилади, чунки оксидланиш $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2$ содир бўлиб, бу жараёнда реактив таркибидаги нитрит иони қатнашади. Кучли кислотали муҳитда $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ калий иони билан чўкма ҳосил қилмайди, чунки кучсиз кислотали муҳитга эга бўлган гексанитрокобальтат гидрид $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ҳосил қилади:



Бу модда $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ хлорид кислота таъсирида парчаланаяди ва $\text{Co}(\text{III})$ дан $\text{Co}(\text{II})$ гача қайтарилаяди; эритма пушти рангга бўялаяди:



Ишқорий муҳитда натрий кобальтнитрит $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ парчаланаяди ва $\text{Co}(\text{OH})_3$ чўкмасыни ҳосил қилади:



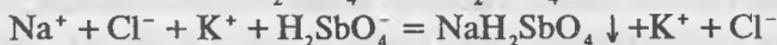
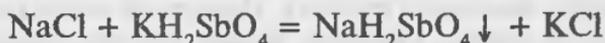
Реакцияларни бажариш учун калий тузи эритмасидан пробиркага 2–3 томчи олиб, устига етарли миқдорда реактив оз-оздан қўшилаяди. Реакция етарли даражада сезгир.

Аланганинг бўялиши. Калий тузлари газ горелкасининг рангсиз алангасини сариқ тусга бўяйди, чунки калий тузлари оз миқдорда натрий тузлари билан аралашган бўлади. Натрий эса алангани сариқ тусга киритади. Алангага қўқ шиша орқали қаралса, сариқ ранг шишада ютилиб, бинафша ранг яхши кўринади. Тажриба ўтказиш учун шиша таёқча кавшарланган платина (Pt) ёки нихром сим аввал концентрланган хлорид кислотада ювиб тозаланади. Тозаланган сим KCl эритмасида ёки концентрланган хлорид кислотада ҳўлланиб, калийнинг бирор тузига текизилади, бунда симга кристаллардан бир нечтаси юқиб қолади. Сим газ горелка алангасининг пастки қисмидан киритилиб, унинг юқори температурали қисмига томон аста-секин кўтарилади ва аланга рангининг бўялиши кузатилади.

17-§. Na⁺ КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

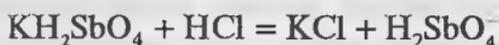
Бу реакциялар NaCl, Na₂SO₄ ёки NaNO₂ тузларидан бирортасининг сувдаги эритмаси билан ўтказилади.

Калий дигидроантимонат KH₂SbO₄ (ортосурьма кислота H₃SbO₄ нинг калийли нордон тузи) натрий тузларининг эритмалари билан оқ кристалл чўкма — натрий дигидроантимонатни ҳосил қилади:

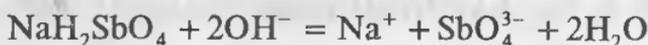
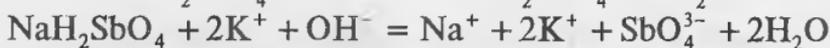
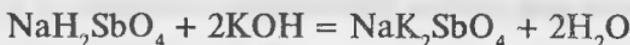


Реакцияни қилиб кўриш учун пробиркага натрий тузи эритмасидан 2–3 томчи солиб, унга реагент эритмасидан KH₂SbO₄ ҳам худди шунча қўшилади ва пробирка деворлари шиша таёқча билан ишқаланади. Бунда чўкма ҳосил бўлади. (Чўкма кристалл ҳолатда эканига ишонч ҳосил қилинади, бу NaH₂SbO₄ нинг муҳим белгиси.) Бунинг учун чўкма батамом тушгунча эритма тинч қўйилади, кейин пробирканинг оғзи тешикли тикинлар билан беркитилади ва пробирка тўнкарилади. Бунда пробирка деворларида куб шаклидаги йирик кристаллар кўринади. Реакция нейтрал муҳитда ўтказилади. Кислотали муҳитда реактив KH₂SbO₄

парчаланиб, метаантимонат кислота HSbO_3 нинг оқ аморф чўкмасы ҳосил бўлади:



NaH_2SbO_4 чўкмасыга NaOH таъсир эттирилганда сувда эрувчан натрий антимонат Na_3SbO_4 ўрта тузи ҳосил бўлади (агар чўкмага KOH таъсир эттирилганда, натрий-калий антимонат NaKHSbO_4 ҳосил бўлади):



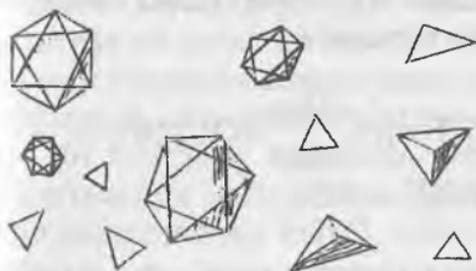
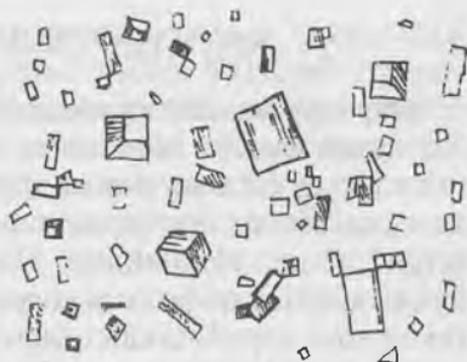
Бу Na^+ ионини ишқорий муҳитда аниқлаб бўлмаслигини кўрсатади.

Кислота муҳитли эритмаларни нейтрал ҳолга келтириш учун фақат KOH эритмасидан фойдаланилади (NH_4OH эритмасидан фойдаланиб бўлмайди, чунки бу эритмадаги NH_4^+ иони текшириляётган эритмадаги Na^+ ни аниқлашга халақит беради). Ишқорий муҳитдаги эритмалар HCl ва сирка кислота билан нейтралланади. Агар чўкма ҳосил қилиш зарур бўлса, у ҳолда концентранган эритмалардан фойдаланилади. Бу реакцияларнинг сезилувчанлиги камроқдир.

Реакцияларни бажариш учун натрий тузининг 2–3 томчи эритмасыга тенг ҳажмда реактив — KH_2SbO_4 қўшилади. Текшириляётган эритмали пробирка совуқ сув оқимига тутиб турилади, айти вақтда пробирка деворларининг ички юзаси шиша таёқча билан ишқаланади; реакция натижасида оқ кристалл чўкма ҳосил бўлади.

2. *Микрористаллоскопик реакция ўтказиш учун уранил ацетат $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ дан фойдаланилади. Текшириляётган эритмадан (нейтрал ёки сирка кислотали муҳитда) бир томчиси шиша пластинка устида эҳтиётлик билан буғлатилади. Куруқ қолдиқ қолгандан кейин, унга*

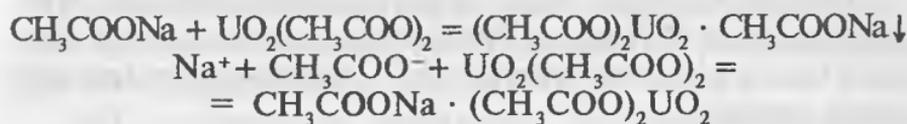
11-расм. $K_2PbCu(NO_3)_6$
кристаллари.



12-расм.
 $CH_3COONa(CH_3COO)_2UO_2$
кристаллари.

1–2 томчи уранил ацетат қўшилади, шиша таёқча билан аралаштирилади. Бир неча минутдан сўнг $CH_3COONa(CH_3COO)_2UO_2$ — натрий уранил ацетат — сарик рангли кристаллар ҳосил бўлади. Уларни микроскопда кўриш мумкин. Улар тўғри тетраэдрлар ёки октаэдрлар шаклида бўлади (11- ва 12-расмлар).

Реакция тенгламаси:



Бу реакция Na^+ ионига хос ва сезгирдир.

18-§. NH_4^+ КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

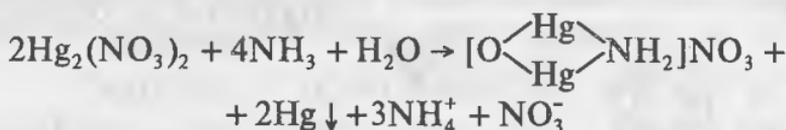
1. Уювчи ишқорлар ($NaOH$, KOH) билан аммоний тузларининг эритмалари қўшиб қиздирилганда, газ ҳолида аммиак ажралиб чиқади:





Ажралиб чиқаётган аммиакни ўткир ҳидидан, намланган қизил лакмус қоғознинг кўкаришидан, концентрланган хлорид кислота билан ҳўлланган шиша таёқча аммиак ажралаётган пробирка оғзига яқинлаштирилганда “оқ тутун” ҳосил бўлишидан, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ тузининг эритмаси билан ҳўлланган филтёр қоғоз пробиркадан чиқаётган газ таъсирида қорайишидан билиб олиш мумкин.

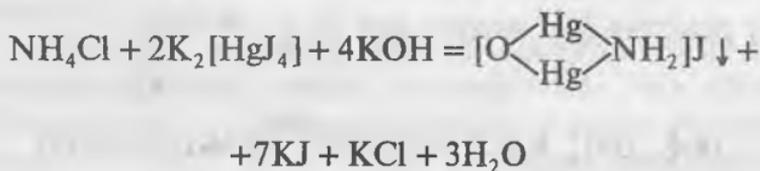
Симоб (I) нитрат тузи билан NH_3 нинг ўзаро таъсирлашув реакцияси қуйидагича боради:



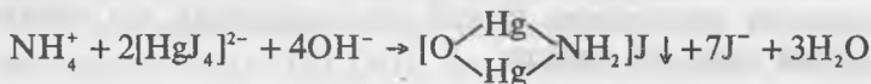
Ҳосил бўлган симоб метали қоғозни қора тусга киритади.

Буни тажрибада кўриш учун аммоний тузининг 2–3 томчи эритмаси ёки озгина қуруқ тузи солинган пробиркага 3–4 томчи ишқор томизилади ва пробирка оғзига намланган лакмус қоғоз тутиб турган ҳолда пробирка сув ҳаммомида қиздирилади. Қизил лакмус қоғознинг кўкариши реакция содир бўлганлигини билдиради.

Несслер реактиви билан ўтказиладиган реакция. Несслер реактиви $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ ва KOH аралашмаси аммоний ионлари билан қизил-кўнғир чўкма — оксодимеркураммоний ҳосил қилади:



ёки ионли ҳолда:



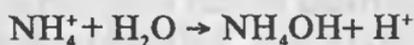
Тажриба ўтказиш учун аммоний тузининг 1 томчи эритмасига 1–2 томчи Несслер реактивидан қўшилади.

Қизил-қўнғир рангли чўкма ҳосил бўлиши кузатилади. Бу реакция ниҳоятда сезгирлиги билан ажралиб туради.

NH_4^+ ионининг K^+ ва Na^+ ионлари реактивлари таъсирига муносабати. Биз NH_4^+ ионининг энг муҳим сифат реакцияларини ўрганиб олдик, энди унинг K^+ ва Na^+ ионларини топишда ишлатиладиган реактивлар таъсирига қандай муносабатда бўлишини кўриб чиқайлик. Бу I группа катионларини систематик анализ қилиш йўлини тушуниб олиш учун жуда зарурдир.

а) $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ лар NH_4^+ ионлари билан чўкма ҳосил қилади. Бу чўкма K^+ ионлари ҳосил қиладиган чўкмадан деярли фарқ қилмайди. Демак, NH_4^+ нинг бўлиш K^+ ни топишга халақит беради.

б) KH_2SbO_4 аммоний тузларининг кислота муҳитли эритмалари (гидролизланади) билан реакцияга киришиб, оқ аморф чўкма HSbO_3 ҳосил қилиши мумкин:

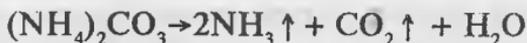


Демак, NH_4^+ нинг бўлиши бу реактив (KH_2SbO_4) билан Na^+ ни топишга ҳам халақит беради.

Лекин уранилацетат билан қилинадиган микрокристаллоскопик реакциядан фойдаланиб, NH_4^+ иштирокида ҳам Na^+ ионини топиш мумкин.

NH_4^+ — катионини эритмадан йўқотиш. Эритмадаги натрий ва калий катионларини аниқлаш учун, дастлаб эритмадаги аммоний катионини йўқотиш зарур. Шунинг учун текшириляётган эритмадан озроқ олиб, аммоний катионига сифат реакция ўтказилади. Агар эритмада аммоний иони бўлса, уни йўқотиш учун аммоний тузларини қиздирилганда парчаланиб, газсимон моддалар ҳосил қилишидан фойдаланилади (эритмани буғлатиб, сўнгра қиздирилса туз таркибидаги NH_3 , NH_3 ҳолида чиқиб кетади. Уни ҳидидан билиш мумкин. Масалан:





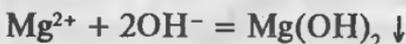
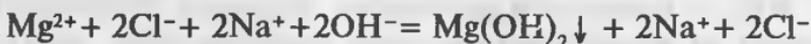
Аммоний ионини $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ — гексаметилентетраамин (ёки уротропин) шаклида боғлаб, йўқотиш ҳам мумкин. Бунинг учун аммоний иони бор эритмага озроқ формальдегид (формалин) CH_2O эритмаси қўшилади, бунда аммоний иони органик бирикма $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган водород ионларининг концентрацияси камайтириб турилса, реакция тўлиқ боради. Бунинг учун реакция аралашмага натрий карбонат эритмаси қўшилади, у водород ионларини камайтириш билан бирга эритмадаги бошқа группа катионларини, масалан, Mg^{2+} ионини (агар улар эритмада бўлса) карбонатлар (ёки гидроксидлар) ҳолида чўктиради. Карбонатларни эритиш керак бўлса, эритмага сирка кислота ҳам қўшилади.

19-§. Mg^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

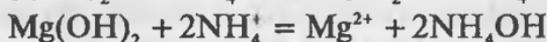
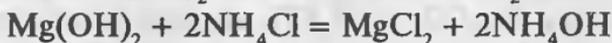
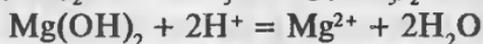
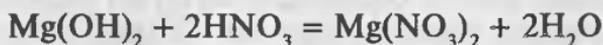
1. Ўювчи ишқорлар билан реакциялар. Ўювчи ишқорлар KOH ёки NaOH магний катионлари билан оқ аморф чўкма ҳосил қилади:



Ушбу реакция ёрдамида биринчи аналитик группа катионларидан Mg^{2+} ажратилади, чунки K^+ , Na^+ , NH_4^+ нинг гидроксидлари сувда яхши эрувчандир. Чўктиришда NH_4OH дан фойдаланиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки NH_4OH кучсиз асос бўлиб, эритмада кам диссоциланади ва OH^- ионларининг концентрацияси эритмада етарли бўлмайди.

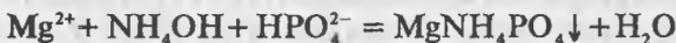
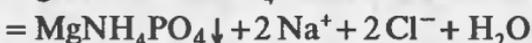
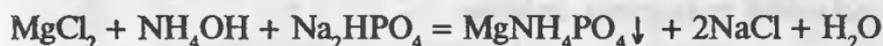
$\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ чўкмаси асос бўлганлиги сабабли кислоталарда эрийди. Бу чўкма аммоний тузларида ҳам эрийди,

чунки аммоний тузларининг диссоциланишидан ҳосил бўлган NH_4^+ катиони эритмадаги OH^- ионларини боғлаб, жуда кам диссоциланадиган NH_4OH ни ҳосил қилади ва эритмадаги OH^- ионлари концентрациясини кескин камайтиради:

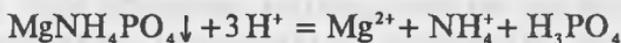
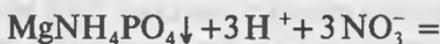
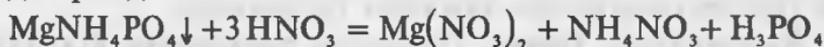


Бу жараённи тажрибада кўриш учун пробиркага магнийнинг бирор тузи эритмасидан 2–3 томчи солиб, унга ўшанча миқдор ишқор эритмаси қўшилади. Бунда аморф чўкма ҳосил бўлади. Бошқа пробиркага магний тузи эритмасидан 2 томчи солиб, унга дастлаб, NH_4Cl нинг тўйинган эритмасидан 2 томчи, сўнгра NH_4OH эритмасидан 2 томчи томизилади. Чўкма ҳосил бўлмайди.

2. Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 магний тузлари билан NH_4OH ва NH_4Cl иштрокида реакцияга киришиб, минерал кислоталарда ва CH_3COOH да эрийдиган қўштузмагний аммоний фосфат MgNH_4PO_4 — оқ кристалл чўкма ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган чўкма қуйидаги реакция бўйича кислотада эрийди:

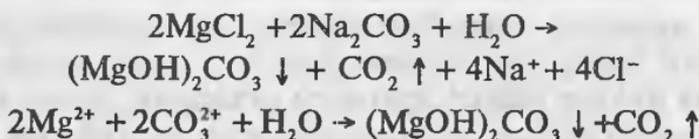


Магний аммоний фосфат 6 молекула сув билан бирга кристалланади; унинг формуласи $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дир.

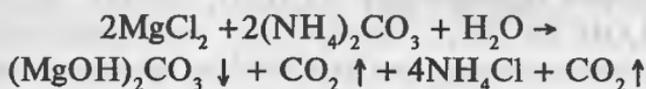
Реакцияни ўтказиш учун магний тузнинг 2–3 томчи эритмасига худди ўшанча миқдорда NH_4OH қўшилади; ҳосил бўлган чўкма $\text{Mg}(\text{OH})_2$ эригунча аралашмани чайқатиб турган ҳолда NH_4Cl эритмасидан қўшилади.

Тиниқ эритмага Na_2HPO_4 реактивидан 4–5 томчи қўшиб, шиша таёқча билан аралаштириб турилади. Баъзан чўкма ҳосил бўлиши учун 10–15 минут вақт кетади.

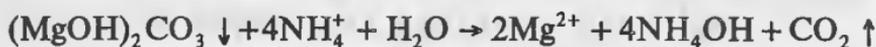
3. Эрувчан карбонатлар билан бўладиган реакциялар. Mg^{2+} катиони Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузларининг эритмалари таъсирида гидрокситузлар ҳосил қилиб, чўкмага тушади:



Магний катиони аммоний карбонат таъсирида чўкмага тўла тушмайди:



Na_2CO_3 таъсирида тушган чўкма $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ ҳамда аммоний тузларида эрийди:



Текширилаётган аралашмада NH_4Cl тузи мавжуд бўлса, чўкма умуман ҳосил бўлмайди. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ тузининг аммоний тузларида эрувчанлигидан фойдаланиб, магний катиони иккинчи группа катионларидан ажралиб, биринчи группа катионлари қаторида ўрганилади.

Карбонатлар билан бўладиган реакцияни ўтказиш учун пробиркадаги магний тузининг 2–3 томчи эритмасига худди ўшанча Na_2CO_3 эритмасидан қўшилади ва аралашма қайнагунча қиздирилади. Шундан кейин чўкма ҳосил бўлиши текширилаётган эритмада Mg^{2+} катиони борлигини билдиради. Лаборатория дафтарига ёзиш ҳисоботи ва ҳисобот тузиш тартиби 5- ва 6-жадвалларда берилган.

Лаборатория дафтарыга ёзish тартиби

№	Катион Анион	Таъсир этадиған реактив	Реакцияни олиб бориш шартини	Реакция тенгләмәси	Шу катион борлигининг аломатлари
1.	NH_4^+	NaOH , KOH	Ишқорий мухит, сув хаммомида иситилади		Ўткир ҳидли, рангсиз, аммиак гази ажрالیб чиқали. Намланған лакмус қоғози кўкаради
		$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$			
2.	K^+	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	Кучсиз кислотали		Сарик кристалл чўкма тушади. Минерал кислоталари эрийди. Ишқорий мухит
		$2\text{KCl} + \text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \rightarrow \text{K}_2(\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]) + 2\text{NaCl}$ $2\text{K}^+ + \text{Na}_3^+[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \rightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] +$			
3.	Mg^{+2}	NaOH KOH	Ишқорий мухит		Оқ аморф чўкма ҳосил бўлиб, кислоталарда эрийди
		$\text{MgCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NaCl}$ $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$			

Ҳисоботини тартиби

Анализ номи	Таъсир этирадиган реактив ва шароит	Кузатиладиган ўзгариш	Хулоса	Чўкманинг таркиби	Эритмада қолган ионлар
1. Дастлабки ва текшириш ионини топиш (алоҳида намунадан)	Несслер реактиви ишқорий муҳит	а) қўнғир чўкма тушади в) чўкма тушмайди		$(J_2Hg_2NH_2)J$	
2. II группа катионлари карбонатларини чўктириш (алоҳида намунада)	$(NH_4)_2CO_3$ NH_4OH NH_4Cl ишгирикда	оқ чўкма	II группа катионлари бор	$CaCO_3$ $BaCO_3$ $SrCO_3$ булиши мумкин	центрифугатда K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , булиши мумкин
3. II группа катионлари карбонатларини эритиш	CH_3COOH қўшиб иситиш йўли билан	эрийди	—	—	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} —ионлари булиши мумкин
4. Ba^{2+} ионини топиш ва ажратиш	$K_2Cr_2O_7$ қўшиб иситиш йўли билан	сарик кристалл чўкма	Ba^{2+} бор	$BaCrO_4$	Sr^{2+} , Ca^{2+} ионлари булиши мумкин
5. Sr^{2+} ионини топиш ва ажратиш	$(NH_4)_2SO_4$ концентранган эритма (иситиш йўли билан)	а) оқ чўкма тушади б) оқ кристалл чўкма тушмайди	Sr^{2+} бор ёки Sr^{2+} йўқ	$SrSO_4$	— —

20-§. I АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ
АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

Биринчи аналитик группа катионларининг аралашмасини анализ қилишда қуйидаги уч нарсани унутмаслигимиз керак (7-жадвал).

1. Биринчи группанинг Na^+ ва K^+ ионлари аммоний ионини топишга халақит бермайди; 2. K^+ ионини топишга аммоний ионлари халақит беради. 3. KH_2SbO_4 ёрдамида Na^+ ионлари борлигини аниқлашга NH_4^+ ва Mg^{2+} ионлари халақит беради.

Шунинг учун биринчи группа катионлари аралашмаси қуйидаги тартибда анализ қилинади. Аввало, берилган эритманинг рН и аниқланади (бунинг учун индикаторлардан ёки универсал индикатор қоғоздан фойдаланилади). Несслер реактиви ёрдамида аммоний ионининг бор-йўқлиги аниқланади, чунки аммоний катиони натрий ва калий ионларини топишга халақит беради. Катионларнинг биринчи аналитик группасига реактивларнинг таъсири 4-жадвалда берилган. Жадвалдан Na^+ ва K^+ катионларини чўктирадиган айрим реактивлар NH_4^+ иони билан ҳам чўкма ҳосил қилиши кўриниб турибди.

1. Эритманинг рН ини аниқлаш рН индикаторлар тўплами ёки универсал индикатор ёрдамида аниқланади.

2. Аммоний ионини аниқлаш. Юқорида айтиб ўтилганидек, эритмада аммоний ионларининг бўлиши K^+ ва Na^+ ни топишга халақит беради, шунинг учун аналитик аммоний ионлари бор-йўқлигини аниқлашдан бошлаш керак. K^+ ва Na^+ ионлари эса, аксинча, NH_4^+ ионини топишга халақит бермайди, чунки анализ шароитида фақат аммоний тузларини ишқорлар билан қиздирганда аммиак ҳосил бўлиши мумкин.

NH_4^+ ни аниқлаш учун текшириладиган эритмадан пробиркага 1—2 томчи олиб, NaOH нинг 2 н эритмасидан 2—4 томчи қўшилади ва пробирка оғзи сувда намланган қизил лакмус қоғози билан беркитилади. Қизил лакмус қоғознинг кўкариши ёки фенолфталеин билан намланган қоғознинг қизариши, эритмада аммоний иони борлигини билдиради.

NH_4^+ ионини топиш учун бошқа усулдан фойдаланиш мумкин, яъни бир томчи текширилаётган эритмага 2—3 томчи Несслер реактиви таъсир эттириш ҳам мумкин. Қизил-қўнғир чўкма ҳосил бўлиши NH_4^+ нинг борлигини кўрсатади.

3. Mg^{2+} ионини аниқлаш. 1 группанинг бошқа катионлари Mg^{2+} ни топишга халақит бермайди. Шунинг учун уни текширилаётган эритманинг бир қисмидан тўғридан-тўғри топиш мумкин. Бунинг учун эритманинг 2—3 томчисига HCl нинг 2 н эритмасидан 2-3 томчи қўшиб, кислотали муҳит ҳосил қилинади, сўнгра 2—3 томчи Na_2HPO_4

томизилади ва аралаштириб турган ҳолда эритма ишқорий муҳитга киргунча NH_4OH эритмасидан томчилатиб қўшилади. Агар бунда чўкма тушмаса, аралашма бир оз тинч қолдирилади; кристалл ҳолатдаги оқ чўкма MgNH_4PO_4 ҳосил бўлиши эритмада Mg^{2+} иони борлигини кўрсатади.

4. NH_4^+ ни йўқотиш. Агар эритмада NH_4^+ иони бўлса, уни K^+ ионини топишдан олдин йўқотиш керак. Бунинг учун текшириლაётган эритмадан 12-15 томчиси кичкина тигелга солинади, устига концентрланган HCl ёки HNO_3 эритмасидан бир неча томчи қўшилади ва аралашма қуритилганча буғлатилади. Кейин аммоний тузлари батамом парчалангунча (аммиак чиқиши тўхтагунча) қиздирилади. Совигандан сўнг тигелдаги қуруқ қолдиқдан озгинасини олиб, конуссимон пробиркага солинади ва 2—3 томчи дистилланган сув, ҳамда 2—3 томчи Несслер реактивидан қўшилади. Қизил-қўнғир чўкма ҳосил бўлиши NH_4^+ нинг тўла йўқотилмаганлигини билдиради. Шундай бўлганда тигелдаги қуруқ қолдиққа концентрланган HCl ёки HNO_3 эритмасидан яна қўшилади, буғлатилади ва қиздирилади. Бу ишлар NH_4^+ га қилинган реакция (Несслер реактиви таъсири) аммоний иони мутлақо йўқлигини кўрсатгунча бир неча марта такрорланади.

Текшириლაётган эритмага концентрланган HCl ёки HNO_3 эритмасидан қўшиб NH_4^+ бутунлай йўқотилгандан кейин эритма конуссимон пробиркага қуйилади. Агар эритмада MgOHCl лойқаси ёки чўкмаси бўлса, унга 5-10 томчи CH_3COOH қўшилади; бунда магний бирикмаларининг чўкмалари эриб кетади.

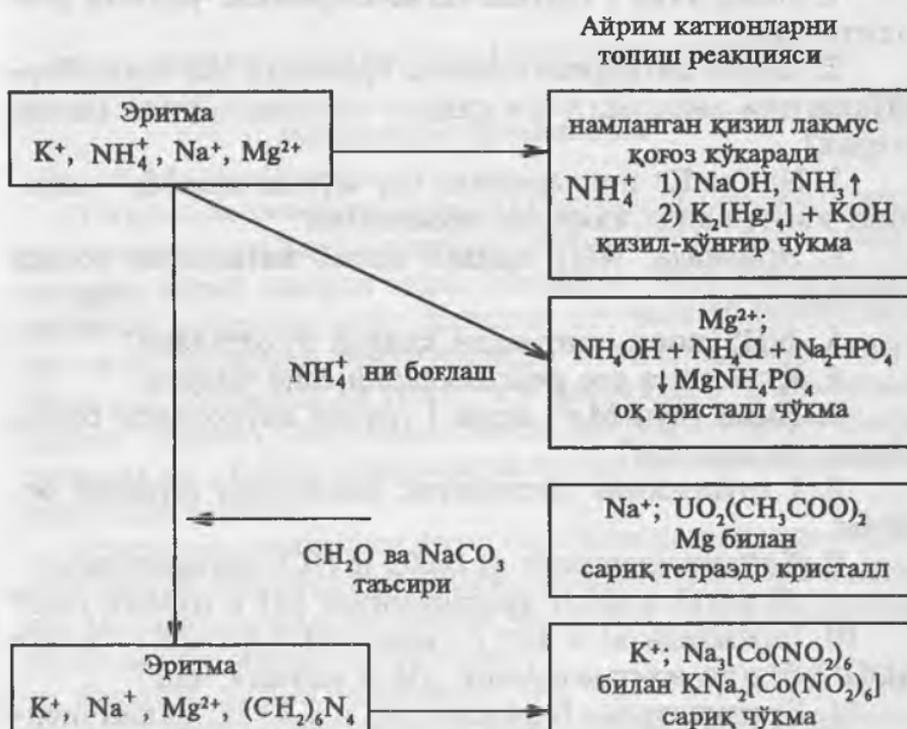
I группа катионларини анализ қилишда аммоний ионини гексаметилентетрамин-уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ шаклида боғлаб ҳам йўқотиш мумкин.

5. Калий ионини аниқлаш. NH_4^+ иони йўқотилган эритмадан пробиркага 1—2 томчи солинади, лакмус қоғоз ёрдамида унинг муҳити текширилади. Кислотали эритмани NaOH билан, ишқорий эритмани эса CH_3COOH билан нейтраллаб, нейтрал эритмага $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$ эритмасидан 2-3 томчи қўшилади. Сарик тусли чўкманинг $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ҳосил бўлиши эритмада K^+ иони борлигини кўрсатади.

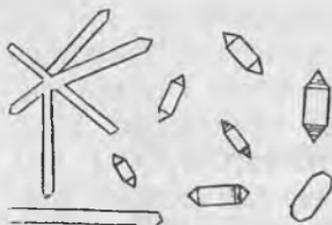
6. Натрий ионини аниқлаш. Текшириладиган эритманинг 1 томчиси шиша пластинкада қуригунча буғлатилди ва бутунлай совигандан кейин қолдиққа 1 томчи уранил ацетат $UO_2(CH_3COO)_2$ эритмаси томизилади. Микроскоп остида қаралганда $CH_3COONa(CH_3COO)_2UO_2$ (натрий уранил-ацетат) нинг тетраэдр ёки октаэдр шаклидаги кристаллари кузатилса, бу текшириладиган эритмада Na^+ иони борлигини кўрсатади (12- ва 13-расмлар).

7-жадвал

I группа катионлари аралашмасининг анализи



Натрийни топиш учун, қилинадиган юқоридаги реакцияларда шуни назарда тутиш керакки, K^+ ионининг концентрацияси юқори бўлса, у ҳам кристалл ҳолидаги чўкма $CH_3COOK \cdot (CH_3COO)_2 \cdot UO_2$ ҳосил қилади. Микроскоп остида текширилганда, бу чўкма игнасимон кристалл шаклида бўлади (13-расм). Шунинг учун уни натрийнинг тегишли тузи чўкмасидан фарқ қилиш осон.



13-расм.
 $\text{CH}_3\text{COOK}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$
 кристаллари

21-§. САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Нима учун I группа катионларининг умумий реагенти йўқ?

2. Калий дигидроантимонат ёрдамида Na^+ нинг бор-йўқлигини аниқлаш учун қандай шартларга риоя қилиш керак?

3. Na^+ ва K^+ ионларининг бор-йўқлигини Mg^{2+} катиони иштирокида аниқлаш мумкинми?

4. Эритмада NH_4^+ қандай қилиб катионини топиш мумкин?

5. NH_4^+ иони эритмадан қандай йўқотилади?

6. K^+ ионига хос реакцияларни ёзиб чиқинг.

7. Нима учун Mg^{2+} иони I группа катионлари билан бирга ўрганилади?

8. I группанинг систематик анализини гапириб беринг.

9. Қуйидагиларнинг: а) 0,005 н HCl эритмасининг; б) 0,015 н KOH эритмасининг pH и нимага тенг?

10. Таркибида: а) $2 \cdot 10^{-4}$ г · ион/л $[\text{H}^+]$, б) 0,08 г · ион/л $[\text{OH}^-]$ бўлган эритмаларнинг pH и қанчага тенг?

11. Эритмалардан бирининг pH и 2,63 га, иккинчисиники эса 12,45 га тенг. Шу эритмалардаги H^+ ва OH^- ионларининг концентрацияларини топинг.

IV боб. II АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ

Катионларнинг II ва бундан кейинги гурушларарида катионларнинг кўпчилиги реактивлар таъсирида қийин эрийдиган бирикмалар ҳолида чўкади ва уларни бир-бирдан ажратиш ҳам қийинлашади. Шу сабабли чўкмаларнинг ҳосил бўлиши ва эришидаги жараёнларнинг назарий асосларини билиш муҳим аҳамиятга эга. Куйида ана шундай назарий масалалар қисқача кўриб чиқилади.

22-§. ГЕТЕРОГЕН СИСТЕМАЛАРДАГИ МУВОЗАНАТ

Эрувчанлик кўпайтмаси

Илгари *гомоген* (бир жинсли) системадан иборат электролитлар эритмасида ионлар мувозанатига доир масалаларни кўриб чиққан эдик. Аналитик кимёда анчагина мураккаб *гетероген* (кўп жинсли) системалар билан ҳам иш олиб боришга тўғри келади. Масалан, модданинг тўйинган эритмаси ва унинг шу эритмадаги чўкмасидан иборат система, бир-бири билан аралашмайдиган икки суюқлик ва у билан мувозанатда турган газ гетероген системаларга киради.

Гетероген системаларнинг бир-биридан чегара сиртлари билан ажраладиган айрим қисмлари *фаза* деб аталади. Масалан, тўйинган эритма ва ундаги чўкма гетероген системанинг айрим фазаларидир.

Биронта қийин эрийдиган туз, масалан, AgCl , сувга солинган бўлсин. Бу тузнинг кристалларини вужудга келтирган Ag^+ ва Cl^- ионлари яқин турган сув диполлари томонидан тортилади ва аста-секин кристалл сиртидан ажралиб, ионлар гидрати ҳолида эритмага ўта бошлайди. Бу тузнинг эриш жараёнидир. Лекин ана шу эриш жараёни билан бир қаторда унга тескари бўлган жараён — эритмадан AgCl нинг чўкиш жараёни ҳам содир бўлади. Чунончи ҳосил бўлган Ag^+ ва Cl^- ионларининг гидратлари ўз ҳаракати давомида AgCl кристаллари билан тўқнаша-

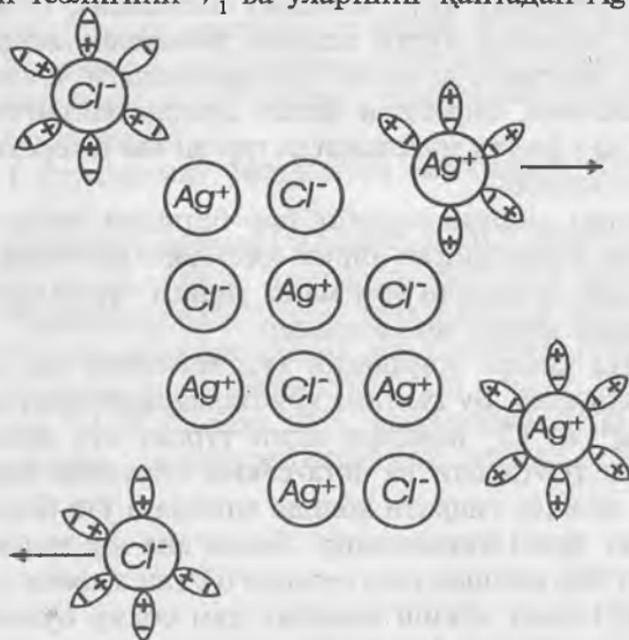
ди ва кристалл панжаранинг қарама-қарши зарядланган ионлари томонидан тортилиб, баъзан гидратсизланади ва гидратсизланган ионлар кристаллар сиртига қайтадан чўкади (14-расм).

Бу вақтда динамик мувозанат вужудга келади ва вақт бирлигида қанча Ag^+ ва Cl^- эритмага ўтса, шунча ионлар эритмадан чўкмага тушади, яъни тўйинган эритма ҳосил бўлади.

Бу икки қарама-қарши жараённинг бориши ҳамيشа динамик мувозанат ҳолатига олиб келади, бунда вақт бирлигида қаттиқ фазанинг сиртидан қанча Ag^+ ва Cl^- ионлари эритмага ўтиб турса, ўшанча ионлар эритмадан чўкмага ўтади.

Мувозанат бошлангандан кейин эритмада Ag^+ ва Cl^- ионларининг кўпайиши, шунингдек, қаттиқ фаза миқдорининг камайиши ҳам тўхтайди. Демак, қаттиқ фазаси билан динамик мувозанатда бўлган эритма *тўйинган эритма* дейилади.

Бу мувозанатни бошқарувчи умумий қонунни келтириб чиқариш учун Ag^+ ва Cl^- ионларининг эритмага ўтиш жараёни тезлигини V_1 ва уларнинг қайтадан $AgCl$ крис-



14-расм. $AgCl$ нинг чўкма ҳосил қилиш схемаси.

таллари сиртига чўкиш жараёни тезлигини V_2 билан белгилаймиз.

Тезлик V_1 (яъни қаттиқ фазанинг сиртидан вақт бирлигида эритмага ўтадиган Ag^+ ва Cl^- ионларининг микдори) сиртдаги Ag^+ ва Cl^- ионлари сонига пропорционалдир. Вақт ўтиши билан ионларнинг бу сони ўзгармайди, деб қабул қилиш мумкин. Демак, эриш тезлигини ўзгармас температурада доимий деб ҳисоблаш мумкин:

$$V_1 = K_1 \cdot P$$

бу ерда: K_1 — ўзгармас температурадаги доимий миқдор, P — чўкманинг эритмага тегиб турган сирти.

Қайтар жараён, яъни Ag^+ ва Cl^- ионларининг эритмадан AgCl чўкмаси сиртига чўкиш тезлиги V_2 ана шу ионларининг чўкма сирти билан тўқнашиш сонига боғлиқ. Охириги катталик ионларнинг эритмадаги концентрациясига тўғри пропорционал равишда ўзгаради. Демак,

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

бу ерда, K_2 = ўзгармас температурадаги доимий миқдор.

Тўйинган эритмада мувозанат қарор топгани учун $V_1 = V_2$ бўлади, уларнинг қиймати қўйилса:

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

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

Икки ўзгармас доимий қийматларнинг нисбати $\frac{K_1}{K_2}$ ҳам

ўзгармас катталикдир, уни ЭК (эрувчанлик кўпайтмаси) билан белгилаймиз:

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

$$\text{ЭК}_{\text{AgCl}} = 1 \cdot 10^{-10}$$

ЭК қиймати тузнинг қанчалик эрувчанлигини кўрсатади. Қийин эрувчан AgCl электролитнинг тўйинган эритмасидаги ионлар концентрацияси ўзгармас температурада ўзгармас миқдор деб қабул қилинса, уларнинг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмаси дейилади.

Агар кам эрувчан электролитнинг таркиби $A_n B_m$ формулага мувофиқ келса, электролитнинг диссоциланиш тенгламаси

$AlBm = nA^{i+} + mB^{k-}$ га мувофиқ эрувчанлик кўпайтмаси:

$$\mathcal{E}K_{AlBm} = [A^{i+}]^n \cdot [B^{k-}]^m \text{ га тенг.}$$

Мувозанат пайтида юқорида ёзилган тенглама ҳам масалар таъсири қонунига бўйсунди, ўзгармас температурада

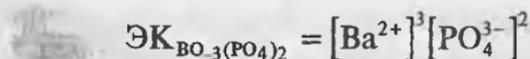
$$K = \frac{[A^{i+}]^n [B^{k-}]^m}{[A_n B_m]}$$

ёки чўкманинг концентрацияси $[A_n B_m]$ доимий деб қабул қилинса, унда

$$\begin{aligned} K[A_n B_m] &= [A^{i+}]^n \cdot [B^{k-}]^m \\ K[A_n B_m] &= \mathcal{E}K_{AlBm} = \text{const} \end{aligned}$$

$\mathcal{E}K_{AlBm}$ — чўкманинг эрувчанлик кўпайтмаси.

Масалан, қийин эрийдиган чўкма $Ba_3(PO_4)_2$ учун

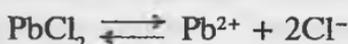


Модданинг эрувчанлик кўпайтмаси эрувчи модданинг табиатига, температурага ва эритувчига боғлиқ.

Модданинг эрувчанлиги маълум бўлса, ундан фойдаланиб $\mathcal{E}K$ нинг қийматини ҳисоблаб топиш мумкин. Аксинча, $\mathcal{E}K$ нинг қийматидан фойдаланиб, модданинг эрувчанлигини ҳисоблаш мумкин (1 литр эритмадаги мольлар ёки граммлар сонини аниқлаш мумкин). Буни мисолларда кўриб чиқамиз:

1-мисол. Тўйинган $PbCl_2$ эритмасининг 1 литрида $25^\circ C$ да 11 г $PbCl_2$ борлиги маълум. $\mathcal{E}K_{PbCl_2}$ ни ҳисобланг.

Ечиш. 1 г-моль $PbCl_2$ 278 г га тенг, эрувчанлик моль/л билан ифодаланса $11 : 278 = 0,039$ ёки $3,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Бу туз қуйидаги тенглама бўйича диссоциланади:



Эритмадаги $PbCl_2$ тузи ионлар ҳолатида бўлади. Ионларнинг концентрацияси: $[Pb^{2+}] = 3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

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

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

2-мисол. Хона температурасида $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, BaSO_4 тузининг эрувчанлигини ҳисоблаб топинг.

Ечиш. Модданинг моль/л билан ифодаланган изланаётган эрувчанлигини x билан белгилаймиз. BaSO_4 тузи n молекуласининг ҳар бири эритмада n моль/л Ba^{2+} ва n моль/л SO_4^{2-} ионларига диссоциланади:



Демак, $[\text{Ba}^{2+}] = n$ моль/л

$$[\text{SO}_4^{2-}] = n \text{ моль/л}$$

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

$$n = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

BaSO_4 тузининг грамmlларда ифодаланган эрувчанлиги қуйидагича топилади:

1 моль BaSO_4 тузи — 233,4 г келади

$1,05 \cdot 10^{-5}$ BaSO_4 тузи — x г келади.

$$x = \frac{233,4 \cdot 1005,10}{1} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

3-мисол. 25°C да AgCl эритмасининг 1 литрида $1,86 \cdot 10^{-3}$ г туз бор. ЭК_{AgCl} ни ҳисоблаб топинг.

Ечиш. Аввал AgCl нинг тўйинган эритмасида моляр концентрациясини топамиз. AgCl нинг моляр массасининг оғирлиги 143,3 га тенглигини эътиборга олсак

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

Ҳар бир g -моль AgCl эриганда $1g$ -ион Ag^+ ва $1g$ -ион Cl^- ҳосил бўлгани учун AgCl нинг тўйинган эритмасида бу ионларнинг концентрацияси ҳам шундай бўлади. Демак,

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

Чўкма ҳосил бўлиши ва унинг эриши билан ЭК орасидаги боғланиш. Эрувчанлик кўпайтмаси қоидасига мувофиқ, берилган қийин эрийдиган электролит ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси — “ионлар кўпайтмаси” берилган температурада эрувчанлик кўпайтмасига тенг вақтдагина эритма шу электролитга нисбатан тўйинган бўлади.

Ионлар кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасидан ортиқ бўлса, эритма ўта тўйинган бўлади ва бундай эритмадан эриган модданинг бир қисми вақт ўтиши билан қаттиқ фаза ҳолида ажралади (чўкади).

Ҳақиқатан ҳам, электролитнинг ионлар концентрациясини ошириш билан шу электролит ионларининг қаттиқ фаза сиртига чўкиш тезлигини оширамиз. Ионлар кўпайтмасининг қиймати эрувчанлик кўпайтмаси қийматига тенглашганда ҳар иккала тезлик — эриш ва чўкиш тезликлари барабарлашади. Агар ионлар кўпайтмасининг қиймати эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ошиб кетса, у ҳолда чўкиш жараёнининг тезлиги эриш жараёни тезлигидан ортиб кетади ва эритмадан чўкма ажралиши кўпаяди.

Шундай қилиб, AgCl учун қуйидагича ёзиш мумкин:

- а) тўйинмаган эритмада $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] < \text{Э}K_{\text{AgCl}}$
- б) тўйинган эритмада $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = \text{Э}K_{\text{AgCl}}$
- в) ўта тўйинган эритмада $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] > \text{Э}K_{\text{AgCl}}$

Электролитнинг тўйинмаган эритмасини тўйинган ва ҳатто ўта тўйинган эритмага айлантириш мумкин. Бунинг учун унга таркибида шу эритмадаги бирор ион билан бир исмли иони бор электролит қўшиш керак.

Ҳақиқатан ҳам, агар AgCl нинг тўйинмаган эритмасига оз-оздан HCl ёки KCl қўшсак, дастлаб 25°C да $\text{Э}K_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ дан кам бўлган ионлар кўпайтмаси аста-секин унга тенглашади ва, ниҳоят ундан ортиб кетади. Шунга мувофиқ, тўйинмаган эритма тўйинган эритмага ва ўта тўйинган эритмага айланади.

Юқорида айтилганларга кўра, қийин эрийдиган электролитларнинг эрувчанлиги уларнинг эритмасига таркибида шу эритмадаги ионларнинг бири билан бир исмли иони бор кучли электролит киритилганда камаяди.

Лекин тажриба шуни кўрсатадики, фақат бир исмли ионга эга бўлган тузларгина эмас, балки бундай иони бўлмаган тузлар ҳам электролитларнинг эрувчанлигига таъсир этади. Бундай ҳолларда, кўпинча эрувчанлик ортади. Масалан, BaSO_4 , SrSO_4 ва CaSO_4 чўкмаларининг эрувчанлигини NaCl , KCl , NaNO_3 тузлари сезиларли даражада оширади. Масалан, 1 л эритмадаги BaSO_4 тузининг эрувчанлиги $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л га тенг. Шу эритмага 0,1 моль NaNO_3 тузи қўшилса, BaSO_4 нинг эрувчанлиги $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л га етади. Демак, қўшилган NaNO_3 тузи BaSO_4 нинг эрувчанлигини тахминан 2,2 марта оширади. Бундай қўшиладиган туз эритмасининг концентрацияси қанча катта бўлса, эрувчанлик шунча кўпроқ ортади. Бу ҳодиса *туз эффекти деб* аталади.

Сувда қийин эрийдиган электролит чўкмасини эритиш учун шу чўкмага чўкма ионларидан бирини боғлай оладиган бошқа электролит қўшиш керак. Шу сабабли магний гидроксид чўкмаси ва магнийнинг асосли тузлари аммоний тузлари бўлган муҳитда эриб кетади. Магний гидроксид чўкмаси бор эритмада қуйидаги мувозанат ҳолати вужудга келади:



Бу гетероген системага NH_4Cl эритмасидан қўшилганда NH_4^+ ионлари OH^- ионларини боғлаб, кам диссоциланадиган NH_4OH молекулаларини ҳосил қилади. Натижада эркин ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 < \text{ЭК}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ бўлиб қолади, яъни тўйинган эритма тўйинмаган эритмага айланади. Шу сабабли $\text{Mg}(\text{OH})_2$ чўкмаси яна эритмага ўтади. Эриш жараёни

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

бўлгунча давом этади.

Демак, оз эрийдиган кучли электролит эритмасида ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси шу модданинг эрувчанлик кўпайтмасидан кичик бўлса, чўкма эрийди.

Ўхшаш таркибли тузларнинг ЭК қийматлари маълум бўлса, уларнинг чўкмага тушиш кетма-кетлигини олдиндан айтиб бериш мумкин. Масалан, Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ионлари сульфатларининг чўкмага тушиш тартиби уларнинг ЭК қийматларига боғлиқ

$$\mathcal{E}K_{\text{BaSO}_4} = 9,9 \cdot 10^{-10} < \mathcal{E}K_{\text{SrSO}_4} = 3,6 \cdot 10^{-7} < \mathcal{E}K_{\text{CaSO}_4} = 6,62 \cdot 10^{-5}$$

Аввал BaSO_4 , кейин SrSO_4 ва охири CaSO_4 чўкмага тушади.

Бу қонуниятни таркиби бир хил бўлган тузлар учун қўллаш мумкин эмас. Масалан, $\mathcal{E}K_{\text{AgCl}} > \mathcal{E}K_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ бўлишига қарамасдан кумуш хлорид тузининг эрувчанлиги Ag_2CrO_4 нинг эрувчанлигидан кам бўлади.

23-§. ЧўКМА ҲОСИЛ БЎЛИШИГА ТАЪСИР ЭТУВЧИ ОМИЛЛАР

Чўктирилаётган катионнинг чўкмага тўлиқ ўтказилиши қўшилаётган чўктирувчи реагентнинг миқдорига ва диссоциланиш ёки гидролизланиш даражасига, чўктирилаётган эритма рН ининг қийматига боғлиқ.

Эрувчанлик кўпайтмаси қоидаси чўкмаларнинг эрувчанлигига бир исмли ионларнинг таъсирини олдиндан билишга имкон беради.

Кимёвий реакция натижасида чўкма ҳосил бўлиши ёки унинг эриб кетиши содир бўладиган ҳолларда эрувчанлик кўпайтмаси қоидасидан фойдаланиш анча қулай.

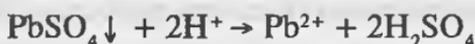
Масалан, кўрғошин тузи эритмаси бирор эрувчан хлорид, чунончи NaCl билан аралаштирилди, дейлик. Бунда Pb^{2+} ионлари Cl^- ионлари билан учрашиб, PbCl_2 чўкмасини ҳосил қилишига имконият бор. Лекин кўрғошин (II) хлориднинг ҳақиқатда чўкиш-чўкмаслиги эритманинг шу тузга нисбатан ўта тўйинган бўлишига боғлиқдир. Эритма эса Pb^{2+} ва Cl^- ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси $\mathcal{E}K_{\text{PbCl}_2}$ нинг 25°C да $1,6 \cdot 10^{-5}$ га тенг бўлган қийматидан ортиқ бўлгандагина ўта тўйинган бўлиши мумкин. Демак, берилган шароитда мазкур тузнинг чўкиш ёки чўкмаслигини назарий жиҳатдан олдиндан аниқлаш мумкин.

Агар ҳосил бўладиган чўкма сувда бир мунча эрувчан бўлса, бирор ионни тўлиқ чўктириш учун чўктирувчи реактивдан бир оз ортиқча, яъни реакция тенгламаси талаб қиладиган миқдордан кўпроқ олинади (тахминан 1,5 марта кўпроқ қўшилади. Масалан,

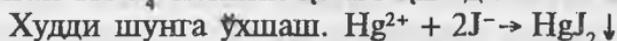


Реакцияда қанча кўп H_2SO_4 қўшсак Pb^{2+} иони шунча кўп чўкади, деб ўйлаш мумкин бўларди. Аммо ҳақиқатда бундай эмас, сульфат кислотани жуда ҳам ортиқча қўшсак, у чўкманинг эрувчанлигини камайтириш ўрнига ошириб юборади, чунки бунда ионланиш константаси

$$K_{\text{HSO}_4^-} = 1,2 \cdot 10^{-2}$$



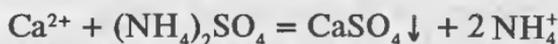
бўлган HSO_4^- ионини ҳосил қилади.



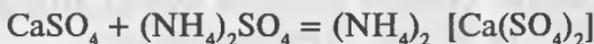
Реакцияда J^- ни жуда ҳам ортиқча қўшсак, $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ комплекс ион ҳосил бўлиши туфайли, чўкма бутунлай эриб кетади:



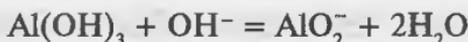
Иккинчи мисол — Ca^{2+} катионини чўктиришда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тузидан реактив сифатида фойдаланилади:



Бу ерда CaSO_4 — чўкма ҳосил бўлади. Агар чўкмали эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ реактивидан қўшишни давом эттирсак, сувда эрувчан комплекс туз ҳосил бўлади ва чўкма эриб кетади:



Амфотер гидроксидларнинг чўкмалари ҳам чўктирувчи реактив, яъни ишқорнинг ортиқча миқдориди эрийди:



Алюминат иони ҳосил бўлади.

Баъзан иккинчи группа катионларининг сувда эримайдиган карбонатлари биокарбонатларга айланиб, чўкмадан эритмага ўтади.

Бирор ионни тўлиқ чўктириш учун ишлатиладиган реактивнинг диссоциланиш даражаси муҳим аҳамиятга эга, чунки чўктирувчи ионнинг концентрацияси реактивнинг диссоциланиш даражасига боғлиқ. Масалан, Mg^{2+} иони

NH_4OH ёки NaOH ёрдамида чўктирилиши мумкин. Аммо, NH_4OH таъсир эттириш орқали эритмадаги Mg^{2+} катионларнинг барчасини чўкмага тушириб бўлмайди. Бунга сабаб шуки, 0,1 М концентрацияли NaOH эритмасида $\alpha = 100\%$, шундай концентрацияли NH_4OH эритмасида эса $\alpha = 1\%$ га тенг. Демак, чўктирувчи OH^- ионларининг концентрацияси NH_4OH дан фойдаланилганда NaOH дан фойдаланилгандагига нисбатан 100 марта кам бўлади.

Эрувчанлик кўпайтмасига кўра:

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

тенгламадан $[\text{OH}^-]^2 = [100]^2 = 10000$ эканлиги маълум бўлади. Бу деган сўз гидроксил ионлари концентрациясининг 100 марта камайиши чўкмага тушмасдан қолган Mg^{2+} катионлари сонини 10000 мартага оширади, демакдир.

Ионни чўктиришни тўлиқ амалга ошириш учун яхши диссоциланувчи, яъни диссоциланиш даражаси $\alpha > 50\%$ бўлган реактивлардан фойдаланиш зарур.

Чўктириш жараёнида ишлатиладиган реактивларнинг гидролизланишини ҳам ҳисобга олиш керак. Кучли асос ва кучсиз кислотадан, кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳамда кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар эритмада гидролизланади. Масалан, иккинчи группа катионларининг умумий реагенти бўлган аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ асосан гидролизланади:



NH_4HCO_3 нинг диссоциланиши натижасида ҳосил бўладиган HCO_3^- аниони катионларни чўктириш учун яроқсиз. Бошқача айтганда, бу реагентнинг гидролизланиши тўлиқ чўктириш жараёнига акс таъсир кўрсатади. Гидролизнинг олдини олиш ҳамда мувозанатни чапга силжитиш мақсадида эритмага NH_4OH қўшилади.

Эритманинг муҳити ($p\text{H}$) ҳам чўкма ҳосил бўлиш жараёнига сезиларли таъсир кўрсатади. Ҳар бир ионнинг тўла чўкиши учун водород ионларининг концентрацияси

маълум қийматда бўлиши керак. Демак, чўктиришни амалга оширишдан олдин эритманинг pH ини текшириш зарур.

Анализ ўтказишда эритмага кислота, ишқор ёки буфер аралашма қўшиш билан керакли pH қиймат ҳосил қилинади. Кислота ёки ишқорни шундай танлаш керакки, улар кейинги ўтказиладиган анализларга ҳалақит бермайдиган бўлсин. Масалан, K^+ ионини аниқлашдан олдин, агар муҳит кислотали бўлса, эритмани фақат $NaOH$ билан нейтраллаш мумкин, чунки NH_4OH таркибидаги NH_4^+ иони K^+ ионини аниқлашга ҳалақит беради.

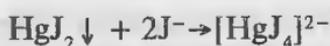
24-§. ЧўКМАНИНГ ЭРИШИ

Ионларни қийин эрийдиган бирикмалар ҳолида чўктириш билан боғлиқ ҳар хил масалаларни ҳал қилишда эрувчанлик кўпайтмаси қондаси қандай аҳамиятга эга эканлигини юқорида кўриб чиқдик. Анализ учун муҳим бўлган тескари масалани, чунончи қийин эрийдиган чўкмаларни эритмага ўтказиш шарт-шароитларини топиш масаласини ҳал қилишда ҳам бу қонданинг аҳамияти жуда катта.

Масалан, $Mg(OH)_2$ чўкмасини эритиб, эритмадан Mg^{2+} ионини топиш керак бўлсин. Бу чўкма устидаги эритма $Mg(OH)_2$ га тўйинган бўлади. Демак, ундаги ионлар кўпайтмаси

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = ЭК_{Mg(OH)_2} = 6 \cdot 10^{-10} \text{ га тенг (25}^\circ\text{C да).}$$

Агар шу эритмага бирор кислотадан озроқ қўшсак, кислотанинг водород ионлари эритмадаги гидроксид ионларини боғлаб, ионланмаган H_2O молекулаларини ҳосил қилади ва натижада ионлар кўпайтмаси $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ эрувчанлик кўпайтмаси $ЭК_{Mg(OH)_2}$ дан кичик бўлиб қолади. Эритма магний гидроксидга тўйинмаган бўлиб қолади ва унинг чўкмаси эрий бошлайди, янги эритмага чўкмадан Mg^{2+} ва OH^- ионлари ўта бошлайди. Бу жараён ионлар кўпайтмаси $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ яна $ЭК_{Mg(OH)_2}$ га тенглашгунча давом этади, сўнгра мувозанат қарор топа-



Демак, бу ерда эритмага бир исмли ион J^- нинг кири-тилиши HgJ_2 чўкмасининг эрувчанлигини кўпайтиради.

Ниҳоят, ҳар хил оксидланиш-қайтарилиш реакцияла-ри натижасида ҳам чўкма эриб кетиши мумкин. Масала-н, HCl ва H_2SO_4 да эримайдиган CoS , NiS , CuS , Bi_2S_3 ва бошқа сульфидлар концентрланган HNO_3 да қизди-рилганда осонлик билан эриб кетади. CuS нинг эриши куйидагича тенгламага мувофиқ боради:



Бу реакциянинг моҳияти шундаки, чўкмадан эритма-га ўтаётган S^{2-} ионлари нитрат кислота таъсирида S гача оксидланади. Натижада эритмада S^{2-} ионларининг кон-центрацияси камайиб Cu^{2+} ионларининг концентрация-си ортади, яъни CuS чўкмаси эрийди.

Баъзан чўкмани эритиш учун унинг таркибига кирган бирорта элементни қайтаришга тўғри келади. Масалан, тўрт валентли марганец гидроксиди $\text{MnO}(\text{OH})_2$ сульфат кисло-та H_2SO_4 да эримайди, аммо агар эритмага KNO_2 ёки NaNO_2 тузи қўшилса, у ҳолда Mn^{IV} иони Mn^{2+} гача қайтарилади, натижада унинг гидроксиди яхши эрийди:



25-§. II АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Иккинчи аналитик группа катионларига Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ионлари киради. Улар Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасида II группанинг асосий группчасига жойлашган ишқорий-ер металлдир. Кальцийдан барийга томон металлларнинг активлиги ортиб боради. CaO , SrO , BaO оксидлар сувда эриб, гидроксидлар ҳосил қилади. Уларнинг гидроксидлари кучли ишқорлар ҳисобланади. Сувдаги эритмаларда бу катионлар рангсиз бўлади. Ик-кинчи группадаги катионлар турли анионлар билан би-рикиб, қийин эрийдиган тузлар ҳосил қилади ва шу жи-ҳатдан биринчи группа катионларининг кўпчилигидан

фарқ қилади. Масалан, II группа катионларининг сульфатлари, фосфатлари, оксалатлари ва карбонатлари сувда қийин эрийди. BaS, SrS ва CaS сульфидлар эса яхши эрийди, шу хоссасига асосланиб, иккинчи группа катионларини сувда эримайдиган III—IV группа катионларидан ажратиш мумкин.

II группа катионларини I группа катионларидан карбонатлар CaCO_3 , SrCO_3 ва BaCO_3 ҳолида ажратиш қулай. Бу тузларнинг эрувчанлик кўпайтмаси анча кичик (10^{-9}) ва шунинг учун уларни амалий жиҳатдан тўлиқ чўктириш мумкин. Шу билан бирга II группа катионлари карбонатлар ҳолида чўктирилганда олинган чўкмани кейинги анализ учун эритмага ўтказиш жуда осонлашади, чунки сульфатлар кислотада эримагани ҳолда кучсиз кислота тузлари бўлган карбонатлар кислотада осон эрийди. Ниҳоят, чўктирувчи CO_3^{2-} ионларнинг ортиқчасини чиқариб юбориш ҳам қийин эмас. Бунинг учун эритмага озгина кислота қўшиш кифоя, бунда карбонат кислота ҳосил бўлиб, у дарҳол CO_2 билан H_2O га парчаланади.

II группа катионлари чўктирилганда ҳосил қилинадиган тузлар сувда ниҳоятда оз эрийдиган, яъни уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси мумкин қадар кичик бўлиши керак. Чунинчи, II группа катионларнинг баъзиларини сувдаги эритмасидан сульфатлар ҳолида тўла чўктириб бўлмайди, чунки, масалан, CaSO_4 нинг эрувчанлик кўпайтмаси анча катта:

$$\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} = 2,37 \cdot 10^{-25}$$

Бундан ташқари, сульфатлар кучли кислотанинг тузлари бўлгани учун кислоталарда эримайди, бинобарин, уларни I группа катионлардан ажратилгандан кейин яна эритмага ўтказиш анча қийин бўлади.

II группани фосфатлар ва оксалатлар ҳолида ажратиш ҳам қийин, чунки эритмага киритилган PO_4^{3-} ва $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионлари бундан кейинги анализни мураккаблаштириб қўяди. Шунинг учун II аналитик группа катионларини анализ қилишда уларни I группа катионларидан карбонатлар CaCO_3 , BaCO_3 ва SrCO_3 ҳолида чўктириш орқали ажратиш керак.

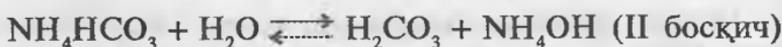
II группа катионларини умумий реагенти сифатида фақат аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ишлатилиши мумкин, чунки бу мақсад учун Na_2CO_3 ёки K_2CO_3 ишлатиладиган бўлса, эритмага Na^+ ёки K^+ ионларини олдиндан киритиб қўйган бўламиз ва бу ионлар анализ қилинаётган эритмада олдин бўлган-бўлмаганлигини аниқлаш қийин бўлиб қолади. Аммоний ионини киритиш эса хатога олиб келмайди, чунки у эритмага II группанинг умумий реагенти таъсир эттирилишига қадар эритманинг бир қисмидан топилади.

26-§. II ГРУППА РЕАГЕНТИНИНГ ИККИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИГА ТАЪСИРИ

Юқорида айтиб ўтилганидек, II группа катионларини умумий реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ёрдамида чўктириш қулай, лекин уларни бу реагент таъсирида тўла чўктиришнинг муҳим шартларидан бири, эритмада зарурий pH яратишдир.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — аммоний карбонат кучсиз кислота (H_2CO_3) ва кучсиз асос (NH_4OH) дан ҳосил бўлган туз бўлгани учун сувдаги эритмаларида кучли гидролизланган бўлади. Маълумки, икки ва кўп асосли кислоталарнинг тузлари босқичли гидролизланади.

Гидролизланиш тенгламалари куйидагича ёзилади:



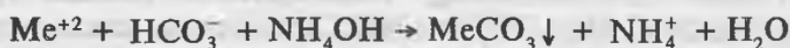
Гидролизланиш реакцияси тенгламасидан кўриниб турибдики, эритмада HCO_3^- ионлари ҳам бўлади, унинг катионлар билан ҳосил қиладиган тузлари $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2$ ва $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ лар сувда яхши эрийди.

Гидролиз жараёнини тўхтатиш учун эритмага NH_4OH қўшиш мақсадга мувофиқдир. Бунда мувозанат чапга, яъни аммоний бикарбонатнинг аммоний карбонатга айланиши томонига силжийди:



Шу сабабли аммоний карбонат эритмаси тахминан эквивалент миқдордаги NH_4OH билан аммоний тузи NH_4Cl —II группа катионларининг аралашмасидан иборат, яъни у $p\text{H} \sim 9,2$ бўлган аммонийли буфер эритмада. II группа катионларининг учала карбонати ҳам тўла чўкади. Карбонатлари сувда эрийдиган K^+ , Na^+ ва NH_4^+ катионлари эса эритмада қолади.

II группа катионларини аммоний карбонат таъсирида чўктириш реакцияси ушбу тенгламага мувофиқ боради:



бу ерда: $\text{Me}^{+2} \rightarrow \text{Ba}^{+2}$, Ca^{+2} ва Sr^{+2}

Тенгламадан кўриниб турибдики, реакцияда NH_4OH сарфланиб, эритмада NH_4^+ иони йиғилиб қолади.

Бундан ташқари, аммоний карбонат, қисман, аммоний карбаминатга ҳам айланиши мумкин (карбамина кислота NH_2COOH нинг тузи), у ҳам II группа катионларини чўктирмайди:

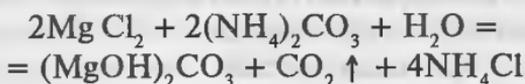


Шунинг учун сотиладиган аммоний карбонатда ҳамма вақт анчагина миқдорда карбаминат бўлади ва у тайёрланадиган эритмадаги CO_3^{2-} ионининг концентрациясини бирмунча пасайтиради. Аммо уни эритмадан йўқотиш осон, бунинг учун II группа катионлари тахминан 80°C атрофида иситилган эритмадан чўктирилади: ҳарорат кўтарилиши билан юқорида келтирилган реакция мувозанати чапга, яъни аммоний карбаминатнинг аммоний карбонатга айланиши томонига силжийди. Эритма иситилганда аморф ҳолда чўка бошлаган карбонатларнинг кристалл чўкмага айланиши ҳам тезлашади.

Шундай қилиб, II группа катионларини уларнинг группа реагенти таъсирида аммоний хлорид ва аммоний гидроксид иштирокида ($p\text{H} = 9,2$ бўлганда), эритмани 80° гача қиздириш йўли билан чўктириш керак. Бу вақтда CaCO_3 ,

SrCO_3 ва BaCO_3 чўкмага тушиб, I группа катионлари китрилган аммоний тузлари билан бирга эритмада қолади.

Аммоний карбонат таъсир эттирилганда эркин кислоталар нейтралланади, натижада муҳит ишқорий бўлиб, Mg^{2+} катиони гидроксикарбонат ҳосил қилади ва у чўкмага тушиши мумкин:



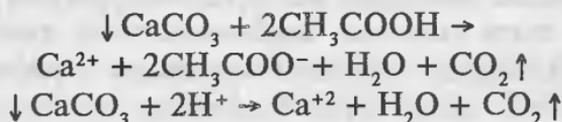
Эритмага NH_4Cl тузи эритмасидан қўшилса, мувозанат чапга сурилади ва Mg^{+2} иони эритмада қолади. Бундан ташқари, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ҳам NH_4Cl таъсирида яхши эрийди, чунки NH_4Cl нинг концентрацияси ортади.

Демак, буфер эритма қўшилганда, NH_4OH нинг сарфланиши ва NH_4^+ ионининг йиғилиши pH нинг қийматини ўзгартира олмайди.

Группа реагентининг таъсирини ўрганиш учун алоҳида пробиркаларга BaCl_2 , SrCl_2 ва CaCl_2 эритмаларидан 2–3 томчидан олиб, уларнинг ҳар бирига NH_4OH ва NH_4Cl нинг 2 н эритмасидан 1 томчидан қўшилади ва пробиркани сув ҳаммомида қиздириб туриб, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эритмаси таъсир эттирилади. Бунда оқ чўкмалар — BaCO_3 , SrCO_3 ва CaCO_3 ҳосил бўлади, масалан:



II группа катионларининг карбонатлари CO_2 газини ҳосил қилиб парчаланадиган кучсиз карбонат кислотанинг тузи бўлгани сабабли, кислоталарда осон эрийди:



II группа катионларининг реакциялари 8-жадвалда берилган.

II группа катионларини аниқлаш реакциялари

Реагентлар	Катионлар		
	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
(NH ₄) ₂ CO ₃	оқ чўкма BaCO ₃	оқ чўкма SrCO ₃	оқ чўкма CaCO ₃
Na ₂ HPO ₄	оқ чўкма BaHPO ₄	оқ чўкма SrHPO ₄	оқ чўкма CaHPO ₄
H ₂ SO ₄ ва эрувчан сульфатлар билан	оқ чўкма BaSO ₄	оқ чўкма SrSO ₄	оқ чўкма CaSO ₄
CaSO ₄	оқ чўкма (шу заҳоти тушпади) BaS ₂ O ₄	оқ чўкма дар-ҳол тушмайди. SrSO ₄	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	оқ чўкма BaS ₂ O ₄	оқ чўкма SrC ₂ O ₄	оқ чўкма CaC ₂ O ₄
K ₂ CrO ₄	сарик чўкма BaCrO ₄	сарик чўкма SrCrO ₄	—
K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ O + + CH ₃ COONa	BaCrO ₄	—	—
K ₃ [Fe(CN) ₆] ⁺ + NH ₄ HS	—	—	оқ чўкма Ca(NH ₄) ₂ [Fe(CN) ₆]
аланга рангининг бўялиши	сарғиш-ҳўк	оч қизил	Қизил гишт рангга киради

27-§. Ba²⁺ КАТИОНИНИ АНИҚЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

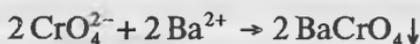
1. Калий бихромат K₂Cr₂O₇ билан ўтказиладиган реакция. Ba²⁺ ионлари бор эритмага K₂Cr₂O₇ таъсир эттирилганда BaCr₂O₇ эмас, балки сарик чўкма BaCrO₄ ҳосил бўлади. Бунга сабаб шуки, K₂Cr₂O₇ эритмасида Cr₂O₇²⁻ ионларидан ташқари шу ионларнинг сув билан ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган оз миқдордаги CrO₄²⁻ ионлари ҳам бўлади:



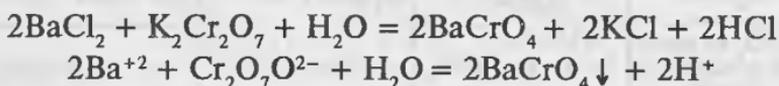
$$K_{\text{H}_2\text{CrO}_4} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{H}_2\text{CrO}_4]} = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

Аммо, CrO₄²⁻ ионларининг концентрацияси BaCrO₄ нинг эрувчанлик кўпайтмаси BaCr₂O₇ нинг эрувчанлик

кўпайтмасидан олдинроқ ўз қийматига етиши учун етарли бўлади. Шунинг учун ҳам BaCrO_4 чўкмага тушади:



Реакциянинг якуний тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



BaCrO_4 чўкмаси кучли кислоталарда эрийди, аммо CH_3COOH да эримайди. Реакциянинг амалга ошиш жараёнида кучли кислота (HCl)да BaCrO_4 чўкмаси эрийди, яъни чўкиш тўлиқ бўлмайди. Чўктириш CH_3COONa иштирокида олиб борилса, кучли кислота ўрнига кучсиз сирка кислота ҳосил бўлади:



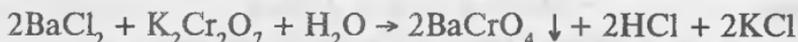
ёки



BaCrO_4 чўкмаси CH_3COOH да эримайди. CH_3COONa тузи билан CH_3COOH аралашмаси $\text{pH} \sim 5$ бўлган буфер аралашма ҳосил қилиб, натижада BaCrO_4 тўлиқ чўқади.

Sr^{2+} ва Ca^{2+} ионлари $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан чўкма ҳосил қилмайди Ba^{2+} ни топишда халақит бермайди. Бу реакция фақат Ba^{2+} ни топиш учунгина эмас, балки уни S^{2+} ва Sr^{2+} ионларидан ажратишда ҳам қўлланилади.

Ba^{2+} ионини аниқлаш учун текшириляётган эритманинг 2—3 томчисига 1—2 томчи CH_3COONa эритмасидан ва калий бихромат эритмасидан 2—3 томчи қўшилади, бунда Ba^{2+} бўлганда сариқ чўкма BaCrO_4 ҳосил бўлади:



2. Эрувчан сульфатлар ёки сульфат кислота билан ўтказиладиган реакциядан ҳам Ba^{2+} ионларини аниқлашда фойдаланилади. Ba^{2+} ионлари SO_4^{2-} анионлари иштирокида оқ чўкма BaSO_4 ҳосил қилади.

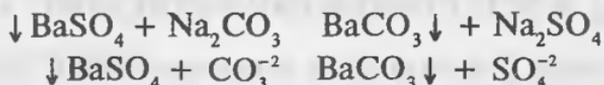


ёки



Реакцияни ўтказиш учун текшириляётган эритманинг 2—3 томчисига 2—3 томчи сульфат кислота (ёки эрувчан сульфатлар K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тузлари эритмаси) қўшилади. Ba^{2+} катиони бор бўлса реакция натижасида оқ чўкма — $\text{BaSO}_4 \downarrow$ ҳосил бўлади.

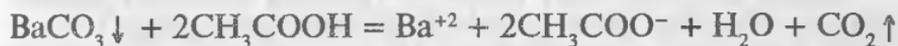
BaSO_4 чўкмаси кислоталарда (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) эримайди. Анализ қилинаётган эритмада BaSO_4 нинг чўкма ҳолида бўлиши анализни қийинлаштиради. Бундай ҳолларда, аввало, чўкма ажратиб олинади, кейин сувда эрувчан ҳолатга ўтказилади. Ba^{2+} катионини сувда эрувчан ҳолатга ўтказиш учун, чўкма устига Na_2CO_3 тузининг тўйинган эритмасидан қўйилади ва аралашма қиздирилади:



Бу қайтар жараён бўлганлиги учун чўкма устидаги эритмани бир неча марта янгилаш керак (яъни Na_2SO_4 реакция муҳитидан йўқотилса мувозанат ўнгга силжийди). Ҳосил қилинган BaCO_3 чўкмасини CH_3COOH да эритиш мумкин.



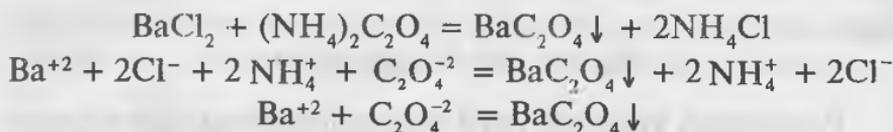
ёки



Барий сульфатни BaCO_3 га айлантиришни қуруқ усулда ҳам амалга ошириш мумкин. Бунинг учун BaSO_4 чўкмаси 5—6 ҳисса кўп миқдордаги Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузлари аралашмаси билан тигелда суюқлантирилади, сўнгра аралашма совутилади ва сувда ювилади.

Ҳосил бўлган Na_2SO_4 ва K_2SO_4 ортиқча миқдордаги Na_2CO_3 ва K_2CO_3 билан биргаликда сувда эриб кетади, BaCO_3 эса чўкмада қолади. Чўкма эритмадан ажратилади, сув билан ювилади ва CH_3COOH да эритилади.

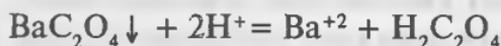
3. Аммоний оксалат билан ўтказиладиган реакция. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ тузи Ba^{+2} ионлари билан оқ чўкма BaC_2O_4 ҳосил қилади:



Чўкма HCl ва HNO₃ кислоталарда эрийди:



ёки

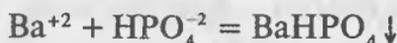


Қиздирилганда эса концентрланган сирка кислотада ҳам эрийди:

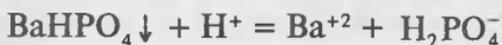


Реакцияни ўтказиш учун текширилаётган эритманинг 2—3 томчисига 2—3 томчи аммоний оксалат қўшилади. Ba⁺² иштирокида BaC₂O₄↓ оқ чўкмаси — барий оксалат тушади.

4. Натрий гидрофосфат билан бўладиган реакция. Na₂HPO₄ Ba⁺² иони билан оқ кристалл чўкма BaHPO₄ ҳосил қилади:

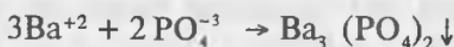


Барий гидрофосфат BaHPO₄ чўкмаси минерал кислоталарда (HCl ва HNO₃), ва CH₃COOH да эрийди:



Натрий гидрофосфат тузи Na₂HPO₄Ca⁺² ва Sr⁺² ионлари билан ҳам оқ чўкма — SrHPO₄ ва CaHPO₄ ҳосил қилади. Улар ҳам кислоталарда эрийди.

Агар реакция ишқор ёки аммиак иштирокида олиб борилса, HPO₄⁻² ионлари PO₄⁻³ га айланади ва ўрта туз чўкмага тушади:

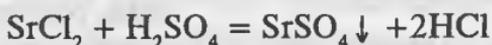


Чўкмага кислоталарнинг таъсири BaHPO_4 га таъсири кабидир.

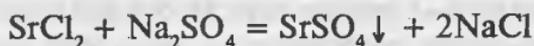
5. Аланганинг бўялиши. Барийнинг хлорид ва нитрат тузлари BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ горелканинг рангсиз алангасини сарғиш—яшил тусга киритади.

28-§. Sr^{2+} КАТИОНИНИ АНИҚЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

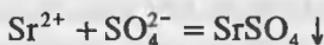
1. *Сульфат кислота ва эрийдиган сульфатлар* Sr^{2+} катиони билан оқ чўкма ҳосил қилади:



ёки



ионли кўринишда:



Лекин SrSO_4 ни SrCO_3 га айлантириш BaSO_4 ни BaCO_3 га айлантиришга нисбатан осонроқ бўлади, чунки BaSO_4 га қараганда SrSO_4 нинг эрувчанлиги бироз кўпроқ.

Sr^{2+} ни аниқлаш реакциясини амалга ошириш учун текшириляётган эритманинг 2—3 томчисига 2—5 томчи сульфат кислота ёки эрувчан сульфат тузлари эритмаси кўшилади. Sr^{2+} бор бўлса эритма лойқаланади.

2. *Гипсли сув билан ўтказиладиган реакция.* Гипсли сув, яъни гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) нинг сувдаги тўйинган эритмаси, Sr^{2+} иони билан SrSO_4 чўкмасини ҳосил қилади. Бунинг сабаби шуки, гипс сувда қийин эрийдиган модда бўлса ҳам, унинг эрувчанлик кўпайтмаси $\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4}$ стронций сульфатнинг эрувчанлик кўпайтмаси $\text{ЭК}_{\text{SrSO}_4}$ дан анча катта ($\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} = 2,37 \cdot 10^{-5} > \text{ЭК}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$).

Шунинг учун CaSO_4 нинг тўйинган эритмасидаги SO_4^{2-} ионларининг концентрацияси SrSO_4 нинг эрувчанлик кўпайтмаси ўз қийматидан ортиб кетиши учун етарли бўлади. Аммо, эритмада SO_4^{2-} концентрацияси ҳар қалай жуда кам бўлгани учун, реакция натижасида SrSO_4 нинг чўкмаси эмас, балки лойқа ҳосил бўлади. Эритмани иситиш лойқа ҳосил бўлишини тезлаштиради.

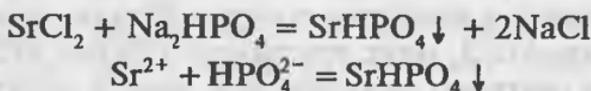


15 расм. $K_2SrCu(NO_3)_6$ нинг кристаллари

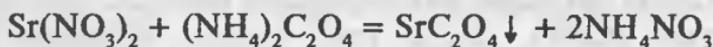
Барий тузлари ҳам
 $\Delta K_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10} >$
 $> \Delta K_{SrSO_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$
 бўлгани сабабли гипсли сув таъсирида $BaSO_4$ лойқа ҳосил қилади: бунда лойқа шу заҳоти ҳосил бўлади. Демак, $CaSO_4$ ёрдамида Sr^{2+} ионини фақат Ba^{2+} иони ажратилгандан кейингина топиш мумкин.

Реакцияни бажариш учун текширилаётган эритманинг 2—3 томчисига 5—6 томчи гипсли сув томизилади. Эритманинг аста-секин лойқаланиши унда Sr^{2+} катиони борлигини билдиради.

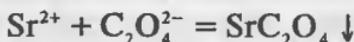
3. Натрий гидрофосфат Sr^{2+} иони билан Na_2HPO_4 — кислоталарда (сирка кислотада ҳам) эрийдиган оқ чўкма ҳосил қилади:



4. Аммоний оксалат билан ўтказиладиган реакция. Sr^{2+} ионига $(NH_4)_2C_2O_4$ таъсир эттирилганда оқ чўкма SrC_2O_4 ҳосил бўлади:



ёки



Чўкма минерал кислоталарда қиздирилганда эса концентранган CH_3COOH да ҳам эрийди.

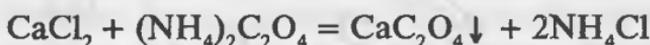
5. Микросталлоскопик усулда ўтказиладиган реакция. Стронций катионининг бирор тузи эритмасидан соат ойнасига бир томчи олинади, устига 2% ли $Cu(NO_3)_2$ эритмасидан 1 томчи томизилади ва аралашма қуригунча буғлатилади. Куруқ модда совитилиб 2 томчи 0,5 М CH_3COOH да эритилади. Тиниқ эритмага KNO_3 нинг кристалларидан бир неча дона ташланади, бир оз вақт ўтгандан сўнг микроскоп ёрдамида томчининг четларида куб,

тўртбурчак шаклидаги кўкимтир-яшил рангли майда кристаллар ҳосил бўлганлигини кўриш мумкин (15-расм). Улар учламчи нитрит $K_2SrCu(NO_2)_6$ кристаллариدير.

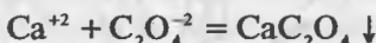
6. *Алангани бўйиш реакцияси.* Стронцийнинг учувчан тузлари газ горелкаси рангсиз алангасини оч қизил тусга киритади.

29-§. Ca^{+2} КАТИОНИНИ АНИҚЛАШ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. *Аммоний оксалат билан ўтказиладиган реакция.* $(NH_4)_2C_2O_4$ билан Ca^{+2} иони минерал кислоталарда эрийдиган, лекин сирка кислотада эримайдиган оқ чўкма—кальций оксалат CaC_2O_4 ҳосил қилади:

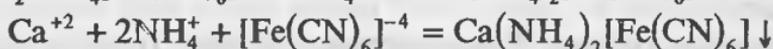
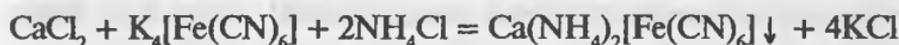


ёки



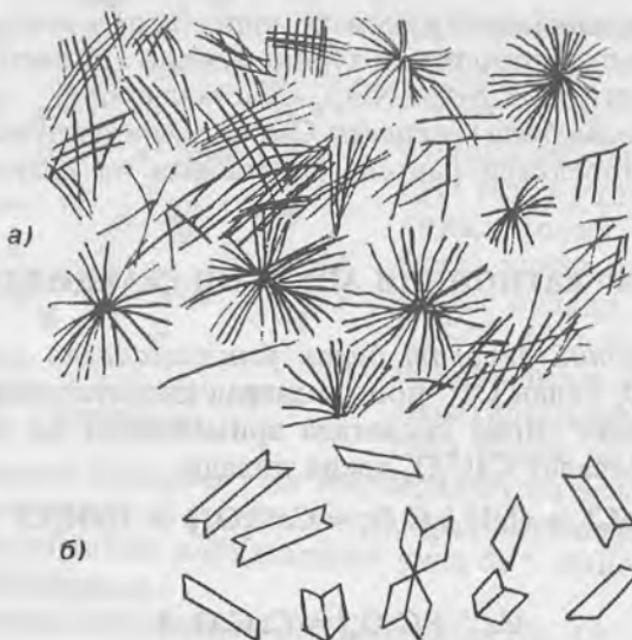
Ca^{+2} ионининг ана шу муҳим сифат реакциясига эритмада $(NH_4)_2C_2O_4$ билан худди шундай чўкма ҳосил қилувчи Ba^{+2} ва Sr^{2+} ионларининг бўлиши халақит беради.

2. *Калий гексацианоферрат (II) билан ўтказиладиган реакция.* $K_4[Fe(CN)_6]$ комплекс туз аммонийли буфер эритма иштирокида Ca^{+2} катиони билан оқ кристалл чўкма — кальций аммоний гексацианоферрат ҳосил қилади:



3. Ba^{+2} иони ҳам маълум концентрацияда $K_4[Fe(CN)_6]$ таъсирида чўкма ҳосил қилиши мумкин. Шу сабабли эритмада Ba^{+2} иони бўлса, бу реакциядан Ca^{+2} ни аниқлашда фойдаланиб бўлмайди.

4. *Микрокристаллоскопик реакция.* Шиша пластинкага текшириляётган эритмадан 1 томчи томизилади ва унга H_2SO_4 нинг 2 н эритмасидан таъсир эттирилади, сўнгра аралашма секин буғлатилади. Томчи атрофида ҳошия ҳосил бўла бошлаши билан иситиш тўхтатилади. Бунда гипс кристаллари $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ҳосил бўлганлигини микроскоп остида кузатиш мумкин (16-расм).



16-расм. а — суялтирилган эритмалардан ҳосил бўладиган $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллари;
 б — концентранган эритмалардан ҳосил бўладиган $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллари.

Ушбу реакцияни эритмада Ba^{+2} ёки Sr^{+2} ионлари бўлганда ҳам бажариш мумкин, чунки BaSO_4 ёки SrSO_4 тузлари кристалларининг шакли CaSO_4 никидан фарқ қилади.

Алангани бўяши. Кальцийнинг учувчан тузлари рангсиз алангани оч қизил рангга киритади.

II группа катионлари Ba^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} аралашмасининг анализи.

II группа катионларини аниқлаш реакциялари умумлаштирилган ҳолда 8-жадвалда берилган. 8-жадвалдан кўришиб турибдики, кальций ва стронций ионларини топишга барий ионлари халақит беради. Шунинг учун кальций ионларини топишдан олдин барий ионларини эритмадан йўқотиш керак. Иккинчи группа катионларининг аралашмаси қуйидаги тартибда анализ қилинади.

Текшириладиган эритмадан алоҳида пробиркаларга оздан олиб, айрим катионларнинг бор-йўқлиги текши-

рилиб кўрилади. Бунда аввало эритманинг рН и аниқланади, сўнгра катионларни топишга ўтилади (9-жадвал).

1. Ва⁺² катионини топиш ва ажратиш. Анализ қилинаётган эритманинг устига $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ буфер аралашмадан кўшиб, рН қиймати 4—5 га етказилади ва $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмасидан таъсир эттириб, BaCrO_4 — сариқ чўкма ҳосил қилинади; сариқ чўкма эритмада Ba^{+2} иони борлигини кўрсатади. Тўқ сариқ ранг эритмада Ba^{+2} иони кўплигини кўрсатади. Аралашма 1—2 минут давомида қиздирилади, сўнгра BaCrO_4 чўкмаси центрифугалаб ажратилади. Чўкмада BaCrO_4 , эритмасида эса Sr^{+2} ва Ca^{+2} ионлари қолади.

2. Sr^{+2} ва Ca^{+2} ионларини чўктириш. Аввало Ba^{+2} ионини чўктириш учун кўшилган $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг ортиқчасини эритмадан йўқотиш керак, чунки у ўзининг тўқ сариқ ранги билан Sr^{+2} ни аниқлашга халақит беради. Бунинг учун эритмада ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча ($\text{pH} > 10$) куруқ Na_2CO_3 дан кўшилади ва пробиркадаги аралашма 2—3 минут давомида сув ҳаммомида қиздирилади. Сўнгра чўкмага тушган CaCO_3 ва SrCO_3 ларни центрифугалаб, эритмадан ажратилади, ювилади ва қуйидаги тартибда текширилади. Таркибида хроматлар ва ортиқча Na_2CO_3 тузи бўлган центрифугат текширилмайди.

Sr^{+2} ионини топиш ва ажратиш. SrCO_3 ва CaCO_3 лардан иборат чўкма CH_3COOH нинг 4-5 томчи 2н эритмасида эритилади. Ҳосил бўлган эритмадан 1—2 томчи олиб, унга 2—3 томчи гипсли сув кўшилади ва аралашма қиздирилади. Бир оздан кейин SrSO_4 нинг оқ лойқаси ҳосил бўлиши эритмада Sr^{+2} ионининг мавжудлигини кўрсатади.

Sr^{+2} ионини Ca^{+2} катионидан ажратиш учун центрифугатнинг ҳаммасига 8—10 томчи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эритмасидан ва 4—5 томчи NH_4OH эритмасидан кўшилади ва аралаштирилади, сўнгра аралашма 10—15 минут қиздирилади. Натижада SrSO_4 чўкмаси ҳосил бўлади, Ca^{+2} иони эса $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ билан $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ таркибли сувда эрийдиган комплекс туз ҳосил қилади ва эритмада қолади.

Чўкмани SrSO_4 центрифугалаб эритмадан ажратилади; центрифугатдан Ca^{+2} иони топилади.

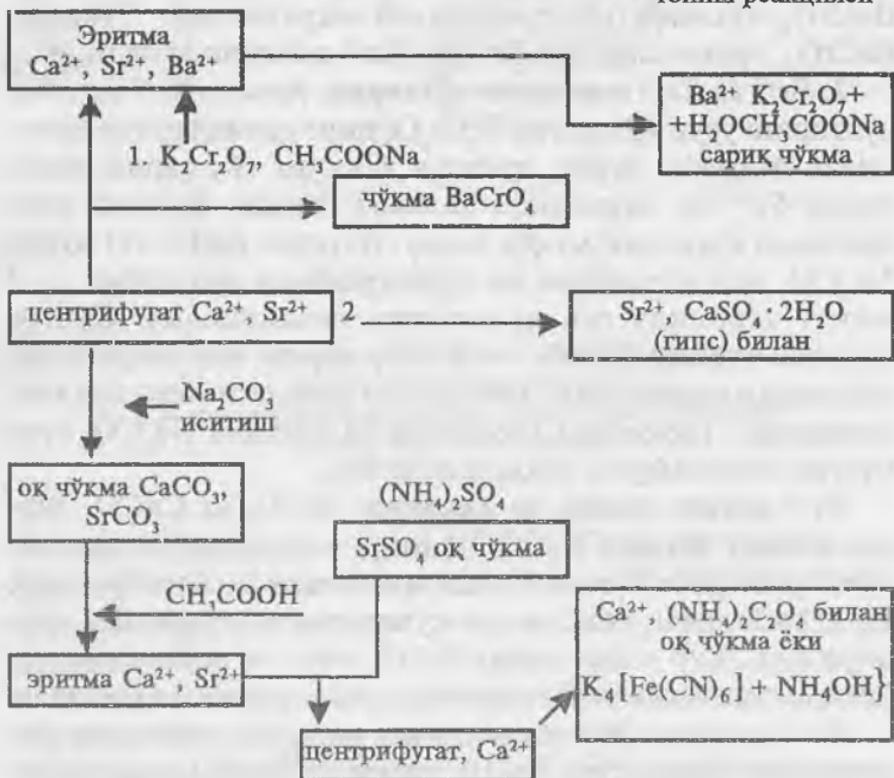
Ca^{+2} катионини топиш. Центрифугатдан (CaSO_4 эритмаси) 2—3 томчи олиб, унга аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

эритмасидан 4—5 томчи қўшилади ва қиздирилади. Оқ чўкма CaC_2O_4 нинг ҳосил бўлиши, эритмада Ca^{+2} ионининг борлигини билдиради.

9-жадвал

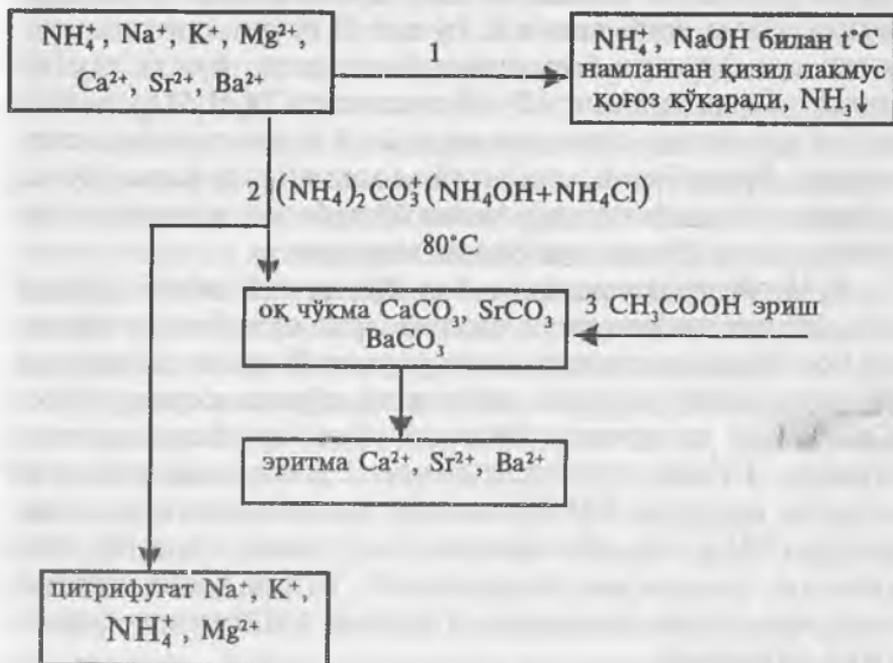
II аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби схемаси

Айрим катионларни топиш реакцияси



I ва II аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби схемаси

Айрим катионларни топиш реакцияси



30-§. I—II ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

Анализ қилинаётган эритмадан (I—II группа катионлари аралашмасидан) тоза пробиркага оз-оздан олиб, қуйидагича текширилади (10-жадвал):

1. Эритманинг pH и аниқланади, бунда индикаторлар тўшлами ёки универсал индикатордан фойдаланиш мумкин.

2. Аввал, Несслер реактиви ёрдамида NH_4^+ катиони топилади, чунки NH_4^+ иони II группа реагенти $(NH_4)_2CO_3$ билан эритмага киритилади ва шунинг учун ҳам унинг дастлабки эритмада бор-йўқлигини группа реактивини қўшишдан олдин текшириб кўриш шарт.

3. II группа катионларининг сульфатлари бор-йўқлиги текшириб кўрилади, бу тажриба фақат чўкма бўлгандагина ўтказилади. Агар анализ қилинаётган эритмада чўкма мавжуд бўлса, чўкмани чайқатиб ҳосил қилинган лойқа суюқликдан бошқа пробиркага 2—3 томчи солинади ва унга 2—4 томчи 2н. HCl эритмасидан қўшилади. Бунда чўкма эриб кетмаса, бу ҳол II группа катионларининг сульфатлари борлигини билдиради. Бунда текширилаётган эритманинг 12—15 томчисига 2н H₂SO₄ дан 4—5 томчи қўшилади, сув ҳаммомида 2—3 минут давомида иситилади, бунда барий, стронций ва кальций сульфатлар тўлиқ чўкади, чўкма центрифугалаш йўли билан эритмадан ажратилади ва сўнгра сув билан ювилади.

4. II группа катионлари бор йўқлигини синаб кўрилади. Анализ қилинаётган эритмаларда сульфатлар чўкмаси бор-йўқлигидан қатъи назар, унда II группа катионларининг мавжудлигини текшириб кўриш керак, чунки CaSO₄ бир оз эрувчан бўлгани учун, эритмада қолиши мумкин. Бунинг учун эритманинг 2 томчисига, ишқорий муҳитга келгунча NH₄Cl нинг 2н эритмасидан қўшилади, кейин (NH₄)₂CO₃ эритмасидан 2—3 томчи томизиб, 80°С гача сув ҳаммомида қиздирилади. Чўкма ҳосил бўлиши текширилаётган эритмада II группа катионлари борлигини кўрсатади.

Агар чўкма ҳосил бўлмаса, текширилаётган эритма I группа катионлари аралашмасининг анализи каби текширилади. Эритмада NH₄⁺ кўпчилигини эсдан чиқармаслик керак. Анализ қилишдан олдин, NH₄⁺ ионини эритмадан йўқотиш зарур.

5. Иккинчи группа катионларини I группа катионларидан ажратилади. II группа катионларини I группа катионларидан ажратиш жуда зарур, чунки II группа катионлари K⁺, Na⁺ ва Mg⁺² ионларини аниқлашда ишлатиладиган Na₂HPO₄ ва NaHC₄H₄O₆ реактивлар таъсирида чўкмага тушади.

Универсал индикатор қоғози ёрдамида текшириб туриб (у оч қизил рангга эмас, балки пушти рангга кириши керак) текширилаётган эритманинг муҳити ишқорийга (pH—9 га) етказилади. Бунинг учун эритмага NH₄OH ва NH₄Cl нинг 2н эритмалардан бир неча томчидан қўшиб,

pH аниқланади. Агар $pH < 9$ бўлса, яна NH_4OH қўшилади. Агар $pH > 9$ бўлса, NH_4Cl қўшилади. Керакли муҳит ҳосил қилинган, эритма қиздирилади ва унга 8—10 томчи $(NH_4)_2CO_3$ эритмасидан қўшилади. Пробиркадаги аралашмани яхшилаб чайқатиб, сув ҳаммомида 1—2 минут қиздирилади, сўнгра центрифугаланади ва чўкмани эритмадан ажратмай туриб, модда тўла чўкканлигини бир томчи $(NH_4)_2CO_3$ эритмаси таъсирида текшириб кўрилади (агар қўшилган $(NH_4)_2CO_3$ таъсирида чўкма устидаги эритма лойқаланмаса, демак, II группа катионлари тўла чўкмага тушган бўлади). II группа катионлари тўлиқ чўктирилганлигига ишонч ҳосил қилингандан кейин, чўкма эритмадан ажратилади ва иссиқ сув билан ювилади. Сўнгра $CaCO_3$, $BaCO_3$ ва $SrCO_3$ лар чўкмаси текширилади (9-жадвал). I группа катионларини аниқлаш учун чўкмага устидаги эритмадан, яъни центрифугатдан фойдаланилади.

II группа катионлари карбонатларидан иборат чўкма-нинг эриши. Таркиби $BaCO_3$, $SrCO_3$ ва $CaCO_3$ дан иборат бўлган чўкмага 8—10 томчи CH_3COOH нинг 2 н эритмасидан қўшилади ва сув ҳаммомида қиздирилади. Карбонатлар эриб, тиниқ эритма ҳосил бўлади. Агар реактив таркибида қисман SO_4^{2-} ионлари бўлса, $BaSO_4$, $SrSO_4$ ва $CaSO_4$ тузлари CH_3COOH да эримасдан лойқа ҳосил қилиши мумкин. Лойқа центрифуга ёрдамида ажратилади.

Центрифугат 5-§ да баён этилган тартибда анализ қилинади.

I—II группа катионлари аралашмаси анализи 10-жадвалда берилган.

31-§. САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Нима учун $(NH_4)_2CO_3$ — аммоний карбонат II группа катионларининг умумий реактиви ҳисобланади.
2. Қандай pH да II группа катионлари тўла чўкмага тушади?
3. $BaCO_3$, ва $CaCO_3$ чўкмаларини қандай қилиб эритиш мумкин?
4. II группа катионлари чўкмасини тўла чўктириш учун қандай шартларни бажариш керак? Мисол билан тушунтиринг.

5. Нима учун Ba^{2+} иони $K_2Cr_2O_7$ таъсирида чўктирилганда $BaCr_2O_7$ эмас, $BaCrO_4$ чўкмага тушади; эрувчанлик кўпайтмаси ёрдамида тушунтиринг.

6. $MgNH_4PO_4$ нинг эрувчанлиги $8,6 \cdot 10^{-3}$ г. ион/л га тенг, унинг эрувчанлик кўпайтмасини топинг.

7. $CaCO_3$ нинг эрувчанлиги 0,0069 г/л га тенг. ЭК ни ҳисобланг.

8. Тенг концентрацияда Ba^{+2} ва Ca^{+2} ионлари бўлган эритмага $(NH_4)_2CO_3$ ва $(NH_4)_2SO_4$ нинг бир хил нормал ва тенг ҳажмдаги эритмалари аралашмасини таъсир эттирамиз. Реакция натижасида қандай бирикмалар чўкмага тушади?

9. II группа катионларининг ўзига хос реакцияларини ва уларнинг қўлланилиш шартларини айтиб беринг.

10. $CaSO_4$ ни ортиқча миқдорда қўшилган $(NH_4)_2SO_4$ нинг концентрланган эритмасида эришини тушунтириб беринг?

V боб. III АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ

32-§. III ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Катионларнинг III аналитик группасига Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} металларининг ионлари ва баъзи кам тарқалган элементларнинг катионлари киради.

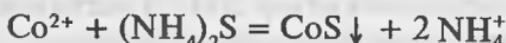
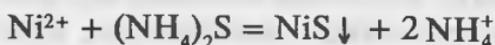
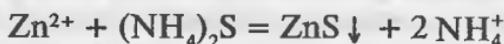
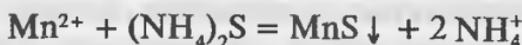
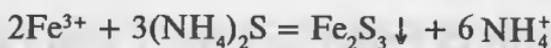
Сульфидлар ҳолида чўкадиган III аналитик группа катионлари элементлар даврий системасининг тўртинчи катта даври ўрталарида жойлашган, яъни бу катионлар атомларининг учинчи электрон қаватлари 8 дан 18 электронгача бўлиб борадиган элементларга тегишлидир. Шунинг учун ҳам бу катионлар тугалланмаган ташқи электрон қаватга эга, 18 электронли тугалланган қаватга эга бўлган Zn^{+2} иони бундан мустасно, лекин у ўзининг хусусияти (водород сульфид таъсирида чўкиши) жиҳатидан III ва IV аналитик группа катионлари ўртасида туради (11- ва 12-жадваллар).

Бу группага кирувчи катионлар I ва II аналитик группа катионларидан тегишли сульфидининг сувда эримаслиги билан фарқ қилади. Лекин улар суюлтирилган кис-

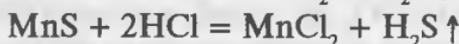
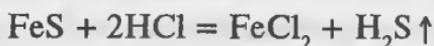
лоталарда осон эрийди. Бу хоссаси билан учинчи группа катионларининг сульфидлари түртинчи ва бешинчи группа катионлари сульфидларидан фарқ қилади.

Учинчи группа катионларини чүктириш учун водород сульфид H_2S ишлатиб бўлмайди, чунки у кучсиз электролит бўлганлиги сабабли эритмада S^{-2} ионлари шунчалик кам бўладики, натижада учинчи группа катионлари сульфидларининг (ZnS дан ташқари) эрувчанлик кўпайтмаси ўз қийматига етмайди. Агар Na_2S ёки K_2S тузларидан умумий реагент сифатида фойдаланилса, III группа катионларини тўлиқ чүктириш мумкин, лекин бунда эритмага Na^+ ва K^+ ионлар қўшилиб қолади.

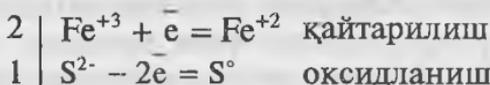
$(NH_4)_2S$ тузи учинчи группа катионлари учун умумий реактив сифатида ишлатилади; нейтрал ва ишқорий муҳитда ($pH = 7-9$), аммоний сульфид таъсирида Al^{+3} ва Cr^{+3} ионлари сульфидлари ҳолида эмас, $Al(OH)_3$ ва $Cr(OH)_3$ гидроксидлар кўринишида чўкмага тушади. Қолган барча ионлар эса умумий реагенти таъсирида сульфидлар ҳолида чўкмага тушади.



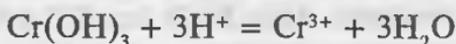
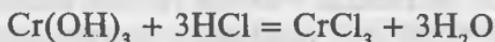
NiS ва CoS дан бошқа ҳамма сульфидлар суюлтирилган хлорид кислотада эрийди:



Fe_2S_3 хлорид кислотада эриганда Fe^{+3} иони Fe^{+2} га қадар қайтарилади ва эркин олтингугурт ҳосил бўлади, шунинг учун эритма лойқаланади.

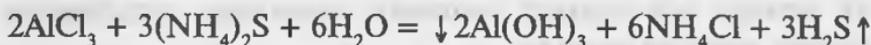


Алюминий ва хром гидроксидларининг эриш реакциялари:

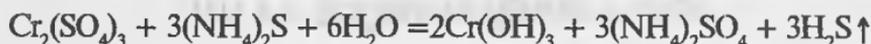


$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ тузининг гидролизланишидан эритмада S^{-2} ва OH^- ионлари ҳосил бўлади. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроксидларининг эрувчанлик кўпайтмаси Cr_2S_3 ва Al_2S_3 ларнинг ЭК (эрувчанли кўпайтмасидан) кичик бўлгани учун хром ҳамда алюминий гидроксидлари чўкмага тушади.

Гидроксидларнинг ҳосил бўлиши қуйидаги тенгламаларга мувофиқ келади:



ёки



$\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроксидлар учинчи группдаги бошқа катионларининг сульфидлари сингари, кучли кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида эрийди.

Учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидларининг осонгина коллоид ҳолатга ўтишининг олдини олиш мақсадида, катионларни чўктириш жараёни электролит – коагулятор NH_4Cl иштирокида ва қиздириш билан олиб борилади. Эритмага NH_4Cl тузи қўшилганда у NH_4OH таъсирида Mg^{+2} ионлари ҳосил қиладиган $\text{Mg}(\text{OH})_2$ нинг чўкмага тушишига йўл қўймайди.

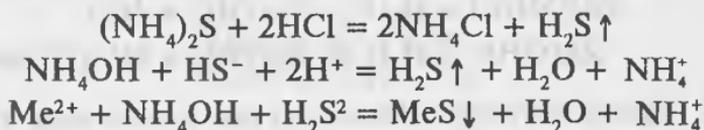
Чўктириш учун қўлланиладиган реактивлар NH_4OH ва $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ янги тайёрланган бўлиши керак, акс ҳолда улар ҳаво таркибидаги CO_2 ни ютиб, қисман $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ га айланади. III группа умумий реактиви $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таркибида $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ нинг (аммоний сульфат тузининг ҳам) бўлиши учинчи группа катионлари билан биргаликда иккинчи группа катионларининг ҳам чўкишига сабаб бўлади.

Хулоса қилиб айтганда, учинчи группа катионлари аммонийли буфер эритма ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) муҳитида ($\text{pH} = 9,2$) аммоний сульфид билан чўктирилади. Ана шундагина биринчи ва иккинчи группа катионлари эритмада қолади.

III группа катионларининг реагенти аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ уларни нейтрал ва ишқорий муҳитда сульфидлар ва гидроксидлар ҳолида чўкмага туширади.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида Fe_2S_3 , FeS , CoS , NiS — қора рангли чўкмалар, MnS — кулранг, ZnS , $\text{Al}(\text{OH})_3$ — яшил рангли чўкмалар ҳосил бўлади.

Муҳит ҳосил қилиш учун $\text{pH} = 8-9$ бўлган аммоний гидроксид ишлатилади, у аммоний сульфиднинг гидролизланишига йўл қўймайди:



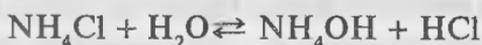
33-§. ТУЗЛАРНИНГ ГИДРОЛИЗЛАНИШИ

Анализда тузларнинг гидролизланиши муҳим аҳамиятга эга. Чунончи, кўпчилик тузлар эритмаларининг pH қиймати уларнинг гидролизланиш даражаси билан белгиланади. Айрим реактивларнинг гидролизланиши қийин эрувчан тузлар (масалан, Al_2S_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ва б.) ўрнига тегишли металл гидроксидлар ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва б.), чўкмасини ҳосил бўлишига ҳам олиб келади. Бундан кўришиб турибтики, гидролиз жараёни аналитик кимёни ўрганишда алоҳида аҳамиятга эга.

Эриган туз ионларининг сув ионлари H^+ ва OH^- билан ўзаро таъсири гидролиз деб аталади. Гидролизланиш уч хил бўлади: 1. Катион бўйича гидролизланиш; 2. Анион бўйича гидролизланиш; 3. Ҳам катион, ҳам анион бўйича гидролизланиш.

1. *Кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларнинг*, масалан, NH_4Cl , NH_4NO_3 , CuSO_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 нинг *гидролизланиши* катион бўйича гидролизланишга киради. Бундай тузларнинг сувдаги эритмаларида сувнинг OH^-

ионлари катионга боғланади ва эритмада H^+ ионлари тўпланади, масалан:



ёки

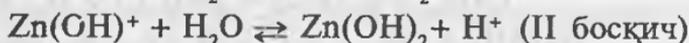
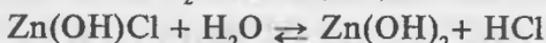
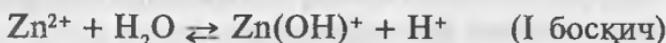


Шундай қилиб, NH_4Cl эритмаси гидролиз натижасида кислотали муҳитга эга бўлади.

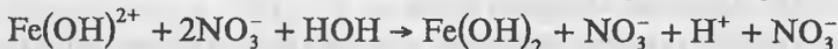
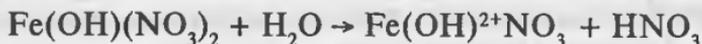
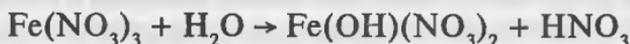
Туз катиони қўп зарядли бўлганда гидролиз босқичли бўлади:



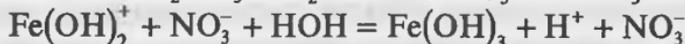
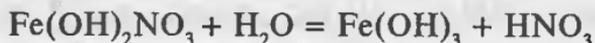
ёки

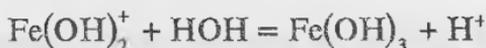


III группа катионларининг кучли кислоталар билан ҳосил қилган тузлари эритмаси гидролиз натижасида кислотали муҳитга эга бўлади. Масалан, $Fe(OH)_3$ билан HNO_3 таъсирида ҳосил бўлган тузнинг — $Fe(NO_3)_3$ нинг гидролизланишида гидролиз катион орқали уч босқичда ўтади: I ва II босқичда гидролизланиш натижасида гидрокси тузлар $Fe(OH)(NO_3)_2$ ва $Fe(OH)_2NO_3$ ҳосил бўлади:



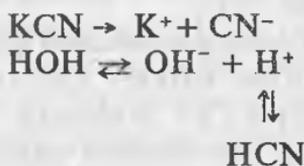
Асосий гидролиз I босқичда, озроқ, 2 босқичда ўтади. Температура оширилганда III босқич гидролиз ҳам содир бўлади:





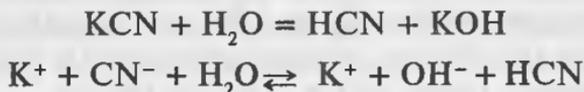
Гидролиз натижасида $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ кислотали муҳит ҳосил қилади, ($p\text{H} < 7$), чунки эритмада H^+ ионлари кўпаяди.

2. Кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизли Na_2CO_3 , KCN , NaCH_3COO ва ҳ. анион бўйича гидролизланишга киради. Цианид кислотанинг тузи, масалан, KCN кучли асосдан ҳосил бўлган туз сувда эритилганда K^+ ва CN^- ионларига ажралади. K^+ ионлари сувнинг OH^- ионлари билан тўқнашиб, дастлаб ионланмаган KOH молекуласини ҳосил қилади. Улар сув диполлари таъсирида қайтадан K^+ ва OH^- га ажралади. Лекин, CN^- ионлари H^+ билан учрашиб жуда кучсиз, кам ионланадиган цианид кислота ($K_{\text{HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$) ҳосил қилади. Бу жараёни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реакция бориши жараёнида OH^- ионлари аста-секин тўлана боради. Шунинг учун тузнинг гидролизланиши ҳосил бўладиган HCN кислотанинг ионланиши таъсирида пайдо бўлган OH^- ва H^+ ионлари концентрацияларининг кўпайтмаси сувнинг ионлар концентрацияси кўпайтмаси ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$) билан тенглашгунча давом этади. Шундан кейин мувозанат қарор топади. Мувозанатда OH^- ионлари концентрацияси H^+ ионлари концентрациясидан анча ортиқ бўлади. Бошқача айтганда, туз эритмаси нейтрал муҳитга эмас, балки ишқорий муҳитга ($p\text{H} > 7$) эга бўлади.

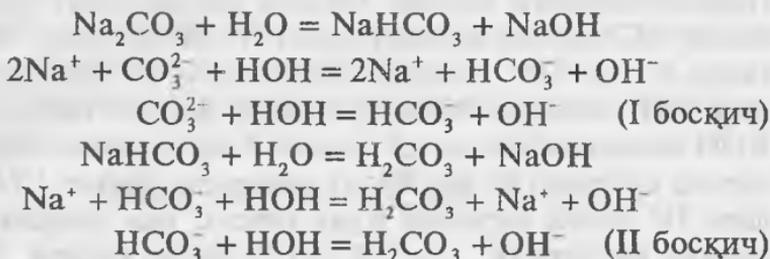
Гидролиз тенгламаси ионли шаклда ёзилса эритманинг ишқорий муҳитга эга эканлиги айниқса яққол кўринади. Бунинг учун H_2O билан HCN кучсиз электролит эканлигини эътиборга олиб, уларни молекула ҳолида, KCN билан KOH ни эса ион ҳолида ифодалаймиз ва реакциянинг ионли тенгламасини ёзамиз:



ёки



Кучли асос билан икки негизли кучсиз кислотадан ҳосил бўлган туз Na_2CO_3 нинг сувдаги эритмаси ҳам икки босқичда гидролизланади:

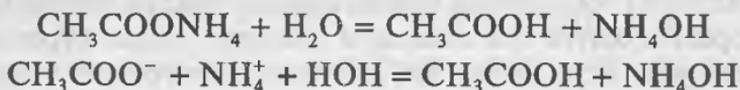


Na_2CO_3 тузини гидролизи натижасида эритмада OH^- ионлари кўпаяди ($\text{pH} > 7$).

3. *Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган тузлар гидролизида* гидролиз ҳам катион, ҳам анион орқали ўтади ва аралаш гидролиз дейилади.

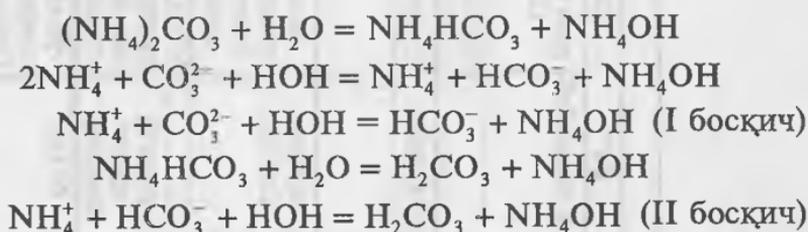
Бундай тузларнинг эритмалари гидролизланиши натижасида ҳосил бўладиган асос ва кислоталарнинг диссоциланиш константаларининг қийматлари бир-бирига яқин бўлганда, яъни уларнинг кучлари амалда тенг бўлганда эритмаси нейтрал муҳитга эга бўлади. Кучсиз кислота ва унга нисбатан кучлироқ асосдан ҳосил бўлган тузларнинг, масалан: $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эритмалари гидролизланиш натижасида ишқорий муҳит ҳосил қилади. ($\text{pH} = 9,2$).

Аммоний ацетат $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ тузи кучсиз ишқор NH_4OH ва кучсиз кислота CH_3COOH дан ҳосил бўлади. Шу тузнинг гидролизини кўриб чиқамиз:

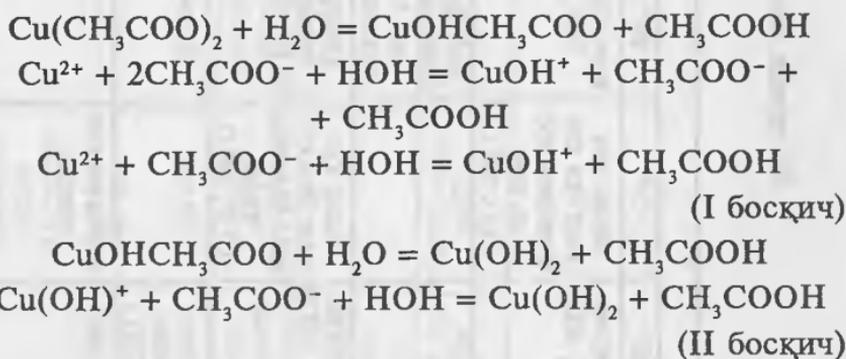


Гидролиз натижасида кучсиз асос ва кучсиз сирка кислота ҳосил бўлади. NH_4OH ($1,76 \cdot 10^{-5}$) ва CH_3COOH нинг ($1,76 \cdot 10^{-5}$) диссоциланиш константалари деярли барабар бўлганлиги сабабли H^+ ва OH^- ионларнинг боғланиши ҳам бир хил бўлади, шунинг учун эритма амалий жиҳатдан нейтрал муҳит ($\text{pH} = 7$) га эга бўлади.

Кўп негизли кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар босқичли гидролизланади, бунда оралиқ маҳсулот сифатида нордон тузлар ҳосил бўлади. Масалан, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — кучсиз асос катиони NH_4^+ ва кучсиз кислотани аниони CO_3^{2-} дан ҳосил бўлган туз қуйидагича гидролизланади:



Гидролиз натижасида $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ тузи I босқичда эритмада HCO_3^- анионлари ва NH_4OH гидроксид ҳосил қилади. NH_4OH нинг диссоциланиш даражаси HCO_3^- никига қараганда каттароқ (I3-жадвал), шунинг учун эритманинг муҳити кучсиз ишқорий бўлади. $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ мис ацетат — кучсиз гидроксид катиони билан кучсиз кислота анионидан ҳосил бўлган тузининг сувдаги гидролизини икки босқичда қуйидагича ёзиш мумкин:



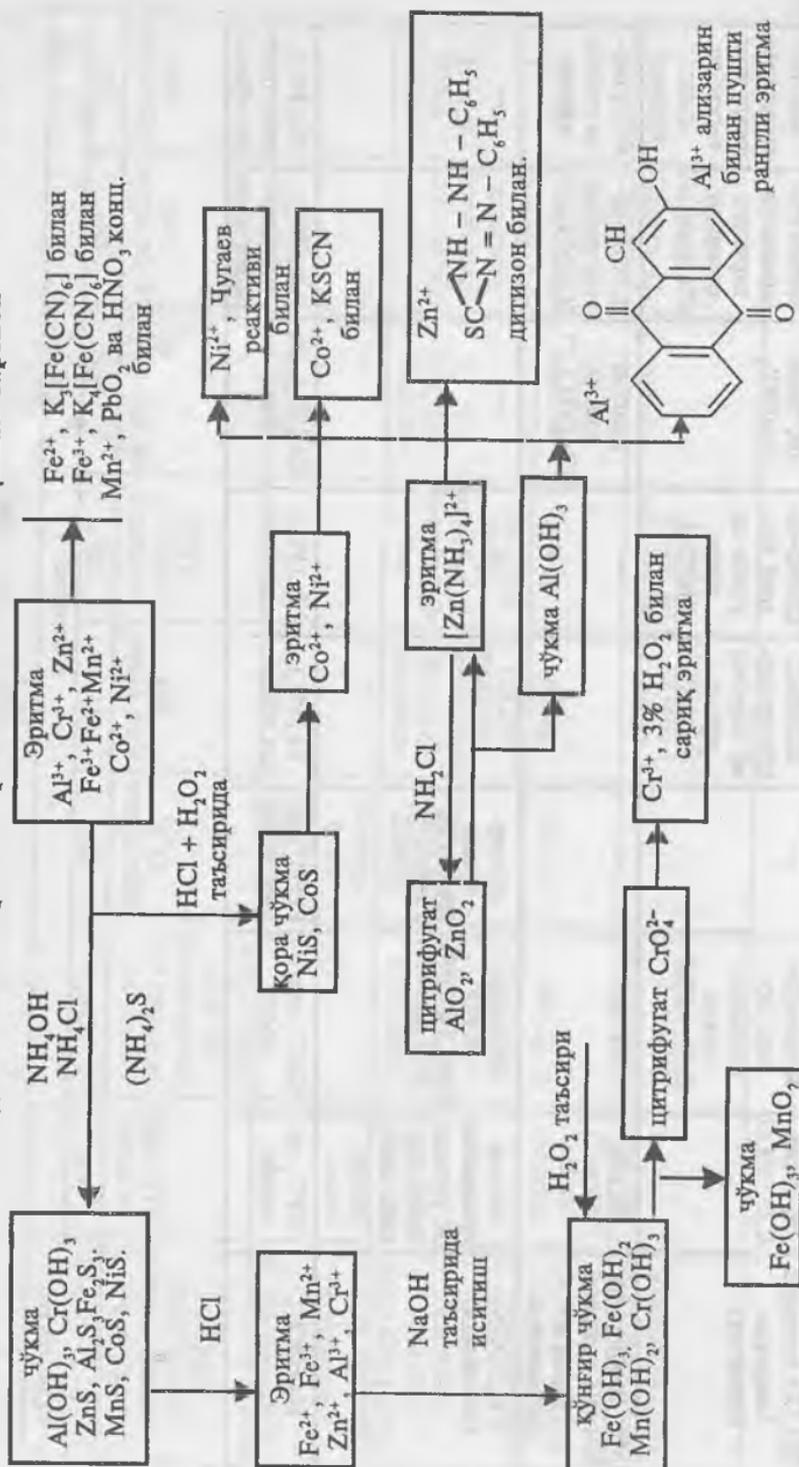
Гидролиз тенгламаларидан кўриниб турибтики, гидролиз ҳам катион, ҳам анион бўйича ўтмоқда. Гидролиз натижасида кучсиз кислота ҳосил бўлади. CH_3COOH нинг диссоциланиш даражаси $(\text{CuOH})\text{CH}_3\text{COO}$ нинг диссоциланиш даражасига қараганда каттароқ, шунинг учун мис ацетатнинг сувдаги эритмаси кучсиз кислотали муҳитга эга бўлади.

III группа катионларнинг реакциялари

Реагентлар	катионлар							
	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
NH_4OH ва аммоний тузлари иштирокида $(NH_4)_2S$	оқ чўкма $Al_2O_3 \cdot xH_2O$	яшил кул ранг ёки кўк бинафша чўкма ранг $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	қора чўкма Fe_2S_3	қора чўкма FeS	оч сариқ чўкма, MnS	оқ чўкма ZnS	қора чўкма CoS	қора чўкма NiS
$H_2S(HCOOH)$ ва $HCOONH_4$ иштирокида	—	—	Fe^{2+} гача қайтарилди, S чўкмаси	—	—	бу ҳам	—	—
$NaOH$ ёки KOH (ортиқча бўлмасин)	оқ чўкма $Al_2O_3 \cdot xH_2O$	яшил кул ранг ёки кул ранг бинафша чўкма. $Cr_2O_3 \cdot xH_2O$	кўнгир чўкма $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	яшилроқ қўнғирлашиб борувчи чўкма $Fe(OH)_2$	оқ, қўнғирлашиб борувчи чўкма $Mn(OH)_2$	оқ чўкма $Zn(OH)_2$	асосли тузларнинг ўзгарувчан таркибли кўк чўкмаси	яшилроқ чўкма $Ni(OH)_2$
Мул миқдорда KOH ёки $NaOH$ иситилади.	рангсиз эритма $[Al(OH)_4]^-$	бу ҳам	бу ҳам	бу ҳам	бу ҳам	рангсиз эритма $[Zn(OH)_4]^{2-}$	пушги рангли чўкма $Co(OH)_2$	бу ҳам
ишқорли муҳитда H_2O_2 иситилади	бу ҳам	сарик рангли эритма	—	кўнғир чўкма $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	кўнғир чўкма $MnO_2 \cdot xH_2O$	бу ҳам	тўқ-кўнғир чўкма $Co_2O_3 \cdot xH_2O$	—

NH_4OH (орлиқча миқдорда бўлмасин)	оқ чўқма $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	яшил-қулагрант ёки бинафша чўқма $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	—	яшироқ қўнғирлашиб борувчи чўқма $\text{Fe}(\text{OH})_2$	қўнғир-лашиб борувчи оқ чўқма $\text{Mn}(\text{OH})_2$	оқ чўқма $\text{Zn}(\text{OH})_2$	асосли тузларнинг ўзгаришчан таркибли чўқмаси	асосли тузларнинг ўзгаришчан таркибли чўқмаси
Мўл миқдордаги NH_4OH аммоний тузлари ишироқда	Бу ҳам	Бу ҳам	—	—	—	рангсиз эритма $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$	қўнғир сариқ эритма $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	оч бинафша рангли эритма
CH_3COONa (иситилади)	асосли тузларнинг оқ чўқмаси Аниқ таркиби аниқланган эмас.	эритмада C_2O $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{O}-\text{H}$	қўнғир чўқма $[\text{Fe}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6] \cdot \text{OH}$	—	—	—	—	—
Na_2HPO_4	AlPO_4 оқ чўқма	CrPO_4 яшил чўқма	FePO_4 сариқ чўқма	$\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$ оқ чўқма	$\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2$ оқ чўқма	$\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$ оқ чўқма	$\text{Co}_2(\text{PO}_4)_2$ бинафша рангли чўқма	$\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_2$ яшил рангли чўқма

III группа катионларнинг аралашмасини анализ қилиш тартиби



Кучли гидроксидлар катионлари билан кучли кислоталар анионларидан ҳосил бўлган тузлар гидролизга учрамайди. Бу тузларнинг сувдаги эритмалари нейтрал муҳитга эга бўлади.

13-жадвал

Кучсиз электролитларнинг
диссоциаланиш константаси, K_g

Электролит	Диссоциаланиш константасининг тенгламаси	K_g , 25°C да
NH_4OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
HNO_2	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$	$4,5 \cdot 10^{-14}$
H_2SO_3	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
H_2S	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$	$1,08 \cdot 10^{-7}$ $1,0 \cdot 10^{-15}$
H_2CO_3	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$	$4,3 \cdot 10^{-7}$
H_3PO_4	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$ $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$ $2,0 \cdot 10^{-7}$ $0,9 \cdot 10^{-12}$
CH_3COOH	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$

34-§. КОЛЛОИД СИСТЕМАЛАР

Учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидлари эритмада майда заррачалар ҳолида текис тақсимланиб, коллоид эритмалар ҳосил қилишга мойил. Хусусан, мишьяк ва никель сульфидлари, темир гидроксидларининг коллоид эритмалари жуда барқарордир. Коллоид эритма ҳосил бўлиши туфайли чўкма ҳосил бўлмайди ёки эритмани центрифугалаш йўли билан ундан чўкмани ажратиш мумкин бўлмай қолади. Шунинг учун коллоид эритма ҳосил бўлишига йўл қўймаслик ёки бундай эритма ҳосил бўлган тақдирда унинг барқарорлигини бузишга тўғри келади. Демак, коллоид эритмалар ва уларнинг ҳосил бўлиш сабабларини билиш аналитик кимёда муҳим аҳамиятга эга. Шу сабабли коллоид эритмалар ва уларнинг айрим хоссаларини яна бир бор эслаб ўтишга тўғри келади.

Агар модданинг жуда кичик заррачалари бошқа модда ичида бир текис тарқалса, *дисперс система* ҳосил бўлади. Мана шу майда заррачалар йиғиндиси *дисперс фаза*, улар тарқалган муҳит эса *дисперс муҳит* дейилади. Дисперс системалар бир-биридан, аввало, дисперслик даражаси, яъни заррачаларнинг катта-кичиклиги билан фарқ қилади. Заррачалар қанча кичик бўлса, дисперслик даражаси (*D*) шунча катта бўлади ва аксинча.

Дисперс фазанинг заррачалари қаттиқ модда бўлган тақдирда ҳосил бўлган дисперс система *суспензия*, заррачалар суюқ бўлганда эмульсия, заррачалар газ ҳолатда бўлганда эса — *кўпиклар* дейилади. Суспензияга мисол қилиб лойқа сувни олиш мумкин, эмульсияга эса сутда тарқалган ёғ мисол бўла олади, сутда ёғнинг жуда майда томчилари *муаллақ* ҳолда туради.

Заррачаларнинг катталиги 100 нм дан 1 нм гача бўлса, бундай дисперс система *коллоид эритма* ёки золь дейилади. Заррачалар 1 мм дан кичик бўлса, бундай система чин эритма дейилади. Чин эритмалар кўринишидан бир жинсли ва гомоген системадир. Уларда дисперс заррачаларни микроскоп остида ҳам кўриб бўлмайди. Аксинча, суспензия ва эмульсия ҳамда коллоид эритмалардаги ҳар бир дисперс заррача, одатда, бир неча молекуладан ибо-

рат бўлиб, уларнинг бир жинсли система эмаслиги сезилиб туради.

Коллоид эритмаларнинг жуда майда заррачаларини одатдаги микроскоп билан кўриб бўлмайди. Уларни ультрамикроскоп ёрдамида кўриш мумкин. Суспензия, эмульсия ва коллоид эритмалар микрогетероген системалар ҳисобланади.

Микрогетероген коллоид эритмалар гомоген чин эритмалардан ўзининг оптик хусусиятлари билан ҳам фарқланади. Агар коллоид эритма орқали ёруғликнинг кучли нури ўтказилса, дисперс фазанинг заррачалари тушаётган ёруғликни сочиши туфайли кўринадиган бўлиб қолади; бунда ёруғликнинг ёйилиши натижасида қоронғида яхши кўринадиган ёруғ конус — *Тиндаль эффементи* вужудга келади. Чин эритмалар орқали ўтаётган ёруғлик эса сезиларли даражада ёйилмайди.

Чин эритмалар ҳар хил фильтр ва пардалардан, оддий қоғоздан, лойдан, кумдан, пергамент, целлофандан ва б. ўтаверади. Суспензия ва эмульсияларнинг заррачалари эса оддий қоғоздан ёки лойдан қилинган филтрдан ўтмайди, коллоид эритмаларнинг заррачалари бундай филтрдан бемалол ўтади. Шунинг учун оддий филтлда филтрлаш йўли билан коллоид эритмаларидаги дисперс фазани дисперс муҳитдан ажратиб бўлмайди. Аммо табиатда учрайдиган ёки сунъий йўл билан тайёрланадиган тешикчалари жуда кичик ($4-100$ нм) пардалар борки, улардан ҳатто коллоид эритмаларининг заррачалари ҳам ўтолмайди. Чунончи, коллоидийдан, пергамент ёки целлофан қоғоздан ясаладиган “коллоид мембраналар” шундай пардалар жумласидандир.

Чин ва коллоид эритмалар термодинамик барқарорлиги ва электр хоссалари жиҳатдан ҳам бир-бирдан фарқ қилади.

Чин эритмалар узоқ вақт давомида ўз ҳолатини сақлаб туради ва барқарор системалар ҳисобланади. Коллоид эритмаларда дисперс фазаси бўлганлиги сабабли системада эркин сирт энергия ҳам катта бўлади. Шунинг учун коллоид эритмалар термодинамик жиҳатдан барқарор бўлмайди, вақт ўтиши билан заррачалар бир-бирига ёпишиб йириклашади ва чўкмага тушиши ҳам мумкин,

дисперслик даражаси ўзгаради, эркин сирт энергияси камаяди, термодинамик мувозанат қарор топади. Заррачаларнинг йирикланиши — *коагуляция*, чўкмага тушиши — *седиментация* деб аталади.

Профессор Н. П. Песков фикрича коллоид эритмаларнинг барқарорлиги икки хил: агрегатив ва кинетик (ёки седиментацион) бўлади. Кинетик барқарорлик диффузия ва броун ҳаракатига ёки заррачаларнинг солиштирма оғирлигига, ўлчамларига, температурага, муҳитнинг қовушоқлигига боғлиқ. Заррача қанча оғир бўлса, кинетик барқарорлиги шунча кам бўлади. Агрегатив барқарорлик эса Дерягин—Ландау назарияси бўйича заррачалар орасидаги ўзаро тортилиш ва итарилиш кучлари таъсирига боғлиқ. Тортилиш кучлари — физикавий *Ван-дер-Ваальс* кучлари молекулалараро кучлар, итарилиш кучлари эса — *электростатик* кучлардир.

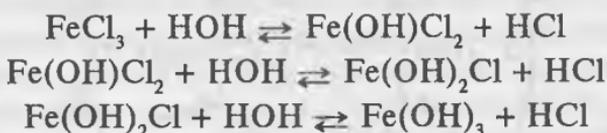
Молекуляр тортилиш кучлари заррачаларни бир-бирига тортиб, тўқнаштириб, йирик агрегатларни ҳосил қилиб, чўкмага туширадиган кучлардир. Итарилиш кучлари коллоид заррачалардаги бир хил электр ишорали зарядлар таъсирида ҳосил бўлиб, заррачаларнинг тортилишига ва йириклашишига қаршилик кўрсатадиган кучдир. Бу кучларнинг барқарорликка таъсири заррачалараро масофага боғлиқ. Заррачалараро масофа кам бўлганда, итарилиш кучларининг таъсири каттароқ бўлиб, заррачаларни бир биридан узоқлаштиради, коллоид эритманинг барқарорлиги сақланади. Бир-биридан узоқлашган заррачалараро масофа ошиши билан тортилиш кучларининг таъсири ҳам ошиб, заррачаларни бир-бирига тўқнаштиришга ҳаракат қилади.

Коллоид заррачаларнинг заряди борлигига коллоид эритма орқали ток ўтказиб ишонч ҳосил қилиш мумкин. Бунда кўпчилик коллоид заррачалар, масалан, металл ва металл сульфидларнинг заррачалари анодга боради, яъни улар манфий зарядланган бўлади. Аксинча, бошқа заррачалар, масалан, металл гидроксидларининг заррачалари катодга йўналади, яъни мусбат зарядланган бўлади.

Коллоид заррачаларнинг зарядлари кўпгина ҳолларда заррачалар (ядролар) эритмадан бир хил ионларни адсорбция қилиши (сольватланиши) натижасида ҳосил бўлади.

Бу ионлар кўпинча бир исмли, яъни шу заррачаларнинг кристалл панжараси таркибига кирган ионлар бўлади.

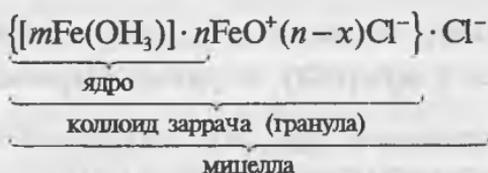
Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг заррачалари юзасида FeO^+ ионлари адсорбиланади ва барча коллоид заррачаларни мусбат зарядли қилиб қўяди. Буни FeCl_3 тузи таркибидаги Fe^{+3} ионининг гидролизланиши натижасида коллоид ҳолатга ўтиши мисолида аниқ кўриш мумкин. FeCl_3 тузининг гидролизланиши тенгламаси:



Оралиқ маҳсулот $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ бир молекула сувни йўқотиб, FeOCl га айланади: $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{FeOCl} + \text{H}_2\text{O}$. У ўз навбатида қуйидагича диссоциланади:

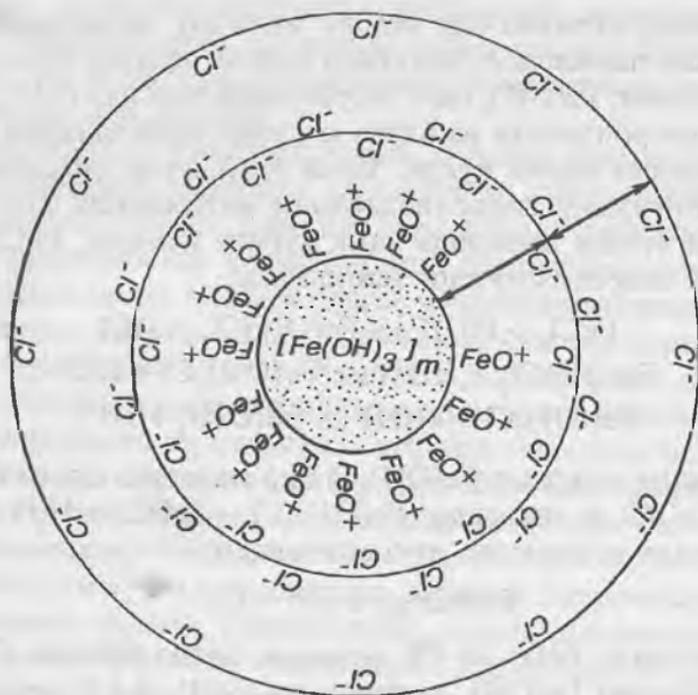


Эритмада FeO^+ ва Cl^- ионлари пайдо бўлади. Сувда эрмайдиган $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксидга FeO^+ ва Cl^- ионларининг таъсирида қуйидаги тузилишга эга бўлган коллоид заррачалар ҳосил бўлади:

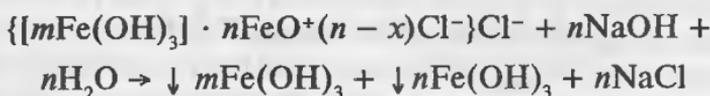


$\text{Fe}(\text{OH})_3$ мицелласининг тузилиш схемаси 17-расмда кўрсатилган.

Коллоид заррачалардаги зарядлар йўқотилса уларнинг зарядсиз ядролари тортилиб, ўзоро бирикади ва йирик заррача — агрегатлар ҳосил қилиб чўкмага тушади, яъни коллоид система бузилади ва коагуляцияланади. Коагуляцияни вужудга келтирувчи ион коллоид заррача зарядига тескари зарядланган бўлиши керак. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг коллоид эритмаси учун таркибида OH^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} иони мавжуд бўлган бирикмадан, яъни ишқор ва туз эритмасидан қўшиш керак. Коллоид заррача қуйидагича схемага мувофиқ зарядсизланади:



17-расм. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ мицелласининг тузилиши.



Баъзи назарияларга кўра, коагуляцияловчи ионлар иккиламчи электр қаватининг биринчи (потенциал аниқловчи) ёки иккинчи қаватига кириб, заррачаларнинг зарядини камайтиради (нейтрализация назария) ёки иккиламчи электр қаватни сиқиб, унинг коагуляциядан ҳимоя қилиш хоссаларини йўқотади (концентрацион назария).

Электролит-коагулятор сифатида аммонийли тузлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир, чунки уларни қиздириш йўли билан йўқотиш осон, улар анализга унча халал бермайди. Агар коллоид эритманинг коагуляцияланишидан ҳосил бўладиган чўкма кислоталарда эримаса, унда коагулятор сифатида хлорид кислотадан фойдаланиш мумкин. Баъзан бузилган коллоид эритма яна қайта тикланади. Масалан, катионларнинг кам эрувчан тузлари чўкмасини тозалаш мақсадида ювилаётганда бу жара-

ён амалга ошади. Бу жараён *пептизация* деб аталади. Пептизациянинг олдини олиш учун чўкмалар тоза сувда эмас, балки коагулятор — электролитнинг суюлтирилган эритмаси билан ювилиши керак.

Коагуляциянинг вужудга келишида самарали таъсир этувчи омиллардан бири температура ҳисобланади. Шунинг учун ҳам, учинчи группа катионлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёрдамида чўктириляётганда эритма қиздирилади ва унга электролит-коагулятор сифатида NH_4Cl қўшилади. Ана шу тадбирларни амалга ошириш билан коллоид эритмаларнинг ҳосил бўлишига йўл қўйилмайди ва ионларнинг тўлиқ чўкишига эришилади. Пептизацияга йўл қўймаслик учун чўкма аммоний хлорид ёки аммоний нитратнинг суюлтирилган эритмаси билан ювилади.

Коллоид эритмаларнинг коагуляцияланиши ҳам бири-биридан фарқ қилади: *лиофиль* (лио — суюқлик, филос — севаман) коллоидлардан ҳосил бўладиган чўкмалар таркибида жуда кўп миқдорда эритувчи бўлади. Оқсил, крахмал сингари моддаларнинг эритмалари лиофил коллоидлардир. Улар ивиқлар ҳосил қилиб, коагуляцияланади, бу жараён *ивиш* деб аталади. Ивиқлар узоқ сақланганда таркибидаги сувини йўқотиб “эскиради”, бунда синерезис ҳодисаси кузатилади. Лиофиль коллоидларнинг ивиқларига эритувчи қўшилса, қайтадан коллоид эритма ҳосил бўлади, бинобарин, уларнинг коагуляцияланиши қайтар жараёндир. Лиофоб (лио — суюқлик, фобос — севмайман) коллоидлар бузилиши натижасида таркибида эритувчи молекулалари деярли бўлмайдиган чўкмалар ҳосил бўлади. Бундай коллоид эритмаларни металллар ва уларнинг сульфидлари, айрим тузлар ҳосил қилади.

Моддаларнинг коллоид ҳолатга ўтиши аксарият ҳолларда бажариляётган анализ жараёнини мураккаблаштиради, хатоликларга олиб келади. Аммо айрим ҳолларда коллоид эритмаларнинг ҳосил бўлиши аналитик реакцияларнинг сезгирлигини ошириши мумкин. Агар AgNO_3 эритмасига ҳимояловчи коллоид—желатина қўшиб, сўнгра унга HCl таъсир эттирилса, AgCl нинг сузмасимон чўкмаси ҳосил бўлади. AgCl нинг золи ҳосил бўлиши натижасида эритма лойқаланади. Бу золь чўктирувчи электролит қўшилганлигига қарамасдан коагуляцияга учрамайди.

Электролит қўшишдан ташқари эритма *температурасини ошириш* ҳам одатда коагуляцияга имкон беради. Температуранинг ошириш заррачаларнинг зарядланишига сабаб бўлувчи ионларнинг адсорбцияланишини камайтиради ва бундан ташқари, улар қобикларининг бузилишига олиб келади.

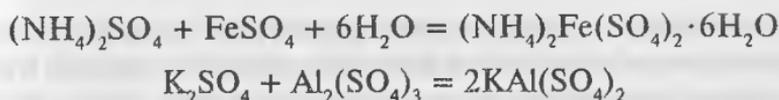
Коагуляция натижасида ҳосил бўладиган чўкмалар геллар деб аталади. Гидрофил коллоидлар (масалан, желатина, крахмал, силикат кислота ва б.) кўпинча ивиқ ҳосил қилади. Гидрофоб коллоид эритмаларнинг коагуляцияси Шульц–Гарди қоидасига бўйсунди: *коагуляцияловчи ионнинг валентлиги қанча катта бўлса, унинг коагуляциялаш кучи шунча катта ва коагуляциялаш концентрацияси кам бўлади*. Гидрофиль коллоид эритмаларнинг коагуляцияси бу қоидага бўйсунмайди.

Юқорида айтилгандек, коллоид эритмалар ҳосил бўлиши анализда қийинчиликлар туғдиради. Коллоид заррачалар фильтр тешикларидан осонгина ўтиб кетади, идиш тубига чўкмайди. Коллоид ҳолатидаги моддаларни ажратиш олиш учун коллоидни коагуляциялаш зарур. Чўктириш вақтида аввало, ҳамма вақт ортиқчароқ қўшиладиган чўктирувчи электролит коагулятор родини ўйнайди. Бундан ташқари, эритмага бошқа бир электролит (одатда, аммоний тузлари) қўшиш ҳамда эритмани қайнатиш коагуляцияни осонлаштиради.

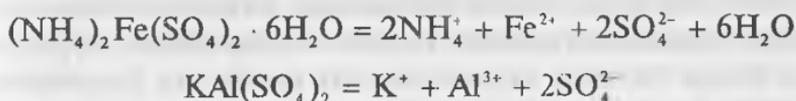
35-§. КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР

Сифат анализда турли аналитик группаларга тегишли катионларни ўрганиш вақтида KCl , NH_4NO_3 , $FeSO_4$, NH_4Cl , $Al_2(SO_4)_3$ сингари оддий тузлар билан бир қаторда таркиби жиҳатдан анча мураккаб бўлган бирикмаларни, жумладан қўштуз ва комплекс тузларни ҳам учратамиз. Таркибида комплекс ионлар бўлган моддалар *комплекс бирикмалар* дейилади. Масалан: $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — аччиқтош ёки алюминийли аччиқтош, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ — хромли аччиқтош, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — аммонийли аччиқтош, бошқача номи Мор тузи ва б.

Қўштузлар таркиби жиҳатдан анча оддий бўлган тузлар электронейтрал молекулаларининг ўзаро бирикишидан ҳосил бўлади:



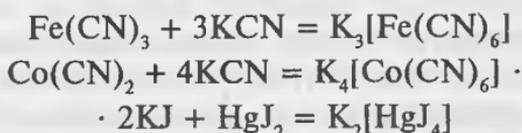
Бу тузлар қуйидагича диссоциланади:



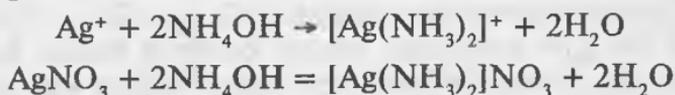
Қўшалок тузлар эритмада диссоциланганда тегишли оддий тузларнинг ҳамма ионларини ҳосил қилади.

Комплекс ва қўштузлар диссоциланиш табиати жihatдан бир-биридан фарқ қилади.

Комплекс тузлар: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ва б. қуйидагича олинади:



AgNO_3 эритмасига аммиак қўшилса, қуйидагича реакция боради:



Бу тузлар сувда эритилганда,



тенгламага мувофиқ диссоциланади. Эритмада K^+ катиони ва $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ комплекс анион мавжуд бўлиб, анион таркибига кирган Fe^{3+} ва CN^- ионларини аналитик сифат реакция ёрдамида аниқлаб бўлмайди, чунки улар эритмада эркин ҳолда учрамайди.

Комплекс ионлар мусбат зарядланган (катионлар ҳолида): $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ёки манфий зарядланган (анион ҳолида) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ва б. бўлиши мумкин.

А. Вернернинг координацион назариясига мувофиқ, ҳар қандай комплекс ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ марказий иондан (Co^{2+}), бошқача айтганда, комплекс ҳосил қилувчи иондан ва у билан боғланган *аддендлар* NH_3 ёки *лигандлар*.

деб аталадиган кутбли молекулалардан таркиб топади. Комплекс ҳосил қилувчи ион одатда мусбат зарядли бўлади. Оддий ҳолда NH_3 молекулалари ва CN^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионлари лигандлар ҳисобланади. Комплекс ионини қавс ичига олиб ёзиш қабул қилинган; комплекс ионининг заряди уни ҳосил қилган оддий ионлар (яъни марказий ион билан лиганд) зарядларининг алгебраик йиғиндисига тенг. Масалан, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ марказий ионнинг заряди $+2$, лигандларнинг заряди $(-1) \cdot 6 = -6$, демак, комплекс ионнинг заряди $-6 + 2 = -4$.

Комплексда марказий ион билан бевосита бириккан лигандлар сони марказий ионнинг *координацион сони* дейилади. Комплекс ҳосил қилувчи ионлар лигандлар билан бирга *комплекснинг ички сферасини* ҳосил қилади. Комплекс туз молекуласи таркибига кирадиган ва комплекс ион тутиб турадиган ионлар *комплекснинг ташқи сферасини* ҳосил қилади. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ молекуласида комплекснинг ички сфераси комплекс ҳосил қилувчи Co^{3+} ионидан ва унинг атрофида тўпланадиган лигандлар NO_2^- ионларидан иборат. Кобальт учун координацион сон 6 га тенг. Комплекс ионининг заряди $(+3) + (-6) = -3$ га тенг; $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ комплекс ҳосил қилувчи билан боғланган натрий ионлари комплекснинг ташқи сферасини ҳосил қилади. Ички ва ташқи сфера ионлари қарама-қарши зарядли бўлади.

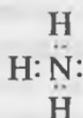
Агар аддендлар (лигандлар) нейтрал молекулалар бўлса, улар комплекснинг зарядига таъсир кўрсатмайди. Шунинг учун бундай ҳолларда комплекснинг заряди ҳосил қилувчи ионининг зарядига тенг бўлади, Масалан, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ нинг заряди Ag^+ ионининг зарядига тенг.

Комплекснинг ташқи ва ички сферасида жойлашган ионлар орасида ионли боғланиш мавжуд. Комплекс ион ичидаги боғланиш, марказий ионнинг лигандлар билан бирикиши координацион, бошқача айтганда, *донор-акцептор боғланиш* ҳисобига содир бўлади. Бунда тугалланмаган электрон қаватига эга бўлган марказий ионлар ўзининг ташқи энергетик доғоналарини лиганднинг электрон жуфтлари ҳисобига тўлдиришга ҳаракат қилиши донор-акцептор боғланишни вужудга келтирувчи асосий сабабларидан биридир.

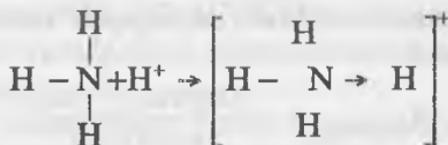
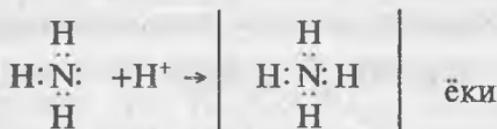
Комплексининг ташқи сферасидаги ионлар комплекс ион билан ионоген боғланган. Комплекс ион ичидаги боғланиш—марказий атомнинг лигандлар билан боғланиши — координацион ёки донор-акцептор боғланиш бўлади. Координацион боғланишнинг пайдо бўлишини аммоний хлориднинг ҳосил бўлиши мисолида кўриб чиқамиз.



NH_3 нинг структура формуласидан кўриниб турибдики, азот атомида битта боғланмаган электрон жуфти бор:



Шу электронлар жуфти ҳисобига янги кимёвий боғланиш ҳосил бўлади. Азот атоми ўзига HCl молекуласидан водород ионини тортади ва ҳосил бўлаётган NH_4^+ ҳамда Cl^- ионлари NH_4Cl молекуласини ҳосил қилади:



Дастлаб бирикаётган атомларнинг биттасига тегишли бўлиб, кейин иккинчи атом учун ҳам умумий бўлиб қоладиган ва электрон жуфт ҳисобига ҳосил бўладиган боғланиш координацион ёки донор-акцептор боғланиш дейилади. Бунда ўзининг электрон жуфттини берувчи атом донор, уларни олувчи атом эса акцептор деб аталади. Координацион боғланиш схематик равишда донордан акцепторга томон йўналган стрелка (\rightarrow) билан ифодаланади.

Металларнинг координацион сони марказий ион табиатига боғлиқ равишда ҳар хил бўлади. Баъзи металлар-

нинг координацион сони ўзгармас қийматга эга, баъзилариники эса ўзгарувчан бўлиши мумкин, Масалан: Ag^+ , Cu^+ ва Au^+ ионлари учун координацион сон 2 га, Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , Pt^{2+} ионлари учун 4 га, Zn^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Sn^{4+} , Pt^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ионлари учун 6 га тенг. Комплекс ҳосил қилувчи марказий ионнинг координацион сонини билмасдан туриб комплекс бирикмалар формуласини тўғри ёзиб бўлмайди.

Барча комплекс ионлар ўзининг барқарорлиги жиҳатдан бир—биридан фарқ қилади. Улар кучсиз электролитлар каби диссоциланади. Диссоциланиш маҳсулоти оддий ионлар ёки нейтрал молекула (улар комплекс ион таркибида бўлган тақдирда)лардир. Комплекс тузлар аввал ташқи сфера ионига ва комплекс ионга диссоциланади, бу диссоциланиш худди кучли электролитлардаги каби туз тўлиқ парчалангунча давом этади. Масалан, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ уч босқичда диссоциланади:



(биринчи босқич)

Кейин комплекс ион яна диссоциланади:

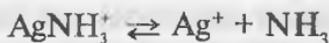


(иккинчи босқич)

Бу қайтар жараён бўлиб, мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

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

учинчи босқич:



$$K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

Комплекс кам даражада диссоциланади. Комплекснинг умумий ионланиш константаси алоҳида босқичларнинг ионланиш константаси кўпайтмасидан иборат бўлади. Масалан, юқоридаги мисол учун:

$$K_{\text{беқарор}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot K_{\text{Ag}(\text{NH}_3)^+} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Бу константанинг қиймати қанча катга бўлса, берилган комплекс шунча кучли диссоциланади ва шунча беқарор бўлади. Бу константа комплекснинг *беқарорлик константаси* ёки комплекснинг ионларга парчаланиш константаси дейилади. Беқарорлик константасига тескари миқдор комплексининг ҳосил бўлиш константаси ёки *барқарорлик константаси* дейилади. Улар орасида куйидаги нисбат бор:

$$K_{\text{барқарор}} = \frac{1}{K_{\text{беқарор}}}$$

Ҳар хил комплексларнинг константаси ҳар хил қийматга эга.

Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидан аналитик кимёда айрим ионлари учун сезгир ва хусусий реакциялар сифатида фойдаланилади. Бундай аналитик реакциялар учинчи ва бошқа группа катионлари учун тааллуқли. Масалан, Fe^{3+} иони берлин зангори си кўринишида $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, Fe^{2+} иони эса турнбул кўки $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплекс тузлари кўринишида аниқланади. K^+ иони комплекс тузи $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таъсирида сариқ кристалл чўкма $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ҳосил қилади. Co^{2+} катиони борлиги $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ ва $\text{Co}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ каби координацион (комплекс) бирикмаларни ҳосил қилишидан аниқланади.

Комплекс ионларнинг ҳосил бўлишидан анализда бир хил ионларни бошқаларидан ажратишда ҳам фойдаланилади. Масалан, таркибида Cu^{2+} ва Pb^{2+} ионлари бўлган эритмага аммиак эритмаси таъсир эттирилганда мис иони эрувчан комплекс ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ҳосил қилиб эритмада қолади. Қўрғошин иони эса $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ҳолида чўкмага тушади.

Анализ давомида халал берувчи ионларни боғлаш ёки, бошқача айтганда, ионларни ниқоблаш учун ҳам комплекс ионларнинг ҳосил бўлиши реакцияларидан кенг фойдаланилади. Масалан, Fe^{3+} ионини NaF ёрдамида мустаҳкам комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ион тарзида боғлаш мумкин,

натихада у бошқа ионларни (Cu^{2+} , Ni^{2+}) топишга халал бермайди.

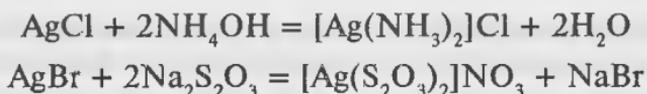
КИМЁВИЙ АНАЛИЗДА КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАРНИНГ АҲАМИЯТИ

III–IV аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилишда комплекс бирикмалар ҳосил қилиш ва парчаланиш жараёнларидан кенг фойдаланилади. Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиши реакцияларидан фақатгина алоҳида ионларни аниқлашдагина эмас, балки уларни бир-биридан ажратишда ҳам фойдаланилади. Агар III группа катионлари аралашмасига аммоний хлорид иштирокида аммоний гидроксид таъсир эттирилса ҳамма ионлар ҳам чўкмага тушавермайди. Чунки аммоний хлорид NH_4OH нинг диссоциланишини жуда секинлаштиради. Бунда OH^- ионларининг эритмадаги миқдори $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ларнинг эрувчанлигидан юқори бўлиши учун етарли бўлса ҳам, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ва $\text{Mn}(\text{OH})_2$ гидроксидларни чўкмага тушириш учун етарли эмас. Бунда Fe^{2+} ва Mn^{2+} лардан ташқари Co^{2+} ва Ni^{2+} ҳам чўкмага тушмайди, NH_4OH таъсир этганда улар мустақкам комплекс катионларни ҳосил қилади:



Шундай қилиб, учинчи группадаги уч валентли катионларни икки валентликларидан ажратиш мумкин. Комплекс ҳосил бўлиши реакцияларидан, шунингдек, ионларни “ниқоблаш” да ҳам фойдаланилади. Эритмада Fe^{3+} ионларининг бўлиши бошқа катионларни (масалан, Co^{2+}) очишга ҳалақит беради, Fe^{3+} ионини аммоний фторид комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ҳолида боғлайди. Вино ва лимон кислоталар ёрдамида ҳам Fe^{3+} нинг жуда мураккаб катионлари ҳосил бўлади.

Комплекс ҳосил бўлиши реакцияларидан баъзи қийин эрийдиган (AgCl , AgBr , AgI ва б. моддаларни эритишда ҳам фойдаланилади. Бунда уларга аммиак, тиосульфат, йодид эритмалари таъсир эттирилади. Масалан,

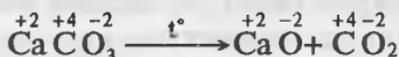
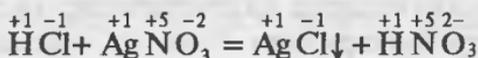


Кимёвий анализда комплекс бирикмаларнинг группачалари, яъни катаксимон ёки хелат бирикмалар ҳам катта аҳамиятга эга. Уларнинг баъзилари комплекснинг ичидаги бирикмалар деб аталади.

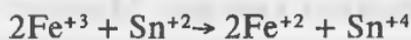
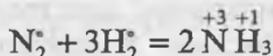
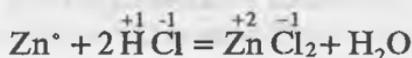
Комплекс ичида бирикма ҳосил қилишга III, IV, V аналитик группалар катионларидан Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ва бошқалар кўпроқ мойил.

36-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ НАЗАРИЯСИ

Барча кимёвий реакцияларни шартли равишда икки турга ажратиш мумкин. Биринчи турдаги реакцияларда реакцияга киришган элементларнинг оксидланиш даражаси реакциядан сўнг ўзгармайди. Бу хилдаги реакцияларга ион алмашиниши реакциялари, баъзи парчаланиш реакциялари мисол бўла олади: Масалан:



Иккинчи турдаги реакцияларда элементларнинг, ионларнинг оксидланиш даражаси ўзгаради. Масалан:



элемент,
атом
ёки ион



$+e^-$ қайтарилади
(оксидловчи)

валентлиги камаяди

$-e^-$ оксидланади
(қайтарувчи)

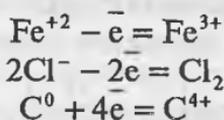
валентлиги ошади

Реакцияга киришадиган элементлар атомлари ёки ионларнинг оксидланиш даражаси ўзгариши билан борадиган реакциялар *оксидланиш-қайтарилиш реакциялари* дейилади.

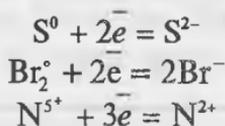
Оксидланиш даражаси атомнинг шартли заряди ҳисобланиб, реакцияга киришган модда ионлардан иборат деб қаралади. Оксидланиш даражасини ҳисоблашда моддаларнинг электронейтраллигидан келиб чиқилади, яъни барча бирикмалардаги атомларнинг оксидланиш даражаларининг йиғиндисини нолга тенг деб қаралади.

Бирикмаларда оксидланиш даражаси мусбат ёки манфий бўлиши мумкин. Икки элементдан иборат бўлган моддаларда манфий оксидланиш даражасини, одатда, электрманфийлиги юқори бўлган элемент намоён қилади. Оксидланиш даражасининг ўзгариши электронларнинг силжиши натижасида содир бўлади. Атомлари ёки ионлари электронларини берган элемент *қайтарувчи моддалар*, ёки ва аксинча, *электронларни бириктириб олган моддалар оксидловчи* ҳисобланади.

Умуман реакцияларда қайтарувчилар оксидланади ва оксидловчилар қайтарилади. Реакция жараёнида атомлар ёки ионлар электрон беради, бу жараён *оксидланиш* дейилади. Оксидланишда элементларнинг оксидланиш даражаси ошади. Масалан:



Атомлар ёки ионларнинг электрон бириктириб олиши *қайтарилиш* дейилади. Қайтарилишда элементнинг оксидланиш даражаси камаяди. Масалан:

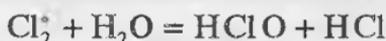
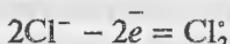


Оксидланиш билан қайтарилиш бир-бирига узлуксиз боғлиқдир, чунки бу жараёнларда бир атом ёки ион электронларини беради, бошқа атом ёки ион шу электронларни қабул қилади. Қайтарувчи томонидан берилган

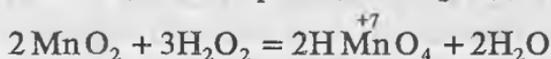
электронларнинг сони оксидловчи томонидан қабул қилинган электронлар сонига тенг бўлади.

Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари бир-бирига қарама-қарши зарядланган атом ва ионлар иштирокида боради.

Бир элементнинг атомидан иборат бўлган модда реакция жараёнида қайтарувчи ҳам, оксидловчи ҳам бўлиши мумкин:



Кислотали муҳитда марганец диоксиднинг водород гидроксид билан оксидланиш реакцияси қуйидагича бўлади:



Бу тенгламада MnO_2 — қайтарувчи.

Шу марганец диоксид концентрланган хлорид кислота таъсирида оксидловчи хоссаларини намоён қилади.



MnO_2 — оксидловчи.

Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасида даврлар бўйича элементларнинг оксидланиш даражаси ортиб боради, қайтарувчанлиги камаяди, тартиб номери ортган сари, оксидловчилик хусусияти ортиб боради. Масалан, учинчи даврда энг кучли қайтарувчи натрий, энг кучли оксидловчи хлор ҳисобланади.

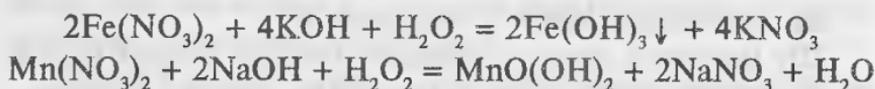
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари

Баъзи катионлар (I–II аналитик гуруҳлар) аралашмасининг анализи алмашилиш реакцияларига асосланган, чунки улар доимий зарядга эга. Бошқа катионлар (III–V гуруҳ) аралашмасини анализ қилишда, уларнинг кўпчилиги ўзгарувчан валентликка эга бўлганлиги туфайли, оксидланиш–қайтарилиш реакцияларидан фойдаланилади.

Оксидловчилар сифатида кўпинча хлорли сув, водород пероксиднинг H_2O_2 ишқорий муҳитдаги эритмаси, нитрат кислота ва нитратлар, калий диохромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ва калий перманганат KMnO_4 , кўрғошин (IV)–оксид (кислотали шароитда) ва бошқалар ишлатилади. Бу оксидловчиларнинг ҳаммаси электронларни жуда осон бириктириб олади.

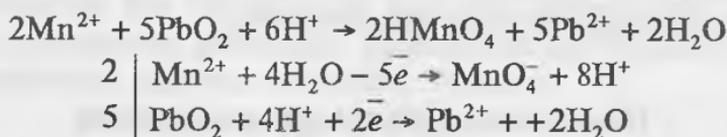
Қайтарувчилар сифатида металллар Zn , Al , Fe , водород пероксиднинг кислотали муҳитдаги эритмаси, қалай Sn(II) -хлорид SnCl_2 , натрий тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ва б. ишлатилади. Улар ўзларидан электронларни осонгина беради.

Оксидланиш–қайтарилиш III группа катионларини анализ қилишда Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ионларини топиш ва ажратиб олишда қўлланилади. Масалан, Fe^{2+} ва Mn^{2+} , Zn^{2+} ва Al^{3+} дан ажратишда улар водород пероксид ёрдамида ўювчи натрий ёки ўювчи калий иштирокида оксидланади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган гидроксидлар чўкмага тушади, уларни таркибида AlO_2^- ва ZnO_2^{2-} ҳолида алюминий ва рух бўлган эритмадан осонгина ажратиб олиш мумкин.

Баъзи оксидланиш–қайтарилиш реакциялари алоҳида ионларни, масалан, хром (III), марганец (II) ионларини аниқлашда ишлатилади:

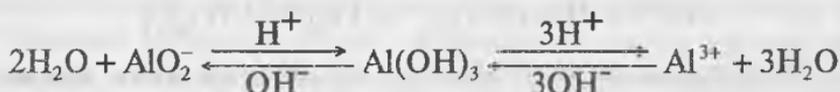


III группа катионларидан Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} қайтарувчи вазифасини бажарадилар, чунки улар энг кичик оксидланиш даражасига эга бўлганлиги туфайли бошқа моддаларга электронларни осон беради. Оксидланиш даражаси катта бўлган ионлар реакцияларда оксидловчи вазифасини ўтайди, чунки электронларни осон бириктириб олади.

37-§. АМФОТЕРЛИК

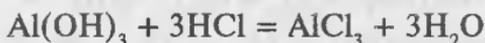
Бир қатор гидроксидлар эритмаларда шароитга қараб ҳам кислота, ҳам асос хоссаларини намоён қилади. Бундай бирикмалар *амфотер бирикмалар* дейилади — сув, этанол, бир қанча металл гидроксидлари $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, нордон тузларнинг анионлари ана шулар жумласидандир.

Масалан, алюминий гидроксид кислота ва асос таъсирида қуйидагича ўзгаради:



Шундай қилиб, кислотали эритмаларда алюминий Al^{3+} катиони кўринишида, ишқорли эритмаларда эса алюминат AlO_2^- аниони ҳолида мавжуд бўлади.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг кислота ва ишқор таъсирида ўзгаришини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



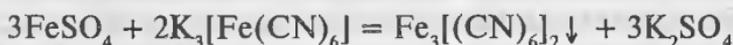
Гидроксидларнинг амфотерлик хоссаларидан фойдаланиб, катионларни бир-биридан ажратиш мумкин. КОН таъсирида учинчи группанинг барча катионлари гидроксидлар кўринишида чўкмага тушади, аммо ортиқча ишқор таъсир этганда $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Zn}(\text{OH})_2$ гидроксидлари эрийди. Улар эритмада цинкат ZnO_2^{2-} , алюминат AlO_2^- анионларини ҳосил қилади.

38-§. Fe^{3+} ва Fe^{2+} КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Темир икки хил тузлар: темир (III) тузлари (Fe^{3+} катиони) ва темир (II) тузларини (Fe^{2+} катиони) ҳосил қилади. Темир (III) тузларининг эритмалари сариқ ёки қизил-қўнғир рангли, темир (II) тузларининг эритмаси эса оч яшил рангли бўлади.

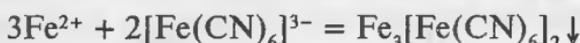
Fe²⁺ ва Fe³⁺ катионига хос реакциялар

1. **Калий гексацианоферрат.** $K_3[Fe(CN)_6]$ Fe^{2+} иони билан кўк чўкма — турнбул кўкини ҳосил қилади:

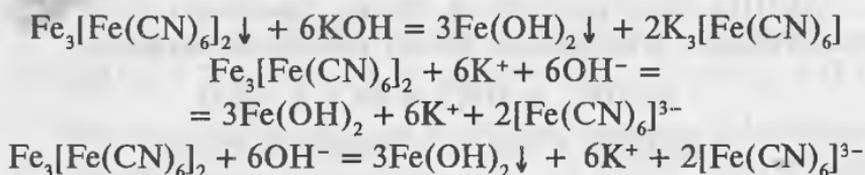


Бу реакция кучсиз кислотали муҳитда ҳамма катионлар иштирокида олиб борилади, лекин оксидловчи ва қайтарувчилар халақит беради.

Реакциянинг ионли кўринишидаги тенгламаси:



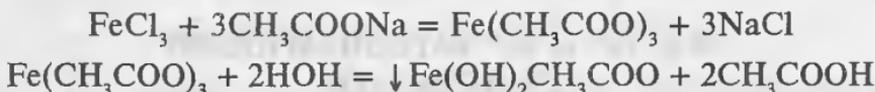
Пробиркадаги $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ чўкмасини икки қисмга ажратамиз. Бир қисмига кислота HCl , бошқасига ишқор $NaOH$ ёки KOH эритмаси таъсир эттирилади. Чўкма кислотада эримайди, аммо ишқор таъсирида темир (II)–гидроксид ҳосил қилиб парчаланadi:



Шу сабабли калий гексоцианоферрат $K_3[Fe(CN)_6]$ эритмаси ёрдамида Fe^{2+} катионини аниқлаш реакцияси кислотали муҳитда олиб борилади.

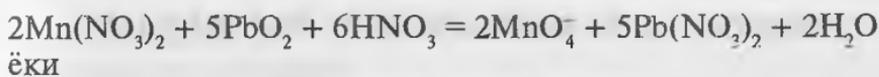
2. Натрий ацетат билан ўтказиладиган реакция.

CH_3COONa Fe^{3+} иони билан совуқда $[Fe_3(CH_3COO)_6]$ комплекс бирикма (Cr^{3+} га ўхшаш) ҳосил қилади. Бунда эритма қизил-кўнғир тусга киради. Бу бирикма қиздирилса (Cr^{3+} дан фарқли равишда) чўкмага тушади.

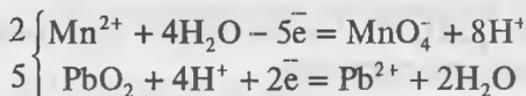
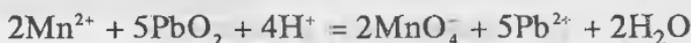


39-§. Mn^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. **Mn^{2+} тузи кўрғошин (IV)-оксид PbO_2 таъсирида нитрат кислота иштирокида қиздирилганда Mn^{2+} иони MnO_4^- гача оксидланади:**



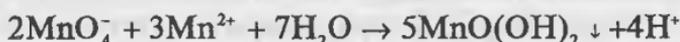
ёки



Тажрибани бажариш учун кукун ҳолидаги PbO_2 дан пробиркадаги 2–3 томчи эритмага озроқ қўшилади ва устига HNO_3 нинг 6 н эритмасидан 4–5 томчи томизиб қиздирилади. 1–2 минутдан кейин центрифугаланади ва чўкмани ажратмай туриб, эритманинг ранги кўздан кечирилади. Агар у пушти–бинафша рангли (MnO_4^- иони ранги) бўлса, текширилаётган эритмада Mn (II) иони бор бўлади ва бу реактив билан реакция олиб бориб бўлмайди.

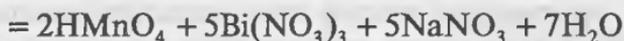
Бу ерда оксидловчи вазифасини PbO_2 бажаради, тўғрироғи унинг таркибига кирган кўрғошин (IV)–кўрғошин (II) га қайтарилади.

Бу реакцияни олиб бориш учун марганец (II) тузи эритмасидан жуда озгина қўшиш керак, чунки унинг ортиқча миқдори ҳосил бўлган MnO_4^- ионини $\text{MnO}(\text{OH})_2$ гача қайтариши мумкин:



Эритмада ҳеч қандай бошқа қайтарувчилар, масалан, Cl^- ионлари бўлмаслиги керак, чунки улар ҳам MnO_4^- ионини $\text{MnO}(\text{OH})_2$ гача ва ҳатто Mn^{2+} гача қайтариши мумкин.

Mn^{2+} ионини натрий висмутат NaBiO_3 билан оксидлаш қуйидаги тенгламага мувофиқ боради:



Пробиркага 1–2 томчи марганец (II) тузи эритмаси 3–4 томчи 6 н HNO_3 эритмаси ва 5–8 томчи сув томизилади, шундан кейин эритмага куракча ёрдамида озгина NaBiO_3 кукунидан солинади, ортиқча реактив центрифугалаб эритмадан ажратилади, Mn^{2+} иони бор бўлса эритма пушти рангга киради. Бу реакция жуда сезгир ва қулайдир.

40-§. Co^{2+} ва Ni^{2+} ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Co^{2+} катионининг реакциялари

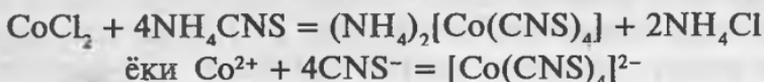
Аммиак NH_4OH , Co^{2+} иони билан кўк рангли асосли туз чўкмасини ҳосил қилади:



Бу чўкма мўл миқдордаги NH_4OH да ёки аммоний тузлари иштирокида эриб, хира сариқ рангли комплекс бирикма ҳосил қилади:



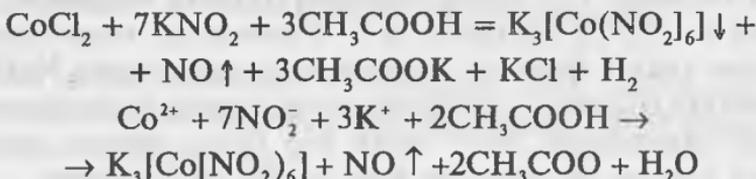
Аммоний роданид NH_4CNS Co^{2+} иони билан $[\text{Co}(\text{CNS})_4](\text{NH}_4)_2$ таркибли комплекс туз ҳосил қилади:



Эритмага амил спирт (ёки унинг эфир билан аралашмаси) қўшиб чайқатилганда ҳосил бўлган комплекс бирикмалар органик эритувчилар қатламига ўтиб, уни кўк ранга бўяйди, реакциянинг сезгирлиги ортади.

Бу реакцияни ўтказишда 2 томчи кобальт (II) тузи эритмасига 8 томчи NH_4CNS нинг тўйинган эритмасидан (озроқ қуруқ тузидан солинса, реакция яна ҳам яхши ўтади) ва 5–6 томчи амил спирти қўшилади. Fe^{3+} ионларининг эритмада бўлиши бу реакцияга халал беради, чунки у аммоний роданид билан боғланиб қизил–қон рангли темир роданид ҳосил бўлади ва Co^{2+} иони ҳосил қиладиган рангни бўғиб қўяди. Шунинг учун эритманинг қизил ранги йўқолгунча NH_4F ёки NaF эритмасидан қўшилади, Fe^{3+} иони $[\text{FeF}_6]^{3-}$ — комплекс аниони шаклида боғланади.

Калий нитрит KNO_2 кислотали муҳитда кобальт (II) тузининг эритмасига таъсир эттирилганда комплекс туз $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ нинг сариқ кристалл чўкмаси ҳосил бўлади:



Бу реакция Co^{2+} ва Ni^{2+} ионларини бир-биридан ажратишда қўлланилади.

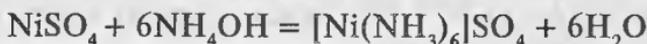
Ni^{2+} катионининг реакциялари

Никель (II) тузининг сувдаги эритмалари яшил рангли бўлади. Тажрибаларни NiCl_2 ёки NiSO_4 тузларининг сувдаги эритмаларидан фойдаланиб ўтказиш мумкин.

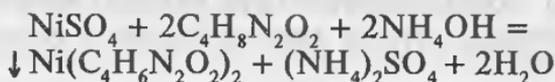
Ўювчи ишқорлар ёки NH_4OH эритмаси. Ni^{2+} иони билан яшил рангли чўкма $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ҳосил қилади:



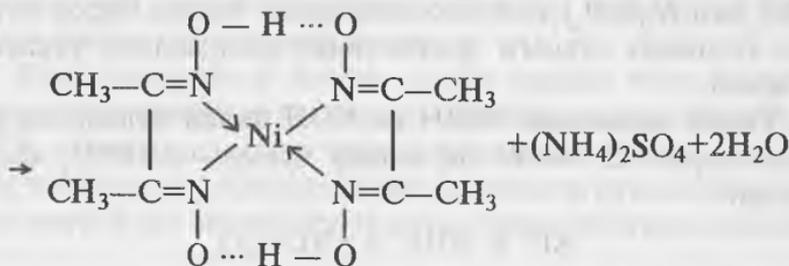
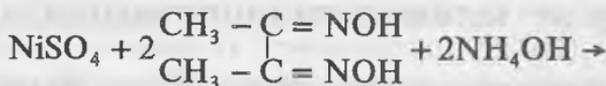
$\text{NH}_4\text{OHNi}^{2+}$ иони билан аввал асосли туз $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ нинг яшил чўкмасини ҳосил қилади, ортиқча NH_4OH қўшилса, чўкма эриб, зангори тусли комплекс туз ҳосил бўлади:



Диметилглиоксим (Чугаев реактиви) Ni^{2+} иони билан аммиакли муҳитда ўзига хос қизғиш пушти ранг чўкма — ички комплекс тузни ҳосил қилади:



ёки



Реакция ўтказиш учун никель тузининг 2–3 томчи эритмасига суюлтирилган NH_4OH эритмасидан 4–5 томчи ва

диметилглиоксимнинг спиртдаги 1% ли эритмасидан 2–3 томчи қўшилади, бунда чўкма — никель диметилглиоксимат ҳосил бўлади.

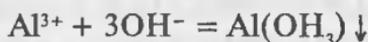
Ni^{2+} ионлари аниқланаётган эритмада Fe^{2+} ионлари бўлмаслиги керак, чунки Fe^{2+} ионлари диметилглиоксим билан бирикиб, сувда эрувчан ички комплекс туз ҳосил қилади, бу эса Ni^{2+} ни аниқлашга халал беради. Агар Ni^{2+} ионини диметилглиоксим ёрдамида аниқлаш реакцияси филтёр қоғоз устида ва Na_2HPO_4 иштирокида ўтказилса, халал берадиган ионлар бўлган тақдирда ҳам Ni^{2+} ни бемалол аниқлаш мумкин. Қоғозга бир томчи Na_2HPO_4 эритмасидан томизилади, сўнг ҳосил бўлган нам доғга капилляр учида олинган текширилаётган эритмадан томизилади, ҳосил бўлган доғнинг атрофига капиллярда диметилглиоксим эритмасидан томизиб чиқилади ва қоғознинг реакция ўтказилаётган жойи аммиак буғига тугилади. Агар эритмада Ni^{2+} кўп бўлса, доғнинг сирти бир текис пушти рангга киради.

Na_2HPO_4 реакцияга халал берувчи катионлар билан ўзаро таъсирлашиб, доғнинг марказида қоладиган қийин эрувчан фосфатлар ҳосил қилади. Сувда яхши эрийдиган $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ тузи доғнинг четки қисмлари томон силжийди ва реактив молекулаларига дуч келади, уларнинг ўзаро таъсирлашувидан пушти рангли бирикма ҳосил бўлади.

41-§. Al^{3+} КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

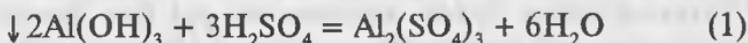
Al^{3+} сувдаги эритмаларда рангсиз бўлади. Реакцияларни AlCl_3 ёки $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ёки алюминийнинг бошқа бирор эрувчан тузининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб ўтказиш мумкин.

Ўювчи ишқорлар NaOH ва KOH билан бўладиган реакцияларда Al^{3+} иони оқ аморф чўкма — $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил қилади:

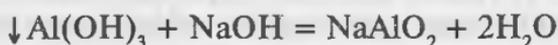


Алюминий гидроксид кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам эрийдиган амфотер бирикма. Бунга ишонч ҳосил қилиш учун пробиркага алюминий тузининг эритмаси-

дан 5—6 томчи олиб, унга 2н. NaOH эритмасидан 1 томчи қўшилади, бунда чўкма ҳосил бўлади. Чўкма билан суюқликни чайқатиб, икки қисмга бўлинади. Бир қисмига бир неча томчи кислота қўшилади ва чўкманинг эриши кузатилади:

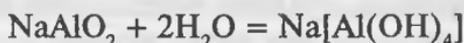


Суюқликнинг қолган қисмига NaOH ёки KOH эритмасидан бир неча томчи томизиб чайқатилса (алюминат ҳосил бўлиши туфайли) чўкма эрийди:



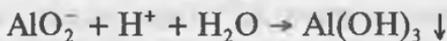
Шундай қилиб $\text{Al}(\text{OH})_3$ типик амфотер гидроксиддир. Реакция (1) да унинг асос хоссаси, реакция (2) да эса кислота хоссаси намоён бўлади.

Натрий металалюминатга сув молекулаларининг бирикиши натижасида натрий тетрагидроксоалюминат ҳосил бўлиши мумкин:



$p\text{H}=5$ бўлганда $\text{Al}(\text{OH})_3$ тўлиқ чўкади; кейин яна $p\text{H}=10$ бўлгунча ишқор қўшиш $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг эришига ва, бинобарин, AlO_2^- иони ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан кўринадики, алюминат эритмасидан $\text{Al}(\text{OH})_3$ ни тўлиқ чўктириш, сўнгра Al^{3+} катионларини аниқлаш учун эритманинг $p\text{H}$ қийматини бирор кислота таъсир эттириш йўли билан пасайтириш керак.

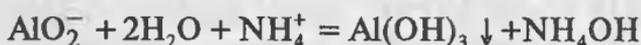
Бунга тажрибада ишонч ҳосил қилиш учун олдинги тажрибада олинган алюминат эритмасига суюлтирилган HCl эритмасидан бир томчи қўшилади. Аввал $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмага тушади. Кислотадан яна ортиқча қўшилганда ($p\text{H}$ қиймати жуда камайтирилганда) чўкма қайтадан эрийди:



Буларни жамлаб AlO_2^- анионининг Al^{3+} катионига ўтишидаги реакциянинг умумий тенгламасини оламиз:



Агар реакцияни $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг ҳосил бўлиш босқичида тўхтатиш керак бўлса, эритманинг pH ини камайтирадиган (лекин pH қийматини 5 дан камайтириб юбормайдиган) реактив таъсир эттириш керак. Бундай реактив NH_4Cl дир. Ҳақиқатан ҳам, NH_4^+ ионлари OH^- ионларини боғлаб, ҳосил қиладиган эритманинг pH қийматини камайтиради. Аммо ҳосил бўладиган NH_4OH ортиқча NH_4Cl бирга $\text{pH} \approx 9$ бўлган (иккала компонентнинг концентрацияси тенг) бўлганда аммонийли буфер аралашмадир. Бу ҳолда чўкма эримайди ва реакция $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг ҳосил бўлиш босқичида тўхтайтиди:

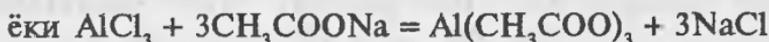
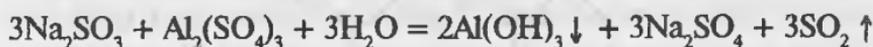


Бу реакциядан систематик анализда Al^{3+} ни топиш учун кўп фойдаланилади. Бир неча томчи алюминат эритмасига NH_4Cl нинг тўйинган эритмасидан (ёки озгина қаттиқ тузидан) қўшиб, бир неча минут давомида иситилади. $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси кўпинча эритманинг юзига қалқиб чиқадиган оқ ивиқ ҳолида ҳосил бўлади.

Реакциянинг яхши чиқиши учун эритмани аммиак ба-тамом чиқиб кетгунча узоқ вақт қиздириш (қайнатиш) керак. Эритмадаги ишқор билан NH_4Cl нинг ўзаро таъсирдан ҳосил бўладиган аммиакнинг миқдори кўп бўлиб, эритманинг pH и 10 дан ортиб кетса, у ҳолда $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси ҳосил бўлмайди. Шунинг учун, эритма кислотали муҳитга ўтишига қадар, унга HCl қўшиш йўли билан AlO_2^- ионини Al^{3+} катионига ўтказиш ва шундан кейингина алюминий ионини NH_4OH таъсирида гидроксид ҳолида чўктириш анча яхши чиқади.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг эрувчанлик кўпайтмаси жуда кичик бўлганлиги ва Al^{3+} иони аммиак билан комплекс ҳосил қилмаслиги сабабли $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси аммоний тузларида эримайди. Шунинг учун Al^{3+} (эритмадан) аммиак эритмаси билан аммоний тузлари аралашмаси таъсирида ҳам чўкмага тушади.

Кучсиз кислоталарнинг тузлари Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , KNO_2 , CH_3COONa (NH_4)₂S каби гидролизланади, натижада ҳосил бўлган OH^- ионларининг концентрацияси Al^{3+} ионларини чўктириш учун етарли бўлади:



$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ тузининг гидролиз даражаси оширилганда ёки эритма қайнатилганда оқ ивиқсимон чўкманинг ҳосил бўлиш тезлиги ортади.

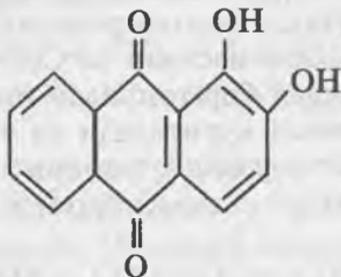
Натрий гидрофосфат Al^{3+} ионига таъсир эттирилганда оқ чўкма AlPO_4 ҳосил бўлади:



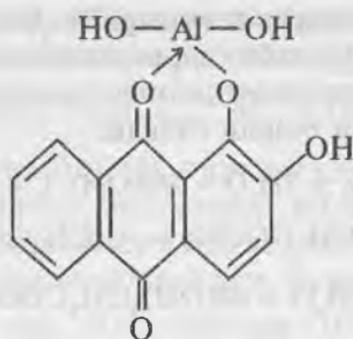
Чўкма сирка кислотада эримайди, кучли кислоталарда эрийди. Ўз хоссаларига кўра FePO_4 ҳам AlPO_4 га ўхшайди, аммо темирнинг тузи оч-сарик рангли бўлади. Булардан ташқари, Na_2HPO_4 таъсирида яшил тусли CrPO_4 ва $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, бинафша рангли $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ ва ниҳоят рангсиз $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ ва $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ каби бирикмалар ҳосил бўлиб, чўкмага тушади. Улар барча кислоталарда эриши билан AlPO_4 дан фарқ қилади.

Ализарин (1, 2-диоксиантрахинон) алюминий гидроксид билан *алюминий-локи* деб аталадиган тўқ қизил рангли қийин эрувчан бирикма ҳосил қилади.

Ализарин формуласи:



Ҳосил бўладиган бирикманинг таркиби қуйидаги формулага жавоб бериши мумкин.



Алюминий тузи эритмасидан бир томчи олиб, фильтр қоғоз тасмасига томизилади ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил бўлиши учун аммоний гидроксиднинг концентрланган эритмаси устида 1–2 минут тутиб турилади. Шундан кейин ализариннинг спиртли эритмасидан бир томчи қўшилади ва қоғоз қайтадан аммиак буғига тугилади. Бинафша фонда пушти–қизил доғнинг ҳосил бўлиши алюминий ионлари борлигини кўрсатади. Агар фильтр қоғоз эҳтиётлик билан қуритилса, аммиак учиб кетади ва бинафша фон қизил буюк аниқ кўринадиган сариқ фон билан алмашинади.

Агар эритмада учинчи группанинг бошқа катионлари ҳам бўлса, бу ҳолда уларни чўктириш керак бўлади. Бунинг учун фильтр қоғоз аввал $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмаси билан ҳўлланади ва қуритилади, сўнгра реакция ўтказилади. Бунда учинчи группанинг бошқа ионлари ферроцианид таъсирида чўкади ва нам доғ марказида қолади, алюминий ионлари эса диффузияланиш туфайли доғнинг четларига сурилади ва ализарин таъсирида қизил халқа кўринишидаги алюминий локини ҳосил қилади.

Қуруқ усулда ўтказиладиган реакцияда фильтр қоғозга алюминий тузи эритмасидан ва $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ нинг суюлтирилган эритмасидан бир томчидан томизилади, сўнгра фильтр қоғоз тасмаси қуритилади ва ёндирилади. Агар фильтр қоғозда Al^{3+} бор бўлса, зангори рангли кул ва зангори масса $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ — “тонар зангориси” қолади:

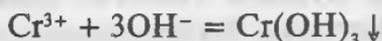


42-§. Cr³⁺ КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Хром хромат ва бихромат кислотанинг икки қатор: (хром (III) ва хром (IV) барқарор тузларини ҳосил қилади. Ҳар хил оксидловчилар таъсирида хром (III) хромат кислотанинг CrO₄²⁻ (хромат-ион) ёки бихромат кислотанинг Cr₂O₇²⁻ (бихромат ион) анионларини ҳосил қилиб, олти валентли бўлиб қолади.

Cr³⁺ катиони тузларининг эритмалари яшил рангли бўлиб, оксидловчилар таъсиридан сариқ рангли CrO₄²⁻ ва тўқсариқ рангли Cr₂O₇²⁻ ионларига айланади.

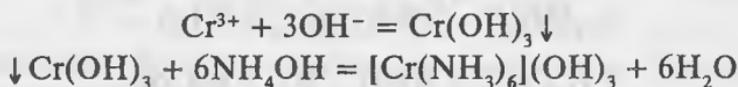
Ўювчи ишқорлар NaOH ва KOH Cr³⁺ иони билан амфотер хоссага эга бўлган бинафша ёки хира кўк рангли чўкма Cr(OH)₃ ҳосил қилади:



Cr(OH)₃ га ишқор таъсир эттирилганда, ҳосил бўладиган хромитлар (NaCrO₂ ва KCrO₂) тиниқ яшил ранглидир. Бу тузлар эритмаси қайнатилганда, парчаланиб (гидролизланиб), Cr(OH)₃ ҳосил қилиши билан алюминатлардан фарқ қилади:

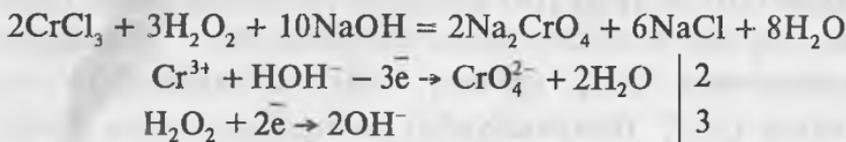


Аммоний гидроксид билан ўтказиладиган реакция. NH₄OH хром ионлари билан хром (III)-гидроксид Cr(OH)₃ чўкмасини ҳосил қилади, бу чўкма мўл NH₄OH да қисман эрийди ва [Cr(NH₃)₆](OH)₃ таркибли комплекс бирикма ҳосил қилади:

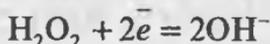


Хром (III) турли оксидловчилар, масалан, H₂O₂, Na₂O₂, Cl₂, Br₂, KMnO₄, (NH₄)₂S₂O₈ ва б. таъсирида оксидланиб, хром (IV) га айланади. Ишқорий муҳитда CrO₄²⁻ ионлари ҳосил бўлади. Кислотали муҳитда оксидланиш Cr₂O₇²⁻ ионларининг ҳосил бўлишига олиб келади. Айрим ми-солларни кўриб чиқамиз.

А. Cr^{3+} ионининг водород пероксид таъсирида ишқорий муҳитда CrO_4^{2-} гача оксидланиши қуйидаги тенгламага мувофиқ боради:



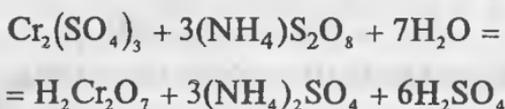
Водород пероксид $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ оксидловчидир. У қайтарилганда пероксид боғ узилади. Бунда H_2O_2 молекуласи иккита электрон қабул қилади.



Хром (VI) борлигини билиш учун, қуйидагича текшириш олиб бориш мумкин. Олинган эритмаларга ишқорий муҳитни нейтраллаш учун озроқ сирка кислота қўшилади ва 3—4 томчи барий хлорид эритмаси томизилади. Эритмада CrO_4^{2-} ионлари бўлса, BaCrO_4 нинг сариқ чўкмаси ҳосил бўлади.

Хром (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига 2н. ишқор эритмасидан 4—5 томчи ва 3% ли водород пероксид эритмасидан 3—5 томчи қўшилади. Ҳосил бўлган аралашма эритмада CrO_4^{2-} ионига хос сариқ рангга ўтгунча қиздирилади.

Б. Cr^{3+} ионининг аммоний ёки калий персульфатнинг кислотали муҳитдаги эритмасида катализатор сифатидаги AgNO_3 иштирокида оксидланиб, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионига айланиши қуйидаги тенглама бўйича боради:



ёки



Реакция қилиб кўриш учун пробиркага $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ нинг эритмасидан 5—6 томчи томизиб, унга 2н. H_2SO_4 (ёки HNO_3) эритмасидан 1 томчи ва кумуш тузи эритмасидан

(катализатор) қўшилади, сўнгра ҳосил бўлган оксидловчи аралашмага $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ёки $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ эритмасидан 2–3 томчи томизилади ва аралашма қиздирилади. Бунда эритма рангининг ўзгариши кузатилади. (CrCl_3 дан қўшиш мумкин эмас; Cl^- иони кучли оксидловчилар билан соф хлоргача оксидланади.)

Калий перманганат ҳам Cr^{3+} ионига персульфатга ўхшаш таъсир этади:

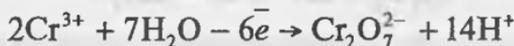


Қиздирилганда қўнғир чўкма–манганит кислота $\text{MnO}(\text{OH})_2$ ҳосил бўлади.

Cr^{3+} ионининг персульфат $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ иони таъсирида оксидланиб, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионига ўтиш реакциясининг тенгламасини чиқарайлик.

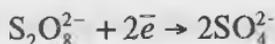
Оксидловчининг таркибида кислород бўлса (масалан; NO_3^- ва MnO_4^-), бу кислородни боғлаш учун водород ионлари керак. Шунинг учун одатда бундай оксидловчилар билан реакциялар кислотали муҳитда боради. Берилган мисолда аксинча ҳолат кузатилади: оддий Cr^{3+} ионининг оксидланиши натижасида таркибида кислород бўлган $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ иони ҳосил бўлади. Бу кислород сув молекуласини парчалаб олишниши мумкин. Шу сабабли $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионининг ҳосил бўлиши учун қанча кислород атоми зарур бўлса, тенгламанинг чап томонида ўшанча сув молекуласи олиш керак.

Cr^{3+} ионларининг оксидланиш жараёнини қуйидагича ёзиш мумкин:

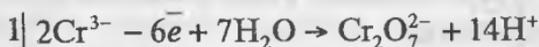
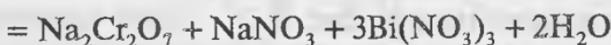
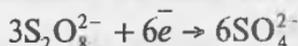
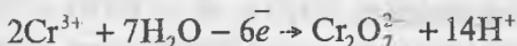


Персульфат кислота аниони оксидловчидир. (Ҳамма перкислоталар пероксид бирикмалар бўлиб, улар таркибида пероксид группа $-\text{O}-\text{O}-$ бўлади.)

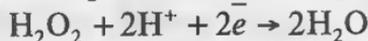
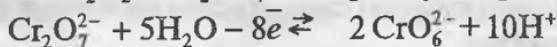
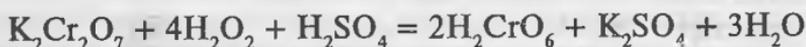
Персульфат кислотанинг қайтарилиш маҳсулоти SO_4^{2-} бўлиб, ундаги олтингугурт атомларининг оксидланиш даражаси ҳам олтига тенг. Шунинг учун қайтарувчи ролини бажарувчи электронлар пероксид гурпадаги кислород атомлари ўртасидаги пероксид боғларнинг узилишидан олинади:



Шундай қилиб, ҳар бир Cr^{3+} иони 3 та электрон беради, ҳар бир $S_2O_8^{2-}$ иони эса 2 та электрон бириктириб олади:



Ҳосил бўлган эритмада $Cr_2O_7^{2-}$ ионлари борлигини текшириш учун эритмани совитиб, 4–5 томчи эфир, бензол ёки хлороформ, 2–3 томчи водород пероксид қўшиш ва пробиркани чайқатиш керак. Олти валентли хром (VI) бўлса, эфир қатлами перхромат кислота H_2CrO_6 ҳосил бўлиши туфайли, кўк рангга бўялади:



CrO_6^{2-} нинг Cr^{III} га қайтарилиши турли хил қайтарувчилар таъсирида, масалан, Na_2SO_3 , H_2S этил спирти C_2H_5OH , темир (II) тузлари ва шунга ўхшаш моддалар таъсирида кислотали муҳитда содир бўлиши мумкин.

Реакцияни қилиб кўриш учун H_2SO_4 қўшиб, кислота муҳитга келтирилган $K_2Cr_2O_7$ эритмасига бир неча томчи Na_2SO_3 эритмасидан қўшилади. Қуйидаги реакция содир бўлади:



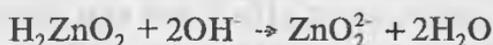
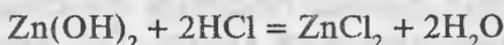
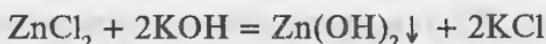
Бунда эритманинг яшил ёки бинафша рангга кириши CrO_4^{2-} нинг Cr^{III} га қадар қайтарилганлигини кўрсатади.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг концентрланган H_2SO_4 билан аралашмаси (“хромли аралашма”) оксидловчи хоссасига эга, у кимё лабораториясида идишларни ювишда, шиша юзидаги ёғларни йўқотишда кенг қўлланилади.

43-§. Zn^{2+} КАТИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Zn^{2+} тузларининг эритмалари рангсиз бўлади.

Ўювчи ишқорлар NaOH ва KOH рух иони билан кислота ва ишқорларда эрийдиган (амфотер) оқ рангли ивиқсимон чўкма—рух гидроксид ҳосил қилади:



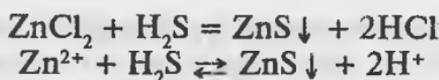
Цинкат ионлари ZnO_2^{2-} алюминатлардан фарқли равишда NH_4Cl таъсирида Zn(OH)_2 чўкмасини ҳосил қилмайди, чунки Zn(OH)_2 аммоний тузларида эриб кетади.

Аммиак NH_4OH Zn^{2+} иони билан Zn(OH)_2 чўкмасини ҳосил қилади. Бу чўкма мўл NH_4OH да $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ ёки $[\text{Zn(NH}_3)_6]^{2+}$ аммиакат—рух комплекс ионини ҳосил қилиб эрийди:



Рух гидроксиднинг эрувчанлик кўпайтмаси анча катта $\text{ЭК}_{\text{Zn(OH)}_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$ бўлгани учун аммоний тузларида ҳам эрийди. Шу сабабли Zn^{2+} иони аммоний тузи иштирокида гидроксид ҳолида чўкмайди.

Водород сульфид билан ўтказиладиган реакция. Водород сульфид рух ионлари билан рух сульфид ZnS нинг оқ чўкмасини ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган чўкма хлорид кислотада қисман эригани учун чўктириш тўлиқ бўлмайди. Эритмага натрий ацетат CH_3COONa қўшиш билан кучли кислотани рух сульфид эримайдиган сирка кислотага айлантириш мумкин:



Баъзан, таркибида Zn^{2+} иони бўлмаган эритма орқали водород сульфид ўтказилганда ҳам, оқ лойқа ҳосил бўлади:



HCl да эримаслиги билан олтингугурт ZnS дан фарқ қилади.

Zn^{2+} иони H_2S таъсирида чўкиши жиҳатидан, III группанинг водород сульфид таъсирида чўкмайдиган қолган ҳамма катионларидан фарқ қилади. Zn^{2+} нинг чўкишига сабаб шуки, ZnS нинг эрувчанлик кўпайтмаси қолган III группа катионлари сульфидларининг эрувчанлик кўпайтмасидан анча кичик. Тажриба ва ҳисоблашларнинг кўрсатишича Zn^{2+} иони, ҳатто рНи 2 дан кам бўлмаган кислотали эритмаларда ҳам деярли тўлиқ чўкади.

рН=2 бўлганда H_2S таъсир эттириб, III группанинг (шунингдек, II ва I группанинг) қолган барча катионлари иштирокида ҳам Zn^{2+} ионини топиш мумкин. Реакцияга фақат Fe^{2+} ионигина халал беради, чунки у H_2S ни ZnS га ўхшаш оқ чўкма ҳолида чўкадиган эркин олтингугуртгача оксидлайди. Эритмада ҳеч қандай бошқа оксидловчилар, масалан, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари, водород пероксид ва бошқалар ҳам бўлмаслиги керак.

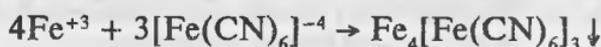
44-§ III ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИДАН АЙРИМ КАТИОНЛАРНИ (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) АНИҚЛАШ

Учинчи группа катионларини аниқлаш реакциялари умумлаштирилган ҳолда 11-жадвалда берилган. Энди шу катионлар аралашмасидан айрим катионларни топиш усулларини кўриб чиқамиз (12-жадвал).

1) Fe^{2+} ионини $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ калий феррицианид (III) билан аниқлаш. III группа катионлари тузлари эритмаларининг 2–3 томчи аралашмасига (берилган контрол эритмага) 2–3 томчи сув, бир томчи 2н HCl ва 3–4 томчи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади, тўқ-кўк рангли “турнбул кўки” чўкмаси пайдо бўлиши аралашмада Fe^{2+} ионини борлигини кўрсатади:

2) Fe^{3+} ионини аниқлаш.

а) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — калий ферроцианид (II) таъсирида топиш. 2–3 томчи берилган контрол эритмага 2 томчи сув, бир томчи 2н. HCl ва 2–3 томчи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади, тўқ-кўк рангли “берлин лазури” чўкмаси ҳосил бўлиши аниқланаётган эритмада Fe^{3+} иони борлигини кўрсатади:



б) NH_4CNS ёки KCNS таъсирида топиш. 2–3 томчи берилган контроль эритмага 1–2 томчи NH_4CNS ёки KCNS томизилади. Бунда сувда яхши эрийдиган қизил-қон рангидаги темир (III)–роданид $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил бўлса, берилган эритмада Fe^{3+} ионини борлигини кўрсатади.

3) Mn^{2+} ионини NaBiO_3 таъсирида аниқлаш. 10–15 томчи концентрланган HNO_3 кислотага шиша қошиқчада куруқ натрий висмутат NaBiO_3 дан озгина солинади ва устига бир томчи берилган эритма томизилади, сув ҳам-момида қиздирилади. 3–5 минут давомида пушти рангли эритма ҳосил бўлиши, берилган эритмада Mn^{2+} иони борлигини кўрсатади.

Микрокристаллоскопик реакция. Озроқ CH_3COOH қўшилган рух тузи эритмасидан шиша пластинкага бир томчи олиб, унга $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ дан бир томчи қўшилади ва ҳосил бўлган $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ кристаллари микро-скопда кўрилади. Улар характерли крест ва дендритлар шаклида бўлади (18-расм ,а).

Минерал кислоталар қўшилган ёки суюлтирилган рух тузи эритмасидан кристаллар томонлари тенг бўлмаган учбурчак ва поналар шаклида бўлади (18-расм, б).

4) Co^{2+} ионини аммоний роданид NH_4CNS (ёки KCNS) таъсирида аниқлаш. Агар берилган эритмада қизил қон рангли бирикма ҳосил қиладиган Fe^{3+} иони борлиги аниқланса, эритмага қизил ранг йўқолгун-



18-расм. а — $Zn[Hg(CNS)_4]$ кристаллари, сирка кислотали муҳитда ҳосил бўлган кристаллар
 б — $Zn[Hg(CNS)_4]$ кристаллари, минерал кислотали муҳитда ҳосил бўлган кристаллар.

ча қошиқчада NaF натрий фторид қуруқ туз оз-оздан қўшилади ва аралаштирилади. Шундан кейин, NH_4CNS нинг бензолли (ёки ацетонли) эритмасидан 6–8 томчи томизилади, эритманинг органик қаватида чиройли кўк ранг пайдо бўлиши Co^{2+} иони борлигини кўрсатади.

5) Ni^{2+} ионини диметилглиоксим (ДМГ) билан топиш. Агар эритмада Fe^{2+} иони борлиги аниқланса эритмага 5–6 томчи 3% ли H_2O_2 (Fe^{2+} ионини Fe^{3+} гача оксидлаш учун) эритма қўшилади ва озгина қиздирилади, кейин 10–12 томчи концентрланган NH_4OH қўшилади, сув ҳаммомида қиздирилади ва сўнгра центрифугаланади. Чўкмадан ажратилган эритмага 3–4 томчи ДМГ (Чугаев реактиви) қўшилади, қизил рангли чўкманинг пайдо бўлиши берилган эритмада Ni^{2+} ионининг борлигини кўрсатади.

45-§. I, II ва III АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

III группа катионларини ўрганишда II ва I группалардагига қараганда жуда хилма-хил ва мураккаб кимёвий ўзгаришларни учратиш мумкин. Шунинг учун ҳам III группа катионлари ўз хусусиятларига кўра бир неча груп-

пачаларга ажратилади, натижада катионлар аралашмасидан иборат эритмани турли усуллар билан анализ қилишга имкон туғилади. Масалан, водород пероксид, аммиак, ишқорларни қўллашга асосланган анализ усулларида амалда кенг фойдаланилади.

Группачаларга ажратишда водород пероксид қўлланиладиган усул текшириладиган эритмага водород пероксид (ёки натрий пероксид) иштирокида мўл ишқор таъсир эттиришга асосланган. Бунда Al^{3+} ва Zn^{2+} катионлари AlO_2^- ва ZnO_2^{2-} анионларига айланади ҳамда Cr^{3+} нинг ишқорий муҳитда водород пероксид билан оксидланишидан ҳосил бўлган CrO_4^{2-} ионлар билан эритмада қолади. Қолган катионлар $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Co(OH)_2$ ва $Ni(OH)_2$ ҳолида чўкмага тушади.

Группачаларга ажратишнинг аммиакли усули эритмага аммоний тузлари иштирокида NH_4OH таъсир эттиришга асосланган бўлиб, Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} катионлар гидроксидлар ҳолида чўкади, Mn^{2+} , $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, Co^{2+} катионлар эса эритмада қолади. Аммиак ўрнига аммоний тузлари иштирокида $pH = 6,5$ берувчи органик асос пиридин C_5H_5N ни ишлатиш мумкин. Бунда алюминий, темир (III) ва хром гидроксидлари чўкиб, III группанинг қолган катионлари пиридин билан эрувчан комплекс тузлар ҳосил қилади ва эритмада қолади.

Группачаларга ажратишнинг ишқорий усулида эритмага мўл $NaOH$ таъсир эттириб қиздирилади. Бунда Al^{3+} ва Zn^{2+} катионлари алюминат ион (AlO_2^-) ҳамда цинкат ионини (ZnO_2^{2-}) ҳосил қилиб, эритмада қолади. III группанинг қолган катионлари эса гидроксидлар ҳолида чўкади. Ацетат усулида (фақат хром иштирок этмаганда қўлланиладиган усул) Al^{3+} ва Fe^{3+} катионлар CH_3COONa таъсирида чўкади, қолган катионлар эса эритмада қолади.

Бу усулларни қўллаб, CoS билан NiS нинг суюлтирилган HCl да эримаслигидан ва қолган III группа сульфидларининг эрувчанлигидан фойдаланиб, одатда Co^{2+} , Ni^{2+} ионлари олдиндан ажратиб олинади. Лекин бу ажратиш тўлиқ бўлмайди ва кўп вақтни олади, шунинг учун ундан яриммикроанализда фойдаланиш ноқулайдир.

Илгари кўриб ўтилган I, II группа катионлари реагентлар таъсирида рангсиз ва кўпинча оқ чўкма беради. III группда аксари рангли ионлар (Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) ва рангли чўкмаларни кўраимиз. Уларнинг ранглари муҳим аналитик белгилардир. Баъзан бу анализни анча осонлаштиради ва рангга қараб анализ натижалари тўғри эканига ишонч ҳосил қиламиз. Масалан, агар текшириладиган эритма рангсиз бўлса, унда юқорида кўрсатилган рангли катионлар эритмада йўқ бўлади.

Шунингдек, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида III группа катионлари рангсиз чўкма ҳосил қилса, текширилаётган эритмада қора тусли сульфидлар берадиган Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} ва Co^{2+} ионлар йўқ, деган хулоса чиқарамиз. Агар чўкма оқ бўлса, унда Al^{3+} , Zn^{2+} , чўкманинг ранги яшил бўлса Cr^{3+} ион, пушти рангда бўлганда эса Mn^{2+} ион бўлиши мумкин. Эритмада ҳар хил ионлар кўп бўлса, бу ҳолда улар бир-бирининг рангини бўғиб қўйиши мумкин.

Эритманинг pH ини аниқлаш билан ҳам унда айрим катионларнинг бор-йўқлигини олиндан билса бўлади. Масалан, эритма кучли ишқорий муҳитга эга бўлса ($\text{pH} > 10$) ва ундан аммиак ҳиди келмаса, унда гидроксидлари амфотер хоссага эга бўлмаган III группа катионлари бўлиши мумкин эмас. Бу ҳолда эритмадан ишқорий муҳитда AlO_2^- , CrO_2^- (ёки CrO_2^{2-}) ва ZnO_2^{2-} анионлар ҳолида бўлган алюминий, хром ва рухни қидириш керак. Эритманинг ишқорийлиги аммиак ёки у билан бирга бирор аммоний тузи аралашганлиги туфайли бўлса, бундай эритмада Fe^{2+} , Mn^{2+} , $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ионлар бўлиши мумкин, лекин Fe^{3+} , Al^{3+} ҳамда Cr^{3+} ионлар бўлмайди.

Эритманинг муҳити кислотали бўлса, унда III группанинг ҳамма катионлари бўлиши мумкин, аммо шунда ҳам катионлар бор-йўқлиги эритманинг pH қийматига боғлиқ бўлади. Масалан, эритма $\text{pH} \geq 5$ бўлса, унда Al^{3+} ва Fe^{3+} бўлмайди, чунки у $\text{pH} = 3,5$ да $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳолида, Al^{3+} эса $\text{pH} = 5,32$ бўлганда тўлиқ чўқади. Бундай хулосаларни тахминий деб қараш ва албатта, тегишли реакциялар билан текшириб кўриш керак.

Катионлар аралашмасидан иборат эритмада фосфат-ион PO_4^{3-} бўлса, анализни ўтказиш тартиби анча мурак-

каблашади. Чунки учинчи группа катионларини чўктириш учун аммоний сульфид таъсир эттирилганда ва эритма ишқорий муҳитга келтирилганда учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидларидан ташқари иккинчи группа катионлари ҳамда магнийнинг кам эрувчан фосфатлари чўкмага тушади. Бу деган сўз, эритмада PO_4^{3-} анионлари мавжуд бўлса, учинчи группа катионларини I—II группа катионларидан ажратиб бўлмайди, унда энг аввал PO_4^{3-} ионларини эритмадан йўқотиш керак.

Ацетатли буфер аралашмадан иборат муҳитда (у эритма муҳитини, тахминан $\text{pH} = 5$ да ушлаб туради) PO_4^{3-} анионларини FePO_4 ҳолида тўлиқ чўктириш мумкин.

I, II, ва III группа катионларидан иборат аралашмани системали тартибда анализ қилишни дастлабки текширишлардан бошлаш керак.

1. Дастлабки текшириш: NH_4^+ ионини топиш. III группа катионлари группа реагенти билан чўктирилганда эритмага NH_4^+ киритилади, шунинг учун бу катионларни чўктиришдан олдин эритманинг айрим улушлардан NH_4^+ ионлари бор-йўқлигини аниқлаш керак. NH_4^+ ионини топиш учун текшириладиган эритмадан пробиркага 1—2 томчи томизиб, унга ишқор таъсир эттирилади ва қиздирилади ёки Несслер реактиви қўшиб аммоний катионининг эритмада бор-йўқлиги аниқланади (7-жадвал).

а) Fe^{3+} ва Fe^{2+} ионларини аниқлаш. Бу катионларни III группа катионларини чўктиришдан олдин топиш керак, чунки III группа катионлари чўктирилгандан ва чўкма HNO_3 да эритилгандан кейин ҳам темирнинг ҳаммаси Fe^{3+} ионлари ҳолида бўлади.

Агар сульфидлар чўкмасига ва III группа катионлари гидроксидларига хлорид кислота таъсир эттирилса (NiS ва CoS ни ажратиш учун) ҳамма темир водород сульфид билан қайтарилади ва Fe^{2+} ҳолига ўтади.

Fe^{3+} ни топиш учун пробиркадаги текшириладиган эритмага 2 н. HCl ва $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмасидан 2—3 томчидан қўшиб аралаштирилади. Кўк чўкма — Берлин лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ нинг ҳосил бўлиши Fe^{3+} нинг борлигини тасдиқлайди. Кислотали муҳитга келтирилган

эритманинг иккинчи пробиркадаги қисмига бир томчи NH_4CNS эритмасидан таъсир эттирилади; бунда қизил ранг пайдо бўлиши $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил бўлганлигидан далолат беради.

Кислотали муҳитга келтирилган анализ қилинадиган эритманинг иккинчи қисмига 2—3 томчи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ни таъсир эттириб, Fe^{2+} иони топилади. Кўк чўкманинг ҳосил бўлиши Fe^{2+} ион борлигини кўрсатади.

б) Zn^{2+} ионини аниқлаш. Рух ионини ҳам эритманинг бир қисмидан (яъни бўлаклаб анализ қилиш йўли билан) топиш мақсадга мувофиқ, чунки системали анализ ўтказилаётганда Zn^{2+} ионларининг кўп қисми бошқа ионлар билан бирга чўкиб, уни аниқлаш қийин бўлиб қолади.

Текширилаётган эритмадан 8—10 томчи олиб, унга муҳит кучсиз кислотали бўлгунча аммоний гидроксид эритмасидан қўшилади ва кукун ҳолидаги кальций карбонатдан мўлроқ солиб, аралашма чайқатилади. Эритмадан карбонат ангидрид ажралиб чиқиши тугагандан сўнг, чўкма центрифуга ёрдамида ажратилади. Центрифугатга унинг 1/4 ҳажмига тенг миқдорда 0,05 н хлорид кислота эритмасидан қўшилади. Аралашмани сув ҳаммомида қиздирилади, ундан 2—3 минут давомида водород сульфид гази ўтказилади. Бунда оқ чўкманинг ҳосил бўлиши эритмада Zn^{2+} катионлари борлигини кўрсатади.

Zn^{2+} ионини дитизон таъсирида қилинадиган томчи реакцияси билан ҳам топиш мумкин. Ўзига хос оч—қизил рангли рух дитизонат ҳалқасининг ҳосил бўлиши текширилаётган эритмада Zn^{2+} иони борлигини кўрсатади. Эритмада рух иони бўлмаса, натрий дитизонат ҳосил бўлиши сабабли тўқ-сарик рангли ҳалқа пайдо бўлади. Янглишмаслик учун реакция натижасида ҳосил бўлган доғ ёнига 2н NaOH эритмасидан томизиш ва дитизон таъсир эттириб, ҳосил бўлган рангларни солиштириб кўриш керак.

2. III группа катионларини II ва I группа катионларидан ажратиш. Учинчи группа катионлари Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан ҳамда I ва II группа катионларини анализ қилишда қўлланиладиган бошқа реактивлар билан ҳам чўкма ҳосил қилади, шунинг учун III группа катионларини биринчи навбатда эритмадан ажратиш керак.

Текшириладиган эритмадан пробиркага 20—25 томчи олиб, унга NH_4Cl эритмасидан 6—8 томчи қўшилади ва кислота аммиак билан нейтралланади ($\text{pH} = 9$). Шундан кейин эритма қайнагунча иситилади ва унга 12—15 томчи $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасини томчилатиб қўшиб, аралаштириб турган ҳолда III группа катионлари чўктирилади. Чўкма заррачаларининг яхши коагулланиши учун пробиркадаги суюқлик яна қайтадан сув ҳаммомида бир неча минут иситилади. Шундан кейин пробиркадаги чўкма билан эритма центрифугаланади ва $(\text{NH}_2)_2\text{S}$ эритмасидан 1 томчи қўшиб, III группа катионларининг тўла чўкканлиги текширилади. Агар катионлар тўла чўкмаган бўлса, эритмага яна $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ дан 5—6 томчи қўшиб иситилади, чўкма центрифугаланади ва чўкиш жараёни яна текширилади. III группа катионлари тўла чўктирилгандан кейин центрифугат бошқа пробиркага олинади, чўкма эса пептизацияланмаслиги учун NH_4NO_3 қўшилган иссиқ сув билан 2 марта ювилади. Ювишдан мақсад, чўкмадан адсорбланган Cl^- ионни йўқотишдир. Хлор иони Mn^{2+} ионни оксидлаб, MnO_4^- га айлантириш реакцияси ёрдами билан топишга ҳалақит беради. Чўкманинг бундан кейинги анализи 4 пунктда кўрсатилганидек қилиб ўтказилади; таркибида мўл $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ҳамда II ва I группа катионлари бўлган центрифугат 3 пунктдаги кўрсатмага мувофиқ текширилади.

3. II ва I группа катионларини топиш учун эритмани тайёрлаш. Центрифугат таркибидаги ортиқча аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га айланиши мумкин. Натижада у II группа катионлари билан кам эрувчан сульфатлар ҳосил қилади. Бунга йўл қўймаслик учун центрифугатга кислота қўшиб қайнатиш билан ортиқча $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ни дарҳол парчалаб юбориш керак.

Ортиқча $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ йўқотилгандан кейин эритма чинни косачага қуйилади, унга озгина CH_3COOH қўшиб, кислотали муҳитга келтирилади ва тахминан ярми қолгунча буғлатилади. Чўккан олтингугурт центрифугалаб ажратилади, центрифугат эса қуруқ қолдиқ ҳосил бўлгунча буғлатилади. Қуруқ масса аммоний тузлари парчалагунча қат-

гиқ қиздирилади, чунки III группа катионларининг карбонатлари аммонийли тузлар иштирокида эрувчан бўлади. Куруқ қолдиқ 10—12 томчи 2н. хлорид кислотада эритилади ва I—II группа катионлари аралашмаси сингари текширилади.

4. III группа катионларининг сульфид ва гидроксид чўкмаларини эритиш ва Fe^{2+} ни оксидлаб Fe^{3+} га айлантириш. Юқорида кўрсатилган тартибда олинган III группа катионларининг яхшилаб ювилган сульфид ва гидроксидлари чўкмаларига иситиб турган ҳолда 6 н HNO_3 эритмасидан 4—6 томчи таъсир эттирилади. Реакцияни тезлатиш учун 1—2 томчи KNO_2 эритмасидан қўшилади. Агар 2—3 минут давомида қиздирилганда ҳам қора чўкма қолса, яна 3—4 томчи HNO_3 қўшилади ва қиздирилади. Олтингугурт чўкмасини центрифугалаб, эритмадан ажратиб ташланади. Центрифугат 5—6 томчи сув билан суюлтирилади.

NiS ва CoS хлорид ва сульфат кислоталарда эриманглиги учун нитрат кислота ишлатилади. Бундан ташқари, HNO_3 , Fe^{2+} ни Fe^{3+} гача оксидлайди, бу эса анализни янада қулайлаштиради. Олинган эритма қуйидагича текширилади.

5. Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ларни Al^{3+} , Cr^{3+} ва Zn^{2+} дан ажратиш. Таркибида Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ва Zn^{2+} катионлари билан бирга ортиқча миқдорда HNO_3 бўлган центрифугатга (4-пунктга қ.) ишқорий муҳитга келгунча, концентрланган (30% ли) $NaOH$ эритмасидан қўшилади. Бунда HNO_3 нейтралланади ва юқорида ёзилган катионларнинг ҳаммаси гидроксид ҳолида чўкади. Сўнгра, яна конц. $NaOH$ эритмасидан 5—8 томчи ва 3% ли H_2O_2 эритмасидан 4—5 томчи қўшилади. Шиддатли реакция тугагач, суюқлик бир неча минут сув ҳаммомида иситилади.

Мўл ишқор таъсир эттирилганда амфотер гидроксидлар $Al(OH)_3$ ва $Zn(OH)_2$ эрувчан алюминат ҳамда цинкат ионларини ҳосил қилади. $Cr(OH)_3$ мўл $NaOH$ таъсирида олдин хромитни (CrO_2^- ионни) ҳосил қилади, у H_2O_2 таъсир эттириб, қиздирилиши натижасида оксидланиб хроматга (CrO_4^{2-} ионга) айланади. Гидроксидлари амфотер

хоссага эга бўлмаган III группа катионлари бу вақтда чўкмада қолади. Шу билан бирга марганец (Mn^{2+}) водород пероксид таъсирида MnO_4^- га, кобальт Co^{2+} эса Co^{III} га оксидланади. Демак, чўкмада $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ бўлиши мумкин. Чўкманинг рангига эътибор берилади $MnO(OH)_2$ — қизил-қўнғир, $Co(OH)_3$ — тўқ-жигар ранг чўкмадир), сўнгра у ювилади ва Co^{2+} нинг бор-йўқлигини, центрифугат эса CrO_4^{2-} ни аниқлаш ва ажратиш учун текширилади.

6. Чўкманинг эриши ва Co^{2+} ни топиш. Ювилган гидроксидлар чўкмасини қиздириб туриб бир неча томчи 2 н H_2SO_4 эритмасида эритилади. $Co(OH)_3$ ва $MnO(OH)_2$ сульфат кислотада эримайди, шунинг учун уларни эритмага ўтказиш мақсадида H_2SO_4 билан бир қаторда Co^{III} ва MnO_4^- ни Co^{II} , Mn^{II} га қайтарадиган бирор қулай қайтарувчи таъсир эттириш зарур. Қайтарувчи сифатида эритмага 2—3 томчи KNO_2 эритмасидан қўшилади. Эритмани 2—3 минут сув ҳаммомида қиздириш натижасида KNO_2 нинг ортиқчаси парчаланаяди.

Эритманинг бир қисмидан Co^{2+} иони топилади. Бунинг учун 2 томчи эритмага NH_4CNS нинг тўйинган эритмасидан 8—10 томчи (яхшиси озроқ қаттиқ тузидан) қўшилади. Агар $Fe(CNS)_3$ ни ҳосил қилиши туфайли қизил қон рангини берадиган Fe^{3+} иони борлиги аниқланса, эритмага қизил ранг йўқолгунча NaF ёки NH_4F қўшиб, $Fe^{3+}[FeF_6]^{3-}$ комплексга боғланади. Шундан кейин 5—6 томчи амил спирт C_5H_4OH (ёки унинг эфир билан аралашмаси) қўшиб чайқатилади. Спирт қатламидаги кўк ранг $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ ҳосил бўлганини кўрсатади.

Қолган эритма 7-пунктда кўрсатилгандек текширилади.

7. Mn^{2+} , Fe^{3+} ва Al^{3+} ни Ni^{2+} ва Co^{2+} дан ажратиш. Эритма ишқорий муҳитга ўтгунча концентрланган 25% ли NH_4OH эритмасидан қўшилади, эритма ишқорий муҳитга ўтгач, яна 5—6 томчи қўшилади. Сўнгра 4—5 томчи 3% ли H_2O_2 дан қўшиб, пробиркадаги эритма кислород пуфакчалари ажралиб чиқиши тугагунча (3—4 минут) қиздирилади. $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ ва $Al(OH)_3$ чўкмалар (уларнинг рангига эътибор берилади, центрифугаланади, яхшилаб ювилади. Чўкмадан ажратилган центрифугатда

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (кўкиш рангли) ва $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (пушти рангли) ионлар бўлиши мумкин. Шу сабабли центрифугат 9-пунктда кўрсатилганидек текширилади.

8. Mn^{2+} ва Fe^{3+} ни топиш. Чўкмани 15—20 томчи сувда чайқатиб, шу лойқа суюқликдан пробиркага I томчи томизилади, устига 10 томчи сув ва 5 томчи 6 н HNO_3 эритмасидан ҳамда озроқ NaBiO_3 кукунидан қўшилади. Пробиркадаги аралашма чайқатилиб, 1—2 минут кутиб турилади, сўнгра NaBiO_3 нинг ортиқча миқдори центрифугаланеди. Эритманинг қизғиш-бинафша ранги (MnO_4^-) унда марганец борлигини кўрсатади.

9. Ni^{2+} ни топиш. Никель ва кобальтнинг аммиакли комплекслари борлиги тахмин қилинган центрифугатнинг бир қисмидан Ni^{2+} ион топилади. Бунинг учун пробиркага ёки пластинкага эритмадан 1—2 томчи томизиб, унга диметилглиоксимнинг спиртли (эритмасидан аммиак иштирокида) 3—4 томчи қўшилади.

Пушти-қизил чўкманинг ҳосил бўлиши Ni^{2+} ионининг борлигини кўрсатади.

10. CrO_4^{2-} ни топиш ва уни ажратиш. Центрифугатнинг сариқ ранги унда CrO_4^{2-} иони борлиги ва дастлабки эритмада Cr^{3+} ион бўлганлигини кўрсатади. Бу CrO_4^{2-} — ионнинг қуйидаги реакциялари билан текшириб кўрилади.

Текширилаётган центрифугатнинг 2—3 томчисига бир томчи фенолфталеин эритмасидан томизиб, қизил ранг йўқолгунча H_2SO_4 нинг 2 н эритмасидан қўшилади. Рангсизланган эритмага яна 1—2 томчи кислота қўшиб, совилади ва унга амил спирт иштирокида H_2O_2 таъсир этириб CrO_4^{2-} иони топилади. Спирт қаватининг перхромат кислота H_2CrO_4 нинг кўк рангига бўялиши эритмада CrO_4^{2-} борлигини тасдиқлайди.

Агар эритмада CrO_4^{2-} иони борлиги аниқланса, у сирка кислота иштирокида BaCrO_4 ҳолида чўктириб йўқотилади. Бунинг учун эритмага 30% ли сирка кислота қўшиб, $\text{pH} = 4 - 6$ га етказилади, сўнгра қиздирилади ва барий хлорид эритмаси таъсирида BaCrO_4 чўктирилади. BaCrO_4

тўла чўккандан кейин чўкма центрифугалаб эритмадан ажратилади.

Таркибида Al^{3+} ва Zn^{2+} ионлари билан бирга ортиқча Ba^{2+} иони ҳам бўлиши мумкин бўлган центрифугат куйида кўрсатилгандек текширилади.

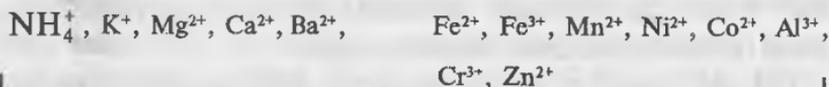
11. Al^{3+} ва Zn^{2+} ни топиш. Al^{3+} ва Zn^{2+} ионларни топиш учун центрифугат икки қисмга ажратилади. Центрифугатнинг бир қисмидан Al^{3+} иони ва иккинчи қисмидан Zn^{2+} иони топилади.

1) Al^{3+} ни топиш. Сирка кислотали эритма эритманинг бир қисмига NH_4Cl нинг тўйинган эритмасидан бир неча томчи қўшилади (аммоний тузларида эрийдиган рух гидроксид чўкмаси ҳосил бўлиб қолмаслиги учун) ва эритма кучсиз ишқорий муҳит ($pH = 9$) га келгунча NH_4OH дан қўшилади, бир неча минут сув ҳаммомида қиздирилади. Оқ ивиқ чўкма $Al(OH)_3$ нинг ҳосил бўлиши Al^{3+} ионининг борлигини кўрсатади. Агар у оз миқдорда бўлса, $Al(OH)_3$ ивиқларини диққат билан қарагандагина кўриш мумкин. Ивиқлар кўпинча эритма юзасига қалқиб чиқади.

Чўкмани центрифугада ажратиб олиб, унда Al^{3+} борлигини ализарин билан реакция қилиб текшириб кўрилади (12-жадвал).

2) Zn^{2+} ни топиш. Сирка кислотали эритманинг қолган қисми қиздирилади ва ундан H_2S ўтказилади. HCl да эрийдиган оқ чўкма ZnS нинг ҳосил бўлиши эритмада Zn^{2+} ионининг борлигини кўрсатади. I—II—III группа катионлари аралашмаси анализи 14-жадвалда берилган.

I—II—III-группа катионлари аралашмаси анализи



46-§. САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. III группа катионларининг умумий группа реагенти нима?

2. III группа катионларидан ҳар бирининг ўзига хос реакциялари тенгламасини ёзинг.

3. III группа катионларига NH₄OH таъсир эттирилса, қайси катионлар чўкмага тушади? Реакциялар тенгламасини ёзинг.

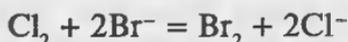
4. Нима учун Co²⁺ ионини Fe³⁺ иони иштирокида NH₄CNS таъсирида аниқлаб бўлмайди?

5. Ni^{2+} ионига хос реакцияларга мисоллар келтиринг.
6. III группа катионларидан қайси бири гидролизланади?
7. Сувнинг ион кўпайтмаси деганда нимани тушунасиз?
8. 0,0001 н NaOH эритмасидаги $[\text{H}^+]$ ионлар концентрацияси ва рН қиймати нимага тенг?
9. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нинг гидролизланиш тенгламасини ёзинг.
10. III группа катионлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида қандай рН да тўла чўкмага тушади?

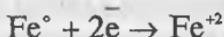
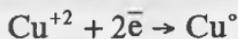
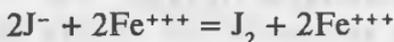
VI боб. IV АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ

47-§. ОКСИДЛАНИШ ПОТЕНЦИАЛИ

Оксидланиш-қайтарилиш жараёнларини ўрганишда биз бир оксидловчи берилган бирор модда ёки ионни осон оксидлагани ҳолда, бошқа оксидловчи бу модда ёки ионни оксидлай олмаслигини кўрганмиз. Чунончи, эркин ҳолдаги Cl_2 албатта Br^- ионларини оксидлайди, буни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



Fe^{+++} иони эса Br^- ионларини оксидлаб, Br_2 га айлантира олмайди. Аммо у J^- ионларини осонгина оксидлайди:



Бу мисолларда оксидловчи ва қайтарувчилар бир-биридан ўзларининг кучига, яъни кимёвий активликларига қараб фарқланишини кўрамиз. Кучли оксидловчиларда электронларни бириктириб олиш хоссаси кучли бўлади. Шунинг учун улар кўпчилик қайтарувчиларнинг электронларини, шу жумладан, кучсиз, яъни ўз электронларини қийинчилик билан берадиган қайтарувчилар элект-

ронларини ҳам тортиб олади. Аксинча, кучсиз оксидловчиларнинг электрон бириктириш хоссаси жуда бўш бўлади. Шу сабабли улар фақат кучли (яъни электронларини осонгина берадиган) қайтарувчиларнигина оксидлай олади. Оксидлаш потенциаллари катталигига қараб, оксидловчи ва қайтарувчиларнинг кучлари ҳақида фикр юришиш мумкин. Шунинг учун оксидлаш потенциали ҳақида мукамал тўхталиб ўтамиз.

Агар бирор нодир металлдан (масалан, платина) ясалган электрод таркибида оксидловчи ёки қайтарувчи бор эритмага туширилса, оксидловчи металл электронларининг маълум миқдорини тортиб олади ёки, аксинча, қайтарувчи ўз электронларини металлга беради. Бунда электрод маълум потенциалга қадар мусбат ёки манфий зарядланади ва бу потенциал электронларнинг қайта тақсимланишини мувозанатлаб туради. Эритманинг оксидловчилик хоссаси қанча кучли бўлса, унга туширилган электрод шунча юқори мусбат зарядга эга бўлади. Демак, электродларнинг эритмага туширилгандаги энг юқори потенциали эритманинг оксидлаш активлигининг ўлчови бўлади, шунинг учун у *эритманинг оксидлаш потенциали* дейилади.

Ҳақиқатда, ҳеч қачон мутлақо тоза оксидловчи ёки мутлақо тоза қайтарувчи бўлмайди. Эритмада улар ўзларининг оксидланиш ёки қайтарилиш маҳсулотлари билан аралаш ҳолда учрайди. Масалан, қайтарувчи Fe ионлари бўлган эритмада ҳамма вақт унинг оксидланиш маҳсулоти Fe^{++} ионлари бўлади. Fe^{+++} ионлари эса оксидловчилик хоссасига эга. Худди шунингдек, Cl_2 , MnO_4^- ва б. оксидловчилар ҳам тоза бўлмайди, уларнинг таркибида доимо оз миқдорда бўлса ҳам қайтарилиш маҳсулотлари, яъни Cl^- , Mn^{+2} ионлари ва ҳ. бўлади.

Демак, айрим оксидловчи ёки айрим қайтарувчининг оксидлаш потенциали ҳақида эмас, балки Fe^{+++}/Fe^{++} , Cl_2/Cl^- , MnO_4^-/Mn^{+2} , Cr_2O_7/Cr^{+III} , As^{+V}/As^{+III} каби оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари ҳақида гапириш тўғрироқ бўлади.

Ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш жуфти икки шаклдан иборат: булардан бири оксидланган шакл бўлиб,

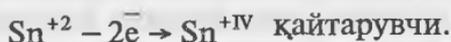
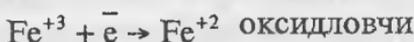
бунда айни элемент юқори валентликка эга бўлади (Fe^{+++} , Cl_2 , MnO_4^-); иккинчиси қайтарилган шакл бўлиб, бунда айни элемент паст валентликка эга. Ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш жуфтнинг оксидланган шакли оксидловчи, қайтарилган шакли қайтарувчидир.

Айни оксидланиш-қайтарилиш системасида оксидловчи қанча кучли бўлса, қайтарувчи шунчалик кучсиз бўлиши керак ва, аксинча, қайтарувчи кучли бўлса, оксидловчи кучсиз бўлади. Масалан, агар Cl_2 кучли оксидловчи дейилса, демак, хлор атомларининг электрон бириктириб олиш хоссаси (яъни Cl^- ионларига ўтиш хоссаси) кучли бўлади. Бундай ҳолда Cl^- ионлари бу электронларни ўзида маҳкам тутиб туриши, яъни ниҳоятда кучсиз қайтарувчи бўлиши керак. Sn^{++} ионлари кучли қайтарувчи, яъни электронларини осон бериб, Sn^{++} ионларига айланади; бунда Sn^{++++} ионларининг электрон бириктириб олиш хусусияти кучсиз, яъни Sn^{++++} ионлари кучсиз оксидловчи бўлади. Масалан:

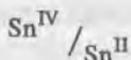


бунда Fe^{+3} ионлари оксидловчи, Sn^{+2} ионлари эса қайтарувчи бўлади.

Масалан:



Sn^{+2} қайтарувчи оксидланиб, Sn^{+4} оксидланиш-қайтарилиш жуфтини ҳосил қилади:



Турли оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг оксидлаш потенциалларини тажрибада аниқлаш вақтида уларнинг қийматлари фақатгина шу жуфт таркибига кирувчи оксидловчи ва қайтарувчининг кучига эмас, балки оксидловчи ва қайтарувчиларнинг концентрациялари ўртасидаги нисбатга ҳам боғлиқлигини унутмаслик керак. Бир-бири билан таққослаш мумкин бўлган натижалар олиш учун оксидловчи ва қайтарувчининг концен-

трациясини ўзаро тенг қилиб олиш керак. Бундай шартда топилган оксидлаш потенциаллари *нормал оксидлаш потенциаллари* дейилади ва E° билан белгиланади.

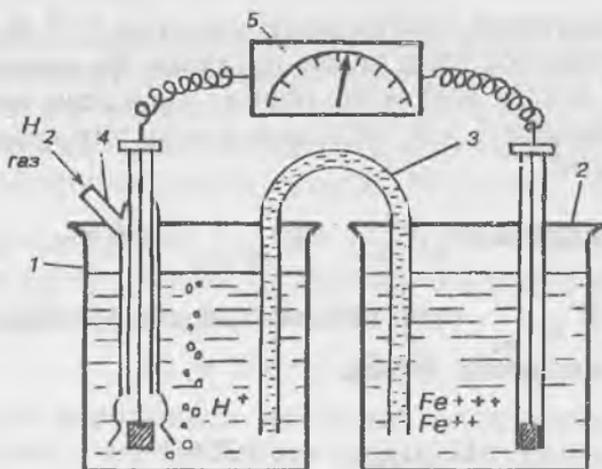
Яна шуни назарда тутиш керакки, якка оксидланиш—қайтарилиш жуфтнинг оксидлаш потенциалининг абсолют қийматини аниқлаб бўлмайди. Ҳар доим ана шундай якка жуфтларнинг иккитасини бирлаштириб, улардан ҳосил бўлган гальваник элементнинг электр юритувчи кучини (ЭЮК ни), яъни иккала якка жуфтларнинг потенциаллар айирмасини ўлчашдан фойдаланилади. Бир—бирини таққослаш мумкин бўлган (бир—бирига яқин) натижалар олиш учун турли оксидланиш—қайтарилиш жуфтларининг оксидлаш потенциалларини ўлчашда уларнинг ҳар бирини ҳамма вақт бир хил стандарт жуфт билан бирлаштириш керак.

Стандарт жуфт сифатида нормал водород электроди қўлланилади; нормал водород электроди $2\text{H}^+/\text{H}_2$ жуфтидан иборат; бунда водород ионларининг концентрацияси $1 \text{ г} = \text{ион/л}$ га, газ ҳолатдаги водороднинг босими эса бир атмосферага тенг бўлади.

19-расмдаги шиша идиш (1) га керакли концентрациядаги H_2SO_4 эритмаси солиниб, унга платина электрод туширилади; бу электрод сирти электролитик усулда платина кукуни билан қопланган бўлиши керак. Найча 4 орқали эритмага кимёвий тоза водород киритилади; у платина электрод билан тўқнашиб, платина кукунига ютилади. Шу сабабли бу электрод худди водороддан ясалган электрод каби таъсир кўрсатади. Потенциалларни ўлчашда нормал водород электроднинг потенциали шартли ноль деб қабул қилинади.

Бирор оксидланиш—қайтарилиш жуфтнинг, масалан, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфтнинг нормал оксидлаш потенциалини аниқлаш учун бу жуфтни 19-расмда кўрсатилганидек, нормал водород электроди билан бирлаштирилади ва гальваник элемент тузилади.

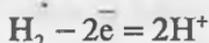
Шиша идишга (2) га баравар ҳажмда бир хил моляр концентрациядаги FeCl_3 ва FeCl_2 эритмалари қуйилади ва унга платина электрод туширилади. Иккала электрод ЭЮК ни ўлчайдиган асбоб (5 — потенциометр) орқали сим би-



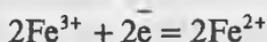
19-расм. Гальваник элемент.

лан бир-бирига уланади. Эритмалар эса электролит (KCl) эритмаси билан тўлдирилган U-симон найча (3) орқали туташтирилади. “Электролит калит” деб аталадиган бу найча орқали ионлар бир эритмадан иккинчи эритмага диффузияланади (натихада ички занжир уланади).

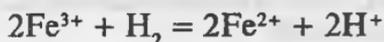
Шу тариқа тайёрланган элемент қуйидагича ишлайди. Нормал водород электроди элементнинг манфий кутби (катоди)ни, $\text{Fe}^{+++} / \text{Fe}^{++}$ жуфти эса унинг мусбат кутби (анод)ни ташкил қилади. Катоддаги водород молекулалари платинага электронларини бериб, H^+ ионларига айланади,



яъни водород қайтариледи. Бу жараён натихасида платинага ўтган электронлар ўтказгич орқали анодга кўчади: анодда уларни Fe^{3+} ионлари бириктириб олиб, Fe^{2+} ионларига қадар қайтариледи:



Иккала тенгламани қўшиб ёзилса, шу гальваник элементда содир бўладиган реакция тенгламаси олинади:



Бу элементнинг электр юритувчи кучи 0,77 В га тенг эканлиги тажриба йўли билан топилган. Бу электр юритувчи куч иккала жуфтнинг нормал оксидлаш потенциаллари айирмасига тенг бўлганлиги учун уни қуйидагича ёзиш мумкин:

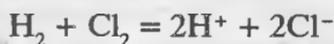
$$\text{ЭЮК} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^{\circ}_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2} = +0,77\text{В.}$$

Лекин $E^{\circ}_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}$ нинг қиймати шартли равишда ноль деб қабул қилинган. Демак,

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77\text{В.}$$

$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфти учун топилган нормал оксидланиш потенциалининг қиймати (+0,77 в) Fe^{3+} ионларининг H_2 молекулаларидан электронлар тортиб олиш, яъни H_2 ни оксидлаб H^{+} ионларига айлантиришнинг ўлчовидир.

Агар $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфти ўрнига олинган $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{-}$ — жуфт нормал водород электроди билан бирлаштирилса, ҳосил бўлган гальваник элементнинг ишлаш схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



$\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{-}$ — жуфтнинг нормал оксидлаш потенциали $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфтнинг нормал оксидлаш потенциалига қараганда анча катта, яъни $E^{\circ}_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^{-}} = +1,36$ в.

Бундан эркин Cl_2 нинг электрон бириктириб олишга интилиши Fe^{3+} ионларниқига қараганда анча ортиқ деган фикр келиб чиқади. Шу сабабли Cl^{-} — ионлари Fe^{2+} ионларига қараганда анча кучсиз қайтарувчидир. Шундай қилиб, айни жуфтнинг нормал оксидлаш потенциали қанча катта бўлса, унинг оксидланган шакли шунча кучли оксидловчи, қайтарилган шакли эса шунча кучсиз қайтарувчи ҳисобланади.

Иккита оксидланиш-қайтарилиш жуфти бир-бири билан бирлаштирилганда иккита оксидловчидан қайси бири кучли бўлса, ўшаниси энг кучли қайтарувчи электронларини тортиб олади; натижада кучсиз оксидловчи ва кучсиз қайтарувчи ҳосил бўлади. Масалан, $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ ва $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ жуфтида $\text{Cl}_2 (E^\circ = +1,36 \text{ в})$ кучли оксидловчи бўлади. Шунга асосан бу жуфтлар орасидаги реакция қуйидаги йўналишда боради.



Катта потенциалга эга бўлган оксидловчилар кичик потенциалга эга бўлган ҳар қандай қайтарувчини оксидлай олади.

Шунингдек, кичик потенциалга эга бўлган қайтарувчилар катта потенциалга эга бўлган ҳар қандай оксидловчини қайтара олади.

Масалан, MnO_4^- — ион кислотали муҳитда ($E^\circ = +1,51 \text{ в}$) ўздан юқорида турган барча қайтарувчиларни, чунончи, Cl^- , Br^- , Fe^{2+} , I^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sn^{2+} , Sn^{IV} ва шунга ўхшаш ионларни оксидлай олади. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — ионлар ($E^\circ = +1,36 \text{ в}$) ҳам айтиб ўтилган ионларининг Cl^- -дан бошқа ҳаммасини оксидлай олади. Cl^- — ионларни оксидлай олмаганига сабаб $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$ жуфтнинг оксидлаш потенциали $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / 2\text{Cr}^{3+}$ жуфтнинг оксидлаш потенциалига тенг. Шунингдек, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлар Mn^{2+} ионларини оксидлаб, MnO_4^- — га ўтказа олмайди. Аксинча, Cr^{3+} ионлари MnO_4^- ионларини қайтариб, Mn^{2+} га айлантира олади. Оксидланиш-қайтарилиш потенциали (E) концентрация ва температурага боғлиқ бўлиб, Нернст тенгламаси орқали ифодаланади:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q'_{\text{ox}}}{Q_{\text{rRd}}}$$

ёки

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{оксид.}]}{[\text{қайт.}]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{оксид.}]}{[\text{қайт.}]},$$

бунда;

E — берилган жуфтнинг оксидлаш потенциали; E° — берилган жуфтнинг нормал оксидлаш потенциали; Q (оксид) — оксидланган шаклнинг концентрацияси; $Q_{(\text{Red})}$ — қайтарилган шаклнинг концентрацияси; R — газ доимийси (8,313 Жоул град-моль; T — абсолют температура; F — Фарадей сони (96.500 Кулон); n — оксидланган шаклнинг қайтарилган шаклга айланишида (ёки аксинча) қабул қилинадиган (ёки йўқотиладиган) электронлар сони.

Берилган жуфтнинг Q (оксид) = Q (қайт.) бўлгандаги потенциали нормал оксидлаш потенциалидир; чунки

бундай ҳолда, $\ln \frac{(\text{оксид.})}{(\text{қайт.})} = 0$ ва $E = E^{\circ}$ бўлади.

Агар тенглама (1) га константларининг сон қийматларини қўйсақ ва натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтсак, 18°C температура учун:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{оксид.}]}{[\text{қайт.}]}$$

$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ жуфти учун потенциални қуйидагича ифодалаш мумкин:

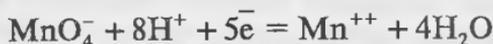
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

Агар, масалан, $[\text{Fe}^{3+}] = 1$ г·ион/л, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,0001$ г·ион/л бўлса:

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,058}{1} \lg 10^4 = 1,002 \text{ В}$$

$[\text{H}]^{+}$ ионларининг концентрацияси Нернст тенгламасида логарифм остидаги касрнинг суратида туради; унинг реакция тенгламасидаги коэффициенти даража қилиб олинади.

Масалан:



$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ жуфтида:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

ёки умумий ҳолда:

$$E = E^\circ + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{оксид.}]^a \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{қайт}]^b}$$

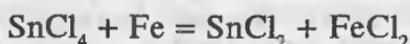
бу ерда $[\text{H}^+]$ водород ионларининг концентрацияси, a , b , m — оксидланиш тенгламаларидаги оксидловчи ва қайтарувчи ионлар олдига қўйиладиган коэффициентлар.

Шундай қилиб, H^+ ионлари концентрациясининг ўзгариши, айниқса берилган жуфтнинг оксидлаш потенциали миқдорига, бинобарин, MnO_4^- ионнинг оксидлаш кучига катта таъсир қилади; концентрациянинг ортиши билан, яъни эритма рНи камайган сари бу куч тез ортиб боради.

Нернст тенгламасига кирувчи нормал оксидлаш потенциали E° нинг қиймати кўпгина ҳар хил жуфтлар учун аниқланган; улардан энг кўп ишлатиладиганларининг қиймати 15-жадвалда берилган.

Оксидлаш потенциалларининг миқдори ортиши билан, оксидловчиларнинг кучи ошади, қайтарувчиларники эса камаяди. Эритмада ҳар қандай оксидловчи биринчи навбатда энг кучли қайтарувчига таъсир этади ва тескариси — ҳар қандай қайтарувчи, аввало энг кучли оксидловчига таъсир қилади. Бошқача айтганда, берилган шароитда бориши мумкин бўлган оксидланиш—қайтарилиш жараёнларидан қайсинисининг оксидлаш потенциаллари фарқи катта бўлса, шуниси аввал содир бўлади.

Агар, масалан, SnCl_4 эритмасига Fe метали билан таъсир қилсак, қуйидаги тенгламани ёзиш мумкин:



Бунда, Sn^{4+} металл ҳолатдаги қалайгача қайтарилмайди, чунки бу реакциянинг потенциаллар фарқи (0,45 в) Sn^{4+} нинг Sn^{2+} га қайтарилиш реакциясининг потенциаллар фарқига нисбатан (0,59 в) кичикдир.

**Стандарт оксидланиш- қайтарилиш
потенциаллари қиймати**

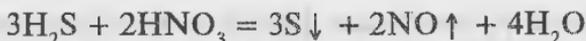
Реакция	E°, В
$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1,09
$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1,35
$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,410
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1,330
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+ 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

**48-§. IV ГРУППА КАТИОНЛАРИНИНГ УМУМИЙ
ТАВСИФИ**

Катионларнинг IV аналитик группасига Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{II} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Sb^{V} ионлари киради. IV группа катионлари сульфидлари эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати III группа катионлари сульфидларининг эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан анча кичик. Улар шу қадар кичикки, S^{2-} — ионларининг жуда кичик концентрацияларида $\text{ЭК}_{\text{H}_2\text{S}} = [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}] = 6,8 \cdot 10^{-24}$ ҳам чўкма ҳосил бўлади.

H_2S кислотали муҳитда (pH = 0,5 бўлганда) IV группанинг умумий реагенти ҳисобланади.

Анализ қилинаётган эритмани кислотали муҳитга келтириш учун фақат HCl ишлатиш керак, чунки нитрат кислота водород сульфидни эркин олтингутуртга қадар оксидлайди:



Сульфат кислота эса Ba^{2+} катиони билан сувда эримайдиган чўкма ҳосил қилади. Сирка кислота ишлатилганда эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси кичик бўлади ва ZnS ни чўкмага тушиши учун шароит вужудга келади.

IV группа катионларини ҳосил қилувчи металллар Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасининг 4,5 ва 6 — катта даврларининг иккинчи ярмида жойлашган.

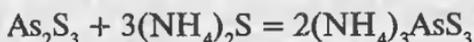
Катионларнинг IV группаси иккита группачага бўлинади: биринчиси — Cu (мис группачаси). Унга Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} киради, уларнинг сульфидлари тиотузлар ҳосил қилади.

Мис группачасидаги катионларнинг хлорид, нитрат, ацетат ва сульфат тузлари сувда эрувчандир.

Иккинчи группачага қалай, мишъяк ва сурьма катионлари киради, уларнинг сульфидлари Na_2S , K_2S ёки $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида эриб, тиотузлар (ёки сульфотузлар) ҳосил қилади:

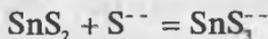


натрий тиостаннат



аммоний тиоарсенит,

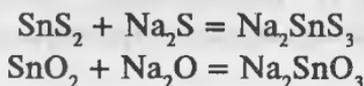
ёки ионли шаклда:



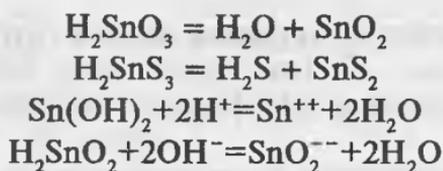
Тиотузлар тегишли тиокислоталарнинг, масалан, тиостаннат кислотанинг H_2SnS_3 нинг тузлари ҳисобланади. Бу кислоталар таркиби жиҳатдан шу элементларнинг кислотородли кислоталарига ўхшайди, аммо уларда кислотород атоми ўрнини олтингугурт атоми эгаллаган бўлади:

стибиат кислота H_3SbO_3 , тиостибит кислота — H_3SbS_3 ,
стибиат кислота H_3SbO_4 , тиостибиат кислота H_3SbS_4 ,
станнат кислота H_2SnO_3 , тиостаннат кислота H_2SnS_3 .

Шунинг учун юқорида формулалари ёзилган тиотузларнинг олиниш реакциялари кислотали ва асосли оксидларнинг ўзаро таъсиридан кислородли кислоталар тузларининг ҳосил бўлиш реакцияларига ўхшайди. Масалан:



Кислородли кислоталардан сув ажралиб чиққанда, ангидрид ҳосил бўлгани каби, тиокислоталар ҳам H_2S ни ажратиб, тегишли сульфидларни ҳосил қилади, масалан:



Қалай ва сурьма элементлари икки хил оксид ҳосил қилади:

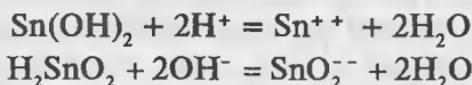
Sb_2O_3 ,
стибит
ангидрид

Sb_2O_5 ,
стибиат
ангидрид

SnO ,
қалай(II)-
оксид

SnO_2
қалай(IV)-
оксид

Бу оксидларни ҳосил қилган элементларнинг даврий системадаги ўрнига кўра, уларнинг гидратлари баъзан $\text{Sn}(\text{OH})_2$ асосларга, баъзан эса $\text{Sb}(\text{OH})_2$ ёки H_2SbO_2 кислоталарга яқинлашади, аммо уларда иккала хосса ҳам маълум даражада намоён бўлади, яъни улар бир қадар яхши ифодаланган амфотер хоссага эгадир. Масалан, икки валентли қалай гидроксиди $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ёки (H_2SnO_2) кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам эрийди (ишқорларда эриганда станнитлар ҳосил бўлади):



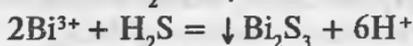
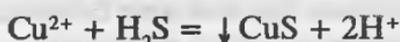
Шундай қилиб, икки валентли қалай кислотали эритмаларда, асосан Sn^{2+} катиони ҳолида, ишқорларда эса, станнитларнинг диссоциланишига мувофиқ, асосан, SnO_2^{2-} — анионлари ҳолида бўлади. Шунга ўхшаш, тўрт валентли қалай ҳам эритмаларда Sn^{4+} катиони ҳолида, аниқроғи $[\text{SnCl}_6]^-$ комплекс ионлари (SnCl_4) нинг кисло-

тали эритмасида) ёки SnO_3^{2-} — анионлари ҳолида (станнатларда, яъни метастаннат кислота H_2SnO_3 тузларида) бўлади (16-жадвал).

49-§. IV ГРУППА КАТИОНЛАРИ УМУМИЙ РЕАГЕНТИ (H_2S) НИНГ ТАЪСИРИ

Тўртинчи группа катионлари

Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sb^{V} , Sn^{II} , Sn^{IV} лар кучли кислотали эритмаларда H_2S таъсирида, асосан қора рангли фақат қадмий сариқ тусли чўкма ҳосил қилади.



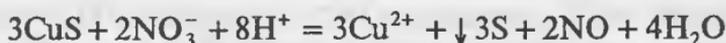
Чўкма ҳосил бўлишини тажрибада кўриш учун тегишли туз эритмаларининг ҳар биридан пробиркага 1—2 томчидан олинади, устига 5—6 томчи сув қўшиб суюлтирилади ва 2н HCl эритмасидан бир томчи қўшиб, эритмадан H_2S ўтказилади. Бунда тегишли металлларнинг сульфидлари чўкмага тушади.

Водород сульфид жуда заҳарли моддадир. Шунинг учун ҳам у билан қилинадиган ҳамма ишлар, албатта мўрили шкафта олиб борилиши керак.

IV группа катионларининг сульфидлари III группа катионлари сульфидларидан фарқ қилиб, суюлтирилган кислоталарда (HCl , H_2SO_4 да) эримайди, чунки бу сульфидларнинг эрувчанлик кўпайтмаси шу қадар озки, уларнинг эритмага берган S^{--} ионлари H^+ ионлари билан амалда боғланмайди. Аммо улар (чунки бу кислота) S^{2-} ионларини эркин олтингугуртгача (S) оксидлайди: суюлтирилган HNO_3 да осон эрийди.



ёки



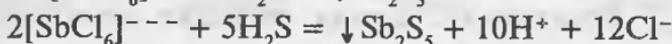
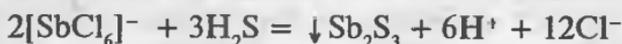
Реакция иситиш йўли билан олиб борилади. Эриш жараёнини тезлаштириш учун, аралашмага озгина KNO_2 ёки

NaNO_2 қўшиш керак. Бунда реакцияни каталитик тезлаштирувчи азот оксидлари ҳосил бўлади.

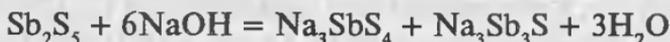
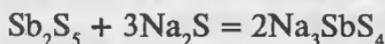
IV группа катионларининг сульфидлари ичида энг эрувчани CdS ($\text{ЭК} = 3,6 \cdot 10^{-20}$) бўлиб, у фақатгина HNO_3 дагина эмас, балки етарли даражада концентрланган HCl эритмаларида ҳам эрийди. Масалан, реакция иситиш йўли билан олиб борилса, 1н HCl эритмаси CdS нинг анчагина миқдорини эритади. CdS нинг HCl да эришига сабаб, S^{2-} — ионларининг кислота таркибидаги H^+ ионлари билан боғланишигина эмас, балки Cd^{2+} ионларининг концентрациясини кучли даражада камайтирадиган $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ — комплексининг ҳосил бўлишидир.

Сурьма группачаси катионлари сульфидларининг хоссаларини мукамалроқ кўриб чиқамиз.

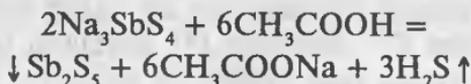
Сурьма. SbCl_3 ва SbCl_5 нинг озроқ хлорид кислота қўшилган эритмасида, асосан, $[\text{SbCl}_6]^{---}$ ва $[\text{SbCl}_6]^-$ — комплекс анионлар бўлади. H_2S нинг HCl иштирокида бу анионларга таъсири қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:



Ҳосил бўлган тўқ сарғиш—қизил тусли чўкмалар Na_2S ва ўювчи ишқорларда эрийди:



Сурьма тиотузлари кислота таъсирида парчаланади:

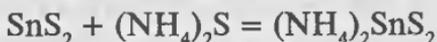


Сурьма сульфидлари қиздирилганда концентрланган HCl да эрийди. Бунда Sb (V) қайтарилиб, Sb (III) га айланади:



Қалай. SnCl_2 эритмасига HCl иштирокида H_2S таъсир эттирилса, тўқ-қўнғир рангли чўкма SnS ҳосил бўлади. SnS асос хоссасига эга ва Na_2S да эримайди. Аммоний дитиосульфид полиосульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ таъсирида оксидлов-

чи сифатида таъсир этиб, аввал SnS ни SnS_2 гача оксидлайди, кейин SnS_2 тиотуз ҳосил қилиб эрийди:



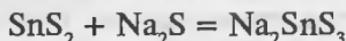
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ дан фойдаланишнинг қуйидаги камчиликлари бор:

а) у қисман CuS ни эритади,

б) эритмага кислота қўшилганда, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ нинг ортиқча қисми парчаланиши натижасида олтингугурт ҳосил бўлиб, сульфидлар чўкмасини ифлослантириб юборади:



Таркибида $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ — комплекс анионлар бўлган ва бироз HCl қўшилган SnCl_4 эритмасига H_2S юборилса, Na_2S да ва ишқорларда эрийдиган, лекин аммоний карбонатда эримайдиган сариқ чўкма ҳосил бўлади:

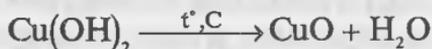


Сурьма сульфидлари каби, SnS_2 ҳам қиздирилганда концентранган HCl да эриб, комплекс хлорстаннат кислота ҳосил қилади:

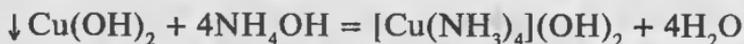


50-§. Cu^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Ҳовчи ишқорлар билан ўтказиладиган реакция. Мис тузларининг эритмалари NaOH ва KOH таъсирида ҳаво ранг чўкма ҳосил қилади, қиздирилганда у CuO га айланиши сабабли қораяди:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ аммоний гидроксидда эриб, тўқ-зангори тусли комплекс бирикма ҳосил қилади:

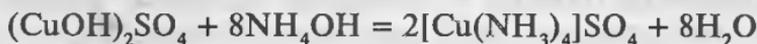


Бу реакцияни тажрибада кўриш учун, мис (II) тузининг 4—5 томчи эритмасига 8—10 томчи ишқор эритмаси қўшилади ва чўкма ҳосил бўлиши кузатилади. Олинган чўкма қайнатилади ва иккига бўлинади: бир қисми NH_4OH да эритилади, иккинчиси эса қиздирилади.

2. Аммоний гидроксид билан ўтказиладиган реакция. NH_4OH мис ионлари билан гидрокситузнинг яшил чўкмасини ҳосил қилади:

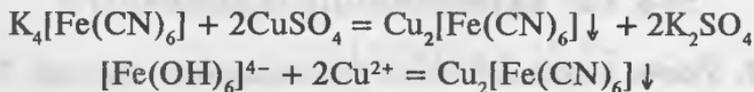


Чўкма ортиқча миқдордаги NH_4OH да эриб, тўқ-зангори рангли комплекс туз—мис тетрааммиакат ҳосил қилади:

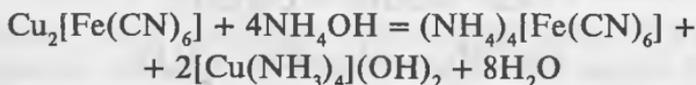


Мис тузларининг аммоний гидроксид билан ўзаро реакцияси анча сезгирдир, шунинг учун ҳам у мис ионларини топишда характерли реакция ҳисобланади. Реакцияни бажариш учун 2—3 томчи мис тузининг эритмасига 1—2 томчи NH_4OH қўшилади, натижада гидрокситуз чўкмаси ҳосил бўлади. Чўкма батамом эригунга қадар мул миқдорда аммоний гидроксид қўшилади.

3. Калий ферроцианид билан ўтказиладиган реакция. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мис ионлари билан мис ферроцианиднинг қизғиш-қўнғир чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма суюлтирилган кислоталарда эримади, лекин ишқорларда эрийди; жумладан аммоний гидроксидда эриб, мис аммиакатни ҳосил қилади:



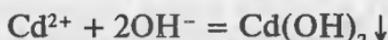
Алангани бўяш реакцияси. Мис (II) нинг тузлари алангани кўк ёки яшил рангга киритади.

51-§. Cd^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Cd^{2+} катиони сувдаги эритмаларда рангсиз бўлади.

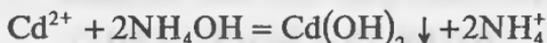
Водород сульфид H_2S унча кислотали бўлмаган, ҳамда нейтрал ва ишқорий эритмаларда ($pH \geq 0,5$) ўювчи ишқорлар ва натрий сульфидда эримайдиган сариқ CdS чўкмасини ҳосил қилади (SnS_2 ва мишьяк сульфидларидан фарқи). Кислота ҳамда хлоридларнинг ортиқча миқдорда бўлиши, Cd^{2+} иони учун энг характерли бўлган бу реакциянинг боришига халақит беради. Анча кичик эрувчанлик кўпайтмасига эга бўлган мис (II)- сульфид CuS кучли кислотали муҳитда ва ҳатто анча ортиқча миқдорда олинган NH_4Cl иштирокида ҳам ҳосил бўлиши билан CdS дан фарқ қилади. Бу реакциядан анализ давомида аммиакли комплекслар ҳолида бирга учрайдиган Cd^{2+} ва Cd^{2+} ни бир-биридан ажратиб олиш учун фойдаланиш мумкин.

1. **Ўювчи ишқорлар билан ўтказиладиган реакция $NaOH$ ва KOH таъсирида Cd^{2+} ионлари сувда эрийдиган оқ аморф чўкма ҳосил қилади:**

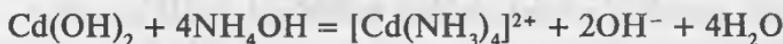


Кадмий гидроксид чўкмаси кислоталарда, аммиакнинг сувдаги эритмасида осон эрийди.

2. **Аммоний гидроксид билан ўтказиладиган реакция.** NH_4OH таъсирида Cd^{2+} катиони оқ чўкма ҳосил қилади:



бу чўкма реактивнинг ортиқча миқдоридида эриб, кадмий аммиакат, яъни аммиакли комплекс ҳосил қилади:



$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ комплекси $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ дан рангсизлиги билан фарқ қилади. Анализ давомида Cu^{2+} ва Cd^{2+} ионларини Vi^{3+} ионларидан ажратиб олишда ана шу комплексларнинг ҳосил бўлишидан фойдаланилади. Vi^{3+} ионлари NH_4OH таъсирида гидрокси тузи чўкмасини ҳосил қилсада, унинг бу тузи ортиқча аммиакда эримайди.

Реакцияни тажрибада кўриш учун Cd^{2+} тузи эритмасидан 4—5 томчи олиб, унга ивиқсимон чўкма $Cd(OH)_2$

ҳосил бўлгунча NH_4OH эритмасидан қўшиб аралаштирилади. NH_4OH қўшиш яна давом эттирилса чўкма эриб кетади.

3. Дифенилкарбазид ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$) Cd^{2+} билан ўтказиладиган реакция. Аммиак иштирокида дифенилкарбазид Cd^{2+} катиони билан кўкиш-бинафша тусли бирикма ҳосил қилади.

Фильтр қоғозига дифенилкарбазиднинг спиртдаги эритмасидан 2—3 томчи томизилади ва қоғоз қуригунча кутилади. Сўнгра кадмий (II) тузи эритмасидан I томчи томизиб, фильтр қоғозни NH_4OH солинган идиш оғзида ушлаб турилади. Кўкиш-бинафша рангли доғнинг ҳосил бўлиши текшириლაётган эритмада Cd^{2+} борлигини кўрсади.

52-§. Bi^{3+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

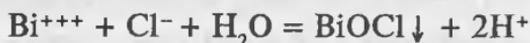
1. Bi^{3+} ионини тузларининг гидролизланишидан фойдаланиб аниқлаш. Висмут хлорид BiCl_3 сувда гидролизланади ва гидроксид тузнинг оқ чўкмасини ҳосил қилади:



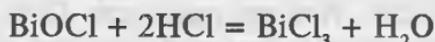
Аммо бу туз беқарор бўлганлигидан ҳосил бўлиши биланоқ бир молекула сув ажратиб, BiOCl таркибли янги туз ҳосил қилади. Бунда иккита гидроксид ўрнини битта икки валентли кислород эгаллаган бўлади:



ёки ионли тенгламаси:



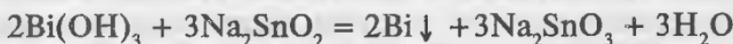
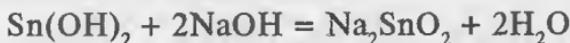
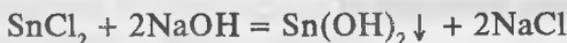
Бу чўкма хлорид кислотада эрийди:



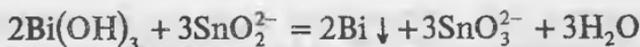
Реакцияни тажрибада кўриш учун висмут хлориднинг 2—3 томчи эритмасига 8—10 томчи сув қўшилади ва висмутил хлориднинг BiOCl оқ чўкмаси ҳосил бўлиши кузатилади (агар чўкма узоқ вақт ҳосил бўлмаса, аралашмага NaCl ёки KCl эритмасидан 1—2 томчи қўшилади).

Ҳосил бўлган чўкмага, томчилатиб хлорид кислота кўшилганда, у кислотада эриб кетади.

Калий (II)-хлорид билан ўтказиладиган реакция. SnCl_2 ишқорий муҳитда Bi^{3+} ионларини эркин висмут метали-гача қайтаради. Ушбу жараёни куйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Ионли кўринишда охириги тенглама куйидагича ёзилади:

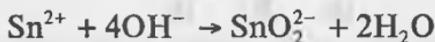


Реакция натижасида ҳосил бўлган Na_2SnO_3 натрий станнит деб аталади. У SnO_2 оксиди бўлган метастаннит кислота H_2SnO_3 нинг тузидир.

Бу реакцияда 2-3 томчи қалай (II)- хлорид эритмасига чайқатиб турган ҳолда, аввал чўкмага тушган қалай (II)-гидроксид тўла эригунча, яъни натрий станнит ҳосил бўлгунча, томчилатиб ишқор эритмасидан кўшилади. Ҳосил бўлган станнитнинг кучли ишқорий эритмасига висмут тузи эритмасидан бир томчи томизилади. Қора чўкма висмут металининг ҳосил бўлганлигини кўрсатади.

53-§. Sn (II) ВА Sn (IV) ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. Ўювчи ишқорлар билан ўтказиладиган реакция. Ўювчи ишқорлар Sn(II) ионлари билан қалай гидроксиднинг оқ чўкмасини ҳосил қилади. Бу чўкма ортиқча реактивда осон эриб, ишқорий металнинг станнитини ҳосил қилади:



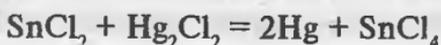
Реакциянинг бажарилиши: қалай (II)-хлориднинг 2 томчи эритмаси пробиркага олинади, унга аввал 2 томчи ишқор эритмаси, сўнгра яна 1—2 томчи ортиқча OH^-

ишқор қўшилади. Чўкманинг тушиши ва оз вақт ўтгандан сўнг унинг эриши кузатилади.

2. Симоб (II)-хлорид HgCl_2 — сулема билан ўтказиладиган реакция. Симоб (II) тузлари ишқорий муҳитда қалай ионлари таъсирида қайтарилиб, қора чўкма — симоб ҳосил қилади. Бунда дастлаб HgCl_2 қалай (II) ионини SnO_3^{2-} ионига қадар оксидлайди:

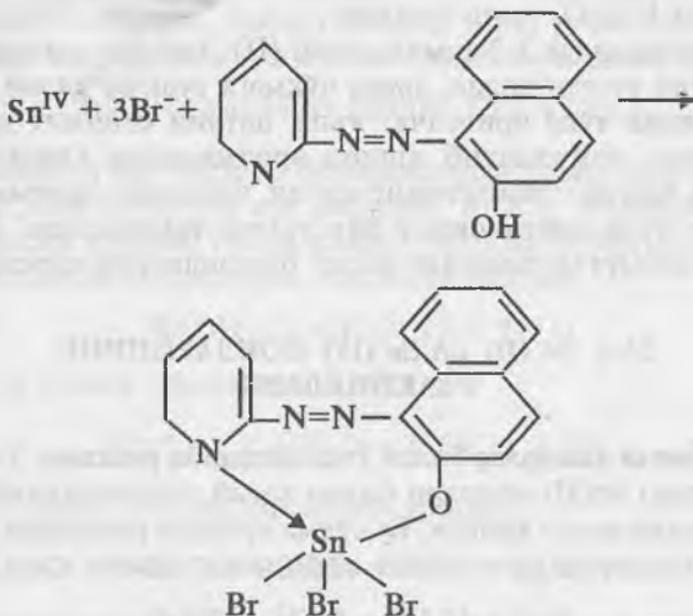


Симоб (I)-хлориднинг оқ чўкмаси станнит таъсирида симоб металли ажралиб чиқиши натижасида қораяди:



Бу реакция Sn^{2+} катионлари учун хос реакциядир.

3. 1-(2-пиридилазо) — 2 нафтол (ПАН) нинг бензолдаги эритмаси қалай (IV) билан ўзига хос қизил рангли комплекс бирикма ҳосил қилади:



4. Ўювчи ишқорлар ва аммиак таркибида Sn^{4+} бор эритмага таъсир эттирилганда ортостаннат кислота $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (ёки H_4SnO_4)нинг оқ ивиқ чўкмасини ҳосил қилади:



Бу чўкма ортиқча ишқорда станнатлар ҳосил қилиб эрийди:

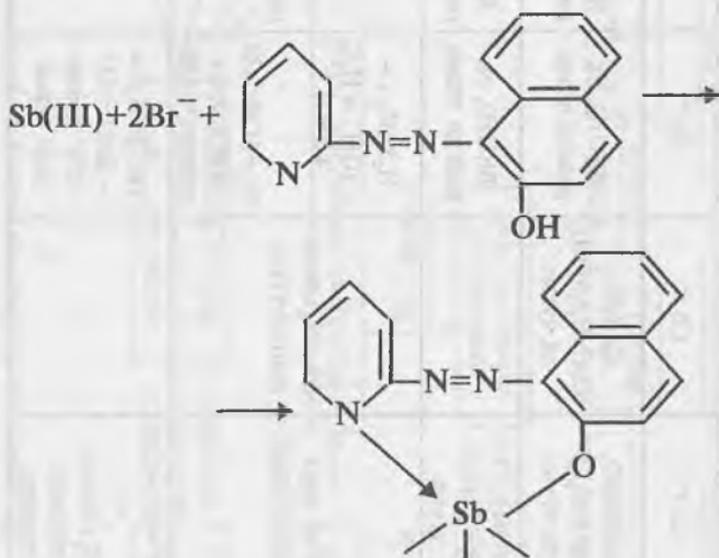


концентрланган HCl таъсирида эрийди ва комплекс хлор-станнат кислотани ҳосил қилади:



54-§. $\text{Sb}(\text{III})$ ВА $\text{Sb}(\text{V})$ ИОНЛАРИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

1. 1-(2-пиридилазо) — 2-нафтол (ПАН)нинг бензолдаги эритмаси билан Sb^{3+} қизил рангли комплекс бирикма ҳосил қилади:

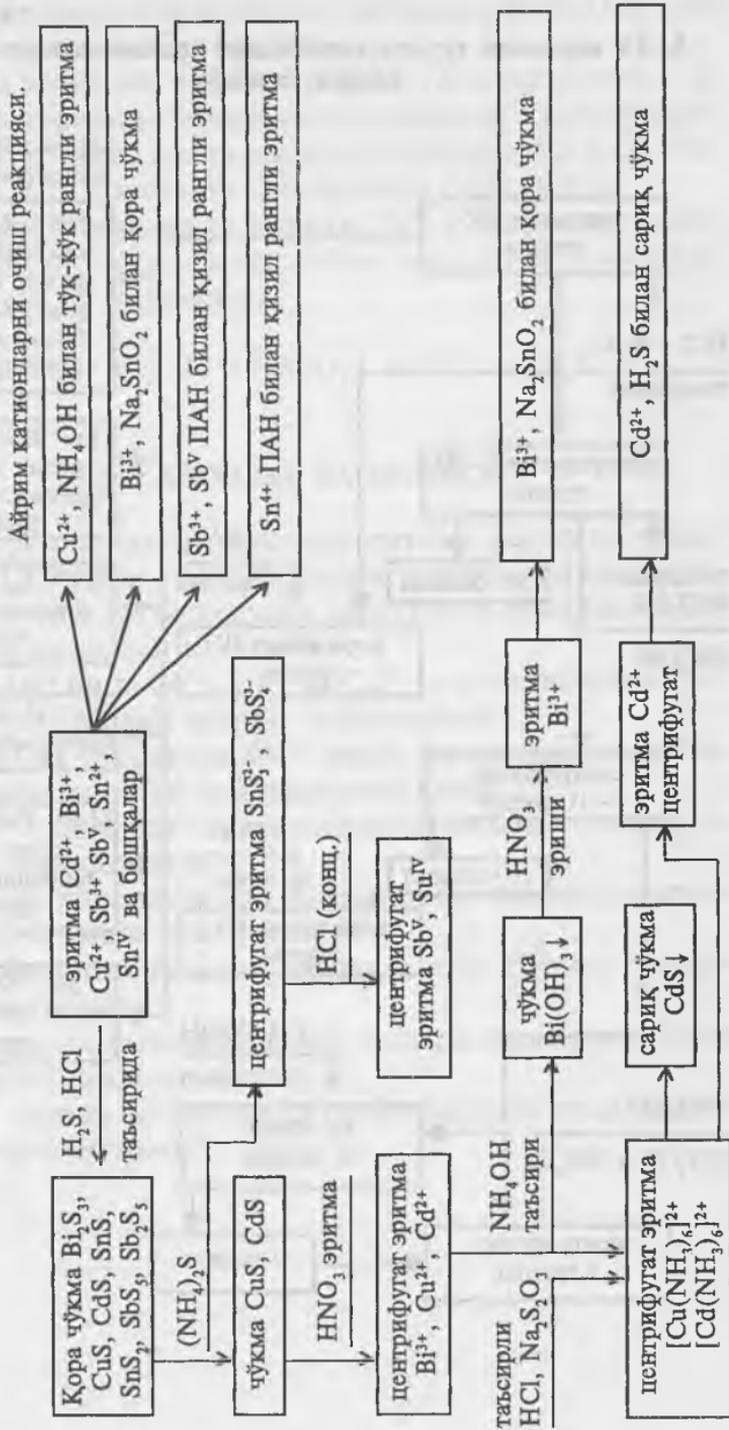


Реакцияни тажрибада кўриш учун пробиркадаги сурьма тузи эритмасига 8—10 томчи аралашма (3н H_2SO_4 , 0,5 н NaBr ва 4% ли тиомочевина) 0,025% ли ПАН нинг бензолдаги эритмасидан 10—15 томчи қўшиб, 0,5—1 минут-

IV группа катионларнинг хоссалари

анион/ катион	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺	Sn ^{II}	Sn ^{IV}	Sb ^{III}	Sb ^V
NH ₄ OH	CuOHSO ₄ [Cu(NH ₃) ₆] ²⁺ қўқ чўкма	Cd(OH) ₂ [Cd(NH ₃) ₄](OH) ₂ оқ чўкма	Bi(OH) ₃ оқ рангли чўкма	Sn(OH) ₂ оқ рангли чўкма	Sb(OH) ₃ оқ рангли чўкма	Sb(OH) ₃ оқ рангли чўкма	Sb(OH) ₅ оқ рангли чўкма
NaOH	Cu(OH) ₂ CuO қора рангли чўкма		Bi(OH) ₃ оқ рангли чўкма	Sn(OH) ₂ оқ рангли чўкма	H ₂ [Sn(OH) ₆] оқ рангли чўкма	Sb(OH) ₃ оқ рангли чўкма	SbO(OH) ₃ оқ рангли чўкма
Na ₂ S ₂ O ₃	CuS қора рангли чўкма	Sb ₂ OS ₂ қизил рангли чўкма	H ₂ SnO ₂ ↓ + 2OH ⁻ → H ₂ C + SnO ₂ ²⁻	Sn(OH) ₂ оқ рангли чўкма		Sb ₂ OS ₂ (г) қизил рангли эритма	Sb ₂ OS ₂ (г) қизил рангли эритма
KJ	2Cu ²⁺ +4J ⁻ →CuJ ⁻ + +J ₂ ↓ йодид чўкмага тушади.		[BiJ ₄]+H ₂ O = = [BiOJ+3J]+ +2H ⁺ жипар- ранг чўкма				

IV аналитик группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби



гача чайқатилади. Сарик бензол қатлами сурьма (III) иштирокида қизил ранга бўялади.

Сурьма ва қалай катионларини 1-(2-пиридилазо) — 2-нафтол иштирокида топиш реакцияларини кимётехнология институтининг аналитик кимё кафедрасида К. З. Рахматуллаев ва у кишининг шогирдлари аниқлашган.

2. **Ўювчи ишқорлар ва аммиак.** Sb^{5+} тузларининг эритмаси билан оқ чўкма—метастибиат кислотани ҳосил қилади (17- ва 18-жадваллар).



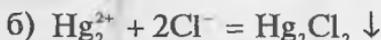
55-§. САВОЛЛАР ВА МАШҚЛАР

1. IV группа катионларининг умумий реагенти нима?
2. $(NH_4)_2S$ нинг гидролизланиш тенгламасини ёзинг.
3. IV группа катионларини характерли аниқлаш реакцияларига мисоллар келтиринг.
4. NH_4OH нинг Co^{2+} , Ni^{2+} ва Cd^{2+} — катионларига таъсирини тенгламалар орқали тушунтиринг.
5. NH_4OH таъсирида Cu^{2+} иони билан комплекс бирикма ҳосил қилиши тенгламасини ёзинг.
6. Mn^{2+} ионининг оксидланишини реакция тенгламаси билан тушунтиринг.
7. IV группа катионлари қандай рН да умумий реагент таъсирида чўкмага тўла тушади?
8. Нормал потенциални аниқлаш учун Нернст тенгламасини келтиринг.
9. IV группа катионларининг тузлари нима учун эритмада кўпроқ гидролизланади?
10. IV группа катионлари сульфидларини нима таъсирида эритиш мумкин?

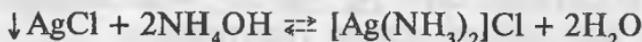
VII боб. V АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ

56-§. V АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ УМУМИЙ РЕАГЕНТИНИНГ ТАЪСИРИ

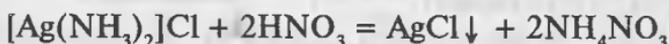
Бешинчи аналитик группага Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} ионлари киради ва суюлтирилган хлорид кислота (ҳамда хлоридларнинг эритмалари) бу ионлар билан AgCl , Hg_2Cl_2 ва PbCl_2 таркибли оқ чўкмалар ҳосил қилади. Масалан:



а) Кумуш хлорид ёруғликда эркин кумуш ҳосил қилиб парчаланеди, натижада чўкма бинафша ёки қора тусга эга бўлади. AgCl суюлтирилган HNO_3 ва H_2SO_4 ларда эримайди. NH_4OH таъсирида комплекс бирикма ҳосил қилиб эрийди:



Ҳосил бўлган комплекс туз $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ нитрат кислота таъсирида осонгина парчаланеди ва яна AgCl чўкмага тушади:



ёки ионли шаклда:



б) Hg_2Cl_2 оқ тусли чўкмадир. У AgCl дан фарқ қилиб, NH_4OH таъсирида эримайди, лекин реакция натижасида симобнинг комплекс бирикмаси ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган комплекс бирикма беқарор бўлиб, парчаланганда эркин симоб ажралиб чиқади:

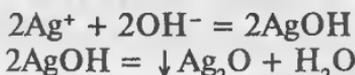


Натижада Hg_2Cl_2 тузининг оқ чўкмаси қораяди. Hg_2^{2+} катионини аниқлашда ана шу реакциядан фойдаланилади.

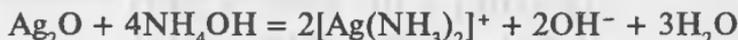
в) $PbCl_2$ оқ тусли чўкма қайноқ сувда бир оз эрувчан, шу хусусиятига кўра уни $AgCl$ ва Hg_2Cl_2 тузларидан ажратиб олиш мумкин (19-жадвал).

57-§. Ag^+ КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

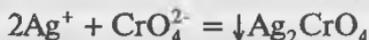
1. Ўювчи ишқорлар билан ўтказиладиган реакция. Ўювчи ишқорлар $NaOH$ ва KOH Ag^+ ионлари билан дастлаб кумуш гидроксид $AgOH$ ҳосил қилади ва у беқарор бирикма бўлганидан парчаланиб, Ag_2O нинг кўнғир чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма аммоний гидроксидда яхши эрийди:

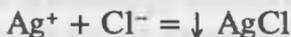


2. Калий хромат билан ўтказиладиган реакция. K_2CrO_4 кумуш ионлари билан қизил гишт тусли чўкма ҳосил қилади:

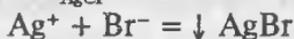


Чўкма аммоний гидроксидда ва нитрат кислотада эрийди, аммо сирка кислотада жуда кам эрийди.

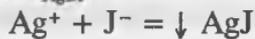
3. Калий йодид билан ўтказиладиган реакция. Кумуш тузининг (масалан, $AgNO_3$) эритмалари KJ таъсирида сариқ AgJ чўкмасини ҳосил қилади:



$$\text{Э}K_{AgCl} = 1,6 \cdot 10^{-10}$$



$$\text{Э}K_{AgBr} = 7,7 \cdot 10^{-13}$$



$$\text{Э}K_{AgI} = 1,6 \cdot 10^{-16}$$

$AgCl$ чўкмаси NH_4OH да эрийди, комплекс туз ҳосил бўлади. $[Ag(NH_3)_2]Cl$

58-§. Pb²⁺ КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

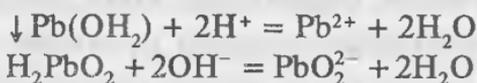
Икки валентли қўрғошин тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз бўлади.

1. Ҳовчи ишқорлар билан ўтказиладиган реакция. NaOH, KOH қўрғошин Pb²⁺ ионлари билан оқ чўкма — қўрғошин гидроксид ҳосил қилади:



Қўрғошин гидроксид амфотер хоссага эга, яъни HNO₃ кислотасида ҳам, ишқорларда ҳам эрийди.

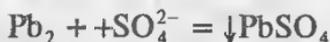
HCl ва H₂SO₄ қўшилса, чўкма (PbCl₂ ва PbSO₄) ҳосил бўлади, у ишқорларда эриганда плюмбитлар (Na₂PbO₂ ёки K₂PbO₂) ҳосил қилади:



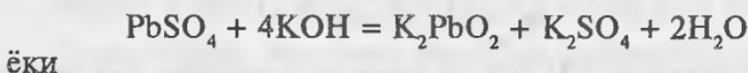
Pb(OH)₂ чўкмаси аммиакда эримайди.

Реакцияни тажрибада кўриш учун, қўрғошин тузининг Pb(NO₃)₂ ёки Pb(CH₃COO)₂ 2–3 томчи эритмасига чўкма ҳосил бўлгунча 3–4 томчи ишқор эритмасидан томизилади. Ҳосил бўлган чўкма иккита пробиркага солинади, биринчисига озроқ HNO₃, иккинчисига мўл миқдорда ишқор қўшилади. Иккала пробиркадаги чўкманинг эриши кузатилади.

2. Сульфат кислота билан ўтказиладиган реакция. H₂SO₄ ва унинг эрувчан тузлари қўрғошин ионлари Pb²⁺ билан сульфатнинг оқ чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкмага ҳовчи ишқорларнинг эритмалари қўшиб қиздирилганда, плюмбитлар ҳосил қилиб эрийди:



ёки



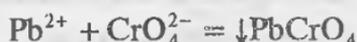
3. Калий йодид билан ўтказиладиган реакция. KI қўрғошин ионлари билан реакцияга киришганида сариқ чўкма ҳосил бўлади:



Кўрғошин нитратнинг 2—3 томчи эритмасига шунча калий йодид эритма қўшилганда чўкма ҳосил бўлади. Чўкмага 8—10 томчи дистилланган сув томизиб, сўнгра қиздирилса, у эриб кетади. Шундан сўнг эритмали пробирка совитилади (сув крани жўмраги тагида). Бунда PbJ_2 нинг тилла ранг чиройли сариқ тангасимон чўкмаси ҳосил бўлади. Чўкмага бир неча томчи калий йодид эритмаси томизилганда у эриб кетади:



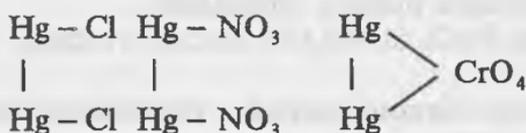
4. Калий хромат K_2CrO_4 ва калий бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кўрғошин Pb^{2+} тузлари эритмалари билан жуда оз эрийдиган ($\text{ЭК} = 1,77 \cdot 10^{-14}$) сариқ тусли кўрғошин хромат чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма ўювчи ишқорлар эритмасида осон, суюлтирилган нитрат кислотада эса ёмон эрийди. У аммиак ва сирка кислотада эримади. Бу Pb^{2+} ионининг энг муҳим реакцияларидан биридир.

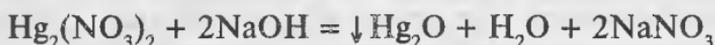
59-§. Hg_2^{2+} КАТИОНИНИНГ РЕАКЦИЯЛАРИ

Симобнинг Hg_2Cl_2 ва $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ каби тузларида симоб бир валентликдек бўлиб кўринади. Лекин буларда симоб атомлари тегишли кислота қолдиқлари билангина эмас, балки ўзаро ҳам бирикишини ҳисобга олсак, ҳақиқатан симоб бу ерда ҳам икки валентли деб хулоса чиқариш мумкин. Бу, масалан, қуйидаги структура формулаларидан ҳам кўриниб турибди.



Симоб тузлари жуда заҳарли. Унинг сувли эритмаларида ҳосил бўлган ионлар рангсиздир.

1. Ҳуви ишқорлар NaOH ва KOH Hg_2^{2+} тузларининг эритмаларига таъсир эттирилганда, қора чўкма симоб (I) оксид ҳосил бўлади:

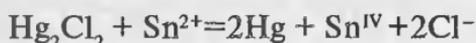
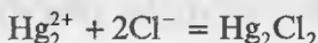


ёки



Бу чўкма кислоталарда эрийди.

2. Hg_2^{2+} ни металл ҳолатдаги симобгача қайтариш. Симоб тузи эритмаси устига SnCl_2 эритмасидан қўшилса, оқ чўкма Hg_2Cl_2 ҳосил бўлади. SnCl_2 қўшиш давом эттирилса бу чўкма металл ҳолатдаги симобгача қайтарилиши натижасида ранги ўзгара бориб кул тусли бўлиб қораяди.



Агар Hg_2Cl_2 га аммиак эритмаси қўшилса, тезда беқарор қора чўкма тушади. Чўкма парчаланиб, эркин ҳолда симоб ажралади ва натижада аралашма қорайиб кетади:



Реакцияни бажариш учун бир томчи симоб (I) тузи эритмасига уч-тўрт томчи SnCl_2 эритмасидан қўшилади, оқ Hg_2Cl_2 чўкмага тушади ва аста-секин симоб қайтарилади.

60-§. САВОЛЛАР ВА МАШҚЛАР

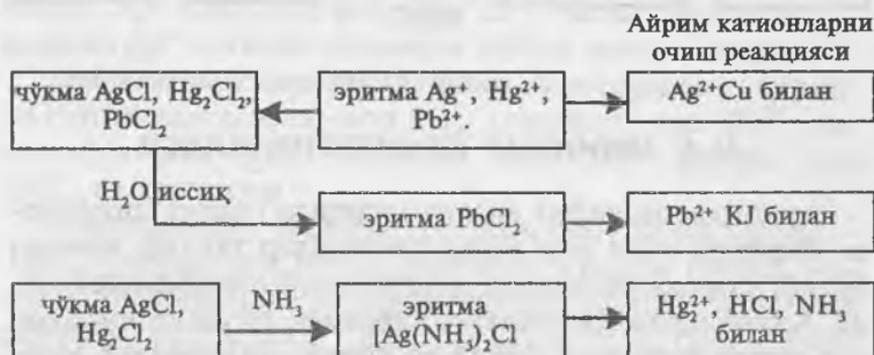
1. V группа катионларига қандай катионлар киради?
2. V группа катионларига группа реагентининг таъсирини тенглама орқали ифодаланг.
3. AgCl ва PbCl_2 га NH_4OH таъсир эттиринг, нима ҳосил бўлади?
4. V группа катионларига хос умумий реакциялар тенгламаларини ёзинг.

V группа катионларнинг реакциялари

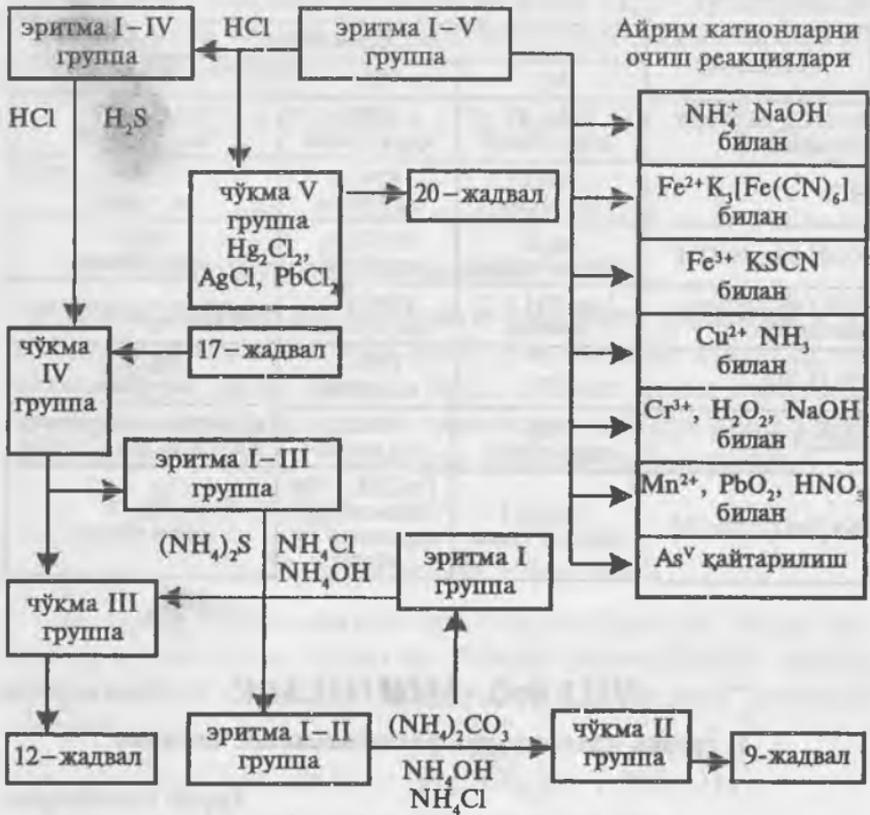
Реагентлар	Катионлар		
	Ag ⁺	Pb ⁺	Hg ₂ ¹²
3н HCl, H ₂ S ёки сульфидлар	↓Ag ₂ S қора чўкма	↓PbS қора чўкма	↓Hg ₂ S қора чўкма
HCl	AgCl оқ чўкма	PbCl ₂ оқ чўкма	Hg ₂ Cl ₂ оқ чўкма
KOH ёки NaOH	Ag ₂ O қўнғир чўкма	Pb(OH) ₂ оқ чўкма	Hg ₂ O қора чўкма
NH ₄ OH ортиқча микдорда	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ эритма	Pb(OH) ₂ оқ чўкма	[NH ₂ Hg ₂ O]NO ₃ +Hg
2н H ₂ SO ₄	—	PbSO ₄ оқ чўкма	Hg ₂ SO ₄ оқ чўкма
SnCl ₂ +HCl	Ag қора чўкма	PbCl ₂ оқ чўкма	аста-секин қораювчи оқ чўкма Hg ₂ Cl ₂ +Hg
Na ₂ SnO ₂ +NaOH	Ag ₂ O қўнғир чўкма	Pb(OH) ₂ +Pb аста-секин қораювчи оқ чўкма	Hg ₂ O қора чўкма

VIII боб. АНИОНЛАР 20-жадвал

V группа катионлари аралашмасининг анализи



I–V группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби



61-§. АНИОНЛАР КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Анионларни сифат анализ қилишда уларни синфларга ажратиш учун бир қанча системалар таклиф этилган бўлиб, улардан баъзилари ҳозиргача қўлланиб келинмоқда. Анионларни группаларга ажратиш, тегишли кислоталар ҳосил қиладиган барий ва кумуш тузларининг эрувчанликларини бир-биридан фарқ қилишига асосланади. Анионларни синфларга ажратишнинг ягона системаси йўқ. Ушбу ўқув қўлланмада барча анионлар (уларга BaCl_2 ва AgNO_3 нинг таъсирига кўра) уч группага ажратилган. Биринчи группага барий тузларининг сувда қийин эрий-

диган, иккинчи группага кумуш тузларининг сувда ва суюлтирилган кислотада қийин эрийдиган, учинчи группага эса барий ва кумуш тузларининг сувда эрийдиган анионлари киритилган (3-жадвал).

Катионларга қарама-қарши ўлароқ, анионлар кўпинча бир-бирини топишга халал бермайди. Шунинг учун баъзан уларни бир-биридан ажратишга ёрдам берадиган реакциялардан фойдаланилади, холос. Кўпинча анионлар эритмани бўлиб-бўлиб текшириш усули билан, яъни текшириляётган эритманинг айрим улушларидан топилади. Шунга кўра, анионларни анализ қилишда группа реагентлари группаларни бир-биридан ажратиш учун эмас, балки уларнинг текшириляётган эритмада бор-йўқлигини аниқлаш учун қўлланилади. Равшанки, агар эритмада бирор группа анионларининг йўқлиги аниқланса, шу группага кирадиган айрим анионларни топиш учун реакция қилинмайди. Шундай қилиб, анионлар бор-йўқлигини аниқлаш реакциялари умумий анализни анча осонлаштиради.

Юқорида катионларни ўрганишда анионларнинг кўпгина реакциялари билан танишган эдик. Масалан, Ba^{2+} ва Pb^{2+} катионлари SO_4^{2-} ва CrO_4^{2-} анионлари ёрдамида топилган. Аксинча, бу анионларни барий ва кўрғошиннинг бошқа тузлари ёрдамида топиш мумкин. Шунга ўхшаш Ag^+ ионининг реагенти Cl^- — иони бўлганида Cl^- ионини Ag^+ катиони ёрдамида топиш мумкин ва ҳоказо.

Анионларнинг биринчи группаси. Анионларнинг биринчи группаси, сульфат-ион SO_4^{2-} , сульфит-ион SO_3^{2-} , тиосульфат-ион $S_2O_3^{2-}$, карбонат-ион CO_3^{2-} , фосфат ион PO_4^{3-} ва ҳоказолар.

Анионларнинг биринчи группаси учун барий хлорид — $BaCl_2$ нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда группа реагенти ҳисобланади. Биринчи группа анионлари группа реагенти таъсирида Ba^{2+} ионлари билан сувда қийин, аммо кислоталарда яғши эрийдиган тузлар ($BaSO_4$ дан ташқари) ҳосил қилади. Шунинг учун биринчи аналитик группа анионлари кислотали эритмалардан барий тузлари ҳолида чўкмага тушмайди (22-жадвал).

Анионларни аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

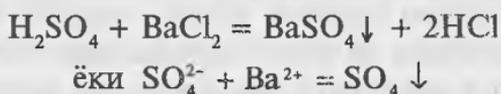
Реактивлар \ Анионлар	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$S_2O_3^{2-}$	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}
BaCl ₂ нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда	BaSO ₄ оқ чўкма	BaSO ₃ оқ чўкма	BaS ₂ O ₃ оқ чўкма	BaCO ₃ оқ чўкма	BaHPO ₄ оқ чўкма
Барийли тузининг HCl га муносабати	эримайди	эрийди SO ₂ гази ажралади	эрийди SO ₂ гази ва S ажралади	эрийди CO ₂ гази ажралади	эрийди
Магнезиал аралашма (MgCl ₂ + NH ₄ OH + NH ₄ Cl)	—	—	—	—	MgNH ₄ PO ₄ оқ чўкма
Молибден суюқлиги (NH ₄) ₂ MoO ₄ + HNO ₃	—	—	—	—	(NH ₄) ₂ PO ₄ · 12MoO ₃ · 2H ₂ O сариқ чўкма
Оксидловчилар KMnO ₄ ёки J ₂	—	эритма рангсизланади	эритма рангсизланади	—	—
Аммонийли тузлар NH ₄ Cl, (NH ₄) ₂ SO ₄	—	—	—	—	—
Фуксин	—	эритмадаги пушти ранг йўқолади	—	—	—
Аланга рангининг бўялиши	—	—	—	—	—

62-§. SO₄²⁻ АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Сулфат иони SO₄²⁻, сульфат кислота H₂SO₄ анионидир. Сульфат кислотанинг барий, стронций, кальций ва кўрғошинли тузлари сувда эримайди. Бошқа сульфатлар: Na₂SO₄, K₂SO₄, NaHSO₄, KHSO₄ яхши эрийди ва эритмалари кислотали муҳит ҳосил қилади. SO₄²⁻ — рангсиз аниондир.

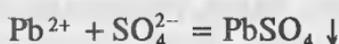
1. Барий хлорид билан ўтказиладиган реакция. SO₄²⁻ ионлари BaCl₂ эритмаси билан оқ чўкма BaSO₄ ҳосил қилади. Барий сульфат кучли кислотанинг тузи бўлиб, сувда ҳам, кислоталарда ҳам эримайди. Бу билан BaSO₄

бошқа ҳамма анионларнинг барийли тузларидан фарқланади; унинг ана шу хоссасидан SO_4^{2-} - ионини топишда фойдаланилади.



Реакцияни тажрибада кўриш учун, масалан, 2–3 томчи натрий сульфат эритмасига 2–3 томчи барий хлорид қўшилади. Оқ чўкма ҳосил бўлади. Чўкма икки қисмга бўлинади ва унинг бир қисмига хлорид кислота ҳамда иккинчи қисмига ишқор таъсир эттирилади. Бунда чўкманing эриш-эримаслиги кузатилади.

2. Кўрғошин тузлари билан ўтказиладиган реакция.
Кўрғошин (Pb^{2+} -иони) эрувчан тузлари SO_4^{2-} ионлари билан оқ чўкма PbSO_4 ҳосил қилади:



Бу чўкма суюлтирилган кислоталарда эримайди, лекин қиздирилганда ўювчи ишқорларда ва аммоний ацетатда эрийди.

$\text{PbSO}_4 \downarrow$ концентранган сульфат кислотада эриб, кўрғошин бисульфат ҳосил қилади:



3. Кумуш нитрат AgNO_3 билан ўтказиладиган реакция.
 AgNO_3 сульфатларнинг суюлтирилган эритмалари билан чўкма бермайди, чунки Ag_2SO_4 сувда деярли яхши эрийди. Лекин сульфатларнинг концентранган эритмаларида оқ рангли Ag_2SO_4 чўкмаси ҳосил бўлиши мумкин.

Микрокристаллоскопик реакция. SO_4^{2-} - иони топиладиган эритманing бир томчисига бир томчи $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ёки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ эритмасидан қўшилади ва четида гардиш доғ пайдо бўлгунча қиздирилади. Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning микрокристаллари ҳосил бўлади (16-расмга қ.).

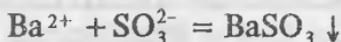
63-§. SO_3^{2-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Сульфит-ион SO_3^{2-} сульфит кислота H_2SO_3 нинг анионидир. Бу анион беқарор бўлиб, сувдаги эритмаларда осонгина ангидрид ва сувга парчаланadi. SO_2 нинг сувдаги эритмаси кислотали реакцияга эга ва унинг таркибида озгина миқдорда H_2SO_3 бўлади. SO_3^{2-} — аниони рангсиздир.

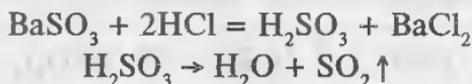
Сульфит кислотанинг тузларидан ишқорий металлларнинг тузларигина сувда яхши эрийди, бошқа сульфитлар сувда турлича эрийди, лекин кислоталарда, чунончи HCl да яхши эрийди, Na_2SO_3 ва K_2SO_3 нинг эритмалари гидролиз натижасида ишқорий муҳит ($\text{pH}=9$) намоён қилади.

Сульфитлар сувдаги эритмаларида аста-секин оксидланиб, сульфатларга айланади.

1. Барий хлорид билан ўтказиладиган реакция. BaCl_2 сульфит-ионлар билан барий сульфитнинг оқ кристалл чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма HCl ва HNO_3 реакция натижасида сульфит ангидрид SO_2 ажралиб чиқади:

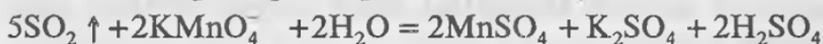


Реакциянинг бажарилши. Натрий сульфитнинг 4–5 томчи эритмасига 4–5 томчи барий хлорид эритмаси қўшилади. Чўкманинг нитрат ва хлорид кислоталардаги эрувчанлиги текширилади. Агар чўкма кислоталарда тўлиқ эримаса, у ҳолда, чўкма барий сульфатдан иборат бўлади.

2. Кислоталар билан ўтказиладиган реакция. Кислоталар ҳамма сульфитларни (сувда эрийдиганларини ҳам, эрмайдиганларини ҳам) парчалаб, $\text{SO}_2 \uparrow$ ажратиб чиқаради:



Сульфит ангидрид газининг ажралиб чиқаётганлиги унинг ҳидидан ёки йоднинг ҳамда калий перманганат эритмасининг рангсизланишидан билинади:



Бу реакция махсус асбобларда ўтказилади (20–21–расм). Склянкага натрий сульфит эритмасидан 5–6 томчи солинади, устидан 5–6 томчи сульфат кислота эритмаси томизилади ва склянканинг оғзи 1–2 томчи йодли (ёки озроқ кислота қўшилган калий перманганатли) пипетка ўрнатилган тиқин билан беркитилади. Реакцияда ажралиб чиқадиган сульфит ангидрид пипеткадаги эритмани рангсизлантиради. Бу тажрибани пробиркада ҳам ўтказса бўлади, бунда ажралиб чиқаётган сульфит ангидридни ҳидидан аниқлаш мумкин.

3. Кучли оксидловчилар билан ўтказиладиган реакциялар. KMnO_4 , йод ва бошқа кучли оксидловчилар сульфит–ионларни SO_4^{2-} — ионларига қадар оксидлайди.

Кислотали муҳитда калий перманганат KMnO_4 сульфитлар таъсирида марганец (II) тузларига қадар қайтарилади, яъни MnO_4^- — ионларига хос бинафша ранг йўқолади:



Ишқорий ёки нейтрал муҳитда KMnO_4 сульфит–иони таъсирида дастлаб олти валентли марганецга мос келади-

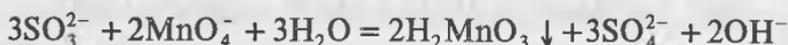


20-расм. Реакцияда ҳосил бўладиган газларни аниқлаш асбоби.

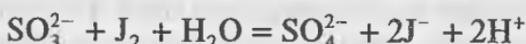


21-расм. Ажралиб чиқаётган газлар аниқланадиган қурилма.

ган манганат кислота иони MnO ҳосил бўлади ва эритма яшил рангга киради. Шундан кейин эритма қиздирилса, манганат кислота $MnO(OH)_2$ нинг қўнғир чўкмаси ҳосил бўлади:



Таркибида сульфит ионлари бўлган эритмага йод эритмаси аралаштирилганда эркин йод учун хос ранг йўқолади:



4. SO_3^{2-} — ионнинг қайтарилиши. SO_3^{2-} — ионида олтингугуртнинг валентлиги оралиқ қиймат (+4) га эга; шунинг учун у ортиши ҳам, камайиши ҳам мумкин. Бошқача айтганда, SO_3^{2-} — ион ҳам оксидланиш, ҳам қайтарилиш хоссасига эга. SO_3^{2-} нинг қайтарилишидан эркин олтингугурт ёки H_2S (водород сульфид) ҳосил бўлиши мумкин.

а) Na_2SO_3 ва Na_2S эритмаларидан 2 томчидан аралаштириб, унга кислотали муҳит вужудга келгунча хлорид ёки сульфат кислота қўшилади. Бунда сульфат кислота водород сульфидни олтингугуртгача оксидлайди, ўзи ҳам олтингугуртгача қайтарилади, натижада олтингугурт чўкмага тушади:



б) Сульфит тузи эритмасига HCl нинг 2 н эритмасидан мўлроқ қўшилади ва унинг устига рух металининг кичикроқ бўлаги ташланади ва қиздирилади.

Бунда H_2S ажралиб чиқади. Уни ҳидидан ёки $Pb(CH_3COO)_2$ ёки Na_2PbO_2 эритмаси билан қўлланган қоғознинг қорайишидан билиш мумкин. H_2S нинг ажралиб чиқиши SO_3^{2-} ионининг қайтарилганлигини билдиради: Реакция тенгламаси:



Қоғознинг қорайиши реакцияси:



64-§. CO_3^{2-} — АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Карбонат иони CO_3^{2-} — эркин ҳолатда мавжуд бўлмай-диган карбонат кислота H_2CO_3 нинг анионидир. Бу кислота ҳосил бўлган заҳоти батамом ангидрид (CO_2) ва сувга парчаланиб кетади. H_2CO_3 жуда кучсиз кислота бўлганидан ишқорий металлларнинг карбонатлари ишқорий муҳитга эга. H_2CO_3 нинг ўрта тузларидан фақат калий, натрий ва аммоний тузлари сувда эрийди, CO_3^{2-} — иони рангсиз аниондир.

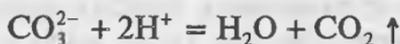
1. Барий хлорид билан ўтказиладиган реакция. BaCl_2 CO_3^{2-} — ионини оқ чўкма BaCO_3 ҳолида чўктиради: чўкма HCl , HNO_3 ва CH_3COOH да эрийди, бунда CO_2 ажралиб чиқади:



CO_2 нинг ажралиб чиқиши CO_3^{2-} — иони учун хосдир.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий карбонатнинг 4–5 томчи эритмасига 4–5 томчи BaCl_2 эритмаси қўшилади.

2. Кучли кислоталарнинг суюлтирилган эритмалари билан ўтказиладиган реакция. Кучли кислоталар карбонатларни парчалайди, буни CO_2 газининг ажралиб чиқишидан билиш мумкин:



Ажралиб чиқаётган карбонат ангидридни оҳакли ёки барийли сувнинг лойқаланишидан билиш мумкин:



Бу реакция CO_3^{2-} аниони учун хос реакция ҳисобланади.

Оҳакли сувга узоқ вақт давомида CO_2 газни юборилганда чўкма CaCO_3 ҳосил қилиб эрийди:



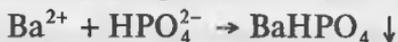
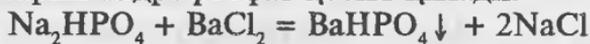
Тажриба 20- ва 21-расмларда кўрсатилган асбобда ўтказилади. Пробиркага 5–6 томчи карбонат эритмаси ва 5–6 томчи сульфат кислота эритмалари томизилади. Пробирканинг оғзи шиша най ўрнатилган тиқин билан беркитилади, найнинг иккинчи учи янги тайёрланган оҳакли сув солинган пробиркага туширилади. Оҳакли сувнинг лойқаланиши, бир оздан кейин эса лойқанинг эриб кетиши кузатилади.

65-§. PO_4^{3-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Фосфат–ион PO_4^{3-} ўртача кучга эга бўлган ортофосфат кислота H_3PO_4 анионидир. У уч асосли кислота бўлиб, уч қатор туз ҳосил қилади: Фосфатлар Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 ва б. гидрофосфатлар Na_2HPO_4 , CaHPO_4 ва б.; ди-гидрофосфатлар NaH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ва б.

Фосфат кислотанинг тузларидан фақат ишқорий металлар ва аммоний билан ҳосил қилган тузлари ҳамда ишқорий ер металлларнинг дигидрофосфатлари, масалан, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ сувда эрийди. Бошқа тузлари сувда эримайди. Лекин минерал кислоталарда, кўпчилиги эса сирка кислотада ҳам эрийди. PO_4^{3-} — рангсиз иондир. Фосфат ионини аниқлаш реакцияларини ўтказишда фойдаланилади.

Барий хлорид билан ўтказиладиган реакция. BaCl_2 нейтрал муҳитдаги эритмаларда фосфат ионлари билан оқ чўкма — барий гидрофосфат ҳосил қилади:

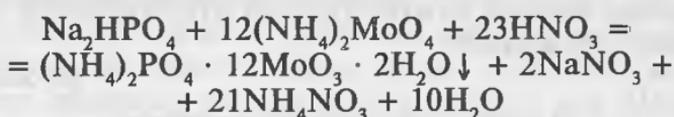


Ўювчи ишқорлар ёки NH_4OH иштирокида гидрофосфат HPO_4^{2-} — ионлари фосфат PO_4^{3-} — ионларга айланади ва ўрта тузлар ҳосил қилади:

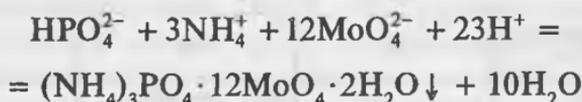


BaHPO_4 ва $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ сульфат кислотадан бошқа кислоталарда эрийди.

Молибден суюқлиги билан ўтказиладиган реакция. Аммоний молибдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ нинг нитрат кислотатаги эритмаси таркибида PO_4^{3-} -ионлари мавжуд эритмага таъсир эттирилганда аммоний фосфоромолибдатнинг кристалл ҳолидаги сариқ чўкмасы ҳосил бўлади:



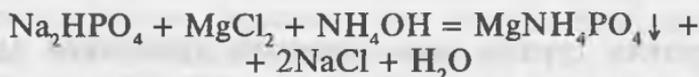
ёки ионли шаклда:



Ҳосил бўлган чўкма натрий гидрофосфатда эрийди, шунинг учун реактивдан мўлроқ қўшиш керак.

Бу реакцияда бир неча томчи HNO_3 қўшилган ва 50–60° гача қиздирилган 5–6 томчи молибден суюқлиги эритмасига Na_2HPO_4 эритмасидан 1–2 томчи томизилади. Сариқ кристалл чўкманинг ҳосил бўлиши PO_4^{3-} ион борлигидан далолат беради.

Магнезиал аралашма билан ўтказиладиган реакция. Фосфат-ионлар PO_4^{3-} магний тузларининг эритмалари билан NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида магний-аммоний фосфатнинг кислоталарда осон эрийдиган оқ кристалл чўкмасини ҳосил қилади:



ёки



Тажриба қилиб кўриш учун 2–3 томчи натрий гидрофосфат эритмасига 2–3 томчи аммоний хлорид, 2–3 томчи аммиак ва 2–3 томчи магний хлорид эритмалари қўшилади. Оқ кристалл чўкма тушади. Олинган чўкманинг нитрат ва хлорид кислоталарда эриши текширилади.

66-§. II АНАЛИТИК ГРУППА АНИОНЛАРИ

II группага асосан кислородсиз кислоталарнинг анионлари: хлорид — ион Cl^- , бромид-ион Br^- , йодид-ион I^- ва б. киради. Бу анионлар нитрат кислотали эритмаларда Ag^+ иони таъсирида чўкмага тушади, чунки уларнинг ҳосил қилган кумуш тузлари суюлтирилган HNO_3 эримайди (23-жадвал).

23-жадвал

II группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар Реактивлар	Cl^-	Br^-	I^-
AgNO_3 , HNJ_3 иштирокида	AgCl оқ чўкма	AgBr оч-сарик чўкма	AgI сарик чўкма
Кумуш тузларига NH_4OH нинг таъсири	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ҳосил қилиб эрийди	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$ ҳосил қилиб эрийди	Оз эрийди
Кучли оксидловчилар (MnO_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Cl_2 ажралади	Br_2 ажралади	I_2 ажралади
Cl_2 ли сув (бензол иштирокида)	—	Br_2 таъсирида бен- зол қавати қўнғир рангта бўялади	I_2 бензол қавати- ни бинафша рангта киритади
NaNO_2 ёки KNO_2 (H_2SO_4 иштирокида)	—	—	I_2 ажралади
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	—	—	PbI_2 сарик чўкма
CdCO_3	—	—	—

Биринчи группа анионларининг кўпчилиги AgNO_3 билан реакцияга киришиб, сувда эримайдиган тузлар ҳосил қилади, лекин уларнинг ҳаммаси нитрат кислотада эрийди ва II группа анионларини топишга халал бермайди. II группа анионларининг Ba^{2+} катиони билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эрийди.

Демак, II группа анионларининг умумий, яъни группа реагенти суюлтирилган HNO_3 иштирокида AgNO_3 дир. II группа анионлари рангсиздир.

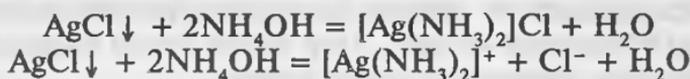
67-§. Cl⁻ АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Хлорид-ион хлорид кислота HCl анионидир. Хлорид кислота газ ҳолатдаги водород хлориднинг сувдаги эритмаси бўлиб, энг кучли минерал кислоталар қаторига киради. Шунинг учун бу кислотанинг кучли асослар билан ҳосил қилган тузлари, масалан, NaCl, CaCl₂ ва бошқа хлоридларнинг сувдаги эритмаси нейтрал муҳитли бўлади. HCl нинг кучсиз асослар билан ҳосил қилган тузларининг эритмаси эса кислотали муҳитга эга. HBr ва HI кучли кислоталар бўлганлиги учун юқорида айтилган фикрлар бромид ва йодидларга ҳам тааллуқлидир.

Хлоридлардан AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂ ҳамда висмут, сурьма ва калийнинг асосли тузлари сувда қийин эрийди. Қолган хлоридлар сувда яхши эрийди.

1. Кумуш нитрат билан ўтказиладиган реакция. AgNO₃ хлорид-ион Cl⁻ билан оқ сузмасимон чўкма AgCl ни ҳосил қилади. Ёруғлик таъсирида чўкма аввал кулранг-бинафша тусга кириб, сўнгра қораяди (парчаланеди).

Кучли кислотанинг қийин эрийдиган тузи бўлган — AgCl кислоталарда, масалан, HNO₃ да эримайди; лекин у Ag⁺ ионини комплекс ҳолида боғловчи моддалар: Na₂S₂O₃, KCN ва NH₄OH таъсирида осон эрийди. NH₄OH таъсирида эриганда қуйидагича реакция бориб, комплекс бирикма ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган комплекс бирикма эритмасига нитрат кислота қўшилса, комплекс ион парчаланеди, натижада AgCl ↓ яна қайтадан чўкмага тушади:



ёки



Агар чўкмада AgCl дан ташқари AgJ ва AgBr тузлари ҳам бўлса, аммоний гидроксид таъсирида AgJ умуман эримайди, чунки унинг эрувчанлик кўпайтмаси жуда кичик ($\text{ЭК}_{\text{AgJ}} = 1,5 \cdot 10^{-16}$).

$E_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$ бўлганлиги учун кумуш бромид NH_4OH да эримади, лекин унинг эрувчанлигини аммоний гидроксиднинг ўрнига $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ни ишлатиш йўли билан анча камайтириш мумкин.

Аммоний карбонат сувда гидролизланиб, эритмада NH_4OH нинг кичик концентрациясини ҳосил қилади, унинг таъсири AgCl ни эритиш учун етарли бўлса ҳам, AgBr чўкмасини эритиш учун етарли бўлмайди.

2. MnO_2 , KMnO_4 , KClO_3 ёки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сингари кучли оксидловчилар билан ўтказиладиган реакция. Кучли оксидловчилар кислотали муҳитда Cl^- – ионини эркин хлор-гача оксидлайди, Масалан:



Хлор ажралиб чиқаётганлигини ҳидидан ёки йодкрахмалли қоғознинг кўкаришидан билиш мумкин.

Тажиба ўтказиш учун оксидловчиларнинг бирортасидан пробиркага озгина солинади, устига 4—5 томчи концентранган хлорид кислота томизилади. Аралашма эҳтиётлик билан бир оз қиздирилади.

Бунда хлор гази ажралиб чиқади. Бундай Cl_2 гази йодни KJ таркибидан сиқиб чиқаради:



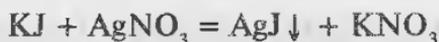
Текширилаётган эритма таркибида бромид ва йодид-ионлар бўлмагани маъқул, улар эркин ҳолда ажралиб чиқиб, хлорни аниқлашга халал беради.

68-§. J- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

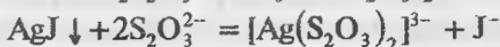
J- иони рангсиз бўлади. У водород йодиднинг сувдаги эритмаси бўлган йодид кислотанинг анионидир.

Бу кислота хлорид ва бромид кислоталар каби кучли кислотадир. Йодид ионининг тузларидан: AgJ , PbJ_2 , Hg_2J_2 , CuJ_2 сувда эримади.

1. Кумуш нитрат билан ўтказиладиган реакция. AgNO_3 нинг йодид ионлари билан ўзаро таъсирланиши натижа-сида кумуш йодиднинг оч сариқ чўкмаси ҳосил бўлади:



AgJ аммиакда эримайди (AgCl шу билан фарқ қилади). Кумуш йодид натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3$ ва калий цианид KCN таъсирида эрийди ва комплекс тузлар $[AgS_2O_3]$, $[Ag(S_2O_3)_2]$, $[Ag(CN)_2]^-$ $Na_2S_2O_3$ билан олиб бориладиган реакция уни ортиқча миқдорда қўшилишини талаб қилади:

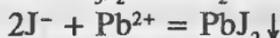


Шунингдек, AgJ чўкмасига рух метали кукунини (суб иштирокида) таъсир эттирилса, AgJ парчаланadi:



Бу реакцияни тажрибада кўриш учун 4—5 томчи натрий йодид эритмасига 4—5 томчи $AgNO_3$ эритмаси қўшилади. Аралашма центрифугаланади, сўнгра ажратилган чўкма устига 5—6 томчи сув томизилиб, озроқ рух кукунидан ташланади ва шиша таёқча ёрдамида яхшилаб аралаштирилади. Кумуш металнинг қорамтир чўкмаси ҳосил бўлади.

2. Кўрғошин тузлари билан ўтказиладиган реакция йодидларга Pb^{2+} ионларининг сувда эрувчан тузлари таъсир эттирилганда кўрғошин йодиднинг сариқ чўкмаси ҳосил бўлади:



Чўкма сувда қиздирилганда эриб кетади, эритма совитилганда қайтадан чўкма ҳосил бўлади.

3. Оксидловчилар билан ўтказиладиган реакция. Йодид-иони Cl^- ионларига нисбатан осон оксидланади. Ҳатто Fe^{3+} ва Cr^{2+} сингари кучсиз оксидловчилар ҳам йодидлар таркибидан эркин йодни ажратиб чиқаради:



KNO_2 ёки $NaNO_2$ кислотали муҳитда йодид-ионини эркин йодгача оксидлайди;



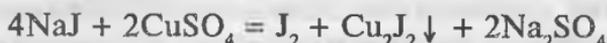
ёки



NO_2^- йодид ионини сирка кислота иштирокида оксидлайди. Бундан NO_2^- ни топишда фойдаланилади.

Реакциянинг бажарилиши. Текширилаётган эритманинг 3—4 томчисига 2н H_2SO_4 эритмасидан 2—3 томчи, крахмал эритмасидан 2—3 томчи ва KNO_2 ёки NaNO_2 эритмасидан 2—3 томчи қўшилади. Эритманинг кўк рангга кириши J^- ионлари борлигини кўрсатади. Эритма қиздирилганда кўк ранг йўқолади, эритма совиганда ранг қайтадан пайдо бўлади.

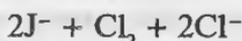
Бу реакция J^- ни топиш учун энг қулай ҳисобланади, чунки кислотали муҳитда Cl^- ва Br^- — ионлари нитрит тузлари таъсирида оксидланмайди.



Оксидловчилардан хлорли сув ва нитрит тузлари кўп ишлатилади. Хлорли сув эркин йодни йодидлар таркибидан осон сиқиб чиқаради :



ёки



Аралашма бензол ёки тозаланган бензин (рангсиз) қўшиб чайқатилса, органик эритувчи қаватидаги эркин йод эриб, уни бинафша рангга киритади. Агар йоднинг миқдори жуда кам бўлса, ўта сезгир реактив крахмал клейстери ишлатилади.

Хлорли сув қўшишда эҳтиёт бўлиш керак. Хлорнинг ортиқча миқдори ҳосил бўлган йодни оксидлаб, йодат кислота HJO_3 гача оксидланиши натижасида ранг йўқолади:



ёки



Агар эритмада J^- ионлар билан бирга Br^- – ионлар ҳам бўлса, аввал J^- ионлари оксидланади, буни бензол қаватида бинафша рангнинг йўқолишидан билиш мумкин. Шундан сўнг Br^- – ионларининг оксидланиши ва эркин Br_2 молекулаларининг ҳосил бўлиши кузатилади, бунда бензол қавати қизил-қўнғир рангга бўялади. Хуллас, хлорли сув ёрдамида J^- ва Br^- – ионларидан бирини иккинчиси иштирокида аниқлаш мумкин.

Йодни аниқлаш реакцияси $2n H_2SO_4$ эритмасидан томизиб кислотали муҳитга келтирилган эритмаларда ўтказилади, чунки ишқорий муҳитда йодга хос ранг йўқолади:



Реакцияни бажариш учун пробиркада KJ тузи эритмасидан бир томчи олиб, 2—3 томчи $2n H_2SO_4$ ва 3—4 томчи бензол (ёки тозаланган бензин) қўшиб, томчилатиб хлорли сув қўшилади. Ҳар бир томчи хлорли сув қўшилгандан сўнг аралашма чайқатилади ва органик эритувчи қаватининг рангига эътибор берилади. Йод учун хос бинафша ранг ҳосил бўлади.

69-§. III АНАЛИТИК ГРУППА АНИОНЛАРИ

I. Анионларнинг III группасига ион нитрат NO_3^- , нитрит NO_2^- , ацетат CH_3COO^- ва бошқалар киради. Бу анионларнинг барий ва кумуш билан ҳосил қиладиган тузлари эрувчандир. Шу сабабли $AgNO_3$ ҳам, $BaCl_2$ ҳам III группа анионларини чўкмага туширмайди. Кумуш тузларидан $AgNO_2$ ($\text{ЭК} = 1,6 \cdot 10^{-4}$), CH_3COOAg ($\text{ЭК} = 4 \cdot 10^{-3}$) ва $AgNO_3$ ($\text{ЭК} = 5 \cdot 10^{-2}$) бошқаларига нисбатан камроқ эрийди, шунинг учун улар етарли даражада концентрланган эритмалардан чўкмага тушиши мумкин. III группа анионларининг умумий реагенти йўқ. NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- анионлари рангсиз ионлардир (24-жадвал).

Анионларни аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар Реактивлар	NO_3^-	NO_2^-	CH_3COO^-
FeSO_4 (конц.) H_2SO_4 ишпирокида	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ қўн-ғир тусли ҳалқа	$[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ қўнғир тусли ҳалқа	—
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{NO}_2 \uparrow$ ажралади		
HCl , H_2SO_4 (суюл-тирилган кислота)	—	NO_2 ажралади	CH_3COOH
KJ (сульфат кис- лота ишпирокида)	—	J_2 ажралади	—
KMnO_4 (сульфат кислота ишпиро- кида)	—	ионига хос олча ранги йўқолади	—
NH_4Cl ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ишпиро-кида қиздириш	—	NO гази ажралади	—
FeCl_3			$\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$

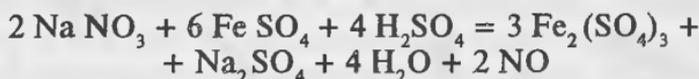
70-§. NO_3^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

NO_3^- – иони энг кучли минерал кислоталардан бўлган нитрит кислота HNO_3 анионидир. Нитрат кислота кўпгина қайтарувчиларни оксидлайдиган кучли оксидловчидир. Шу сабабли HNO_3 анализ пайтида HCl ва H_2SO_4 да эримайдиган кўпгина металл ва қотишмаларни, баъзи сульфидларни эритишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади. Унинг қайтарилишидан кўпинча азот (IV) – оксид NO_2 ёки азот (II) – оксид NO ҳосил бўлади.

Азот (IV) – оксид ҳар хил моддаларнинг концентрланган HNO_3 таъсирида оксидланишидан, азот (II) – оксид эса шу моддаларнинг суюлтирилган HNO_3 таъсирида оксидланишидан ҳосил бўлади. Баъзи ҳолларда нитрат кислота эркин ҳолатдаги азот N_2 ёки аммиак NH_3 ҳосил қилиб қайтарилиши ҳам мумкин.

Нитратлар сувда яхши эрийди, шу сабабли NO_3^- – ионини топишда деярли ҳамма вақт бу ион билан борадиган оксидлаш реакцияларидан фойдаланилади.

1. Темир (II)-сульфит билан ўтказиладиган реакция. FeSO_4 нитрат кислотани ва унинг тузларини азот (II) – оксидгача қайтаради:



ёки



Азот (II) – оксид ортиқча миқдордаги реактив билан қўнғир рангли беқарор комплекс ион $[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$ ҳосил қилади.



Бу реакцияни тажрибада кўриш учун FeSO_4 нинг тўйинган 5—6 томчи эритмасига натрий нитрат эритмасидан 2—3 томчи қўшилади ва аралаштирилади. Сўнгра эҳтиётлик билан пробирка деворлари бўйлаб 5—6 томчи концентранган сульфат кислота қуйилади. Иккала суюқликнинг бир-бири билан туташган жойида тўқ-қўнғир рангли ҳалқа ҳосил бўлади.

Реакцияни бошқа усулда бажариш ҳам мумкин. Соат ойнасига 2—3 томчи NaNO_3 эритмаси томизилади, унинг устига FeSO_4 нинг кичкина кристали солинади ва бир томчи концентранган H_2SO_4 қўшилади. FeSO_4 кристали атрофида қўнғир рангли комплекс бирикма $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ ҳосил бўлади.

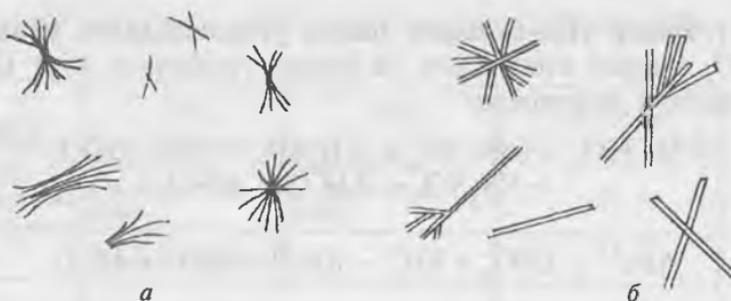
NO_2^- иони ҳам шундай реакция беради. Бу ҳолда реакция суюлтирилган H_2SO_4 билан ва ҳатто CH_3COOH билан ҳам боради.

2. Аммиакгача қайтарилиш реакцияси. Алюминий (Al) ёки рух (Zn) металл NaOH иштирокида нитрат кислота ва унинг тузлари таркибидаги нитрат-ионини аммиакгача қайтаради:



ёки





22-расм. а — нитрон нитрит $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_2$ нинг кристаллари; б — нитрон нитрит $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ нинг кристаллари.

Реакциянинг бажарилиши. $NaNO_3$ ёки $NaOH_2$ нинг 4—5 томчи эритмасига 5—6 томчи бн $NaOH$ эритмаси ва Al (ёки Zn) металининг 1—2 доначаси қўшилади. Пробиркадаги аралашма сув ҳаммомида бир оз қиздирилади. Ажралиб чиқаётган аммиакни ҳидидан ёки пробирка оғзига тугтилган намланган қизил лакмус қоғозининг кўкаришидан билиш мумкин. NO_3^- — ионини топишга NH_4^+ халал беради. Шу сабабли эритмада NH_4^+ иони мавжуд бўлса, эритмага ишқор қўшиб қиздириш йўли билан у йўқотилади.

Нитрон $C_{20}H_{16}N_4$ билан ўтказиладиган микроскопик реакция. Нитрон сирка кислотали муҳитда нитратлар таъсирида $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ таркибли игнасимон кристаллар ҳосил қилади (22 а, б-расм).

Реакциянинг бажарилиши. Текшириляётган нитрат эритмасининг 1 томчисига 5% ли сирка кислотада эритилган органик асос “нитрон” нинг 10% ли эритмасидан 1 томчи томизилади. Бунда нитрон нитратнинг (микроскоп остида қараганда) 22-расмда кўрсатилган шаклдаги игна бойламларига ўхшаш кристаллари ҳосил бўлади.

Нитрон билан нитрит ионлари ҳам кристалл ҳолатдаги чўкма ҳосил қилади. Лекин бу ҳолда ҳосил бўлган кристаллар NO_3^- — иони билан ҳосил қилган кристаллардан анча фарқ қилади.

71-§. CH_3COO^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Ацетат-ион бир асосли анча кучсиз ($K_g = 1,74 \cdot 10^{-5}$) бўлган сирка кислота CH_3COOH анионидир. Унинг деярли барча тузлари — ацетатлар сувда яхши эрийди. Кумуш ацетат бошқаларга нисбатан камроқ эрийди, баъзи асосли тузлар, масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ эса қийин эрийди.

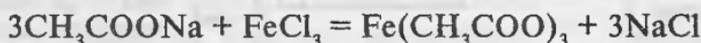
1. Этил спирт билан ўтказиладиган реакция. Сирка кислота ва унинг тузлари эритмаларига концентрланган H_2SO_4 иштирокида спирт таъсир эттирилганда меванинг ҳидини эслатувчи этилацетат эфири ҳосил бўлади.

Уни ҳидидан билиш мумкин.

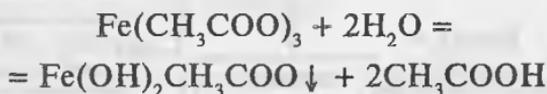


Реакцияни ўтказиш учун 5—6 томчи натрий ацетат эритмасига 5—6 томчи этил спирт ва 5-6 томчи концентрланган сульфат кислота қўшилади. Аралашма сув ҳаммомида қиздирилади, сўнгра совуқ сувли стаканга қуйилади. Бунда хушбўй эфир ҳидининг келиши дастлабки эритмада ацетат ион борлигини билдиради.

2. Темир (III) — хлорид билан ўтказиладиган реакция. FeCl_3 сирка кислота тузларининг эритмалари билан реакцияга киришиб, темир ацетат ҳосил қилади:

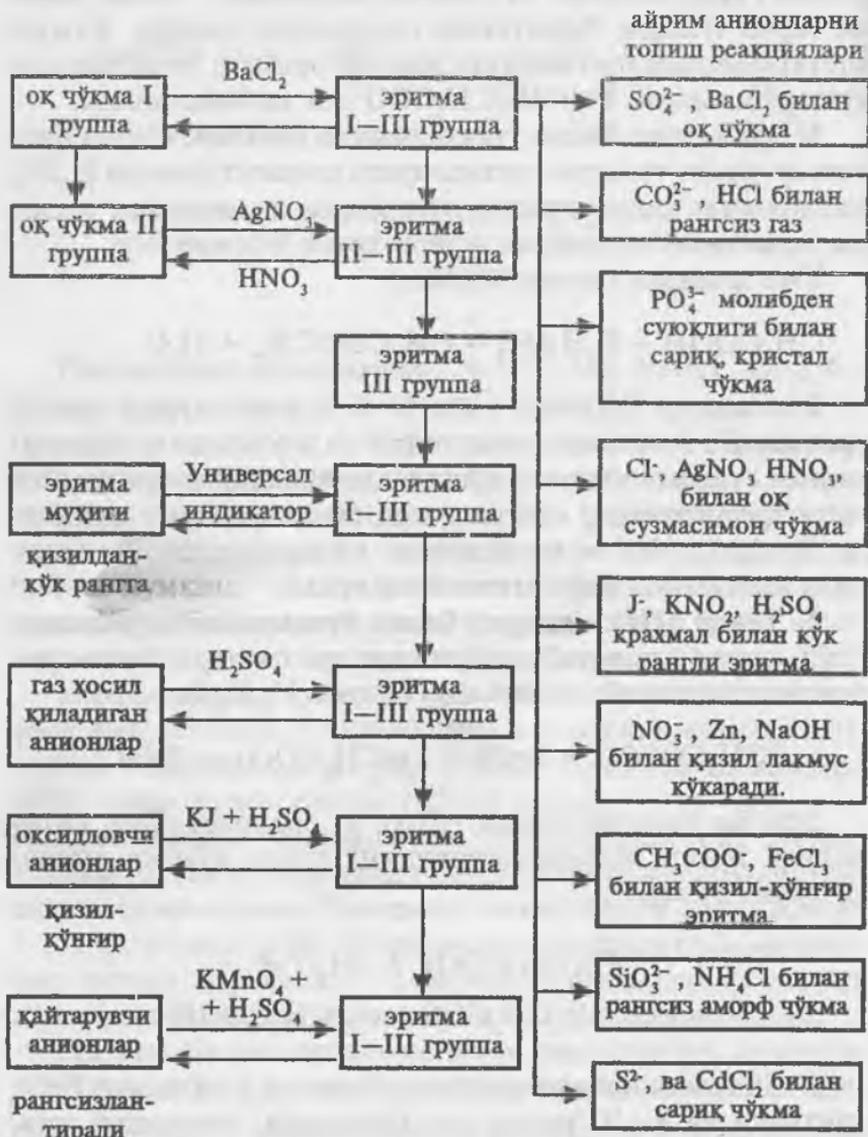


Эритма қиздирилганда гидролиз содир бўлиши натижасида темир гидроксоацетатнинг қизил-қўнғир чўкмаси ҳосил бўлади.



8—10 томчи натрий ацетат эритмасига 3—4 томчи FeCl_3 эритмаси ва 8—10 томчи сув қўшилади. Аралашма қиздирилганда, гидроксотуз чўкмага тушади. I—II—III группа анионлари аралашмаси анализи 25-жадвалда келтирилган.

I—II—III аналитик группа анионлари аралашмасини анализ қилиш схемаси



72-§. САВОЛЛАР ВА МАШҚЛАР

1. Анионлар нечта гурпуага бўлинади?
2. I гурпуа анионларига хос реакция тенгламасини ёзинг?
3. II гурпуа анионларининг умумий реакцияларини келтиринг.
4. III гурпуа анионларининг умумий реагенти борми?
5. III гурпуа анионларига хос реакциялар тенгламаларини ёзинг.
6. BaCO_3 , BaSO_4 , BaHPO_4 чўкмаларини (анионларни) қандай ажратиш мумкин?
7. II гурпуа аниони таъсирида ҳосил бўлган чўкма AgCl ни қандай қилиб эритиш мумкин? Реакциялар тенгламасини ёзинг.

IX боб. ТАРКИБИ НОМАЪЛУМ БЎЛГАН МОДДАНИНГ (ҚУРУҚ ТУЗИНИ) АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

Қуруқ тузни анализ қилиш тартиби.

Туз таркибида қуйидаги катионлар K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ва анионлар SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- бўлиши мумкин (бериладиган туз сувда ёки сирка кислотада эрийди).

Анализ учун берилган контрол тузни эритмага ўтказиш ва анализ қилиш тартиби.

1. Тузни эритиш.

Берилган туздан озгинасини пробиркага солиб, 15—20 томчи дистилланган сув билан аралаштирилади ва туз эритмаси ҳосил қилинади.

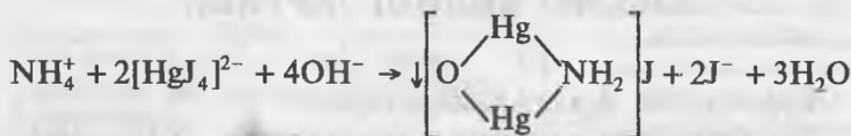
Сувда эрмайдиган тузни сирка кислота таъсирида эритмага ўтказиш ва анализ қилиш. Берилган тузнинг озгина қисмини пробиркага солиб, 2 н CH_3COOH сирка кислота билан аралаштирилади ва ҳосил бўлган туз эритмаси анализ қилинади.

2. Тахминий кузатиш ва синаш:

а) *эритманинг рН ини аниқлаш*. Агар анализнинг олдинги босқичида (туз эритилганда) эритмага кислота қўшилган бўлса, III группа катионларини аммоний сульфид таъсирида чўктирмасдан олдин аралаштирилганда йўқолиб кетмайдиган озгина лойқа ҳосил бўлгунча эритма нейтралланади ва сўнгра эритма рН ини аниқланади. Эритманинг рН ини аниқлаш унинг кучли кислотали ($\text{pH} < 2$) эканини кўрсатганда, яъни унда эркин кислота борлиги тахмин қилинганда ҳам шундай йўл тутиш керак.

б) NH_4^+ ионини топиш. II ва III группа катионлари умумий реагент билан чўктирилганда эритмага NH_4^+ иони киритилади ва шунинг учун уни аввал эритманинг бир қисмидан аниқлаш керак.

Эритмага озроқ ишқор ёки бирор карбонат эритмасидан қуйиб, эрийдиган карбонатлар чўкмага туширилади. Чўкма устидаги эритмага 2—3 томчи Несслер реактиви томизилса, эритмада NH_4^+ ион бўлганида қуйидагича туз чўкмага тушади:



Бу NH_4^+ иони учун жуда сезгир реакция ҳисобланади.

NH_4^+ иони, олдин айтиб ўтилганидек топилади, яъни текшириладиган эритманинг 1-2 томчисига 3-4 томчи NaOH эритмаси қўшилади, аралашма қиздирилади. Бунда аммиак NH_3 нинг ажралиб чиқиши (намланган фенолфталеин қоғози кўкаради) эритмада NH_4^+ катиони борлигини кўрсатади.

в) Fe^{+++} ва Fe^{++} ионларини III группа катионларини чўктиришдан олдин топиш керак, чунки III группа катионлари чўктирилгандан ва чўкма HNO_3 да эритилгандан кейин ҳам темир Fe^{+++} ионлари ҳамда бўлади.

Fe^{+++} ионини топиш. Текшириладиган эритманинг 1—2 томчисига 2н HCl эритмасидан ва $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эрит-

масидан 1—2 томчи қўшиб аралаштирилади. Кўк чўкма — “берлин лазури” (17-жадвал). $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ нинг ҳосил бўлиши эритмада Fe^{+++} иони борлигини кўрсатади.

г) Кислотали муҳитда аниқланаётган эритмадан 1—2 томчи олиб, бир томчи NH_4CNS (ёки KCNS) эритмасидан таъсир эттириш ҳам мумкин. Бунда Fe^{+++} иштирокида $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил бўлиши туфайли эритма қизил рангга киради.

Кислотали муҳитда текшириლაётган эритманинг 1—2 томчисига 2—3 томчи $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади, кўк чўкма “турнбул кўки” нинг ҳосил бўлиши Fe^{++} ионининг борлигини кўрсатади.

3. III группа катионларини II ва I группа катионларидан ажратиш. III группа катионлари иккинчи ва биринчи группа катионларини анализ қилишда қўлланиладиган кўпгина реактивлар ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2HPO_4) билан чўкма ҳосил қилади, шунинг учун уларни II ва I группа катионларидан ажратиш зарур. Текшириლაётган эритмадан 25—30 томчи олиб, унга 8—10 томчи аммоний хлорид NH_4Cl эритмасидан ва томчилаб 2н NH_4OH эритмасидан (чайқатилганда йўқоладиган лойқа ҳосил бўлгунча ёки кучсиз ишқорий муҳит ҳосил бўлгунча) қўшилади. Аралашма қайнагунча қиздирилади, сўнгра III группа катионларининг умумий реagenти $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасидан 25—30 томчи қўшилади, сув ҳамомида 3—5 минут давомида қиздирилади, ҳосил бўлган лойқа центрифугаланади ва чўкма устидаги центрифугатни яна бир-икки томчи $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасидан томизиб (ҳосил бўлган чўкмани чайқатмасдан), чўкиш тўлиқ амалга ошганлиги синаб кўрилади.

Агар центрифугат лойқаланса (демак, чўкиш тўлиқ амалга ошган эмас), эритмага яна 6—8 томчи $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ қўшилади ва аралашма центрифугаланади. Центрифугат бошқа пробиркага олинади. Чўкма таркибида Cl^- ионларининг бўлиши Mn^{2+} катионини аниқлашга халал беради. Шунинг учун чўкма аммоний нитрат қўшилган иссиқ сув билан 3—4 марта ювилади, тозаланган чўкма III группа катионлари аралашмасини анализ қилиш усуллари билан ишланади (12-жадвал).

Эритмани I—II группа катионларини аниқлаш учун тайёрлаш. Центрифугат (3-пункт) таркибидаги ортиқча аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ҳаво таъсирида оксидланиб, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га айланиши мумкин. Натижада у III группа катионлари билан кам эрувчан сульфатлар ҳосил қилади. Демак, центрифугат таркибидаги аммоний сульфид эритмага кислота таъсир эттириш йўли билан парчаланиши зарур. Центрифугат тигелга тўлиқ ўтказилади ва сирка кислота қўшиб, кислотали муҳит ҳосил қилинади, сўнгра ярми қолгунча буғлатилади. Ҳосил бўлган олтингугурт чўкмаси центрифугалаш йўли билан ажратилади, центрифугат эса қуруқ қолдиқ ҳосил бўлгунча буғлатилади. Қуруқ масса аммоний тузлари парчалангунча қаттиқ қиздирилади, чунки II группа катионларининг карбонатлари аммонийли тузлар иштирокида эрувчан бўлади. Қуруқ қолдиқ 10—12 томчи 2 н хлорид кислотада эритилади ва I—II группа катионлари аралашмаси сингари текширилади (10-жадвал).

Текшириладиган туз таркибидаги катионлар топиб бўлингандан кейин анионларни топиш мақсадга мувофиқдир.

1. *I группа анионларини аниқлаш.* 2 томчи нейтрал ёки кучсиз ишқорий эритма ($\text{pH} = 7 - 9$) га 2—3 томчи BaCl_2 эритмасидан қўшинг. Чўкманинг ҳосил бўлиши эритмада I группа анионларининг борлигини кўрсатади (22-жадвал).

2. *II группа анионларини аниқлаш.* Текшириладиган 2—3 томчи эритмага 2—3 томчи AgNO_3 қўшинг. Агар чўкма ҳосил бўлса, бир неча томчи HNO_3 қўшинг. Чўкманинг HNO_3 да эримаслиги эритмада II группа анионларининг борлигини кўрсатади (23-жадвал).

3. *III группа анионларини анализ қилиб топинг* (24-жадвал).

Х боб. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ

73-§. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ ВА УНИНГ ВАЗИФАЛАРИ

Миқдорий анализ аналитик кимёнинг таркибий қисми бўлиб, унинг вазифаси модда таркибига кирган элемент ёки бирикмаларнинг фоиз ҳисобидаги миқдорини аниқлашдан иборат.

Миқдорий анализ фанда ва ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга. Масалан, номаълум модданинг кимёвий формуласи унинг таркибий қисмларининг анализда топилган фоиз ҳисобидаги миқдорига қараб аниқланади.

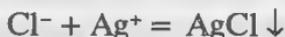
Ишлаб чиқариш жараёнининг ҳамма босқичларида инженер—технолог ишлаб чиқарилаётган материалларнинг сифат ва миқдорий таркибини билиши зарур. Масалан, чўян қуйиш ва ойна ишлаб чиқариш саноатида печга солинадиган материалларнинг таркибини билган ҳолдагина шихтани тўғри тайёрлаш мумкин. Саноат ва металлургиянинг деярли барча тармоқларида жараёнлар миқдорий анализ усуллари ёрдамида назорат қилиб турилади. Геологияни ва, айниқса фойдали қазилмалар топишни миқдорий анализсиз тасаввур этиш қийин.

Қишлоқ хўжалиги амалиётида тупроқ, ўсимлик, ўғитлар, зарарли кимёвий моддалар ва озуқалар таркиби миқдорий жиҳатдан текширилади. Минерал ўғитлар таркибидаги N_2 , P_2O_5 ёки K_2O нинг фоиз ҳисобидаги миқдорига кўра, улардан энг самарали таъсир этувчиларни танлаб олиш мумкин. Ўсимлик зараркунандаларига қарши ишлатиладиган заҳарли моддаларнинг таъсири энг самарали бўлган чегара ҳам миқдорий анализ усуллари ёрдамида аниқланади.

Миқдорий анализни бажаришда кимёвий усуллар билан бир қаторда физик-кимёвий ҳамда физикавий усуллар ҳам кенг қўлланилади.

Миқдорий анализ усуллари

Миқдорий анализ усулларига қуйидагилар киради: 1) тортма (гравиметрик) анализ, 2) ҳажмий (титриметрик) анализ, 3) газ анализи. Миқдорий анализда ҳам сифат анализда қўлланиладиган ионлар реакциясидан фойдаланилади. Масалан, агар хлор (туғрироғи хлорид) ионларининг миқдорини аниқлаш керак бўлса, уни эритмадан кумуш иони билан чўктирилади:



Гравиметрик анализ. Бу усул анализ қилинадиган моддани ва сўнгра ажратиб олинган аниқланадиган элемент (бирикма)ни аналитик тарозида тортишга асосланган. Анализ қуйидаги тартибда бажарилади. Текшириладиган модда намунаси аналитик тарозида тортилади, сўнгра намуна эритмага ўтказилади, зарурий компонент (миқдорини аниқлаш керак бўлган элемент, ион) кам эрувчан ва аниқ таркибли бирикма ҳолида чўктирилади, чўкмани филтрлаб, эритмадан ажратилади (центрифугаланadi). Чўкма массаси ўзгармай қолгунча қуритилади ва аналитик тарозида тортилади. Чўкманинг массасини ва таркибини билган ҳолда зарурий компонентнинг фоиз ҳисобидаги (чўкмадаги ва олинган намунадаги) миқдори ҳисоблаб топилади.

Масалан, 0,06518 г NaCl анализ қилинганда 0,1445 г чўкма тушган. AgCl нинг бир грамм молекуласида (143,3 г) 1 г атом (35,46 г) Cl борлигини назарга олиб, шундай ёзиш мумкин:

143,3 AgCl таркибида 35,5 Cl бор
0,1445 г AgCl таркибида x г Cl бор

$$x = \frac{0,1445 \cdot 35,46}{143,3} = 0,03576 \text{ г.}$$

Хлорнинг топилган миқдорини ҳаммаси аввалги анализ учун олинган ош тузи NaCl нинг таркибида эканлигини назарга олсак, ош тузидаги хлорнинг фоиз миқдорини аниқлаш қийин эмас.

0,06518 г NaCl да 0,03576 г. Cl бўлса,
100 г NaCl да у г Cl бўлади.

$$y = \frac{0,03575 \cdot 100}{0,06518} = 54,86\%.$$

Хлор миқдорини бошқа усул — титрлаш усули билан ҳам аниқлаш мумкин, яъни хлор ионини чўктириш учун сарфланган ва концентрацияси маълум бўлган реактив AgNO_3 эритмасининг ҳажмини ўлчаш билан ҳам аниқлаш мумкин. Реактивнинг аниқ концентрацияли эритмасининг реакция учун сарфланган ҳажмини аниқ ўлчашга асосланган анализ усули *ҳажмий анализ* дейилади.

Ҳажмий анализда таркиби текшириляётган эритмага реактив эритмасидан эквивалент миқдорда қўшилади. Уларнинг эквивалентлик нуқтаси индикатор (масалан, фенолфталеин) ёрдамида ёки бошқа усуллар билан аниқланади. Масалан, сарфланган аниқ концентрацияли ишқор эритмасининг ҳажмини билган ҳолда текшириляётган эритмадаги кислота концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин.

Титриметрик анализ усулининг муҳим афзаллиги шундаки, бу анализни бажариш учун оз вақт — 15-20 минутгача талаб қилинади, тортма анализни бажариш учун 5-6 соат вақт кетади. Шунинг учун амалда, масалан, ишлаб чиқаришни кимёвий назорат қилишда ҳажмий анализ катта аҳамиятга эга.

Газ анализи. Технологик жараёнларни назорат қилиб туришда газ анализи усулидан кенг фойдаланилади. Бу усулнинг асл моҳияти шундан иборатки, газлар аралашмаси махсус реактив эритмаси орқали ўтказилганда айрим компонентларнинг эритмага ютилиши туфайли газлар аралашмасининг ҳажми камаяди. Ана шунга асосланиб, аралашмадаги баъзи газларнинг процент миқдори аниқланади. Масалан, газлар аралашмаси таркибидаги карбонат ангидрид миқдори маълум ҳажмдаги газлар аралашмасини ўювчи натрий эритмаси билан аралаштириб, чайқатиш йўли билан аниқланади. Бунда ишқор эритмаси CO_2 газини тўлиқ ютади. Ютилган газнинг миқдори газлар аралашмаси ҳажмининг қийматига қараб топилади. Реакция қуйидаги тенглама бўйича кетади:



Тортма анализ усулларнинг сезгирлиги, таъсирчанлиги кичик бўлганлиги учун турли моддалар таркибидаги жуда кам миқдорда бўлган элементларни аниқлаб бўлмайди. Бундан ташқари, тортма анализ усулини бажариш учун кўп вақт сарфланади, ҳажмий анализни эса эритмада лойқа моддалар мавжуд бўлганда қўллаш мумкин эмас. Шунинг учун ҳам ҳозирги даврда жуда сезгир, анализни ўтказиш даври қисқа бўлган усуллар яратишга кўп этибор берилмоқда. Бу жиҳатдан физикавий ва физик-кимёвий усуллар катта самара бермоқда.

74-§. АНАЛИТИК ТАРОЗИЛАР

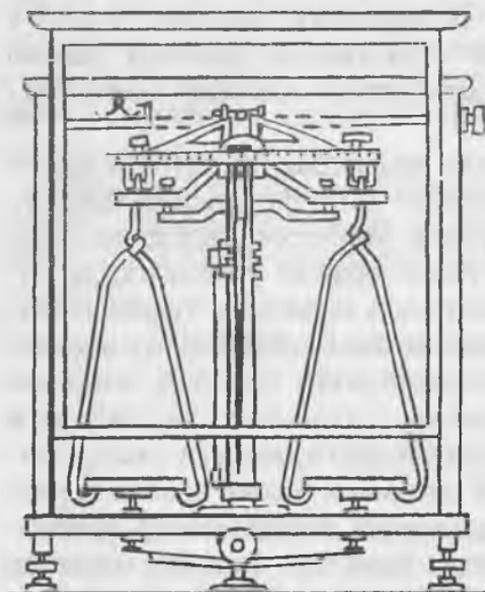
Аналитик тарозилар миқдорий анализда ишлатиладиган асосий асбоб ҳисобланади.

Анализни бошлашдан олдин модда текшириш учун керакли миқдорда тарозидан тортиб олинади. Миқдорий анализнинг бошқа жараёнларида ҳам, масалан, чўкманнинг оғирлигини топишда, концентрацияси аниқ бўлган

эритмалар тайёрлашда ҳам тарозидан фойдаланишга тўғри келади.

Ҳозирги вақтда кимё лабораторияларида турли конструкциядаги аналитик тарозилардан фойдаланилади. Улардан энг кўп қўлланиладигани АДВ-200 типидagi тарозидир (23-расм). Унда намунани 0,0002 г гача аниқликда тортиш мумкин. Бундай тарозиларда кўпи билан 200 г моддани тортиш мумкин.

Аналитик тарозининг асосий қисми ел-



23-расм. Аналитик тарози.

калари тенг ричаг ва колонкадан иборат бўлган тарози шайинидир. Колонканинг юқори қисмига агат ёки пулатдан ясалган горизонтал пластинка маҳкамланган бўлиб, у шайин учун таянч вазифасини бажаради. Шайиннинг марказий қисмида, пастада пулат ёки агатдан ясалган призма ўрнатилган, шайин ана шу призмага таяниб туради. Шайиннинг икки учида, марказий призмадан бир хил масофада қирралари юқорига қараган иккита бошқа призма ўрнатилган. Ён томонлардаги призмаларга “илгаклар” ўрнатилган бўлиб, тарози паллалари ана шу илгаклар ёрдамида шайинга осилиб туради. Призма қирралари қанча ўткир бўлса, тарози ҳам шунча қўзғалувчан ва сезгир бўлади. Тарози призмаларини едирилишдан сақлаш учун тарозида махсус мослама—арретир мавжуд. Арретир тарози ишламай турган вақтда шайин ва паллаларни ушлаб туради. Шайин тарози ишлаб турган вақтдагина ўрта призмага таяниб туриши керак.

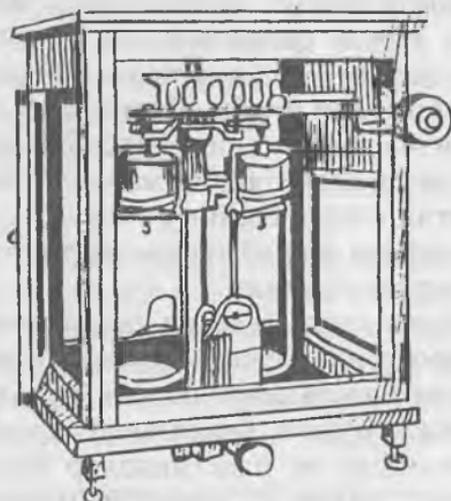
Арретир диски соат стрелкасига тескари буралганда арретир пастга тушади, тарози иш вазиятини эгаллайди, бунда ҳамма призмалар агат пластинкага таяниб туради. Арретир диски соат стрелкаси бўйича бурилганда тарози арретирланади, яъни призмалар ва пластинкалар бири-биридан узоқлашади. Бунда, шайин ва илгаклар махсус таянчларга тиркалади, призмаларнинг қирралари ўзининг таянч юзаларига тегмайди ва едирилмайди. Арретир диски секин ва эҳтиётлик билан буралади, акс ҳолда, қўпол ҳаракат қилинганда тарози ишдан чиқади.

Шайиннинг ўртасига стрелка маҳкамланган, унинг ўнга ва чапга силжишини колонка асосига маҳкамланган пастки шкала бўйича кузатиш мумкин. Тарозининг иккала палласига тенг миқдорда юк қўйилганда стрелка нолдан икки томонга бир хил даражада оғади. Стрелканинг юқори қисмида кичикроқ гайка бўлиб, у юқори томонга сурилганда тарозининг сезгирлиги ошади, чунки оғирлик маркази билан таянч нуқтаси яқинлашади, пастга сурилганда эса тарозининг сезгирлиги камаяди.

Тарозига чанг, нам ва ҳаво кирмасин учун ойнали филоф ичида сақланади. Филофнинг олд томонида қўтариладиган ва икки ён томонида эшикчаси бўлади. Эшикчалар тарози палласига тошларни ёки тортиладиган намунани

қўйиш учунгина очилади. Эшикчаларни ёпгандан кейингина тарози арретирдан бўшатилади ва тортилади. Филофнинг винтли оёқчалари бор, улар металлдан ясалган подкладка (қистирманинг) ўймаларига маҳкамланган бўлади.

Аналитик тарозиларда тортиш учун 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1 г ёки 100, 50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1, 1 г ли тошлар тўплами махсус қутичага жойлаштирилган бўлади (24- ва 25-расм).



24-расм. АДВ-200 типидagi демпферлик тарози.



25-расм. Соат ойнаси.

Граммнинг улушларига тенг тошчалар шаклига кўра, бир-биридан фарқ қилади: 0,5 ва 0,05 граммли тошчалар олтибурчак кўринишида, 0,2 ва 0,002 граммли тошчалар квадрат шаклида, 0,1 ва 0,001 граммли тошчалар учбурчак шаклида бўлади. 1 дан 100 граммгача бўлган йирик тошлар, одатда латун (жез)дан ясаиб, уларга тилла суви юритилган ёки никелланган бўлади: майда тошчалар алюминий ёки никелдан ясалган. Тошлар қутисидида учига суяк ёки пластмасса қопланган пинцет бўлиб, ана шу пинцет ёрдамида тошлар тарозига қўйилади ёки олинади.

Моддани тўғридан-тўғри тарози палласига қўйиш асло ярамайди, чунки бунда тарози бузилади. Шунингдек, моддани қоғоз варағига солиб тортиш ҳам ярамайди; одатда тортиладиган модда бюкс деб аталадиган ва қоққоғи силлиқланган стаканчага ёки соат ойнасига (26-

ва 27-расм), ёхуд тигелга, пробиркага ва бошқа идишларга солиб тортилади.

Тортиш натижалари тўғри бўлиши учун тортилаётган буюмларнинг температураси тарози температураси билан бир хил бўлиши лозим. Тортиладиган буюмнинг температураси тарози температурасига келиши учун буюмни тарози ёнига, камида 20 минут қўйиб қўйиш керак. Қўйиб қўйилган буюм ҳаводан сезиларли миқдорда сув буғини ўзига шимиб олмаслиги ва натижада офирлиги ошмаслиги учун у эксикаторга (28-расм) қўйилади.

Оддий ва АДВ-200 аналитик тарозилардан ташқари демпферли тарозилар ҳам бор. Бу хил тарозилар тузилишининг энг асосий хусусиятлари шундан иборатки, уларда тарози стрелкасининг тез тебранишини тўхтатувчи ҳаволи тинчлантиргич (демпфер) лар бўлади. Бу тарозиларда майда тошларни қўйиш учун автоматик асбоблар ва стрелканинг шкаладаги ҳолатини кўрсатувчи махсус мослама ҳам бор. Демпферлар алюминийдан ясалган ичи кавак цилиндрлар бўлиб, усти қопқоқ билан ёпилган, паст томони эса очиқ бўлади. Бу цилиндрлар илмоқлар ёрдамида ҳалқаларга осилади ва тарози паллаларининг юқорисида туради. Демпфер цилиндрлар диаметри уларга қараганда каттароқ бўлган, усти очиқ ва пасти берк иккита алюминий цилиндрларнинг ичига кириб туради. Ташқи цилиндрлар тарози колонкасига (устунига) қўғолмайдиган қилиб маҳкамланган бўлади. Арретир туширилганда тарози шайини ва паллалари билан бирликда демпфер ци-



26-расм. Соат
ойнаси.



27-расм. Бюкс.



28-расм. Эксикатор ва
унинг ичига
қўйиладиган таглик.

линдрлар ҳаракатланиб, ташқи цилиндрнинг ичига киради ёки ташқи цилиндрдан чиқади. Бунинг натижасида ҳаво таъсирида тормозланиш содир бўлиб, тарозининг тебраниши тезда тўхтайд.

Бу вақтда тарози стрелкаси нолинчи нуқтага (тарози палласида юк бўлса, мувозанат нуқтасига) тўғри келувчи ҳолатда тўхтаб қолади.

Шайининг ўнг томонидаги халқага, шайинга перпендикуляр қилиб горизонтал планка ўрнатилган. Оғирлиги 10 мг дан 990 мг гача бўлган халқа шаклидаги майда тошлар бу планка устига осиб қўйилади. Бу майда тошлар планка устига тарози шкафининг ўнг томони ташқарисига ўрнатилган дискли даста бураб осилади. Дискли даста ҳар икки томонга бураладиган иккита дискдан иборат бўлиб, бу дискка рақамлар ёзилган бўлади. Ташқи дискни бураш билан планкага 100, 200, 300 ... 900 мг тошларни осиб қўйиш мумкин. Бу эса тарозининг ўнг палласига 0,1, 0,2, 0,3...0,9 г оғирликдаги тошни қўйиш билан тенгдир. Худди шу йўл билан кичик дискни бураб, планкага 10, 20, 30... 90 мг ли тошлар осиб қўйилади, яъни тарозининг ўнг палласига граммнинг юздан бир улуши қўйилади.

Қўйилган тошларнинг умумий оғирлиги дискнинг ёнига ўрнатилган кўзғалмас кўрсаткич (стрелка) ёрдамида топилади. Масалан, агар ташқи дискда кўрсаткичнинг тўғрисида 8 рақами ва ички дискда 30 рақами кўрсатилган бўлса, бу деган сўз, планкага (ёки тарозининг ўнг палласига) 830 мг, яъни 0,83 г тош қўйилган, демакдир.

Бу тарозида миллиграмм ва унинг ўнлик улушлари стрелканинг оғиш катталигига қараб аниқланади.

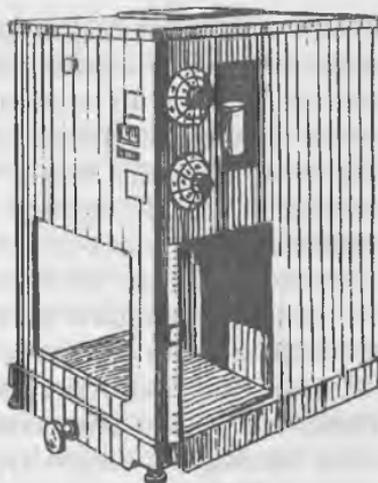
Стрелканинг қанча оғанлиги *вейтограф* деб аталадиган асбоб, яъни тарози стрелкасига маҳкамланган микрошкalanинг катталаштирилган тасвирини ёруф экранда кўрсатувчи оптик мослама ёрдамида ҳисоблаб топилади. Бу экран шкафнинг орқа деворига ўрнатилган ва арретир диски бурилганда автоматик равишда уланадиган (трансформатор орқали) ёриткич (лампочка) билан ёритилиб турилади.

Тарози паллалари бўш бўлган вақтда микрошкала нолинчи чизигининг экрандаги тасвири шу шкала ўртасидаги вертикал чизиққа тўғри келса, тарозининг ўнг палласига 10

мг юк қўйилганда стрелка тебранишдан тўхтаса, бу чизиқ шкаланинг чап томонидаги ўнинчи даражаси устида туради. Шундай қилиб, шкаланинг рақам билан белгиланган ҳар бир чизиғи 1 мг га тўғри келади.

Икки қўшни чизиқлар оралиғи ўнта тенг қисмга бўлинган бўлиб, уларнинг ҳар қайсиси 0,1 мг га тўғри келади ҳамда вейтограф экрандаги шкала бўйича ҳисоблашда миллиграмм ва унинг улушлари сонини, яъни аниқланаётган оғирликнинг учинчи ва тўртинчи хоналаридаги рақамларни кўрсатади.

Аналитик тарозиларнинг энг янги моделлари Меттлер системасидаги бир елкали электромагнит автоматик тарозилардир (29-расм). Улар бир неча типда бўлади: 200 г гача юк тортадиган, 0,1 мг гача аниқликдаги аналитик тарози, тортиш аниқлиғи 0,01 мг ва 100 г гача юка тортадиган ярим-микромимёвий (микрoхимический) тарози, аниқлиғи 0,001 мг гача ва 20 г га қадар юкни тортадиган микромимёвий тарози ва б. Бу тарозиларда тортиш жуда оддий бўлиб, атиги 15 сек вақтни олади. Тортиладиган буюм тарози палласига қўйилади, эшиги беркитилади, тарози уланади ва 10—15 сек ўтгандан кейин тарози шкаласида тортилган буюм массасини кўрсатувчи рақамлар пайдо бўлади. Бундай тарозидида тортишда хатолар деярли содир бўлмайди.



29-расм. ВАО-200-бир елкали аналитик тарози.

75-§. ДЕМПФЕР ТАРОЗИДА ТОРТИШ ТЕХНИКАСИ

1. Тортишга киришишдан аввал ёриткич ёритиш манбаига уланади.

2. Нолинчи нуқтанинг ҳолати тўғриланади. Бунинг учун шкафнинг эшикчасини очмасдан туриб, арретир диски аста-секин охиригача буралади. Бу вақтда ёриткич лам-

почкаси автоматик равишда уланади ва вейтограф экранда тарози стрелкасига бириктирилган микрошкalanинг катталаштирилган тасвири пайдо бўлади. Стрелка тўхтагунча микрошкalanинг тасвири ҳам экран бўйлаб ҳаракатланиб туради. Лекин стрелканинг тебраниши демпферлар туфайли қарийб бирданига тўхтайди ва микрошкalanинг экрандаги тасвири ҳам ҳаракатланмай қолади. Тарози палларида юк бўлмаган вақтда шкalanинг нолинчи чизиги экрандаги вертикал чизиққа аниқ тўғри келиши керак. Агар нолинчи чизиқ вертикал чизиққа тўғри келмаса, мослама винти каллагини чапга ёки ўнгга бураб тўғрилаш керак. Мослама винт тарози пастки тахтасининг ташқарига чиқиб турган қисмида арретир диски устида жойлашган.

3. Тортиладиган моддани тарозининг чап палласига, кутичадаги тошларни эса тарозининг ўнг палласига қўйиб, тортилаётган модда оғирлиги 1 г гача аниқлик билан техник тарозида тортиб олинади (аниқ тортиш учун аналитик тарозидан фойдаланилади).

4. Тарозининг эшикчасини ёпиб, граммнинг ўндан бир ва юздан бир улушларини топишга киришилади. Бунинг учун майда тошларни тарозига қўядиган автоматик мосламанинг ташқи дискини бураб, унда кўрсатилган рақамларни кўзгалмас кўрсаткичнинг тўғрисиغا сурилади ва ҳар гал тарози стрелкасининг қайси томонга оғаётганлиги текширилади. Тарози палласига бирор тош қўяётганда ёки ундан олаётганда, яъни дискни ҳар гал бурашдан аввал, тарозини арретирлаш зарур.

Граммнинг ўндан бир улушлари аниқлангач, ички диск ёрдамида худди шу йўл билан граммнинг юздан бир улушлари топилади.

5. Тортилаётган нарсанинг оғирлиги юқорида баён қилинганидек 0,1 г гача аниқлик билан топилгандан кейин арретир диски охиригача буралади ва стрелка тебранишдан тўхтагач, вертикал чизиқнинг ҳолати экрандаги шкала бўйича ҳисобланади. Бу шкalanинг йўғон чизиқлари миллиграммга тенг бўлиб, мусбат ва манфий ишорали рақамлар билан белгиланади. Агар стрелка тўхтагач рақамлар мусбат ишорали бўлса, бу қийматни тарози палласига қўйилган тошларнинг оғирлигига қўшиш керак.

Аксинча, шкаладаги рақамлар манфий ишорали бўлса, унинг қийматини тарози палласидаги тошлар оғирлигидан айириш керак.

Масалан, тарози палласига қўйилган тошларнинг умумий оғирлиги 11,83 г бўлиб, экрандаги ҳисоблаш плюс 2,7 мг, яъни 0,00277 ни кўрсатса, у ҳолда тортилаётган нарсаларнинг умумий оғирлиги $11,83 + 0,0027 = 11,8327$ г бўлади.

Аксинча, манфий ишорали сон бўлса, оғирлик:

$11,83 - 0,0027 = 11,8273$ г га тенг бўлади.

Одатда, тарози стрелкаси чап томонга оғса, яъни манфий ишорали бўлса, ўнг палладаги тош камайтиради. Натижани доимо шкаланинг мусбат томонидан олиш керак.

Тортиб бўлгандан кейин тортилаётган нарса ва тошлар тарози паллаларидан олиб қўйилади. Майда тошларни олиш учун иккала дискнинг нолинчи чизиқлари кўзгалмас кўрсаткич рўпарасига суриб келтирилади.

XI боб. ТОРТМА АНАЛИЗ

УМУМИЙ ҚОНДАЛАР

Тортма анализда тортилаётган модда намунаси сувда ёки бирор бошқа эритувчида эритилади ва аниқланадиган элемент реактив таъсирида кам эрувчан бирикма ҳолида чўктирилади. Ҳосил бўлган чўкма филтрлаш йўли билан ажратиб олинади, ювилади, қурилади, қиздирилади, хона температурасигача совитилади ва, ниҳоят, тарозида тортилади. Сўнгра текширилаётган модда таркибидаги элементнинг фоиз миқдори ҳисоблаб топилади.

Чўктириш айтиб ўтилган жараёнларнинг энг муҳими ҳисобланади, анализ натижасининг аниқлиги чўктирувчининг тўғри танлаб олинганлигига, ундан зарурий миқдорда қўшилганлигига, чўктириш шароитига кўп даражада боғлиқ бўлади. Агар тегишли аналитик чоралар кўрилмаса, чўктириш жараёни анча қийинчиликлар туғдириши (масалан, коллоид эритма ҳосил бўлиши, бошқа моддаларнинг биргалашиб чўкиши ва б.) ва анализ натижалари мутлақо нотўғри чиқиши мумкин.

76-§. ЧЎКМАЛАРГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР. ЧЎКТИРУВЧИНИ ТАНЛАШ

Элементнинг бирор қийин эрийдиган бирикмаси бир қатор талабларни қаноатлантиргандагина элементни шу бирикмаси ҳолида чўктириш мумкин. Бу талабларни кўриб чиқишга ўтишдан олдин, анализ вақтида олинган чўкма-ларни одатда қиздиришга тўғри келишига эътибор бе-риш керак. Қиздириш вақтида кўпгина чўкмалар ким-ёвий ўзгаришларга учрайди. Натижада кўпинча, чўкти-рилган бирикмани эмас, балки қандайдир бошқа бирикмани тарозида тортилади. Шу сабабли тортма ана-лизда чўктирилган ҳолат ва тортиладиган ҳолат бўлади.

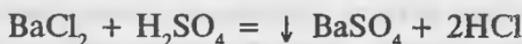
Тегишли реактив таъсирида эритмадан чўктирилган бирикма **чўктириладиган ҳолат** (форма), анализнинг охири-ги натижасини олиш учун тарозида тортиладиган бирик-ма эса **тортиладиган ҳолат** дейилади. Масалан, Fe^{+++} ва Al^{+++} ни аниқлашда анализ қилинаётган эритмага NH_4OH таъсир эттирилганда ҳосил бўлган $Fe(OH)_3$ ва $Al(OH)_3$ гид-роксидлар чўктирилган ҳолат ҳисобланади. Улар қизди-рилганда ҳосил бўладиган сувсиз оксидлар Al_2O_3 ва Fe_2O_3 эса тортиладиган ҳолат ҳисобланади:



Ca^{+2} миқдорини аниқлашда ҳосил қилинадиган каль-ций оксалат CaC_2O_4 чўктириладиган ҳолат, уни қиздир-ган вақтда ҳосил бўладиган кальций оксид CaO тортила-диган ҳолат бўлади;



Баъзан эса чўктириладиган ва тортиладигане ҳолатлар бир хил бирикмадан иборат бўлиши ҳам мумкин. Маса-лан, Ba^{2+} иони эритмадан SO_4^{2-} иони таъсирида чўктири-лади, бунда ҳосил бўладиган $BaSO_4$ қиздирилган вақтда ҳам кимёвий жиҳатдан ўзгармайди:



$BaSO_4$
чўктириладиган
ҳолат

қиздириш

$BaSO_4$
тортиладиган
ҳолат

Худди шунингдек, Ag^+ ионини (ёки Cl^- ионини) аниқлашда кумуш хлорид AgCl чўктириладиган ва тортиладиган ҳолат ҳисобланади. Чўктириладиган ва тортиладиган ҳолатларга бир неча талаблар қўйилади.

Чўктириладиган ҳолатларга қўйиладиган талаблар.

1. Чўктириладиган ҳолат ниҳоятда кам эрийдиган бирикма бўлиши керак. Ҳосил бўладиган чўкмага қўйиладиган талабларга қараб чўктирувчи реагент танланади.

Масалан, Ba^{2+} иони карбонат, оксалат, хромат ва сульфат ионлари билан кам эрувчан тузлар ҳосил қилади:

$$\text{ЭК}_{\text{BaC}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}, \quad \text{ЭК}_{\text{BaCrO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{ЭК}_{\text{BaCO}_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}, \quad \text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

Демак, тортма анализда Ba^{2+} ионини аниқлашда уни BaSO_4 ҳолида чўктириш мақсадга мувофиқдир.

2. Чўкманинг структураси мумкин қадар тезлик билан филтрлашга ва бегона қўшимчалардан тозалаб ювишга имкон бериши лозим.

77-§. ТОРТИЛАДИГАН ҲОЛАТГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

1. Тортиладиган ҳолатнинг таркиби кимёвий тенгламаларга тўла мос келиши лозим.

2. Тортиладиган ҳолат кимёвий жиҳатдан етарли даражада барқарор бўлиши керак. Равшанки, агар тортиладиган ҳолат, масалан, ҳаводан сув буғлари ва CO_2 ни ўзига ютиши, оксидланиши, қайтарилиши, юқори температурада парчаланиши ва шунга ўхшаш жараёнлар натижасида ўз таркибини осонлик билан ўзгартириши мумкин бўлса, бу вақтда иш қийинлашади ва анализ натижасида хатолик кўпаяди.

Бунинг олдини олиш учун ўзгарувчан чўкмаларни, кўпинча, тегишли реактив билан ишлаб ўзгармайдиган ҳолатга келтирилади. Масалан, Ca^{+2} ни аниқлашда ҳаводан H_2O ва CO_2 ни ўзига осон ютувчи CaO чўкмасига тигелда сульфат кислота қўшиб қиздирилади ва CaSO_4 ҳолатига келтирилади.

3. Тортиладиган ҳолат таркибида аниқланаётган элементнинг миқдори мумкин қадар кам бўлиши керак.

Масалан, CaO ва CaCO_3 чўкмаларнинг оғирликларини аниқлашда абсолют қиймати тенг бўлган хатолар кальцийнинг топилган миқдорига турлича таъсир этади:

Тортиладиган ҳолат

5,6 мг CaO да 40,1 мг Ca бор

1 мг CaO да x мг Ca бор

$$x = \frac{40,1 \cdot 5,6}{56} = 0,72 \text{ мг Ca бор.}$$

100 мг CaCO_3 да 40,1 мг Ca бор

1 мг CaCO_3 да y мг Ca бор

$$y = \frac{40,1}{100} = 0,41 \text{ мг Ca бор.}$$

Агар чўкма CaO ҳолатида тортилса, CaCO_3 ҳолида тортилганига қараганда хатолик деярли 2 марта ортади.

Миқдорий анализда олинган натижанинг аниқлиги чўктирувчи реагентни тўғри танлашга ҳам боғлиқ. Чўктирувчи реагент учувчан бўлиши керак, чунки уни чўкмадан ювиш йўли билан йўқотишнинг иложи бўлмаса, қиздирилганда чўкмадан чиқиб кетиши керак. Масалан, Ba^{2+} ионини барий сульфат ҳолида чўктиришда сульфат кислота ишлатилади, чунки у K_2SO_4 , Na_2SO_4 ва бошқа тузларга нисбатан учувчандир. Шу сингари Fe^{3+} ионини чўктиришда KOH , NaOH лар эмас, балки NH_4OH ишлатилади. Лекин бу қоидага доимо риоя қилинавермайди. Масалан, Cu^{+2} ни $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ҳолида чўктиришда NH_4OH ёки KOH ишлатилади, чунки $\text{Cu}(\text{OH})_2$ чўкмаси NH_4OH нинг ортиқча миқдориди эриб кетади.

Чўктирувчи реагентнинг чўктириладиган ион билан селектив таъсирланишига ҳам алоҳида эътибор бериш керак. Акс ҳолда халал берувчи ионларни эритмадан йўқотиш зарур бўлади. Селектив (танлаб) таъсир этиш борасида органик реагентлар алоҳида ўрин эгаллайди, улар миқдорий анализ амалиётида кенг қўлланилади.

Чўктирувчининг миқдори

Эрувчанлик кўпайтмаси қоидасига биноан, эритмада тегишли ионлар концентрациясининг (аникрофи активликларининг) кўпайтмаси берилган температурада чўктири-лаётган бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ортиб кетган шароитдагина чўкмалар ҳосил бўлади.

Кўрғошин сульфатнинг (25°C да) тўйинган эритмаси учун:

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] = \text{ЭК}_{\text{PbSO}_4} = 2,2 \cdot 10^{-8}$$

Агар,

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] = \text{ЭК}_{\text{PbSO}_4} < 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ — бўлса, у ҳолда}$$

эритма тўйинмаган бўлади ва айнаи температурада бу эритмада яна оз миқдордаги кўрғошин сульфатни эритиши мумкин.

Агар ионлар концентрациясининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан “ошиб кетган”, яъни

$$[\text{Pb}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] = \text{ЭК}_{\text{PbSO}_4} > 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ (} 25^{\circ} \text{ да)}$$

бўлса, у ҳолда эритма ўта тўйинган бўлиб, PbSO_4 нинг муайян миқдори ажралиб чўкмага тушиши керак.

Бирор ионнинг амалда тўла чўкиши учун чўктирувчини етарли миқдорда олиш керак. Чўктирувчидан қандай миқдорда олиш кераклигини реакция тенгламасидан тахминан ҳисоблаб топиш мумкин. Масалан, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тузи таркибидаги Ba^{++} иони миқдорини аниқлаш учун 0,5215 г тортим ўлчаб олинди, дейлик. Ba^{++} ионларини тўлиқ чўктириш учун 2н концентрацияли H_2SO_4 эритмасидан қанча ҳажм керак бўлади?

Реакция тенгламасини тузамиз:



Бу тенгламадан кўриниб турибдики, 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тузи билан реакцияга тўлиқ киришиши учун 98 г H_2SO_4 керак; бу миқдор 2н концентрацияли эритманинг 1000 мл ҳажмида бўлиши мумкин. Бундан қуйидагини ёзсак бўлади:

244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ учун 1000 мл H_2SO_4 сарфланади
0,5215 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ учун x мл H_2SO_4 сарфланади.

$$x = \frac{1000 \cdot 0,5215}{244,31} = 2,23 \text{ мл},$$

яъни 0,5215 г барий тузидан Ba^{2+} ионини тўлиқ чўктириш учун 2н концентрацияли H_2SO_4 эритмасидан 2,23 мл олиш керак. Амалда 2,23 мл билан BaSO_4 ни тўлиқ чўктириб бўлмайди, чунки абсолют эримайдиган модда йўқлиги туфайли BaSO_4 чўкмаси устида чўкмаган Ba^{2+} ионлари қолади.

Маълумки, чўкма BaSO_4 устидаги эритма шу электролитнинг тўйинган эритмаси ҳисобланади. Маълум температурада ионлар концентрациясининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасига тенг,

$$\Sigma K_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{ион/л}.$$

Эритмада чўкмай қолган Ba^{2+} ионларини тўлиқ чўкмага ўтказиш учун чўктирувчи SO_4^{2-} ионларининг эритмадаги концентрациясини ошириш керак, яъни сульфат кислотани ҳисоблаб топилган миқдордан кўра кўпроқ олиш керак. Реагентдан ҳаддан ташқари мўл қўшиш ҳам зарарли, чунки чўкма комплекс бирикмалар ёки нордон тузлар ҳосил бўлиши натижасида эриб кетиши мумкин. Тажриба шуни кўрсатадики, BaSO_4 тузи ҳамда Ba^{2+} ионини тўлиқ чўктириш учун 2н концентрацияли сульфат кислота эритмасидан ҳисоблаб топилганига қараганда 1,5 баравар кўпроқ, яъни 2,23 мл эмас, балки 3,5 мл олиш керак.

Чўктириш жараёнида ҳосил бўладиган чўкмалар кристалл ёки аморф ҳолда бўлиши мумкин.

Кристалл чўкмаларнинг ҳосил бўлишида қўшилаётган чўктирувчининг ҳар бир қисми дарҳол бошланғич кристалларни ҳосил қилмайди ва чўктирилаётган модда маълум вақт ўта тўйинган эритмада қолади. Аста-секин чўктирувчи қўшиб борилганда, чўктирилаётган модда асосан ўта тўйинган эритмадан кристалл ҳолида чўкади, сўнгра чўктирилаётган модда шу юзада чўкиши натижасида улар аста-секин катталаша боради ва, ниҳоят, бошланғич крис-

талларга нисбатан йирикроқ кристаллاردан иборат кристалл чўкма ҳосил бўлади.

Аморф чўкмаларнинг ҳосил бўлиш жараёни бошқачароқдир. Бу вақтда чўктирувчининг ҳар бир қисмини қўшиш суюқлик ичида жуда кўп миқдорда майда бошланғич заррачаларнинг ҳосил бўлишига сабаб бўлади, кейинги ҳосил бўлган майда заррачалар аввалги майда заррачалар сиртига ўтирмайди, балки, ўзаро бирикиб, йирик агрегатлар ҳосил қилиши натижасида катталашади ва оғирлик кучи таъсирида идиш тубига чўкади. Бошқача айтганда, бу ҳолда дастлаб ҳосил бўлган коллоид эритма коагуляцияга учрайди. Бу аморф чўкмаларнинг сатҳи жуда катта бўлади ва шунинг учун улар эритмадаги ҳар хил бегона моддаларни ўзига кристалл чўкмаларга нисбатан анча кўпроқ адсорбилайди.

78-§. КРИСТАЛЛ ЧЎКМАЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ШАРТ-ШАРОИТЛАРИ

Кристалл чўкмалар чўктирилаётган вақтда бирор усул билан уларнинг эрувчанлигини ошириш жуда фойдалидир. Чўктириш вақтида эритма мумкин қадар камроқ ўта тўйинган бўлиши учун қуйидагича иш юритиш тавсия этилади:

1) чўктиришда бошланғич модданинг етарли даражада суюлтирилган эритмасидан фойдаланиш ва унга чўктирувчининг суюлтирилган эритмасини қўшиш лозим;

2) чўктирувчи эритмасини жуда секин, томчилатиб (айниқса чўкиш бошланганида) қўшиш керак;

3) чўктирувчи қўшаётганда эритмани доимо шиша таёқча билан аралаштириб туриш зарур;

4) температура кўтарилиши билан кўпчилик чўкмаларнинг эрувчанлиги ортиши сабабли бошланғич эритмани дастлаб қиздириш ва унга чўктирувчининг қайноқ эритмасини қўшиш лозим;

5) чўктирилаётган вақтда эритмага чўкманинг эрувчанлигини оширувчи моддаларни қўшиш ҳам ижобий натижа беради. Масалан, BaSO_4 ни чўктиришда эритмага HNO_3 қўшилади, у эритмада SO_4 ионларини ҳосил қилиши натижасида чўкманинг эрувчанлигини оширади.

Чўкиш охирида чўктирувчидан бир оз ортиқроқ қўшиб, $BaSO_4$ нинг эрувчанлиги яна камайтиради.

Чўктирувчи қўшилгандан сўнг тушган чўкма кўпинча бир неча соат (20—24 соат) тинч қўйилади. Тинч қўйилган чўкма етилади, унинг заррачалари йириклашади. Чўкма етилгандан кейин у филтрдан ўтиб кетмайди ва анча тоза ҳам бўлади, анализ натижасининг аниқлиги ортади.

79-§. АМОРФ ЧЎКМАЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШИ ШАРТ-ШАРОИТЛАРИ

Аморф чўкмалар, одатда эритмада чўктирилади, лекин концентрланган эритмалардан чўктирилса тезроқ чўкади, анча зич, кичик ҳажмли чўкма ҳосил бўлади ва бегона қўшимчадан осонлик билан тозаланади. Шунинг учун аморф чўкмалар концентрланган эритмалардан чўктирувчининг ҳам концентрланган эритмаси таъсирида чўктирилади, бунда чўктирувчини тезроқ қўшиш керак. Бегона ионлар адсорбиланишини камайтириш учун чўкмани яхши аралаштириб, унинг устига 100—150 мм қайноқ сув қўшиш керак.

Кристалл чўкмалардан фарқли ўлароқ, аморф чўкмаларни чўктириб бўлгач, тинч қўйиб қўйилмайди, балки улар шу ондаёқ филтрланади ва ювилади.

Шундай қилиб, кристалл ва аморф чўкмаларни чўктиришга имкон берадиган шароитлар кўп томондан бири-бирига тескаридир.

Аморф ёки кристалл чўкмалар ҳосил бўлгандан сўнг уларни филтрлаб ажратишдан олдин модданинг тўлиқ чўкканлигини аниқлаш зарур. Бунинг учун чўкма устидаги эритма тиниқ бўлгандан кейин ундан стаканга озроқ олиб, 2—3 томчи чўктирувчи реактив эритмаси томизилади. Томчи тушган жойда эритма лойқаланмаса модда тўлиқ чўккан бўлади ва чўкмани филтрлашга киришиш мумкин. Акс ҳолда эритмага яна бир неча мл чўктирувчи реактив эритмаси қўшилади, шиша таёқча билан аралаштирилади, яна қиздирилади ва чўкма етилтириш учун қолдирилади.

80-§. ФИЛЬТРАШ ВА ЧҶКМАНИ ЮВИШ

Ҳосил қилинган чўкмани филтшлаш орқали эритмадан ажратилади ва таркибидаги қўшимча моддаларни чиқариб юбориш учун филтлда ювилади.

Чўкмали эритма кулсиз филтшларда филтшланади. Бундай филтшлар қиздирилганда жуда оз кул ҳосил бўлади, уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Бундай филтш тайёрлашда қоғозга HCl ва HF билан ишлов берилади, кўпчилик минерал моддалар бу кислоталарда эриб, филтшдан чиқиб кетади. Филтш кулининг массаси филтш ўралган қоғозга ёзиб қўйилади. Агар кулнинг массаси 0,002 г дан ортиқ бўлса, у филтш билан ўраб қиздирилган чўкма массасидан айириб ташланади.

Саноатда диаметри 6, 7, 9 ва 11 см, зичлиги ҳам турлича бўлган кулсиз филтш қоғозлар ишлаб чиқарилоқда. Филтшлар зичлигини бир-биридан фарқлаш учун улар зичлигига (x) мос равишда турли рангдаги қоғозлар билан ўралган бўлади.

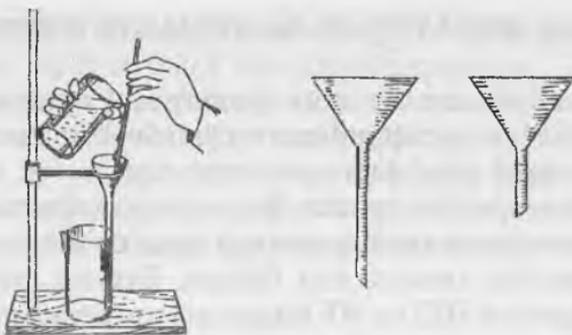
Қора ёки қизил лента билан ўралган филтшларнинг зичлиги энг кам, шунинг учун чўкмали эритма тез филтшланади. Аморф чўкмалар, масалан, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ва гидроксидларнинг чўкмалари ана шундай филтшлар ёрдамида эритмадан ажратилади. Қора лентага ўралган филтш қоғози ивиқ, сузмасимон чўкмаларни филтшлашда ишлатилади.

Оқ лента билан ўралган филтшлар ўртача зичликка эга. Улар кристалл чўкмалар учун мўлжалланган.

Кўк лента билан ўралган филтшлар энг зич бўлиб, улар майда кристаллардан иборат бўлган чўкмаларни, масалан, $BaSO_4$, $CaSO_4$ ва б. филтшлаш учун қўлланилади.

Филтшлашни бошлашдан олдин чўкма филтшнинг ярмини тўлдирадиган ўлчамдаги ва тегишли зичликдаги филтш танланади. Филтш букланади ва бурчаги 60° бўлган воронкага солинади. Филтш билан воронка деворлари орасида ҳаво қолмаслиги учун филтш қоғоз воронкага қўйилгандан кейин дистилланган сув билан ҳўлланади. Филтш воронка четидан 5 мм пастда туриши лозим.

Филтшланаётганда филтшнинг тешиклари чўкма заррачалари билан тез беркилиб қолмаслиги учун дастлаб



30-расм. Филтрлаш. Шиша воронкалар.

суюқлик декантация қилинади, яъни чўкмани мумкин қадар чайқатмасдан туриб, устидаги суюқлик филтрдан ўтказиб олинади. Суюқлик сачраб кетмаслиги учун уни филтрга 30-расмда кўрсатилганидек, фақат шиша таёқча ёрдамида қўйиш лозим. Таёқчанинг пастки учини филтрнинг ўртасида, уч қаватли томонига яқинлаштириб, лекин унга текизмасдан ушлаб туриш керак, филтрга суюқлик тўлган сари шиша таёқчани суюқликка тегмасин учун аста-секин кўтара бориш зарур. Филтрни суюқлик билан лиммо-лим тўлдириш ярамайди. Баъзан шиша воронка ўрнига чиннидан ясалган ва ичига қоғоз филтр жойлаштирилган Бюхнер воронкасида (31-расм) фойдаланилади.

Чўкма устидаги суюқликнинг қарийб ҳаммаси қўйилгандан сўнг стаканда қолган чўкма декантация йўли билан ювилади. Бунинг учун стакандаги чўкмага ювгичдан озроқ миқдорда суюқлик қўйилади, чўкмани таёқча билан аралаштириб лойқалантирилади ва яна тиндириш учун қолдирилади. Сўнгра чўкма устидаги тиндирилган суюқлик эҳтиётлик билан филтрга қўйилади.

Чўкма сувда сезиларли даражада эрувчан бўлса, унинг эрувчанлигини камайтириш учун ювгичдаги суюқликка чўктирувчи ионли эритмадан озроқ қўшилади. Сўнгра чўкма ювилади. Ювилган чўкма филтрга ўтказилади. Бунинг учун чўкмани озроқ миқдор чайинди суюқлик билан аралаштириб лойқалантирилади ва шиша таёқча ёрдамида аста-секин филтрга қўйилади. Стакан деворларида қолган заррачаларни ювгичдаги сув ва шиша таёқча ёрдамида ювиб, филтрга қўшилади.

Чўкма тоза сув билан ювилганда коллоид эритмалар ҳосил бўлиши ёки гидролиз туфайли унинг бир қисми йўқолиши мумкин. Чўкманинг эрувчанлигини камайтириш мақсадида таркибида чўктирувчи ион бўлган электрولит-коагулятор қўшилган сув билан ювилади. Масалан, CaC_2O_4 чўкмаси сувда сезиларли даражада эрийди, шунинг учун чўкмани ювишда чўктирувчи реактив $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг суюлтириладиган эритмасидан фойдаланилади.

Чўкмани ювишда унинг эрувчанлиги туфайли йўқолган қисмини ҳисоблашга доир бир неча мисол келтирамиз.

1-мисол. 0,1 г CaC_2O_4 чўкмаси 200 мл сув билан ювилганда чўкманинг эрувчанлиги туфайли йўқолган миқдори топилинсин.

Ечиш. Аввало CaC_2O_4 ($\text{ЭК} = 2,6 \cdot 10^{-9}$) нинг 1 л сувда неча моль эришини ҳисоблаб топамиз. Уни “ X ” орқали белгиласак, $\text{ЭК}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 2,6 \cdot 10^{-9}$

$$[\text{Ca}^{++}] = X; [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = X$$

$$\text{ЭК}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = X^2 = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ бўлади.}$$

$$\text{Бундан, } X = \sqrt{2,6 \cdot 10^{-9}} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

Демак, 200 мл сувда $5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 128 \cdot 0,2 = 0,0013$ г CaC_2O_4 эрир экан.

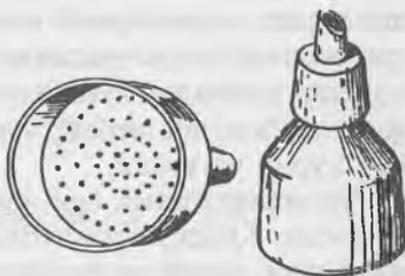
Ювиш вақтида чўкма эриши натижасида қилинган хатонинг фоиз миқдорини топиш учун пропорция тузамиз:

$$0,1 - 100\%$$

$$0,0013 - x\%$$

$$x = \frac{0,0013 \cdot 100}{0,1} = 1,3\%$$

2-мисол. Агар 1-мисолдаги 0,1 г CaC_2O_4 чўкмаси сув билан эмас, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг 200 мл 0,01 М эритмаси билан ювилса, чўкманинг эрувчанлиги туфайли йўқолган миқдори қанча бўлади?



31-расм. Бюхнер воронкалари.

Ечиш. Аввалгидек, CaC_2O_4 нинг 1 л да эриган миқдори-ни (моллар миқдорини) " X " билан белгиласак, $[\text{Ca}^{++}] = X$; $[\text{C}_2\text{O}_4^{--}] = 0,01 + X$ деб ёзиш мумкин.

X -нинг қиймати 0,01 га қараганда кичик бўлгани учун уни эътиборга олмаслик мумкин. У ҳолда:

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4] = X \cdot 0,01 = 2 \cdot 6 \cdot 10^{-9} \cdot 0,01 = 2,6 \cdot 10^{-7}$$

Бундан, эрувчанлиги туфайли чўкманинг йўқолган қисми:

а) грамм ҳисобида:

$$2,6 \cdot 10^{-7} \cdot 128 \cdot 0,2 = 0,0000067 \text{ г}$$

б) фоиз ҳисобида:

$$y = \frac{0,0000067 \cdot (100)}{0,1} = 0,0067\%$$

(128 г — $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг молекуляр массасидир).

81-§. ЧЎКМАЛАРНИ ҚУРИТИШ ВА ҚИЗДИРИШ

Ювилган чўкмали воронканинг усти дистилланган сув да намланган фильтр қоғоз билан (кулсиз фильтр билан эмас) беркитилади.

Қоғознинг устидан босиб, унинг воронка четидан чиқиб қолган учлари қирқиб ташланади. Шундай қилинганда чўкмани чангдан, ҳаво ҳаракатидан ва бошқалардан сақловчи зич қопқоқ ҳосил бўлади. Воронкани шу ҳолда қуритиш шкафига (20—30 минутга) қўйиб қўйилади, шкафнинг температураси 90—115°C атрофида бўлиши керак, ундан ортиб кетса, фильтр куяди ва воронкадан олинаётганда уваланиб кетади.

Агар чўкма шу кун қиздирилмаса уни қуритиш шкафига қўймаслик керак, чунки у одатдаги температурада ҳам қуриб улгуради.

Чўкмалар чинни ёки платина тигелларда қиздирилади (9-расм). Қиздиришдан олдин бўш тигелнинг оғирлигини билиш зарур ва унинг оғирлиги қиздирилганда ҳам ўзгармаслигига ишонч ҳосил қилиш керак.

Бунинг учун аввал тигель оғирлиги ўзгармай қолгунча қиздирилади.

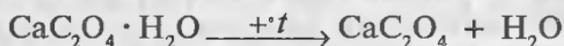
Чўкма қандай шароитда қиздирилса, тигель ҳам худди шундай шароитда қиздирилади.

Тигель анализнинг олдинги жараёнлари билан параллел равишда қиздирилади. Қиздириш учун тоза ва батамом қуруқ тигель штатив ҳалқасига қўйилган чинни учбурчак тагликка ўрнатилади ва газ горелкаси устида шундай қиздириладики, аланганинг кўк конуси тигель тубидан бир неча миллиметр пастда бўлсин.

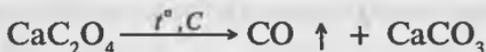
Қиздириш 15—20 минут давом эттирилади, сўнгра газ горелкасини четга олиб қўйиб, қизиган тигелни 1—2 минут давомида совутилади, сўнгра ҳаводан сув буғларини ютиш ҳисобига оғирлиги ошиб қолмаслиги учун эксикаторга солиб совутилади. Бунда эксикатор қопқоғини ён томонга силжитиб (юқорига кўтариш ярамайди) очилади ва тигель қисқич ёрдамида эксикатор ичига қўйилади, кейин эксикатор қопқоғи ёпилади. Тигелнинг температураси тарози температурасига келиши ва тортилганда тўғри натижа олиш учун тигель қўйилган эксикаторни 20—25 минут сақлаш керак.

Тигелни тортиб, оғирлигини ёзиб олингач, қайтадан қиздирилади, эксикаторда совутилади ва яна қайта тортилади. Иккинчи марта тортилганда тигелнинг оғирлиги биринчи тортилганига қараганда 0,0002 г дан ортиқ фарқ қилмаса, тигель доимий оғирликка келди деб ҳисобланади. Акс ҳолда қиздириш ва тортиш яна давом эттирилади.

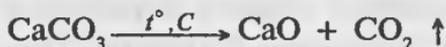
Чўкмани қиздириш. Қуритилган чўкма таркибида кристаллизация суви бўлиши мумкин. Уни чўкмани қаттиқ қиздириш билан чиқариб юбориш керак. Бундан ташқари модда қаттиқ қиздирилганда у кимёвий парчаланиши мумкин. Масалан, Ca^{2+} ионларини кальций оксалат ёрдамида чўктириш йўли билан ҳосил қилинган кальций оксалат $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ чўкмаси қуритилганда кристаллизация сувини йўқотади:



У кучсиз қиздирилганда кальций карбонат ва углерод (II)-оксидига парчаланеди:



Ва, ниҳоят, кучли қиздирилганда CaCO_3 ҳам парчала-
ниб, кальций оксид ва карбонат ангидрид ҳосил бўлади:



Ca^{2+} ионларини аниқлашда бу реакцияларни эътиборга
олиб, тарозида тортилган кальций оксиднинг г-массаси-
дан анализ натижаси ҳисоблаб топилади.

82-§. ТОРТМА АНАЛИЗ НАТИЖАЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Анализ чўктириш усули билан олиб борилганда одат-
да миқдори аниқланиши керак бўлган модданинг ўзини
эмас, балки унга эквивалент бўлган иккинчи моддани —
тортиладиган формани тарозида тортилади. Масалан, ба-
рий хлорид таркибидаги барий миқдорини аниқлашда
элементар барийни эмас, балки анализда олинадиган
унинг бирикмаси BaSO_4 тортилади. Худди шунингдек,
кальцийни аниқлашда CaO , магнийни аниқлашда
 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, хлор ионини аниқлашда AgCl тортилади ва ҳо-
казо.

Тортиладиган форманинг топилган миқдори (доимий
оғирликка келтирилган чўкмали тигель ва бўш тигель оғир-
ликларининг фарқи) аниқланаётган модданинг қанча миқ-
дорига тўғри келиши анализ охирида ҳисоблаб топилади.

Барча ҳисоблашларда пропорция тузилади. Уни уму-
мий ҳолда қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$\frac{M_{\text{торг.}}}{a} = \frac{M_{\text{анияқ.}}}{x}$$

Бу ерда $M_{\text{анияқ.}}$ — аниқланаётган модданинг (ёки эле-
ментнинг) молекуляр (ёки атом) массаси. $M_{\text{торг.}}$ — тортил-
ган форманинг анализда топилган массаси.

Мисоллар. 1. Техник барий хлорид $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тар-
кибидаги Ba^{2+} миқдорини аниқлаш учун туздан 0,5956 г
тортиб олинади. Уни сульфат ҳолида чўктириб, қиздириб
тортилганда 0,4646 г BaSO_4 борлиги аниқланди.
 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ да неча фоиз соф туз борлигини аниқланг.

Ечиш. Анализ ўтказиш қуйидаги реакция тенгламасига асосланган:



Анализ пайтида ҳосил қилинган 0,4646 г BaSO_4 чўмасига мос келувчи $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорни ҳисоблаб топамиз.

244,30 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 233,40 г $\text{BaSO}_4 \downarrow$ ҳосил бўлади

x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 0,4646 г BaSO_4 ҳосил бўлади

$$x = \frac{244,30 \cdot 0,4646}{233,40} = 0,4862 \text{ г}$$

Анализ учун олинган техник барий хлорид таркибидаги соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорини фоизларда ифодалаймиз.

0,5956 г техник барий хлорид 100% ни ташкил этади.
0,4862 г соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x % ни ташкил этади:

$$x = \frac{0,4862 \cdot 100}{0,5956} = 81,83\%$$

Демак, техник барий хлорид таркибида 81,83% соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бор экан.

2. 0,4646 г кимёвий тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги Ba^{2+} иони миқдорини аниқланг. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ намунасининг тортими 0,4862 г, қиздиришдан сўнг олинган BaSO_4 чўқмасининг массаси 0,4644 г.

Ечиш. Ҳосил қилинган 0,4644 г BaSO_4 таркибидаги барий (атом массаси 137,4 г) иони миқдорини ҳисоблаймиз:

233,40 г BaSO_4 таркибида 137,40 г Ba^{2+} бор
0,4644 г BaSO_4 таркибида x г Ba^{2+} бор

$$x = \frac{0,4644 \cdot 137,40}{233,40} = 0,2733 \text{ г}$$

Анализ учун олинган соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги ионнинг фоиз миқдорини ҳисоблаймиз:

0,4872 г тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100% ни ташкил этади
0,2733 г тоза $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ x % ни ташкил этади

$$x = \frac{0,2733 \cdot 100}{0,4872} = 59,09\%$$

Демак, соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибида 59,09% барий мавжуд экан.

3. 0,3515 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ чўкмасида қанча магний бор?

Ечиш. Масалани ечиш учун берилган чўкмада назарий жиҳатдан қанча магний борлигини топамиз:

$$\begin{array}{r} \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \quad - \quad 2\text{Mg} \\ 222,6 \text{ г} \quad - \quad 2 \cdot 24,32 \text{ г} \\ 0,3515 \text{ г} \quad - \quad x \text{ г} \end{array}$$

$$x = 0,3515 \cdot \frac{2 \cdot 24,32}{222,6} = 0,0781 \text{ г}$$

Демак, берилган чўкма (модда) да 0,0781 г Mg^{2+} бор экан.

Агар аниқланаётган элемент ёки ион олинган намуна ҳолида эмас, балки бошқа ҳолатда аниқланаётган бўлса, тортма анализдаги натижаларни ҳисоблашлар пайтида ушбу тенгламадан фойдаланилади:

$x = a \cdot F$, бунда: a — чўкманинг анализда топилган массаси, модданинг анализ учун тортиб олинган қисмига боғлиқ бўлган ўзгарувчи қиймат.

F — аналитик кўпайтирувчи ёки қайта ҳисоблаш омили — аниқланаётган модда (элемент) нинг молекуляр (атом) массасини чўкма (тортиладиган форма) нинг молекуляр массасига нисбати F ўзгармас сон бўлиб, анализ учун қанча модда тортиб олинганлигига боғлиқ эмас. Юқоридаги ҳисоблашларни тенгламага қўйсак:

$$x = a \cdot F$$

Албатта тортиладиган форма ҳам, аниқланаётган модда ҳам ўзгармагандагина F қиймати ҳам ўзгармас бўлади. Масалан, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ чўкмасининг массаси бўйича магний неча марта аниқланмасин, чўкманинг анализда топилган массасини доимо бир хил нисбатга кўпайтириш керак:

$$F = \frac{2\text{Mg}}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{2 \cdot 24,32}{222,6} = 0,2185$$

Агар аниқланаётган моддада магнийнинг миқдорини эмас, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ нинг миқдорини топиш керак бўлса, у вақтда қайта ҳисоблаш ҳам бошқа қийматга эга бўлади:

$$F = \frac{2(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \frac{2 \cdot 246,5}{222,6} = 2,175$$

Қайта ҳисоблаш факторини топишда хатога йўл қўймаслик учун қуйидаги шартлар бажарилиши зарур:

1. Аниқланаётган модда (элементнинг) молекуляр (атом) массаси қиймати тортиладиган ҳолатнинг молекуляр оғирлиги қийматига бўлиш керак;

$$F = \frac{M_{\text{аниқ.}}}{M_{\text{тортма.}}}$$

2. Молекуляр (атом) массаларни шундай коэффициентлар билан олиш керакки, улар бир-бирига эквивалент бўлсин, яъни уларда тегишли элементнинг атомлари миқдори бир хил бўлсин.

Одатда аниқланаётган элемент (ёки бирикма)нинг абсолют миқдорини эмас, балки унинг анализ қилинаётган модда таркибидаги фоиз ҳисобидаги миқдорини топиш керак. Шу элементнинг (ёки бирикманинг) топилиши керак бўлган фоиз ҳисобидаги миқдорини P билан, модданинг анализ учун тортиб олинган қисмини g билан белгиласак:

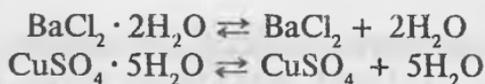
$$P = \frac{a \cdot F \cdot 100}{g}; \%$$

83-§. ТОРТМА АНАЛИЗГА МИСОЛЛАР

Барий хлориддаги кристалланиш суви миқдорини аниқлаш

Кристаллгидратлар деб аталувчи моддаларнинг кристаллари структурасига кирган сув *кристалланиш суви* дейилади. Кристаллгидратлардаги кристалланиш сувининг миқдори кристаллгидратнинг муайян кимёвий формуласига жавоб беради, масалан: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ва б.

Кристаллгидратлар ичида сув буғи бўлмаган ёпиқ идишда турганда қисман парчаланади ва тегишли сувсиз модда ҳамда H_2O буғи ҳосил бўлади:



Аниқлаш тартиби

Моддадан намуна тортиб олиш. Тозалаб ювилган ва қуритилган бюкс 120—125°С ли қуритиш шкафига (қопқоғини очиқ ҳолда қолдириб) қўйилади, 45—60 минутдан кийин бюкс қуритиш шкафидан эксикаторга олинади. Совигандан сўнг аналитик тарозида тортилади ва натижа дафтарга ёзилади. Бу иш 2—3 марта такрорланади ва охириги иккита тортиш орасидаги фарқ 0,0002 г дан кам бўлганда тўхтатилади. Сўнгра бюксга $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристалларидан 1,5 г атрофида солинади ва тарозида аниқ тортилади.

Қури ти ш $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тортими солинган бюкснинг қопқоғини олиб, қирраси билан бюкс оғзига қўйилади. Шундай ҳолатда бюкс 125°С даги қуритиш шкафида (бундан юқори температурада туз қисман парчаланаяди ва учиб кетиши, пастроқ температурада эса кристалланиш сувининг бир қисми ҳайдалмасдан қолиши мумкин) 1,5—2,0 соат давомида қуритилади, сўнгра бюкс қопқоғи билан эксикаторга қўйилади, 10—15 минут ўтгач, модданинг температураси тарозили хона температураси билан бир хил бўлганда, бюкс қопқоғи беркитилади ва тарозида тортилади. Бу иш натижа ўзгармай қолгунча давом эттирилади.

Ҳ и с о б л а ш. Фараз қилайлик, аниқлашлар натижасида олинган ва лаборатория журнаliga ёзиб қўйилган маълумотлар қуйидагича бўлиши керак:

- бюкс ва модданинг биргаликдаги оғирлиги 9,5895 г
- бюкснинг оғирлиги 8,1320 г
- анализ учун олинган $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг оғирлиги 1,4575 г.

Қури ти ш жараёнидан сўнг бюкснинг модда билан биргаликдаги оғирлиги:

- I — 9,3758 г
- II — 9,3748 г
- III — 9,3748 г

Биринчи тортилгандаги натижа (9,3758)ни ташлаб юбориб, анализ учун олинган туз таркибидаги кристалланиш сув миқдорини аниқлаймиз:

$$\begin{array}{r}
 - 9,5895 \text{ г} \\
 - 9,3748 \text{ г} \\
 \hline
 0,2147 \text{ г}
 \end{array}$$

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ даги кристалланиш сувининг фоиз ҳисобидаги миқдорини топамиз:

1,4575 г модда таркибида 0,2147 г H_2O бор

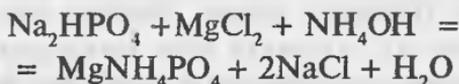
100 г модда таркибида у г H_2O бор.

$$y = \frac{0,2147 \cdot 100}{1,4575} = 14,73\%$$

Натрий гидрофосфат эритмаси таркибидаги PO_4^{3-} иони миқдорини аниқлаш

Турли намуналар таркибидаги фосфат иони миқдорини аниқлаш бирмунча қийин, чунки PO_4^{3-} кўпчилик катионлар билан сувда эрийдиган чўкмалар ҳосил қилади, улар эса анализни ўтказишда қатор қийинчиликлар туғдиради. Фақат ишқорий металлларнинг катионлари ҳамда NH_4^+ иони билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эрийдди. Сувда эримайдиган фосфатлар таркибидаги PO_4^{3-} иони миқдорини аниқлашда, аввал эримайдиган фосфатлар эрувчан фосфатларга айлантирилади.

Гравиметрик анализда намуна эритмасидаги фосфат ион PO_4^{3-} ни аниқлашда, кўпинча эритмага NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида магний хлорид $-\text{MgCl}_2$ эритмаси таъсир эттирилади. Аралашмага аммоний бирикмаси қўшишдан мақсад у $\text{Mg}(\text{OH})_2$ чўкмасининг ҳосил бўлишига йўл қўймайди:



Магний-аммоний фосфат MgNH_4PO_4 чўкмаси филтраб ажратилади ва ювилади. У қуритилгандан кейин қиздириш вақтида парчаланади:



Умуман, MgNH_4PO_4 чўкмасини ҳосил қилишда қўшиладиган реактивларнинг меъёри сақланмаса хато натижага олиб келади.

Агар $Mg(NH_4)_4(PO_4)_4$ тузи ҳосил бўлса ва қиздирилса охириги маҳсулот сифатида P_2O_5 ажралади.



Шу сабабдан ишонарли натижа олиш учун PO_4^{3-} ни чўктиришда магнезиал аралашмадан фойдаланилади. Магнезиал аралашма қуйидагича тайёрланади: сувда 55 г магний хлорид кристаллгидрати $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ва 105 г аммоний хлорид NH_4Cl тузи эритилиб, эритмага озгина HCl томизилади, сув қўшилади ва эритма ҳажми 1 л га етказилади.

Аниқлаш тартиби. Чўктириш. Сифими 300 мл бўлган кимёвий тоза стаканга 50 мл атрофида тоза натрий гидрофосфат — Na_2HPO_4 эритмасидан солинади. Унга аммоний хлориднинг 2 н эритмасидан 5 мл, магнезиал аралашмадан 15 мл солинади ва ҳосил бўлган аралашма асбестли тўр устида 40—45°C га қадар иситилади. Иссиқ эритмани шиша таёқча билан аралаштириб турган ҳолда, унга томчилатиб NH_4OH нинг 2,5% ли эритмасидан қўшилади.

Магнезиал аралашма таркибидаги хлорид кислота аммиак билан тўлиқ нейтралланиб бўлгандан сўнг, чўкма ҳосил бўла бошлайди. Ҳосил қилинган $MgNH_4PO_4$ чўкмаси кристалл ҳолда бўлади. Кристалл чўкма ўрнига оқ лойқа ҳосил бўлса, эритмага бир неча томчи хлорид кислота томизилади ва аммиак ёрдамида қайта чўктирилади. Эритмадан аммиак ҳиди кела бошлаганда унга 2,5% ли NH_4OH дан қўшишни тўхтатиш керак. Эритма тиндирилади ва унга ҳажмининг 1/5 қисмига тенг миқдорда 25% ли аммоний гидроксид эритмасидан қўшиб, фосфат ионининг тўлиқ чўкишига эришилади. Чўкма тўлиқ тушгандан сўнг стакан ичидаги чўкма эритма билан бирга 4 соатга қолдирилади. Бунда чўкма етилади.

Чўкмани филтрлаш ва ювиш. Филтрлаш учун кулсиз филтр ишлатилади. Чўкма устидаги суюқликнинг ҳаммаси бошқа стаканга филтрлаб олинади ва охирида чўкма 2,5% ли аммоний гидроксид эритмаси билан уч марта ювилади.

Чўкма тўлиқ филтрга ўтказилади. Чўкма таркибидаги $MgCl_2$ тўлиқ йўқолгунча яхшилаб ювилади. Ювилиш

тулик бўлганлигини билиш учун филтрат пробиркага йи-филади, филтратга HNO_3 томизиб кислотали муҳит ҳосил қилинади ва кумуш нитрат ёрдамида Cl^- хлорид ионига хос сифат реакция ўтказилади.

Чўкмани қуритиш ва қиздириш. Филтрли воронка оғзини филтр қоғоз билан ёпиб, температураси $\sim 100^\circ\text{C}$ бўлган қуритиш шкафига қўйилади.

Тайёрлаб қўйилган, массаси ўзгармай қолгунча қиздирилган тигелга қуритилган чўкма жойланади. Тигель эҳтиётлик билан қиздирилади Бунда MgNH_4PO_4 парчаланиб, NH_3 ажралиб чиқади. Аммиак ажралиши тугагандан сўнг, тигель муфель печига қўйилади ва массаси ўзгармай қолгунча қиздирилади. Ҳосил бўлган магний пиррофосфат $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ массасидан P_2O_5 миқдори ҳисоблаб топилади.

Ҳисоблаш. 1 г-моль магний пиррофосфат (молекуляр массаси 222,6 г) таркибида 1 г-моль фосфор (V)-оксид P_2O_5 (молекуляр массаси 142,0 г) бор. Айтайлик, чўкма қиздирилгандан сўнг $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ нинг массаси 0,2815 г бўлсин. У ҳолда текшириляётган эритмадаги P_2O_5 миқдорини қуйидагича пропорция ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

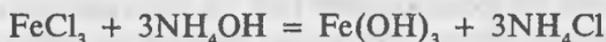
222,6 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ таркибида 142,0 г P_2O_5 бор
0,2815 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ таркибида x г P_2O_5 бор

$$x = \frac{0,2815 \cdot 142,0}{222,6} = 0,1796 \text{ г}$$

Бундан текшириляётган чўкма таркибидаги P_2O_5 нинг фоиз ҳисобидаги миқдорини ҳам топиш мумкин.

84-§. ТЕМИР (III) ХЛОРИД ТАРКИБИДАГИ ТЕМИР МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Темир Fe^{3+} ионлари NH_4OH таъсирида амалда эримайдиган аморф чўкма — $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳосил қилади:

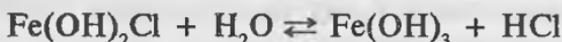


Темир (III) — гидроксид коллоид ҳолатга осон ўтиши мумкин. Шунинг учун чўктириш жараёнини электролит — коагулятор иштирокида ва иситилган эритмада ўтказиш

шарт. Аммо юқори температурада Fe^{3+} ионлари осон гидролизланиб, асосли туз ва гидроксид ҳосил қилиши мумкин:



ва



Гидролизланишнинг олдини олиш учун темир тузлари эритмасига озгина HNO_3 қўшилади, Fe^{3+} ионини чўктириш жараёнида бу кислота аммоний гидроксид билан нейтралланади. Ҳосил бўлган NH_4NO_3 электролит-коагулятор вазифасини бажаради.

Fe^{3+} иони концентрланган эритмалар таъсирида чўктирилади, натижада ҳосил бўлган темир (III)-гидроксиднинг аморф чўкмаси кам ҳажми эгаллайди, демак, қўшимчаларни кам адсорбилайди, чўкмани ювиш осонлашади.

Фильтрлаб ажратилган, ювилган ва қуритилган чўкма қиздирилганда темир (III)-гидроксид парчаланаяди:



Қиздириш жараёнида чўкмани кучли ва узоқ муддат қиздирмаган маъқул, чунки бундай шароитда Fe_2O_3 қайтарилиб, темирнинг аралаш оксиди ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, яъни Fe_3O_4) ҳосил бўлиши мумкин:



Натижада тортиладиган форма массаси камаяди, анализ натижаси нотўғри бўлади.

Анализ ўтказиш тартиби. Чўк т и р и ш

Тоза стаканга таркибида темирнинг миқдори 0,1 г дан ошмаган FeCl_3 тузи эритмасидан олинади. Унга 3—5 мл 2 н HNO_3 эритмасидан қўшилади ва аста-секин қайнатиб юбормасдан қиздирилади. Иссиқ эритмага томчила-тиб аммоний гидроксиднинг 10% ли эритмасидан қўшилади, текшириляётган эритмадан сезиларли даражада аммиак ҳиди кела бошлагандан кейин чўктирувчи реактив қўшиш тўхтатилади. Сўнгра стакандаги аралашма шиша таёқча ёрдамида яхшилаб аралаштирилади, 100—150 мл

дистилланган қайноқ сув билан суюлтирилади ва яна бир марта аралаштирилади. Чўкма устидаги эритма тинигандан кейин чўкиш тўлиқ бўлганлиги синаб кўрилади. Бунинг учун эритмага стакан деворлари бўйлаб 1—2 томчи NH_4OH — аммоний гидроксид эритмасидан қўшилади.

Фильтрлаш ва чўкмани ювиш. Чўкиш тўлиқ бўлганлигига ишонч ҳосил қилингандан кейин чўкма фильтраб эритмадан ажратилади. Бунинг учун унча зич бўлмаган фильтрдан фойдаланилади. Чўкма устидаги суюқлик фильтрага қўйилади, стакандаги чўкма устига 2% ли NH_4NO_3 нинг қайноқ эритмасидан кўйиб, чўкма 2—3 марта ювилади. Шундан сўнг чўкма тўлиқ фильтрага ўтказилади ва фильтратда Cl^- иони йўқлиги аниқлангунча ювилади. Бунинг учун фильтратдан 5—6 томчи олиб, пробиркага солинади, унга 1—2 томчи HNO_3 ва 4—5 томчи AgNO_3 эритмаси қўшилади. Оқ лойқанинг ҳосил бўлмаслиги эритмада Cl^- ионининг йўқлигини билдиради.

Чўкмани қуришиш ва қиздириш. Чўкмали фильтр қуришиш шкафида бир оз қурилади, кейин шкафдан олиб, секин букланади ва олдиндан доимий массага келтириб қўйилган тигелга солинади. Тигель муфель печига жойлаштирилади ва доимий массага келгунча қиздирилади, бунда фильтр кулга айланади.

Анализ натижаларини ҳисоблаш Fe_2O_3 чўкмасининг (тортиладиган форманинг) оғирлигини топиб, унинг таркибида қанча темир (III)-борлиги ҳисоблаб топилади. Бунда ушбу пропорциядан фойдаланилади:

$$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 2A_{\text{Fe}} \\ a - x$$

бу ерда: a — топилган Fe_2O_3 оғирлиги.

$M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ ва A_{Fe} тегишлича молекуляр ва атом оғирликлар.

Бундан:

$$x = a \cdot \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = a \cdot F,$$

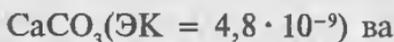
$$F = \frac{2 \cdot A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{2 \cdot 55,05}{159,7} = 0,6994 \quad \text{— қайта ҳисоблаш фак-}$$

тори.

Таркибида темир бўлган турли объектларда ҳам темир миқдори худди шу йўл билан аниқланади.

85-§ САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Миқдорий анализнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Чўктириладиган ва тортиладиган форма деганда нима тушунилади, уларга қўйиладиган талаблар.
3. Кальцийнинг қуйидаги тузлардан қайси бири энг яхши чўктириладиган форма бўла олади:



4. Гравиметрик анализда кальций миқдорини аниқлашда кальций бирикмаси нима учун $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсир эттириб эмас, балки $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсирида чўктирилади?

Ag^+ ионини NaCl эритмаси билан чўктириш яхшими ёки NH_4Cl ва BaCl_2 эритмаси биланми?

5. Гравиметрик анализ усулининг қандай афзалликлари бор?

6. Эритмада 0,1 М концентрацияли KCl нинг бўлиши CaC_2O_4 нинг эрувчанлигига қандай таъсир қилади?

7. Қандай шароитда CaCO_3 эритмаси: а) тўйинмаган; б) тўйинган; в) ўта тўйинган бўлади. Тўйинмаган эритмага қаттиқ туз солмасдан туриб, уни CaCO_3 га нисбатан тўйинган ва ўта тўйинган эритмага айланттириш мумкинми?

8. Эрувчанлик кўпайтмаси қоидасига асосланиб: а) чўкманнинг ҳосил бўлиши ва б) чўкманинг эриш шарт-шароитларини таърифлаб беринг.

9. 0,7 г CaCO_3 ни эритишдан ҳосил бўлган эритмадаги Ca^{++} ни чўктириш учун $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг 0,25 М эритмасидан неча миллилитр керак бўлади?

10. BaCl_2 эритмадан эквивалент миқдордаги H_2SO_4 таъсирида чўктирилганда 200 мл эритмада неча грамм BaSO_4 қолади ($\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$)?

11. Кристалл чўкма ҳосил қилиш шарт-шароитларини айтиб беринг?

12. Аморф чўкма ҳосил қилишда қандай шартларга амал қилиш лозим?

13. Кристалл чўкмалар аморф чўкмалардан қандай хусусиятлари билан фарқ қилади?

14. Декантация деганда нима тушунилади?

15. CaSO_4 нинг эрувчанлиги 1,1 г/л. Унинг ЭК қийматини топинг.

ХII боб. ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗ

86-§. ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗНИНГ МОҲИЯТИ

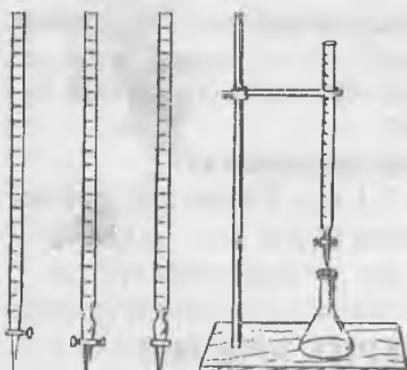
Тортма анализ аниқлиги катта ва кўп қўлланилишига қарамасдан, унда модда ва идишларни оғирлиги ўзгармай қолгунча қиздириш ва тортишга кўп вақт кетади.

Титриметрик анализ бажарилиш тезлиги жиҳатидан гравиметрик анализга нисбатан катта афзалликларга эга. Ҳажмий анализда реакция маҳсулотини тарозида тортиш ўрнига, реакцияда сарфланган ва концентрацияси аниқ маълум бўлган реактив эритмасининг ҳажми ўлчанади ва шунинг учун аниқлаш тез бўлади. Бунда эквивалент миқдорда реакцияга киришаётган моддаларнинг аниқ ҳажми ўлчанади ва улардан бирининг маълум концентрацияси асосида иккинчисининг номаълум концентрацияси аниқланади. Концентрацияси аниқ бўлган ва унинг ёрдамида бошқа эритмадаги модданинг миқдори аниқланадиган эритма *титрланган ёки стандарт иш эритмаси* деб аталади.

1 мл эритмадаги эриган модданинг граммлар сони титр деб аталади. Масалан, 0,1 н H_2SO_4 нинг титри 0,0049 г/мл га тенг. Бу эритманинг ҳар бир миллилитрида 0,0049 г H_2SO_4 борлигини кўрсатади. Титр *T* ҳарфи билан белгиланади:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049 \text{ г/мл}$$

Титри аниқ маълум бўлган эритма стандарт эритма дейилади.



32-расм. Бюреткалар.

Анализда реактивнинг титрланган эритмаси бюреткага (32-расм) — ўлчов идишига солинади ва аниқ ўлчамга келтирилади, бу иш эритмаси бўлади.

Ҳажмий анализнинг энг муҳим операцияларидан бири титрлашдир, бунда титри маълум бўлган иш эритма концентрацияси аниқланиши керак бўлган модда

эритмасига аста-секин, (эритмада бирор ўзгариш бўлгунча) қўшилади. Эритмаларни титрлаш иккала эритмадаги моддаларнинг ўзаро эквивалент миқдорини топишдир. Титрлашда қўшилган реактив миқдори аниқланадиган модда миқдорига эквивалент бўлган пайт *эквивалентлик нуқтаси* деб аталади. Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш эритма рангининг ўзгаришига, титрланган эритманинг физик кимёвий хоссаларини ўзгаришига ёки индикаторларнинг қўлланишига асосланган. Реактив томизилганда эритма рангининг ўзгариши, лойқа ҳосил бўлиши, индикатор рангининг ўзгариши эквивалентлик нуқтасига эришилганликни кўрсатади.

Эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг титрлаш тўхтатилади. Титри аниқ иш эритмасининг сарфланган ҳажми ва концентрациясига асосланиб анализ натижаси ҳисоблаб чиқилади. Айтайлик, эритмадаги сульфат кислота миқдорини аниқлаш керак бўлсин. Бунинг учун конуссимон колбага анализ қилинадиган эритмадан пипетка билан (33- ва 34-расмлар) аниқ ҳажмда ўлчаб солинади, унга бюретка орқали томчилатиб титри аниқ натрий гидроксид эритмаси томизилади. Эквивалент нуқтани аниқлаш учун фенолфталеиндан фойдаланилади, чунки эритма бир томчи ортиқча натрий гидроксид таъсирида ҳам пушти рангга бўялади. Кислота эритмаларида эса фенолфталеин рангсиз бўлади.

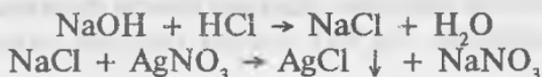
Титрланган реактив эритмасининг бюреткадан сарфланган ҳажми унинг титрига кўпайтирилса, реактивнинг граммларда ифодаланган миқдори топилади.

Бундан реакция тенгламаси буйича эритмадаги аниқланаётган модда миқдори (эритма ҳажми маълум бўлса) ва унинг титрини топиш қийин эмас.

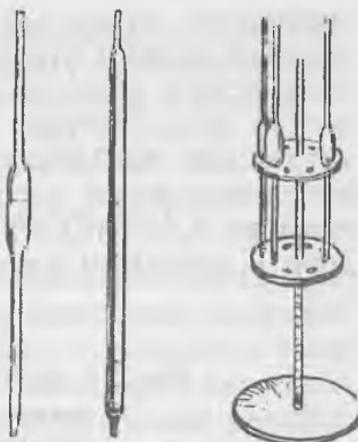
Аналитик тарозида тортиш бюреткада ҳажм ўлчашга нисбатан аниқроқ бўлгани учун тортма анализ ҳажмий анализга нисбатан аниқроқ бўлади. Лекин эътибор билан ишланса бу фарқ шунчалик оз бўладики, кўпинча, уни ҳисобга олмаслик ҳам мумкин. Шунинг учун анализни тезроқ bajarиладиган ҳажмий анализ усули билан олиб боришга ҳаракат қилинади.

Титрлашни турли усуллар ёрдамида амалга ошириш мумкин.

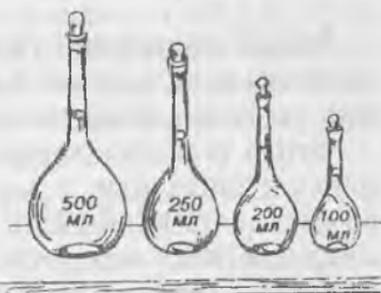
Тўғри, тескари ва *ўрин алмаштириб титрлаш* усуллари маълум. *Тўғри* титрлашда аниқланаётган модда эритмасига оз-оздан титрант қўшилади. Масалан,



Тескари титрлашда иккита титрантдан фойдаланилади. Текширилаётган эритмага аввал титрант (1) дан ортиқча миқдорда қўшилади. Титрант (1) нинг реакцияга киришмай ортиб қолган қисмини титрант (2) билан титрланади. Титрант (1) нинг титрант (2) билан реакцияга киришиш учун сарф бўлган миқдори унинг умумий сарфланган миқдоридан эритмани титрлаш учун сарф бўлган миқдорни айириш йўли билан топилади. Масалан, эритмадаги NaCl миқдорини AgNO₃ эритмаси ёрдамида тўғри титрлаш йўли билан аниқлаш мумкин. Натрий хлорид



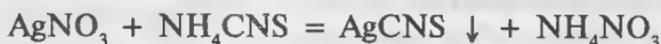
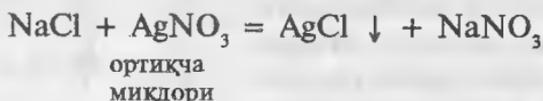
33-расм. Пипеткалар.



34-расм. Ўлчов колбалари.

миқдорини, шунингдек, тескари титрлаш усули билан ҳам аниқлаш мумкин, бунда ортиқча миқдорда титрант AgNO_3 эритмасидан қўшилади ва унинг реакцияга киришмай қолган қисми титрант (2) — NH_4CNS эритмаси билан титрланади. NaCl билан реакцияга киришган қумуш нитрат эритмасининг миқдори V унинг умумий қўшилган миқдори V_1 ва NH_4CNS эритмаси билан титрланган миқдори V_2 орасидаги фарқ билан аниқланади:

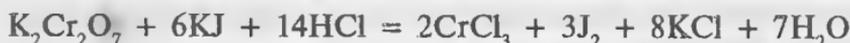
$$V = V_1 - V_2.$$



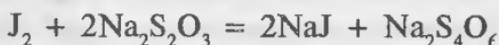
Модда миқдорини тўғри ёки тескари титрлаш усуллари билан аниқлашнинг иложи бўлмаса, алмаштириб титрлаш усулидан фойдаланилади.

Бунда текширилаётган модда эритмасига шундай бир модда қўшиладики, у текширилаётган эритма билан ўзаро реакцияга киришиши натижасида маълум эквивалент миқдорда янги маҳсулот ҳосил бўлади, бу маҳсулот мос келадиган титрант ёрдамида титрланади.

Қўшиладиган модда сифатида, одатда $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KJ ва HCl ишлатилади.



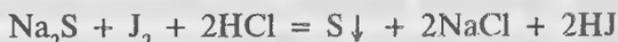
Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган J_2 миқдори $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан титрлаб аниқланади:



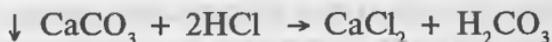
Тескари титрлаш усули секин борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида ишлатилади. Бунда титрланган аралашмага титрант (1) дан ортиқча миқдорда қўшилади ва маълум муддат тиндирилади (реакция охиригача бориши учун).

Кейин титрантнинг ортиқча миқдори бошқа титрант (2) ёрдамида титрланади. Бу усул, масалан, сульфидларни аниқлаш учун ишлатилади. Натрий сульфид эритма-

сига титрант (1) — J_2 эритмасидан ортиқча миқдорда қўшилади, унинг ортиқча миқдори титрант (2) — $Na_2S_2O_3$ эритмаси билан титрланади. Реакция қуйидагича боради:



Алмашиб титрлаш усули аниқланаётган модданинг бирор бошқа модда билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлган маҳсулотга эквивалент миқдорда ажралиб чиқадиган ўринбосар моддани аниқлашда ишлатилади. Бу усул ёрдамида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларга киришмайдиган моддалар титрланади. Масалан: $CaCO_3$ ни HCl да эритиб анализ қилиш мумкин. Эритма нейтраллангандан кейин аммоний оксалат $(NH_4)_2C_2O_4$ ёрдамида CaC_2O_4 ҳолида чўкмага туширилади. Чўкмага H_2SO_4 қўшилади ва ҳосил бўлган оксалат кислота ўринбосар модда ($KMnO_4$ эритмаси)с билан титрланади, реакциялар қуйидагича содир бўлади:



Титрлашга асос бўладиган ҳар қандай реакция бир қатор талабларга жавоб бериши керак.

87-§. ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН РЕАКЦИЯЛАРГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Ҳажмий анализнинг тортма анализдан энг муҳим фарқи шундаки, титрлашда реактив ортиқча миқдорда эмас, балки реакция тенгламасига мувофиқ келадиган (аниқланаётган моддага кимёвий жиҳатдан эквивалент бўлган) миқдорда олинади. Анализ натижаларини ҳисоблаш ҳам эквивалентлик қойдасига асослангандир. Титрлаш жара-

ёнида эквивалентлик нуқтасини аниқ белгилаб олиш титриметрик анализ усулларининг зарурий шартларидан биридир.

Ҳажмий анализда муайян реакциядан фойдаланишнинг муҳим шартларидан иккинчиси реакциянинг миқдор жиҳатдан кетиши бўлиб, у тўғри реакция мувозанат константасининг тегишли қиймати билан характерланади. Бу константа анча катта бўлиши ёки, бошқача айтганда, тескари реакциянинг мувозанат константаси кичик бўлиши керак. Акс ҳолда аниқ титрлаш мумкин бўлмай қолади.

Титрлашда етарли даражада тез борадиган реакцияларгина қўлланилади. Секин борадиган реакцияларда эквивалентлик нуқтасини белгилаш жуда қийин, ёки умуман мумкин эмас, бунда эритмани титрлашда титрловчи эритма албатта кўп қўшиб юборилади.

Бундан ташқари, титрловчи эритма фақат аниқланаётган модда билан реакцияга киришишга сарф бўлиши, анализ натижаларини аниқ ҳисоблашга халал берадиган қўшимча реакциялар содир бўлмаслиги керак. Эритмада тегишли реакциянинг боришига ёки унинг эквивалентлик нуқтасини белгилашга тўсқинлик қиладиган бошқа моддалар бўлмаслиги лозим.

88-§. ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Ҳажмий анализда (титриметрик) турли кимёвий реакциялар қўлланади. Реакциянинг турига қараб титриметрик анализ усуллари ҳам бир неча турга бўлинади: 1) кислота-асосли титрлаш усули; 2) оксидланиш ва қайтарилиш усуллари; 3) комплекс ҳосил бўлишига асосланган усул; 4) титрлаб чўктириш усуллари.

Кислота-асосли титрлаш усуллари

Нейтраллаш усули нейтраллаш реакцияларига асосланган. Уларни умумий кўринишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бу усул эритмалардаги кислота ва ишқор концентрациясини аниқлашда кўп қўлланилади. Шунингдек, эритмадаги гидролизланувчи тузлар концентрациясини аниқлашда нейтраллаш усулидан фойдаланиш мумкин.

Эритмадаги ишқорлар ёки сувдаги эритмаларда гидролизланиши натижасида ишқорий муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт иш эритмалари сифатида кислота эритмаси ишлатилади. Бу типдаги аниқлашлар *ацидиметрия* (лотинча *acidum* — кислота) деб аталади.

Нейтраллаш усулида эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун индикатор рангининг ўзгаришидан фойдаланилади. Индикаторлардан фенолфталеин, лакмус, метилоранж, метил қизил кўп қўлланилади.

Чўктириш усулида аниқланадиган ион стандарт иш эритмаси билан таъсирлашиб, қийин эрувчан бирикма ҳосил қилиб чўкмага тушади. Чўкма ҳосил бўлиш жараёнида муҳит ўзгаради, бундан фойдаланиб эквивалент нуқтани аниқлаш мумкин бўлади. Масалан, титриметрик анализда Cl^- ионларини аниқлашда текширилаётган эритма AgNO_3 эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида K_2CrO_4 тузи эритмаси қўшилади. Текширилаётган эритмадаги Cl^- ионлари AgCl ҳолида чўкмага тўлиқ ўтгандан кейин қўшилган AgNO_3 қизил гишт рангли Ag_2CrO_4 чўкмасини ҳосил қилади. Бу чўкма ҳосил бўла бошлаши сезилган заҳоти титрлашни тўхтатиш керак.

Титриметрик чўктириш усуллари ҳам турлича номланади. Бунда қандай стандарт иш эритмаси ишлатилганлиги асос қилиб олинади. Масалан, ана шу мақсадда AgNO_3 эритмасидан фойданилса аргентометрия, NH_4CNS эритмасидан фойдаланилса роданометрия усули деб аталади.

Комплекс ҳосил бўлишига асосланган титриметрик усул кам ионланувчи комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлишига асосланган. Титриметрик усул ёрдамида турли катионларни (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , Hg_2^{+2} , Al^{+3} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}) ва анионларни (CN^- , I^- , Cl^- , F^-) аниқлаш мумкин, бунда ушбу ионларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятларидан фойдаланилади. Кейинги вақтларда ионларнинг поликарбон кислоталари ва уларнинг

тузлари (комплексонлар) билан таъсирлашувига асосланган титриметрик (комплексонметрик) анализ усуллари кенг қўлланилмоқда.

Оксидланиш-қайтарилиш усуллари текшириладиган эритмадаги ионлар билан стандарт иш эритмаси таркибидаги ионлар орасида содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланади.

Оксидланиш-қайтариш усулида эритма таркибидаги аниқланаётган ионнинг хусусиятига қараб миқдорий аниқлашларда стандарт иш эритмаси сифатида таркибида қайтарувчи ионлар Fe^{+2} , CrO_4^{-2} , NO_2^- ёки оксидловчи ионлар $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, MnO_4^- , ClO_3^- ва бошқалар мавжуд бўлган тузлар эритмасидан фойдаланилади. Айрим оксидланиш-қайтарилиш усуллари номлашда анализда қандай стандарт иш эритмаси ишлатилганлигига асосланилади.

Перманганатометрия. Усулда стандарт иш эритмаси сифатида KMnO_4 эритмаси ишлатилади. KMnO_4 реакцияларда оксидловчи вазифасини бажаради.

Йодометрия. Эркин I_2 кимёвий реакцияларда оксидловчи, I^- иони эса қайтарувчи сифатида иштирок этади. Йодометрия усулида эса I_2 индикатор сифатида ишлатилади.

Хроматометрия. Бу усул аниқланаётган ионнинг ёки элементнинг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг стандарт иш эритмаси билан оксидланишига асосланган.

Булардан ташқари бромометрия (оксидловчи KBrO_3) ванадатометрия (NH_4VO_3) усулларида ҳам фойдаланилади.

89-§. ТИТРЛАНГАН ЭРИТМАЛАР ТАЙЁРЛАШ

Концентрацияси (титри) аниқ бўлган эритмалар икки хил усулда тайёрланади.

1. Берилган моддadan керакли миқдорда аналитик тарозидида тортиб олиб, ўлчов колбасида эритилади ва ўлчов колба (34-расм) белгисигача сув билан тўлдирилади. Эриган модданинг миқдорини g (г) ва эритманинг ҳажмини v (мл) билан белгиласак, унинг титри:

$$T = \frac{g}{v} \text{ г/мл бўлади.}$$

Титр билан ифодаланган концентрациядан нормал концентрацияга ўтишда қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}}$$

Бунда: N — аниқланадиган модданинг нормаллиги, н; T — модданинг титри, г/мл; \mathcal{E} — модданинг эквиваленти.

2. Эритманинг нормаллигини аниқлаш учун эритма титрини 1000 га кўпайтириб, эквивалентига (\mathcal{E}) бўлиш керак. Масалан, Na_2CO_3 тортимининг массаси 0,5312 г, у ҳажми 100 мл ли ўлчов колбасида эритилганда ҳосил бўлган эритманинг титри:

$$T = \frac{0,5312}{100} = 0,005312 \text{ г/мл га тенг.}$$

$$\text{Нормаллиги: } N = \frac{0,005312 \cdot 1000}{53} = \frac{5,312}{53} = 0,1002 \text{ н.}$$

Демак, титрланган иш эритмалари модданинг аниқ ўлчаб олинган тортимидан фойдаланиб тайёрланади. Бу усул ёрдамида олинган титрланган эритмалар *тайёрланган* эритма дейилади.

Лекин HCl , NaOH ва шунга ўхшаш моддаларнинг титрланган эритмаларини тайёрлашда бу усулни қўллаб бўлмайди. Ҳақиқатан ҳам HCl нинг сувдаги эритмалари концентрацияси кўпинча номаълум бўлади. Демак, бу эритмадан жуда аниқ тортиб олинганда ҳам унда неча грамм водород хлорид борлигини ҳисоблаб бўлмайди. Бу айтилганлар ҳаводан CO_2 ва сув буғини шиддатли равишда ютиши натижасида оғирлиги ўзгариб турадиган NaOH га ҳам тааллуқлидир. Бундан ташқари, тортиб олинган миқдорда қанча NaOH борлигини ҳам аниқ билиб бўлмайди. Чунки бунда қуйидаги реакция содир бўлади:



Демак, юқорида баён қилинган усуллар билан бир қатор талабларга жавоб бера оладиган моддаларнинггина титрланган эритмаларини тайёрлаш мумкин. Бу талаблар қуйидагилардан иборат:

1. *Модда кимёвий тоза бўлиши керак*, яъни таркибидаги бегона қўшимчалар анализ аниқлигига таъсир этмайдиган (0,05—0,10% гача) бўлиши лозим.

2. Модданинг таркиби унинг формуласига тўла мос келиши зарур. Масалан, кристаллогидратларнинг формуласида қанча сув кўрсатилган бўлса, уларнинг таркибида ҳам шунча сув бўлиши керак.

3. Модда қуруқ ҳолда сақланганда ҳам, эритма ҳолда сақланганда ҳам барқарор бўлиши лозим.

4. Модданинг грамм-эквивалент қиймати мумкин қадар катта бўлиши яхшироқ, чунки бу эритманинг нормаллигини аниқ топишга имкон беради.

Кўрсатилган талабларга жавоб берадиган моддалар *бошланғич моддалар* деб аталади, чунки улардан фойдаланиб қолган бошқа моддаларнинг титри аниқланади. Масалан, NaOH эритмасининг нормаллигини аниқлашда стандарт (бошланғич) иш эритмаси сифатида оксалат кислота эритмасидан, хлорид кислота эритмасининг нормаллигини топишда натрий тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тузининг стандарт иш эритмасидан фойдаланилади.

Иш эритмаларининг концентрациясини аниқлашда стандарт моддалардан бошқа моддаларни ҳам қўллаш мумкин. Масалан, сульфат кислота эритмасининг титрини аниқлашда титри бирор мувофиқ стандарт модда ёрдамида белгиланган натрий ёки калий гидроксид эритмасидан фойдаланиш мумкин. Сўнгра титри аниқлаб олинган сульфат кислотани ишқор хоссасига эга бошқа туз эритмасининг концентрациясини аниқлашда қўллаш мумкин бўлади. Табиий бирикмалар ёки саноат маҳсулотларини анализ қилишда титрни аниқлаш учун бошланғич моддалар ўрнига, кўпинча, *стандарт намуналар* ишлатилади.

Титрни аниқлашда стандарт намуналарнинг ишлатилиши шу жиҳатдан қулайки, анализнинг титрлашдан олдинги ҳамма операциялари эритмадаги бегона моддалар титрини аниқлашда ва анализни бажаришда бир хил бўлади. Шунинг учун улар анализ натижасига таъсир этмайди ва анализнинг аниқлиги ортади.

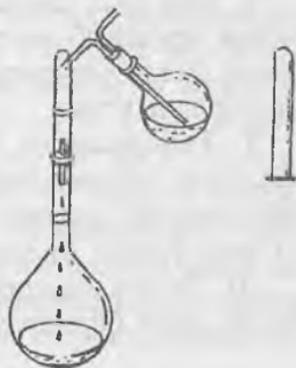
Титрни стандарт намуналар бўйича аниқлаш тўғрисида айтилганлар ҳажмий анализ қоидаларидан бирининг аҳамиятини яққол кўрсатиб беради. Бу қоида қуйидагича таърифланади: *анализ қайси шароитда бажариладиган бўлса, иш эритмаларининг титрини ҳам иложи борича шу шароитда аниқлаш керак.*

Аналитик кимё лабораторияларида ишлатиладиган, титрланган эритмалар кўпинча фиксаналлардан тайёрланади. Фиксанал 1 л, аниқ 0,1 н ёки 0,01 н эритма тайёрлаш учун керакли моддадан аниқ тортиб олинган миқдори ёки ўлчаб олинган ҳажми жойланган ва оғзи кавшарланган шиша ампулади.

Фиксаналдан эритма тайёрлаш учун ампула сирти дастлаб оддий сув, сўнгра дистилланган сув билан яхшилаб ювилади. Шундан сўнг ампула очилади ва унинг ичидаги моддани тўкмасдан, жуда эҳтиётлик билан ўлчов колбасига батамом ўтказилади. Бунинг учун 1000 мл ли ўлчов колбасига оддий воронка қўйилади. Сўнгра воронкага бўйни йўғон, учи ингичка ургич (боёк) қўйилади. Ампуланинг бир томонини пастга қаратиб, унинг ўйиқ жойи ургичга секин урилади. Ампулани воронка ичида ушлаган ҳолда ургичдан фойдаланиб, ампуланинг иккинчи (яъни юқори) томондаги чуқурчаси ҳам тешилади. Сўнгра моддани ёки эритманинг ҳаммаси колбага ювгичдаги дистилланган сув билан яхшилаб ювиб туширилади. Ампула ичидаги модда эригандан сўнг колбадаги суюқлик ҳажми колбадаги белгигача етказилади, колба оғзи тиқин билан беркитилади ва эритма яхшилаб чайқатилади (35-расм).

Саноатда сульфат ва хлорид кислоталар, ўювчи натрий ёки калий эритмаларининг, қуруқ ҳолдаги калий перманганат, натрий карбонат, натрий оксалат ва бошқа тузларнинг фиксаналлари чиқарилмоқда. Фиксаналлар жойлаштирилган қутича сиртига уларнинг яроқлилиқ муддати ҳам ёзиб қўйилган бўлади.

Стандарт иш эритмалари тўғри сақланганда бир неча ой давомида ишлатиш учун яроқли бўлади, уларнинг концентрацияси ўзгармасдан туради. Ишқорлар эритмасидан стандарт титрловчи эритма сифатида фойдаланилганда бюреткалар оғзи сифон тиқинлар билан беркитилиши керак.



35-расм. Фиксаналдан эритма тайёрлаш.

Титрланган эритмалар тайёрлаш ва уларнинг титрини аниқлашда амал қилиниши зарур бўлган қоидалар. Стандарт эритманинг титрини аниқлашда қуйидаги қоидаларга амал қилиш зарур:

1. Стандарт эритма тайёрлашда ишлатиладиган дастлабки модда иложи борича кимёвий жиҳатдан тоза бўлиши керак.

2. Дастлабки модда титрланадиган моддалар билан осон ва тез реакцияга киришиши лозим.

3. Дастлабки модда эритмаси узоқ вақтгача ўзгармасдан сақланиб туриши керак.

4. Дастлабки модда билан текшириладиган модда орасида содир бўладиган реакциялар иложи борича тўғри титрлаш йўли билан олиб борилиши зарур.

5. Титрлаш жараёнини иложи борича тез ва аниқ туғатиш керак. Титрлашнинг охири (эквивалентлик нуқтаси) осон ва аниқ топиладиган бўлиши лозим.

6. Дастлабки модданинг титрини аниқлаш учун ундан алоҳида-алоҳида намуналар тортиб олиб, уларни маълум бир ҳажмдаги эритувчида эритиш ва титрини аниқлаш мақсадга мувофиқдир. Бунда тортма иложи борича кўпроқ (бир неча юз миллиграм) олингани маъқул.

7. Титрлашда хатоликларни камайтириш учун текшириладиган моддани титрлашга сарфланаётган стандарт эритма миқдори, тахминан 20 мл атрофида бўлгани яхши. Бунинг учун сифими 25 мл бўлган бюреткадан фойдаланиш лозим.

8. Бир ёки иккита параллел ўтказилган тажрибалар билан чекланиб қолмаслик керак. Модда титрини аниқлашда тажрибаларни камида 3 та бир хил натижа олгунча такрорлаш керак.

9. Тайёрланган титрланган эритмаларни сақлашда уларнинг ифлосланиши, ҳаводан нам ютиши ҳамда буғланишининг олдини олиш лозим. Уларнинг титр қиймати вақт ўтиши билан ўзгармаслиги керак.

10. Ўлчов ишлари диққат-эътибор ва юқори аниқлик билан олиб борилиши керак.

90-§. ҲАЖМИЙ АНАЛИЗДА ЙЎЛ ҚЎЙИЛИШИ МУМКИН БЎЛГАН ХАТОЛАР

Титриметрик анализдаги ишлар жуда эҳтиётлик билан бажарилса-да, хатога йўл қўйилади. Ҳар қандай титриметрик аниқлаш жараёнида қуйидаги хатоларга йўл қўйилиши мумкин:

1. Стандарт иш эритмасининг титридаги хато.
2. Текширилаётган эритмани титрлашдаги хато.

Биринчи хатонинг қиймати стандарт модда намунасини тўғри тортиш ва эритманинг ҳажмини тўғри ўлчашга боғлиқ. Иккинчи хато титрлаш жараёнининг аниқлигига, яъни индикатор ёрдамида эквивалентлик нуқтасини тўғри аниқлай билишга боғлиқ. Масалан, текширилаётган эритмага қўшилаётган стандарт иш эритмаси томчисининг ҳажми катта бўлса, стандарт иш эритмасидан бир томчи ортиқча қўшилганда ҳам хато қиймат анчагина сезиларли бўлади.

Титриметрик анализ бажарилаётганда хато минимал бўлишига ҳаракат қилиш, олинган натижанинг аниқлиги 0,1% бўлишига эришиш зарур. Бунинг учун анализ жараёнини ташкил этувчи ҳар бир ишни ана шундай аниқлик билан бажариш керак.

Ҳажмий анализда йўл қўйиладиган хатолар систематик ва тасодифий хатоларга бўлинади. Систематик хатолар унча катта эмас. Систематик хатолар титрлаш жараёнида қуйидаги сабабга кўра вужудга келади. Масалан, текширилаётган эритмани титрлаш пайтида эквивалентлик нуқтасига эришиш учун 0,01 мл стандарт иш эритмаси зарур бўлсин, аммо бюреткадан эритмага қўшилаётган томчининг ҳажми 0,06 мл. Шунинг учун охириги томчи қўшилганда ортиқча концентрация ҳосил бўлади ва унинг ҳажми $0,06 - 0,01 = 0,05$ мл ни ташкил этади. Титрлаш жараёнида сарфланган иш эритмасининг умумий ҳажми 25,00 мл бўлса, йўл қўйилган хатолик 0,2% ни ташкил этади. Демак, титрлаш жараёнидаги хатоликни камайтириш мақсадида имкони борича бюреткалардан тушаётган томчи ҳажми кичик бўлсин.

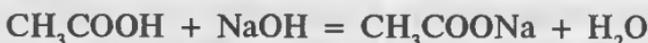
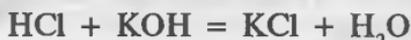
Анализ натижасига тасодифий хатолар ҳам таъсир этиши мумкин. Ундай хатоларни камайтириш мақсадида ана-

лиз бир неча марта такрорланиб, олинган натижаларнинг ўртача қиймати топилади. Аммо ўртача қийматни топишда фойдаланилган натижалар орасидаги фарқ 0,3% дан ошмаслиги керак.

Титрлашда имкони борича бир-бирига яқин натижалар олишга эришиш зарур.

91-§. ГРАММ-ЭКВИВАЛЕНТ

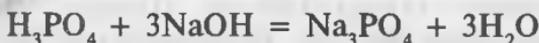
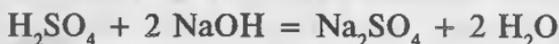
Бирор модданинг айна реакцияда бир грамм-атом (ёки грамм-ион) водородга кимёвий жиҳатдан тенг (эквивалент) келадиган ва граммларда ифодаланган миқдори шу модданинг грамм-эквиваленти дейилади. Грамм-эквивалентни топиш учун реакция тенгламаси ёзилади ва унга айна модданинг неча grammi бир грамм-атом ёки бир грамм-ион водородга тўғри келиши ҳисоблаб чиқилади. Масалан,



тенгламаларда грамм-эквивалент HCl нинг бир грамм-молекуласи (36,46 г) га ва CH₃COOH нинг бир грамм-молекуласига (60,05 г) тенг, чунки кўрсатилган кислоталарнинг миқдори реакцияда бир грамм-ион-водород ҳосил қилади ва у ишқорнинг гидроксид ионлари билан реакцияга киришади:

$$1\text{-экв HCl} = 1 \text{ моль HCl} = 35,6 \text{ г}$$

Шунга ўхшаш



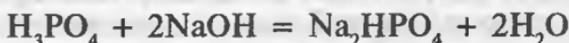
реакцияларда H₂SO₄ ва H₃PO₄ нинг бир грамм-молекулари водороднинг икки (H₂SO₄) ва уч (H₃PO₄) грамм-ионига иўғри келади.

Демак,

$$1 \text{ г-экв H}_2\text{SO}_4 = \frac{1}{2} \text{ моль H}_2\text{SO}_4 = 49 \text{ г}$$

$$1 \text{ г-экв H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{3} \text{ моль H}_3\text{PO}_4 = 32,67 \text{ г}$$

Маълумки, икки ва кўп негизли кислоталарнинг молекулалари реакцияларда ион ҳолига ўта оладиган водород атомларининг ҳаммаси билан эмас, уларнинг бир қисми билан қатнашади. Бинобарин, уларнинг грамм-эквивалентлари ҳам бу ҳолда бошқача бўлиши керак. Масалан,



реакцияда H_3PO_4 нинг ҳар бир молекуласи фақат 2та водород иони бергани учун унинг грамм-эквиваленти (1/3) эмас, балки 1/2 грамм-молекула (49,0 г)га тенг. Шунга ўхшаш:

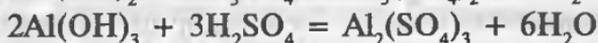
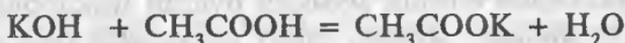


реакцияда H_3PO_4 нинг грамм-молекуласи (98,0 г) га тенг.

Шундай қилиб, грамм-эквивалент грамм-молекуладан фарқли равишда, доимий сон бўлмасдан, модда қатнашаётган реакцияга қараб ўзгариб туради. Шунинг учун грамм-эквивалентнинг юқорида келтирилган таърифидан айни реакцияда деган сўзларга алоҳида эътибор бериш керак.

Асосларнинг грамм-эквивалентани топиш учун уларнинг грамм-молекуласи реакцияда иштирок этган OH^- ионлари сонига бўлинади:

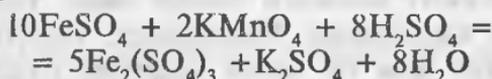
Масалан,



реакцияларда асосларнинг грамм-эквивалентлари тегишлича KOH нинг бир грамм-молекуласига, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ нинг 1/2 грамм-молекуласига ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг 1/3 грамм-молекуласига тенг. Энди оксидиметрияда учрайдиган оксидловчи ва қайтарувчиларнинг грамм-эквивалентларини ҳисоблаш услубиятини кўриб чиқамиз. Оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг моҳияти реакцияда қатнашаётган модда таркибидаги атом ёки ионлар орасида электронларнинг қайта тақсимланишидан иборат. Қайтарувчининг атомлари (ёки ионлари) оксидланади, яъни ўз валент электронларининг бир қисмини йўқотади, оксид-

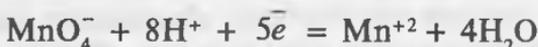
ловчиларнинг атомлари (ионлари) эса қайтарилади, яъни электронлар бириктириб олади:

Масалан:



реакцияда қайтарувчи Fe^{+2} ионларидир (FeSO_4), бу ионлар битта электрон йўқотиб оксидланади ва Fe^{+++} ионларига айланади: $\text{Fe}^{+2} - 1\bar{e} = \text{Fe}^{+3}$

Оксидловчи KMnO_4 унинг аникрофи унинг иони MnO_4^- дир, у реакцияда Mn^{+2} ионигача қайтарилади:



Электронлар эркин ҳолда қола олмаслиги учун қайтарувчининг атомлари қанча электрон берса, оксидловчининг атомлари шунча электрон қабул қилиб олиши керак. Шунга асосан оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг коэффициентлари, улардаги элементларнинг оғирлик нисбатлари топилади. Демак, оксидловчи ва қайтарувчининг грамм-эквивалентини ҳисоблашда ҳам бир молекула модда йўқотган ёки қабул қилиб олган электронлар сонига асосланиш керак.

Айтиб ўтилгандек, FeSO_4 (кислотали муҳитда) оксидланганда KMnO_4 молекуласи 5 та электрон, яъни 5 та H^+ иони бириктириб олиши мумкин бўлган миқдорда электрон қабул қилади. Демак, ушбу реакцияда бир грамм-ион водородга KMnO_4 нинг $1/5$ грамм-молекуласи (яъни 31,61 г) эквивалент бўлади. Бу миқдор шу модданинг оксидланиш грамм-эквиваленти бўлади.

Оксидланиш грамм-эквивалентини топиш учун оксидловчининг грамм-молекуляр оғирлигини шу реакцияда унинг бир молекуласи қабул қилган электронлар сонига бўлиш керак. Қайтарувчиларнинг қайтарилиш грамм-эквиваленти ҳам шундай топилади, фарқи шундаки, ушбу ҳолда гап қабул қилинган электронлар ҳақида эмас, балки бир молекула қайтарувчининг берган электронлари ҳақида боради. Масалан, кўрилаётган реакцияда FeSO_4 нинг қайтарилиш грамм-эквиваленти унинг 1 грамм-молекуласига тенг. Чунки FeSO_4 молекуласида 1 та электрон йўқотадиган 1 та Fe^{+2} иони бор.

Аналитик кимёда грамм-эквивалент билан бир қаторда кўпинча миллиграмм-эквивалент тушунчасидан кенг фойдаланилади. *Миллиграмм-эквивалент* (мг-экв) грамм-эквивалентнинг мингдан бир улушига ($\text{Э} : 1000$) тенг бўлиб, *модданинг миллиграммларда ифодаланган эквивалент оғирлигини кўрсатади*. Масалан, 1 г-экв HCl 36,46 г га, 1 мг-экв H_2S эса 36,46 мг га тенг. Шунга ўхшаш H_2SO_4 ва NaOH ларнинг грамм-эквивалентлари шу моддаларнинг 49,04 г ва 40,01 граммга тенг бўлиб, уларнинг миллиграмм-эквивалентлари эса 49,04 мг ва 40,01 мг га тенг.

Эквивалент тушунчасидан грамм эквивалент ва миллиграмм-эквивалентлар моддаларнинг ўзаро реакцияга киришадиган оғирлик миқдорлари эканлиги келиб чиқади. Масалан, 1 г-экв кислотани нейтраллаш учун исталган ишқордан 1 г-экв сарфланади. 15 мг-экв AgNO_3 ни чуқтириш учун сувда эрийдиган ҳар қандай хлориддан худди шунча миллиграмм-эквивалент сарфланади ва ҳоказо. Титрлашда ҳам унинг эквивалентлик нуқтасида тугаши сабабли титрланаётган моддадан бир хил миқдорда грамм-эквивалент (ёки миллиграмм-эквивалент) сарфланади.

Эритмаларнинг концентрацияси, одатда, уларнинг нормалликлари билан ифодаланади. *1 литрда 1 г-экв модда бўлган эритмалар нормал (ёки бир нормал) эритмалар деб аталади*. Масалан, сульфат кислота 1 н эритмасининг 1 литрида $98,08 : 2 = 49,04$ г H_2SO_4 бўлади, бир нормал калий перманганат эритмасининг бир литрида $158,04 : 5 = 31,61$ г KMnO_4 бўлади.

Демак, *эритманинг нормаллиги 1 л эритмада неча грамм-эквивалент ёки 1 мл эритмада неча миллиграмм-эквивалент модда борлигини кўрсатади*.

92-§. ЭРИТМА КОНЦЕНТРАЦИЯСИ ВА УНИ ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ

Ҳажмий анализда титрланган иш эритмаларининг концентрациялари кўпинча *титр* билан ифодаланади. Титр 1 мл эритмада қанча грамм эриган модда борлигини кўрсатади. Концентрацияни нормаллик билан ифодалаш жуда қулай.

Маълумки, 1 л эритмада неча грамм-эквивалент эриган модда борлигини кўрсатадиган сон *нормаллик* деб аталади.

Моддалар доимо бир-бири билан эквивалент миқдорда реакцияга киришади. Ҳамма ҳисоблашларнинг асосида ана шу қонуният ётади.

Титрлаш пайтида эквивалентлик нуқтасига қадар кислота ва асос доимо бир хил эквивалент миқдорда сарфланади. Ўзаро таъсирлашувчи моддалар эритмаларининг нормаллиги бир хил бўлса, табиийки, сарфланган эритмаларнинг ҳажми ҳам ўзаро тенг бўлади. Масалан, 10 мл 0,1 н концентрацияли ҳар қандай кислота эритмасини титрлаш учун ўшанча, яъни 10 мл ҳажмда 0,1 н концентрацияли исталган бирор ишқор эритмаси сарфланади. Шунинг учун титриметрик анализда нормал концентрациялари бир-бирига тенг бўлган эритмалар ўзаро қолдиқсиз реакцияга киришади.

Яхши эрувчан қаттиқ ёки суюқ моддалар эритмалари концентрацияси берилган модданинг эритмадаги оғирлик миқдори орқали ифодаланади.

Эритма концентрациясини ифодалаш усулларини кўриб чиқамиз.

1. Фоиз ҳисобида ($C\%$) ифодалаш, 100 г эритмадаги эриган модданинг g миқдори билан:

$$C_1\% = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \cdot 100 = \frac{a_1}{g} \cdot 100 \quad (1)$$

бунда a_1 — эриган модда миқдори, г; a_2 — эритувчи миқдори, г; $g = a_1 + a_2$ — эритма массаси.

1-мисол.

25 г Na_2CO_3 250 мл сувда эриса, Na_2CO_3 эритмаси концентрациясини фоиз ҳисобида топинг.

Ечиш:

$$a_1 = 25 \text{ г}$$

$$a_2 = v \cdot \rho$$

v — ҳажм, мл; ρ — эритувчининг зичлиги, г/см³,

$$a_2 = 250 \cdot 1 = 250 \text{ г}; \quad g = 25 + 250 = 275 \text{ г.}$$

$$C\% = \frac{25}{25+250} \cdot 100 = \frac{2500}{275} = 9,09\%$$

2. Моляр бирликларда — 1 л эритмада эриган модданинг грамм-молекула сони билан ифодалаш:

$$C_m = \frac{m}{v} = \frac{a}{M_m \cdot v} \quad (2)$$

a — эриган модда миқдори, г; m — эриган модданинг грамм-молекулалар сони; v — эритманинг ҳажми, л; M_m — 1 моль эриган модданинг массаси, C_m — эритманинг молярлиги.

Агар $v = 1$ бўлса, (2) формула қуйидагича ифодаланadi:

$$C_m = \frac{a}{M_m} \quad (2 \text{ а})$$

2-мисол. Сульфат кислота эритмасининг 1 литрида 98,08 г H_2SO_4 эриганлиги маълум бўлса, 500 мл эритманинг моляр концентрациясини ҳисоблаб топинг.

Ечиш. 1 л H_2SO_4 эритмасида 98,08 г кислота бўлса, 500 мл эритмада 49,04 г H_2SO_4 бор.

$$m = \frac{a}{M_{H_2SO_4}}$$

$$m = \frac{49,04}{98,04} = 0,5$$

$$v = 0,5 \text{ л}$$

m ва v нинг қийматини (2) тенгламага қўямиз:

$$C_m = \frac{49,04}{98,08 \cdot 0,5} = \frac{0,5}{0,5} = 1 \text{ м}$$

Баъзи ҳолларда модда концентрацияси 1000 мл эритмадаги эмас, балки 1000 г эритувчидаги моль миқдори билан ифодаланadi. Бундай эритмалар *моляль* эритма дейилади:

$$C_m = \frac{m}{l}$$

m — эриган модданинг моль миқдори; l — эритувчи миқдори, C_m — эритманинг моляллиги,

3. **Нормаллик** билан ифодалаш. Эритманинг нормаллиги деганда 1 л эритмада эриган модданинг грамм-эквивалент сони тушунилади:

$$C_H = \frac{n}{v} = \frac{a}{\mathcal{E}v} \quad (3)$$

бунда: a — эриган модда миқдори, г; n — грамм-эквивалент сони; v — эритманинг ҳажми, л; \mathcal{E} — эриган модда эквиваленти.

Баъзан нормаллик C_H белги билан эмас, балки N билан ифодаланади. Бир нормал эритманинг концентрацияси 1 н, децинормал эритманики 0,1 н; сантинормал эритманики 0,01 н тарзида ёзилади.

Агар дастлабки модда миқдори (a) 1 л эритмада эриган бўлса, у ҳолда (3) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$C_H = N = \frac{a}{\mathcal{E}}$$

бундан: $N\mathcal{E} = a$ г/л (3а).

Агар дастлабки модда эритмаси (a) V мл да эриган бўлса, у ҳолда

$$C_H = N = \frac{a \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot V} \quad (3 б).$$

Эритманинг нормалиги (N) модданинг грамм-эквивалент сонини ифодалагани учун берилган эритманинг 1 л да 1 грамм-эквивалент ёки 1 мл да бир миллиграмм-эквивалент модда эриган бўлади.

3-мисол. Агар 250 мл эритмада 32,66 г H_3PO_4 борлиги маълум бўлса, фосфат кислота эритмасининг нормаллигини ҳисобланг.

Ечиш.

$$n = \frac{a}{\mathcal{E}_{H_3PO_4}} = \frac{32,66}{32,66} = 1 \text{ берилган ҳолда}$$

32,66 г — ортафосфат кислотанинг грамм-эквиваленти. n ва V (250 мл) қийматларини (3 б) формулага қўямиз:

$$C_H = N = \frac{32,66 \cdot 1000}{32,66 \cdot 250} = 4 \text{ н}$$

Титрни ҳисоблаш. Титрни топиш учун эриган модда оғирлигини эритма ҳажмига бўлиш керак:

$$T = \frac{g}{v}$$

Эритманинг титри билан нормаллиги ўзаро қуйидагича боғланган:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \text{ г/мл} \quad (4)$$

Титрдан нормалликка ўтишда ушбу формуладан фойдаланилади:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} = \frac{a \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot V} \quad (5)$$

N — эритманинг нормаллиги н;

a — тортилган модда оғирлиги; г; V — эритманинг ҳажми, мл; \mathcal{E} — дастлабки модда эквиваленти, г; T — эритманинг титри, г/мл

4-мисол.

1н H_2SO_4 эритмаси ва 4н H_3PO_4 эритмасининг титрини ҳисобланг.

Нормалликдан титрга ўтиш формуласи қуйидагича:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \text{ г/мл} \quad (6)$$

Ечиш (4) формулага a ва V нинг H_2SO_4 ва H_3PO_4 га тегишли қийматларини қўямиз:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{a}{V} = \frac{49,04}{500} = \frac{198,08}{1000} = 0,09808 \text{ г/мл}$$

$$T_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{a}{V} = \frac{32,66}{250} = \frac{432,66}{1000} = 0,13064 \text{ г/мл}$$

Ҳажмий анализ натижаларини ҳисоблаб топиш усуллари. Ҳажмий анализда аниқланаётган модда миқдори ёки концентрацияси бир неча хил усулларда аниқланади:

- 1) Стандарт (титрланган) эритма нормаллиги (N) орқали;
- 2) Стандарт эритма титри (T_g) ёки аниқланаётган модда титри орқали ($T_{\text{В/А}}$);
- 3) “Туғрилаш” коэффициенти ёрдамида.

93-§. АНИҚЛАНАЁТГАН МОДДА МИҚДОРНИ ДАСТЛАБКИ СТАНДАРТ (ТИТРАНГАН) ЭРИТМАНИНГ НОРМАЛЛИГИ ОРҚАЛИ АНИҚЛАШ

Айтайлик, миқдорий анализ учун хоҳлаган ҳажмдаги сувда A модданинг a грами эритилган бўлсин. Олинган эритма B реактивнинг стандарт эритмаси билан титрланди (реактивнинг нормаллиги N_B га тенг) A моддани титрлаш учун B модданинг стандарт эритмасидан V_B миллилитр сарфланди. Анализ қилинаётган моддадаги аниқланиши керак бўлган компонентларнинг фоиз ҳисобидаги миқдорини ҳисоблаб топиш зарур. Ҳисоблаш эквивалентлик қоидаси бўйича бажарилади.

Кимёвий элементлар ёки уларнинг бирикмалари бир-бири билан аниқ эквивалент оғирлик миқдориди кимёвий реакцияга киришади.

Аввало B реагентнинг қанча грамм-эквиваленти аниқланаётган A модда билан реакцияга киришганини топиш керак.

B реактивнинг 1000 мл (1 л) стандарт (титрланган) эритмасида N_B грамм-эквивалент модда бор, V_B мл да $\frac{N_B \cdot V_B}{1000} = n_B$.

B модданинг қанча грамм-эквиваленти A модда билан реакцияга киришганини билган ҳолда аниқланадиган A модданинг грамм-эквивалентини осон топиш мумкин:

$$\begin{aligned} \vartheta_A &= \vartheta_B \\ n_A &= \frac{N_B \cdot V_B}{1000} \end{aligned}$$

A модданинг реакцияга киришган грамм миқдорини ҳисоблаш учун унинг грамм-эквивалент сонини B модданинг сарфланган грамм-эквивалент сонига кўпайтириш керак:

$$g_A = \frac{\vartheta_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \quad (7)$$

ёки фоиз ҳисобида

$$x = \frac{g_A \cdot 100}{a} = \frac{\vartheta_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{100}{a} \quad (7a)$$

(7) ва (7а) формулалардан фойдаланиб, аниқланаётган модданинг грамм ёки фоиз ҳисобидаги миқдорини V реактивнинг стандарт (титрланган) эритмасининг нормаллиги орқали ҳисоблаб топиш мумкин.

Эритма концентрациясини аниқлашда реакцияга киришадиган эритмаларнинг ҳажми (мл) ва нормаллиги эквивалентлик нуқтасида бир-бирига тенг деб фараз қилинади:

$$N_B \cdot V_B = N_A \cdot V_A \quad (8)$$

Эквивалентлик нуқтасида реакцияга киришадиган ва аниқланаётган модда эритмаларининг ҳажмлари нормалликларига тесқари пропорционал бўлади:

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{N_A}{N_B}$$

Бу қоида эквивалентлик қоидаси дейилади.

Масалан, A моддани титрлаш учун B реактивнинг V_B мл N_B нормал эритмаси ишлатилган. A модданинг умумий миқдори g_A ; титри (T_A). Эритманинг нормаллиги (N_A) аниқлансин.

(8) тенгламадан A модданинг нормаллигини топамиз:

$$N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_A}$$

(6) формулага асосан A модданинг титри

$$T_A = \frac{N_A \cdot \mathcal{E}_A}{1000} \text{ , г/мл}$$

Аниқланаётган A модданинг умумий миқдори V_x ҳажмда бўлса, унда грамм миқдори:

$$g_A = \frac{N_B \cdot \mathcal{E}_A}{1000} \cdot V_x \text{ ёки}$$

$$g_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_A \cdot V_x}{1000 \cdot V_A} \text{ бўлади.}$$

Нормаллиги бир хил эритмалар бир-бири билан тенг ҳажмда реакцияга киришади ёки тенг ҳажмдаги эритмалар бир-бири билан тўлиқ реакцияга киришса, уларнинг нормаллиги ҳам бир хил бўлади. Демак, $N_B = N_A$ бўлса, у ҳолда $V_B = V_A$ бўлади.

1-мисол. Техник жиҳатдан тоза бўлган бура таркибидаги натрий тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг фоиз ҳисобидаги миқдорини ҳисоблаб топинг. 0,2298 г бурани титрлаш учун 0,1060 н HCl эритмасидан 10,60 мл сарф бўлгани маълум.

Ечиш. Дастлаб титрлашга сарфланган 10,60 мл 0,1060 н HCl нинг грамм-эквиваленти (\mathcal{E}_{HCl}) топилади.

Хлорид кислота стандарт (титрланган) эритмасининг 1000 мл да 0,1060 г-экв HCl (N_{HCl}) бор, 10,60 мл да эса

$$n_{\text{HCl}} = \frac{0,1060 \cdot 10,60}{1000} \text{ г-экв } \text{HCl} \text{ бор.}$$

Эквивалентик қоидасига биноан, буранинг титрланган эритмасида ҳам шунча грамм-эквивалент $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бор. Грамм-эквивалентнинг шу қийматига неча грамм $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ тўғри келишини аниқлаш учун бу қийматни $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = 190,69$ га кўпайтириш керак. Бура таркибидаги натрий тетраборатнинг фоиз миқдори:

$$x = \frac{190,69 \cdot 0,1060 \cdot 10,60}{1000} \cdot \frac{100}{0,2298} = 93,24\% \text{ бўлади.}$$

2-мисол. Техник тоза соданинг концентрацияси номаълум бўлган эритмаси 250 мл ли ўлчов колбасида сув солиш билан идишдаги белгигача суюлтирилди. Ҳосил бўлган эритманинг 25 мл ли метилоранж индикатори иштирокида титрланганда хлорид кислотанинг 0,1095 н стандарт (титрланган) эритмасидан 22,45 мл сарф бўлди. Дастлабки олинган сода эритмасидаги Na_2CO_3 нинг умумий миқдорини граммларда ҳисобланг.

Ечиш. Пропорционаллик қоидасига асосан: $V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot N_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$, бундан: Na_2CO_3 эритмасининг нормаллиги:

$$N = \frac{22,45 \cdot 0,1095}{25} = 0,0983 \text{ н} \quad N = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

Титрланган эритманинг 1000 мл да 0,09835 г-экв Na_2CO_3 бор, 250 мл да эса: $\frac{0,09835 \cdot 250}{1000}$ г-экв Na_2CO_3 .

Бу қийматни $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 52,99$ га кўпайтирсак:

$$\frac{0,09835 \cdot 52,99 \cdot 250}{1000} = 1,303 \text{ Na}_2\text{CO}_3 \text{ ҳосил бўлади.}$$

Ушбу масалани оралиқ ҳисоб-китобларни қилмасдан ҳам ечиш мумкин:

$$g = \frac{0,1095 \cdot 22,45 \cdot 52,99}{1000} \cdot \frac{250}{25} = 1,303 \text{ г.}$$

3-мисол. Техник тоза соданинг таркибида $a = 0,2240$ г сода бор бўлган эритмасини метилоранж индикатори иштирокида титрлаш учун HCl нинг титрланган эритмасидан 18,00 мл сарф бўлган. Дастлабки сода намунасидаги Na_2CO_3 миқдорини ҳисоблаб топинг.

Ечиш. Ушбу масалани ечишда қуйидаги формулалардан:

$$\begin{array}{l} \mathcal{E}_B - \mathcal{E}_A \mid g_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot g_B}{\mathcal{E}_B} \\ g_B - g_A \mid g_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot T_B \cdot V_B}{\mathcal{E}_B} \end{array}$$

ҳамда эквивалентлар қоидасидан фойдаланиш мумкин. Бундай соданинг олинган намунасини титрлаш учун сарфланган кислота эритмаси таркибида

$$T_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = 0,003646 \cdot 18,00 \text{ г HCl бор.}$$

Эквивалентлар қоидасига биноан $\mathcal{E}_{\text{HCl}} = 36,46$ г ва $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 52,99$ г (Na_2CO_3 нинг граммлар ҳисобидаги миқдори)ни қуйидаги пропорция ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\begin{array}{l} \text{HCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 \\ 36,46 \text{ г} - 52,99 \text{ г} \end{array}$$

$$0,003646 \cdot 18,00 = g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,003646 \cdot 18,00 \cdot 52,99}{36,46} \text{ г}$$

ёки фоиз ҳисобида:

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,003646 \cdot 18,00 \cdot 52,99}{36,46} \cdot \frac{100}{0,2240} = 42,59\%$$

4-мисол. Концентрацияси номаълум бўлган нитрат кислота эритмасини 250 мл ли колбага солиб, унинг белгисигача дистилланган сув қуйиб суюлтирилган. Ҳосил бўлган эритманинг 25 мл ни титрлаш учун титри $T_{\text{NaOH}/\text{HNO}_3} = 0,06300$ г/мл бўлган NaOH эритмасидан 32 мл

сарф бўлган. Дастлабки эритмадаги HNO_3 нинг граммлар ҳисобидаги миқдорини ξ_{HNO_3} ҳисобланг.

Ечиш. Бу масала қуйидаги пропорция ёрдамида ечилади:

$$\frac{V_K}{V_A} = \frac{250}{25} = 10$$

$$\xi_{\text{HNO}_3} = T_{\text{NaOH/HNO}_3} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot \frac{V_K}{V_A} = 0,0630 \cdot 32 \cdot 10 = 20,16 \text{ г}$$

94-§. ТАЙЁРЛАНГАН ЭРИТМАЛАРНИНГ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРИНИ ҲИСОБЛАШ

Тайёрланган эритмаларнинг титрини ҳисоблаш учун тортиб олинган намуна массасини олинган эритма ҳажмига бўлиш керак.

Эритманинг титри билан нормаллиги ўзаро қуйидагича боғланган:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \text{ г/мл ёки}$$

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} \text{ н}$$

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

$$N = \frac{T}{T_1}$$

Масалан, Na_2CO_3 нинг тайёрланган эритмасининг титри $T = 0,005312$ г/мл, унинг 1 н концентрацияли эритмасининг титри $T_1 = 53,0 : 1000 = 0,053$ г/мл бўлса нормаллиги қуйидагича бўлади:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,005312}{0,05300} = 0,1002 \text{ н}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1002 \text{ н}$$

Аксинча, эритманинг нормаллигини билган ҳолда унинг титрини қуйидаги формулага кўра ҳисоблаш мумкин:

$$T = N \cdot T_1$$

$$T = 0,1002 \cdot 0,05300 = 0,005312 \text{ г/мл}$$

Стандарт эритмаларнинг концентрациясини ҳисоблаш. Бунинг учун дастлабки ҳажми аниқ, лекин нормаллиги тахминий бўлган эритма тайёрланади. Сўнгра титрлаш йўли билан унинг аниқ нормаллиги топилади.

Мисол. 20° С да зичлиги 1,84 г/см³ га тенг концентранган кислотада концентрацияси тахминан 0,1 н бўлган 500 мл эритма тайёрланди. Унинг аниқ нормаллиги топилсин. Бунда стандарт иш эритмаси сифатида NaOH эритмасидан фойдаланилади.

Ечиш. Сульфат кислота тўлиқ нейтралланганда унинг эквивалент массаси $98,04 : 2 = 49,02$ г/моль га тенг. Концентрацияси тахминан 0,1 н бўлган 0,5 л эритма тайёрлаш учун сувсиз соф H₂SO₄ дан керак бўладиган миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$\varrho \cdot N \cdot V = 49,02 \cdot 0,1 \text{н} \cdot 0,5 \text{ л} = 2,46 \text{ г.}$$

Маълумотномадан зичлиги 1,84 г/см³ бўлган сульфат кислотанинг концентрацияси 96% эканлиги топилади. Сўнгра 96% ли кислотанинг қандай миқдорида 2,46 г соф H₂SO₄ борлиги ҳисобланади:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г } 96\% \text{ ли } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ да } 96 \text{ г соф кислота бор} \\ x \text{ г } 96\% \text{ ли } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ да } 2,46 \text{ г} \end{aligned}$$

$$x = \frac{100 \cdot 2,46}{96} = 2,55 \text{ г}$$

Суюқликларни тарозида тортиш қийин, шунинг учун массани ҳажмларда ифодалаган маъқул. Бунда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$V = \frac{x}{\rho} = \frac{2,55}{1,84} = 1,39 \text{ мл}$$

Шундай қилиб, 0,1 н концентрацияли 500 мл сульфат кислота эритмасини тайёрлаш учун пипетка ёрдамида 1,39 мл концентранган ($\rho = 1,84$ г/см³) сульфат кислота олинади ва уни ярмига қадар дистилланган сув қуйилган ўлчов колбасига солиб чайқатилади ва сўнгра колба белгисига қадар сув тўлдирилади.

Тайёрланган ушбу эритманинг ҳақиқий нормаллиги стандарт моддалар (Na₂CO₃ · 10H₂O; Na₂B₄O₇ · 10H₂O ёки

титри аниқ ўювчи натрий ёрдамида титрлаш йўли билан аниқланади.

Мисол. 0,3 н $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ эритмасининг молярлиги ни-мага тенг?

Ечиш. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ нинг грамм-эквиваленти 1/6 г/моль га тенг. Демак, бу тузнинг 0,3 г. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ экв да неча моль-бор эканлигини билиш учун 0,3 ни 1/6 га кўпайтириш керак. Шундай қилиб,

$$M = N \cdot 1/6 = 0,3 \cdot 1/6 = 0,05,$$

яъни $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ эритмаси молярлиги 0,05 га тенг.

Мисол. HCl нинг 50 мл 2 н эритмасини 0,3 н эритмага айлантириш учун қандай ҳажмгача суюлтириш керак?

Ечиш. Эритманинг ҳажмини унинг нормаллигига кўпайтмаси эритманинг шу ҳажмидаги тегишли модданинг миллиграмм-эквивалентлар сонини кўрсатади. Агар эритма суюлтирилса унинг ҳажми ва нормаллиги ўзгаради, лекин ундаги эриган модданинг умумий миллиграмм-эквивалентлар миқдори ўзгармасдан қолади:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Мисолга татбиқ этсак:

$$V \cdot 0,3 = 50,0 \cdot 2,0$$

бундан, $V = \frac{50,0 \cdot 0,2}{0,3} = 333$ мл

Шундай қилиб, HCl нинг 2 н 50 мл эритмасини 0,3 н ли эритмага айлантириш учун эритма ҳажмини 333 мл га етгунча сув билан суюлтириш керак.

Мисол. 30 мл 0,2 н эритмадаги модда 1н эритманинг қанча ҳажмида бўлади?

Ечиш. Иккала эритмада ҳам эриган модда миқдори бир хил бўлгани учун улар ҳажмининг нормалликларига кўпайтмаси ҳам бир хил бўлиши керак:

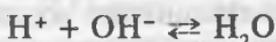
$$V \cdot 1 = 30 \cdot 0,2; \quad V = 6 \text{ мл}$$

Нормаллиги маълум бўлган берилган эритма 1 н эритманинг қанчасига эквивалент эканлигини топиш учун берилган эритманинг ҳажмини унинг нормаллигига кўпайтириш керак.

ХIII боб. НЕЙТРАЛЛАШ УСУЛИ

95-§. НЕЙТРАЛЛАШ УСУЛИНИНГ МОҲИАТИ

Нейтраллаш усули H^+ ва OH^- ионлари ўртасида борадиган нейтраллаш реакциясига асосланган, бунда кучсиз диссоциланадиган сув молекулалари ҳосил бўлади:



Бу усулда бирор кислотанинг титрланган эритмасидан фойдаланиб, ишқорларнинг миқдорини (*ацидиметрия*) ёки ишқорнинг титрланган эритмасидан фойдаланиб, кислоталарнинг миқдорини (*алкалиметрия*) аниқлаш мумкин.

Нейтраллаш реакцияси билан боғлиқ бўлган бошқа ҳажмий аниқлашлар ҳам шу усул ёрдамида ўтказилади. Гидролизланиш натижасида кучли ишқорий муҳитга эга бўладиган ва шунинг учун ҳам кислоталар билан титрланадиган Na_2CO_3 ва $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ га ўхшаш баъзи тузларни, сувнинг қаттиқлигини, аммонийли тузларни, органик бирикмалар таркибидаги азотни аниқлаш шулар жумласидандир.

Нейтраллаш усулининг асосий иш эритмалари кислота (HCl ёки H_2SO_4) ва ишқор ($NaOH$ ёки KOH) эритмаларидир.

Бу моддалар дастлабки олинган моддаларга қўйиладиган талабларга жавоб бермайди ва шунинг учун улардан маълум миқдорда тортиб олиш ҳамда суюлтириш билан титрланган эритмалар тайёрлаб бўлмайди. Улар эритмаларининг титрини титрлаш йўли билан аниқлашга тўғри келади.

Кислоталарнинг титрини аниқлашда бошланғич модда сифатида кўпинча бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ёки сода Na_2CO_3 ишлатилади.

Кислота ва ишқорлар билан титрлаш техникаси қуйидагича: аниқланаётган ишқор (ёки кислота) нинг маълум бир миқдордаги эритмасига бюреткадан титрланган кислота ёки ишқор эритмасидан эквивалентлик нуқтасига етгунча аста-секин томчилаб қўйилади. Текширилаётган

модда таркибидаги ишқор (ёки кислота) миқдори анализ қилинаётган намунанинг маълум миқдорини нейтраллаш учун сарф бўлган титрланган кислота (ишқор) эритмасининг миқдори асосида ҳисоблаб топилади.

Эквивалентлик нуқтасини топиш. Эквивалентлик нуқтасини, яъни қўшилган реактив модда V нинг миқдори титрланаётган модда миқдорига эквивалент бўладиган нуқтани аниқ топиш нейтраллаш усулида ҳам жуда муҳимдир. Амалда эквивалентлик нуқтаси индикаторлар ёрдамида (улар рангининг ўзгариши орқали) аниқланади. Бунинг учун титрланган моддага 1–2 томчи индикатор томизилади.

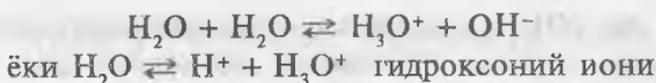
Нейтраллаш жараёни титрланадиган эритманинг миқдори ва унинг титрига боғлиқ равишда ўзгаради. Буни график тарзда ифодалаш ҳам мумкин. Агар абсцисса ўқига титрлаш жараёнининг турли даврларида эритмада қолган кислота ёки ишқорнинг ёки қўшилган стандарт эритманинг миқдорини миллилитр ҳисобида, ордината ўқига эса титрловчи эритманинг шунга мувофиқ ҳажм қиймати қўйилса, қатор нуқталар ҳосил бўлиб, уларни бирлаштирилса нейтралланиш жараёнида pH нинг ўзгаришини кузатиш мумкин (36-расм).

Нейтралланишнинг ҳар қайси жараёнини график ёрдамида *титрлаш эгри чизиги* кўринишида ифодалаш мумкин. Бу эгри чизиқ титрланаётган эритмага стандарт эритма — титрланган кислота ёки ишқор эритмасини қўшиб бориш билан унинг pH қийматининг ўзгариб боришини ифодалайди.

Титрлаш эгри чизиги титрлашнинг турли вақтларида эритма pH ининг ўзгаришини кузатишга, нейтраллаш жараёнига ўзаро таъсирлашаётган моддаларнинг температураси ва концентрациясининг таъсирини ўрганишга, титрлаш тутаган нуқтани аниқлашга ва индикаторни тўғри танлашга имкон беради.

96-§. ВОДОРОД КЎРСАТГИЧ

Аналитик кимёда қўлланиладиган реакциялар, кўпинча, сувдаги эритмаларда боради. Сув кучсиз электролит бўлиб, жуда оз миқдорда бўлса ҳам қуйидаги тенгламага кўра ионланади:



Шунинг учун анализ қилинадиган эритмада эриган модда ионлари билан бир қаторда ҳар доим H^+ ва OH^- ионлари ҳам бўлади.

Сувнинг ионланиш даражаси жуда кичик. Масалан, 25°C да 1 л сувнинг $1 : 10\,000\,000$ (ёки 10^{-7}) моль игина ионларга ажралади. H_2O нинг ҳар қайси молекуласидан ионланиш натижасида биттадан H^+ ва OH^- ионлари ҳосил бўлади, уларнинг тоза сувдаги концентрацияси:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ г.ион/л}$$

бўлади (25°C да). H_2O нинг ионларга ажралиш жараёнини ҳам ионланиш константасининг қиймати билан ифодалаш мумкин:

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

тенгламани соддалаштирамиз:

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

$$K_{\text{мув}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-7} = 1 \cdot 10^{-14} \text{ г.ион/л}$$

Сув асосан ионланмаган молекулалар ҳолида бўлгани учун ионланиш даражасининг ҳар қандай ўзгариши ҳам сув молекулаларининг концентрациясига жуда кам таъсир қилади. Шунинг учун юқоридаги тенгламада келтирилган H_2O нинг миқдорини амалда ўзгармас деб ҳисоблаш мумкин.

Бу ўзгармас миқдор сувнинг ион кўпайтмаси дейилади ва $K_{\text{H}_2\text{O}}$ билан ифодаланади. Шундай қилиб,

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

Температура ўзгариши билан $K_{\text{H}_2\text{O}}$ нинг қиймати ўзгаради. Температура кўтарилганда $K_{\text{H}_2\text{O}}$ тез орта боради.

$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ тенгламанинг маъноси қуйидагича:

$[H^+]$ ёки $[OH^-]$ ионларининг концентрацияси қанчалик ўзгармасин, уларнинг кўпайтмаси ҳар қандай сувли эритмада $25^\circ C$ да $1 \cdot 10^{-14}$ га тенг ўзгармас қийматга эга бўлади.

Агар тоза сувга бирор кислота қўшилса, эритмадаги $[OH^-]$ ионлари концентрацияси камаяди ва $1 \cdot 10^{-7}$ дан кам бўлиб қолади.

Кислотали эритмада: $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$, ишқорий эритмаларда: $[OH^-] > 10^{-7} > [H^+]$ нейтрал эритмаларда эса: $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$

Демак, ҳар қандай сувли эритмаларда, унинг муҳити қандай бўлишидан қатъи назар, $[H^+]$ ионлари ҳам, $[OH^-]$ ионлари ҳам бўлиши керак. Эритмаларнинг муҳити, одатда $[H^+]$ ионлар концентрацияси билан белгиланади ва $[H^+]$ ионларининг концентрацияси ўрнида бу қийматнинг манфий логарифмидан фойдаланилади.

Унда тенгламани логарифмлаб ёзамиз:

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg K_{H_2O}$$

$$\lg K_{H_2O} = 1 \cdot 10^{-14}$$

$$\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = -\lg 1 \cdot 10^{-14}$$

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

$$pH + pOH = 14$$

Эритмаларда борадиган реакцияларга доир масалаларни ечишда уларнинг pH ва pOH қийматини ҳисоблаб топishга тўғри келади.

1-мисол. Эритмада $[H^+]$ ионларининг концентрацияси $5 \cdot 10^{-4}$ га тенг. Эритманинг pH ва pOH ини аниқланг.

Ечиш.

$$pH = -\lg[H^+] = -(-\lg 5 \cdot 10^{-4}) = -(\lg 5 + \lg 10^{-4}) = 3,30$$

$$pOH = 14 - pH = 14 - 3,30 = 10,70$$

2-мисол. $[H^+]$ қиймати $4,5 \cdot 10^{-11}$ га тенг бўлган эритма учун pH ва pOH ини аниқланг.

Ечиш.

$$pH = -\lg 4,5 \cdot 10^{-11}$$

$$pH = -(0,65 - 11^{-1}) = 10,35; \quad pOH = 14 - 10,35 = 3,65$$

3-мисол. pH 4,87 га тенг бўлган эритмада $[H^+]$ ва $[OH^-]$ ионларининг концентрацияси қанчага тенг?

Ечиш.

$$\lg[H^+] = -pH = -4,87 = -(5 - 0,13) = -5 + 0,13$$

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

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

$$[OH^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,35 \cdot 10^{-5}} = 7,41 \cdot 10^{-9}$$

4-мисол. HCl нинг 0,001 н эритмасида pH қанчага тенг?

Ечиш. $pH = -\lg[H^+] = -\lg[1 \cdot 10^{-3}] = 3$

5-мисол. 0,5 % ли H_2SO_4 эритмасининг $[H^+]$ ва pH ини аниқланг.

Ечиш.

$$0,5 \text{ г} - 100 \text{ мл}$$

$$x \text{ г} - 1000 \text{ мл}$$

$$x = \frac{500}{100} = 5 \text{ г}$$

$$C_{H_2SO_4} = \frac{5}{M_{H_2SO_4}} = \frac{5}{98,08} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[H^+] = 2 \cdot C_{H_2SO_4} = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 10^{-1} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

97-§. ИНДИКАТОРЛАР

Маълумки, титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлашнинг энг кенг тарқалган усулларида бири индикаторлар усули бўлиб, у титрланувчи модда билан индикаторнинг ўзаро таъсир реакциясига асосланган. Бунда титрлашнинг сўнгги нуқтаси модда рангининг ўзгариши, чўкма тушиши ёки чўкманинг эриб кетиши, нур чиқариш ва бошқа белгилар билан аниқланади.

Маълум даражада аниқлик билан титрлашнинг охириги нуқтасини белгилашга имкон берадиган моддалар индикаторлар деб аталади. Индикатор тўғри танланса эквивалентлик нуқтаси титрлашнинг охириги нуқтаси билан мос тушади.

1894 йилда Оствальд индикаторлар назариясини яратди. Бу назарияга кўра нейтраллаш усулининг индикаторлари молекула ва ионлари турли рангга эга бўлган органик кислота ёки асослардир.

Ички ва ташқи индикаторлар. Кўпинча, индикатор титрланаётган эритмага қўшилади. Титрлаш жараёнида индикатор титрланаётган эритмада бўлади. Бундай индикаторлар *ички индикаторлар* дейилади.

Баъзан титрлаш жараёнида титрланаётган моддадан бир томчи олиб, индикатор қоғози устига томизилади ёки уни соат ойнаси устида, чинни пластинка ёки оқ қоғоз устида индикатор эритмаси билан аралаштирилади ва реакцияларда ўзгариш кузатилади. Бундай индикаторлар *ташқи индикаторлар* дейилади. Ташқи индикаторлар билан титрлашда анализ қилинаётган модда албатта сарф бўлади ва анализ натижасида хатоликка олиб келади. Ҳозирги вақтда титрлашнинг индикатор усули физик кимёвий (инструментал) анализ усуллари томонидан сиқиб чиқарилмоқда.

Қайтар ва қайтмас индикаторлар. Индикатор қайтар системани ташкил қилиб, эритманинг рН ўзгариши билан, яъни муҳитнинг кислотали ёки ишқорийлигига қараб, бир неча марта ўз рангини ўзгартириши мумкин.

Шу билан бирга *қайтмас индикаторлар* ҳам мавжуд бўлиб, улар ёрдамида титрлашнинг охириги нуқтаси фақат бир марта кузатилади. Кўпгина кислота-ишқорий индикаторлар шундай индикаторлар турига киради. Улар оксидланиш-қайтарилиш жараёнида кимёвий жиҳатдан парчаланади. Баъзи органик бўёқлар ҳам шундай хусусиятга эга.

Индикатор иштирокида титрлашда индикатор вазифасини кўпинча реакцияда қатнашаётган моддалардан бири ёки титрлаш жараёнида ҳосил бўладиган моддалардан бири бажаради. Бундай титрлашга қуйидагилар мисол бўла олади: 1) қайтарувчиларни перманганат эритмаси ёрдамида титрлаш, бунда унинг ортиқча миқдори титрланаётган эритмани пушти рангга киритади; 2) бромат эритмаси ёрдамида кислотали муҳитда титрлаш, бунда броматнинг ортиқча миқдори элементар бром ҳосил қилиши натижасида эритма қўнғир-сарик рангга кира-

ди; 3) концентрланган хлорид кислотали муҳитда йодат эритмаси ёрдамида титрлаш, бунда ҳам элементар йод ҳосил бўлади ва унинг ортиқча миқдори таъсирида эритма рангизланади.

Кислота-асосли индикаторлар. Нейтраллаш усулида органик моддалардан тайёрланган индикаторлар ишлатилади. Улар кислота ёки асос хусусиятига эга бўлган кучсиз электролитлардир:



кислота

бу ерда: HInd — индикаторнинг молекуляр шакли;

Ind⁻ — индикаторнинг ион шакли (анион).

Шундай қилиб, нейтраллаш усулида ишлатиладиган индикаторлар қайтар кислота – ишқорий системадир, шунинг учун улар *кислота-ишқорий индикаторлар* деган умумий ном билан аталади. Бундай индикаторларнинг кислотали шаклидаги ранги ишқорий шаклидаги рангидан фарқ қилади.

Кислота-ишқорий индикатор кислота ёки ишқорлар таъсирида ўз рангини ўзгартиради. Индикатор рангининг ўзгаришига водород ионлари концентрациясининг ёки эритма рН ининг ўзгариши сабаб бўлади.

Индикаторларнинг турли назариялари мавжуд бўлиб, уларнинг ҳар бири кислота-ишқорий индикаторларнинг кислотали ёки ишқорий муҳитлардаги хусусиятини турлича тушунтиради.

26-жа д в а л

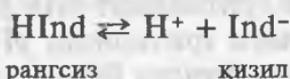
Индикаторларга мос ранглар

Индикаторнинг номи	Молекуласига мос ранг	Ионига мос ранг
фенолфталеин	рангсиз	олча ранги
тимолфталеин	рангсиз	кўк
метилоранж	қизил	сарик
метил-қизил	қизил	сарик
лакмус	қизил	кўк

мадаги Ind^- ионларининг кўп қисмини диссоциланмаган молекула HInd ҳолида боғлайди ва эритма қizarади.

Аксинча, агар лакмус эритмасига ишқор қўшилса, унинг OH^- ионлари индикаторнинг H^+ ионларини диссоциланмаган H_2O ҳолида боғлайди. Натижада индикаторнинг диссоциланиш мувозанати ўнг томонга, яъни эритмада Ind^- ионларининг кўпайиши томонига силжийди ва эритма кўкаради.

Лакмусда унинг иккала формаси (HInd молекулалари ва Ind^- ионлари) ҳам рангли бўлади. Бундай индикатор *икки рангли индикаторлар* дейилади. Фақат бир ҳолати рангли, иккинчиси эса рангсиз бўлган бир рангли индикаторлар ҳам бор. Масалан, фенолфталеин кислотали эритмаларда рангсиз, ишқорий эритмаларда эса қизил рангга киради. Бу индикатор кучсиз кислота бўлиб, кислотали эритмаларда унинг диссоциланмаган молекулалари, ишқорий эритмаларда эса ионлари кўп бўлади. Қўрилаётган назарияга асосан фенолфталеиннинг диссоциланишини шундай ёзиш мумкин:



Индикаторларнинг ион назариясига биноан асос (ишқорий) индикаторлар рангининг ўзгаришини ҳам худди шундай тушунтириш мумкин. Бундай индикаторларнинг диссоциланмаган молекулаларини IndOH , катионларини эса Ind^+ билан белгиласак, индикаторнинг эритмада диссоциланиш схемасини шундай ифодалаш мумкин:



Эритмага ишқор қўшилса, индикаторнинг диссоциланиш мувозанати чапга силжийди ва эритма диссоциланмаган молекула IndOH рангига киради. Кислота қўшилганда (яъни OH^- ионлари боғланганда) диссоциланиш мувозанати ўнгга силжийди ва эритма Ind^+ катионлари рангига киради. Демак, индикаторларнинг ион назарияси эритмага $[\text{H}^+]$ ёки $[\text{OH}^-]$ ионлари киритилганда

индикаторлар рангининг ўзгариш сабабларини содда ва яққол тушунтириб беради. Бу назариянинг афзаллиги яна шундаки, у индикаторлар рангининг ўзгаришини миқдорий жиҳатдан изоҳлаб беради.

Кислота-ишқорий индикаторларнинг рангининг эритма рН ига боғлиқлиги. Индикаторнинг электролитик диссоциланиш константаси қуйидаги формула билан ифодланади:

$$K_{\text{инд}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Jнд}^-]}{[\text{H Jнд}]}$$

$K_{\text{инд}}$ доимий катталиқ бўлганлиги туфайли эритмага кислота қўшилса $[\text{H}^+]$ ва $[\text{HInd}]$ ортади, $[\text{Ind}^-]$ камаяди, яъни индикаторларнинг молекуляр шаклига хос ранги кучаяди. Эритмага ишқор қўшилса тескари таъсир кўрсатади — индикаторнинг ион шаклига хос ранглар кучаяди.

Умуман, индикаторларнинг ранги эритмага $[\text{H}^+]$ ёки $[\text{OH}^-]$ ионлари киритилганда ўзгаради. Бу ионлар эритмага киритилганда эритманинг рНи ўзгаради. Демак, индикаторларнинг ранги эритманинг рН қийматига боғлиқ. Индикатор қанчалиқ кучсиз бўлса, яъни K_{HInd} қанча кичик ёки унинг $\text{p}K_{\text{HInd}}$ қанча катта бўлса у эритмага қўшилаётган ишқор таъсирида рН нинг шунча катта қийматида ўз рангини ўзгартиради. Масалан, метилпуштининг $\text{p}K_{\text{HInd}} = 3,7$ га, фенолфталеинники эса 9,2 га тенг.

Шунинг учун метил-пушти эритманинг рНи кичик бўлганда (3,1 – 4,4), фенолфталеин эса рН нинг 8,0–10,0 қийматларида ўз рангини ўзгартиради. Индикаторларнинг мос ранглари ва нейтраллаш усулида ишлатадиган индикаторлар 26- ва 27-жадвалларда келтирилган.

98-§. ИНДИКАТОРЛАРНИНГ ИОН ВА ИОН-ХРОМОФОР НАЗАРИЯСИ

Юқорида келтирилган мулоҳазалар индикаторлар рангининг ўзгаришини тўлиқ тушунтира олмайди. Ҳозирги замон ион-хроморф назариясига мувофиқ индикатор-

лар молекулалари таркибида хромофор (ранг ёювчи) группалар ва улар таркибидаги атомлар орасида кетма-кет ёки ўзаро оралаб келадиган оддий ва қўшбоғлар мавжуд бўлади.

Хромофорлар жумласига $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $-\text{NH}-\text{NH}-$, $-\text{S}-$ киради. Хиноид группа энг муҳим хромофордир:



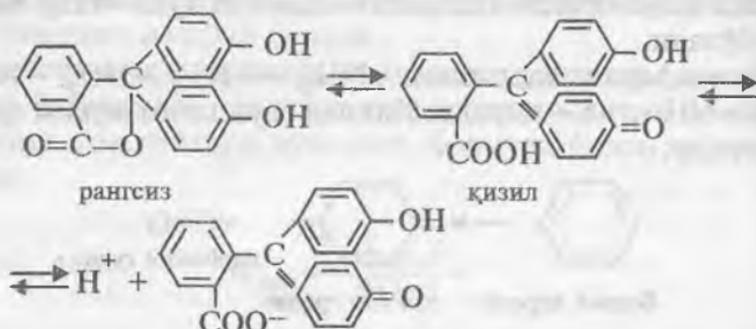
Органик бирикмаларнинг рангига ауксохромлар деб аталадиган бошқа группалар ҳам таъсир этади. Ауксохромларнинг ўзи хромофорлар каби бирикмаларни бирор рангга киритмайди, лекин хромофорлар уларнинг таъсирини кучайтириб, эритманинг рангини қуюқлаштиради. Энг муҳим ауксохромлар — OH ва $=\text{NH}$ группалар ҳамда $-\text{NH}_2$ группасидаги водород атомларининг турли радикаллар билан алмашилишидан ҳосил бўлган маҳсулотлардир, масалан:



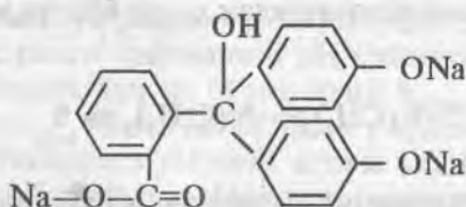
Эритма муҳитининг ўзгариши жараёнида хромофор группасининг қайта группаланиши, яъни унинг ички тузилишининг ўзгариши кузатилади. Бунинг оқибатида индикаторнинг ранги ўзгаради. Бир хил рангли индикаторларда рангнинг йўқолиши ёки пайдо бўлиши хромофор группанинг мавжудлиги ёки йўқолиши билан тушунтирилади. Икки рангли индикаторларда эса рангнинг ўзгаришига сабаб бир хромофор группанинг бошқачасига қайта группаланишидир.

Фенолфталеин бир рангли индикаторларнинг типик вакилидир. Эритманинг муҳити $p\text{H} < 8$ бўлганда фенолфталеин молекуласида хиноидли группа мавжуд эмас, шунинг учун унинг эритмаси рангсиз. Аммо эритмага ишқор томчилари қўшилса ($p\text{H} = 8 \div 10$), фенолфталеин молекуласи таркибидаги анионда хиноидли группа

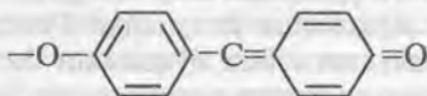
пайдо бўлади ва шу тўғрисида эритма қизил рангга киради:



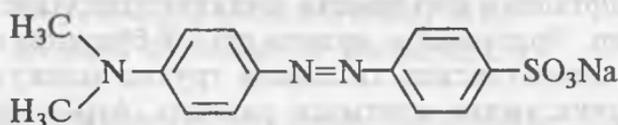
Гидроксил ионлари концентрациясининг эритмада кейинги қўпайиши ($pH = 13-14$) янги қайта группаланишга сабаб бўлади, натижада фенолфталеин молекуласидаги учинчи водород атоми ҳам ишқорий металл ионига алмашинади. Ҳосил бўлган туз таркибидаги хиноидли группа йўқолади ва натижада эритма рангсизланади:



Фенолфталеиннинг қизил ранг ҳосил қилиши молекулада хромофор системанинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ:

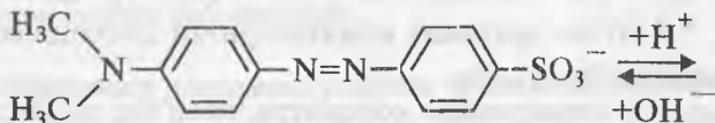


Метилоранж (гелиантин, *n*-демителиаминоазобензолсульфокислотанинг натрийли тузи) икки рангли индикатор:

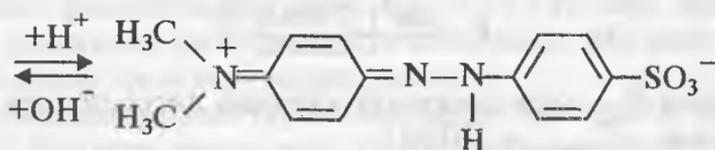


Сувдаги эритмаларда метилоранж пушти рангда, $pH < 3,1$ бўлганда қизил, $pH > 4,4$ дан катта бўлганда са-

риқ рангга ўтади. Индикатор азогруппасидаги азотга кислотанинг водород H^+ катионининг бирикиши туфайли қизил рангли ион ҳосил бўлади. Шундай қилиб, метилоранж эритмасига томчилатиб кислота эритмаси қўшилганда унинг сариқ ранги қизил тусга ўзгаради. Аксинча, индикатор эритмасига аста-секин ишқор қўшилса унинг ранги пуштидан сариққа айланади.



сариқ, нейтрал ёки ишқорий муҳит

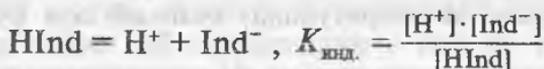


қизил, кислотали муҳит

Хулоса қилиб айтганда, индикаторлар молекулалари мураккаб тузилишга эга бўлган органик моддалардир. Улар рангининг ўзгаришига келганда, шароитга қараб молекуланинг диссоциланишига боғлиқ мувозанат жараёни ёки молекуладаги ички қайта группаланиш натижасида ҳосил бўлган шакллар орасидаги мувозанат жараёни асосий омил бўлиши мумкин.

99-§. ИНДИКАТОРЛАР РАНГИНИНГ ЎЗГАРИШ СОҲАСИ

Массалар таъсири қонунига асосан, кислотали-ишқорий индикаторлар кучсиз электролит эканлигини эътиборга олиб, умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:



Индикаторнинг ранги унинг диссоциланган ва диссоциланмаган шакларининг концентрациялари нисбатига боғлиқ равишда ўзгаради:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} \quad \text{ёки} \quad \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{HInd}}}$$

Ушбу ҳолда индикаторнинг диссоциланган шаклининг концентрацияси диссоциланмаган шаклининг концентрациясига боғлиқ. Агар $\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} > 1$ бўлса эритмада индикаторнинг диссоциланган шакли кўп бўлади. Агар $\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} < 1$ бўлса эритмада индикаторнинг диссоциланмаган шакли кўп бўлади.

Водород ионларининг концентрацияси бир хил бўлганда, $K_{\text{HInd}}/[\text{H}^+]$ нинг қиймати K_{HInd} га боғлиқ бўлади:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot C_{\text{ишқор. ф.}}}{C_{\text{кисл. ф.}}} \quad (1)$$

бунда K — индикаторнинг кўринма диссоциация константаси, $C_{\text{кисл. ф.}} = [\text{HInd}]$;

Тенглама (1) ни $[\text{H}^+]$ га нисбатан ечсак:

$$[\text{H}^+] = K \cdot \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{ишқор. ф.}}}$$

Уни логарифмлаб, ҳар икки томонни (-1) га кўпайтирамиз:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K - \lg \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{ишқор. ф.}}}$$

Бу ерда, $pK = -\lg K$ индикаторнинг куч кўрсаткичи деб аталади.

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{ишқор. ф.}}} \quad (2)$$

Тенглама (2) индикаторлар назариясининг асосий тенгламаси бўлиб, индикаторнинг ранги билан эритманинг pH қиймати орасидаги муносабатни ифодалайди.

Индикаторнинг куч кўрсаткичи pK айна индикатор учун (ўзгармас температурада) доимий сон бўлгани са-

бабли (2) тенгламадан эритма pH и ўзгарганда, $\frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{ишқор. ф.}}}$ нисбат ҳам ўзгаради, деган хулоса келиб чиқади.

Юқоридаги нисбатнинг ҳар қандай ўзгариши ҳам ранг ўзгариши бўлиб сезилавермайди. Инсон кўзининг ранг-

ни сезиш қобилияти чекланган бўлиб, индикаторнинг рангли ҳолагларида бирининг концентрацияси иккинчисининг концентрациясидан 10 марта кўп бўлса, эритмада иккинчи ҳолатининг борлигини кўзимиз сезмайди. Шунинг учун *исталган индикаторнинг ранги рН нинг ҳар қандай ўзгаришида ҳам ўзгаравермай, балки рНнинг маълум қийматлари оралиғида ўзгаради ва бу индикатор рангининг ўзгариш соҳаси деб аталади.*

Индикатор рангининг ўзгариш оралиғини ҳисоблаш

Индикатор константасини билган ҳолда (масалан, бу қиймат фенолфталеин учун $K_{\text{HInd}} \sim 10^{-9}$ га тенг, индикатор рангининг ўзгариш оралиғини, яъни рН нинг қийматларини ҳисоблаб топиш мумкин.

Индикаторнинг турли шакллари орасидаги қиймат 1 : 10 бўлганда унинг ранг ўзгаришини оддий кўз билан кузатиш мумкинлиги тажриба йўли билан аниқланган. Масалан, фенолфталеин индикатори учун рангининг ўзгариши

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot 1}{10} = K_{\text{HInd}} \sim 10^{-9}; \quad [\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} \cdot 10$$

$$p\text{H} = pK_{\text{HInd}} - \lg 10 = pK_{\text{HInd}} - 1; \quad \frac{[\text{H}^+] \cdot 10}{1} = K_{\text{HInd}} \sim 10^{-9}$$

$$\text{яъни } [\text{H}^+] = \frac{K_{\text{HInd}}}{10} \cong \frac{10^{-9}}{10};$$

$$p\text{H} = pK_{\text{HInd}} + \lg 10 = pK_{\text{HInd}} + 1$$

Индикатор рангининг ўзгаришини оддий кўз билан кузатиш мумкин бўлган рН қийматларини формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

$$p\text{H} = pK_{\text{HInd}} \pm 1$$

Шундай қилиб, индикатор рангининг ўзгариш соҳаси, одатда унинг pK қийматидан у ёки бу томонга бир бирлик рН га сурилади.

Масалан, фенолфталеин учун ранг ўзгариш чегараси рН = 8 билан рН = 10 оралиғида бўлади. рН = 9 гача индикатор кислота формасининг ранги кузатилади, яъни

эритма рангсиз бўлади, $pH = 10$ дан бошлаб ишқорий форманинг қизил ранги кузатилади. $pH = 8$ билан $pH = 10$ оралиғида рангсиз эритма аста-секин оч қизил рангга кира бошлайди.

Метилоранжнинг рангли ҳолатларидан бирининг концентрацияси иккинчи ҳолатнинг концентрациясидан 4 марта кам бўлиши билан биринчи ҳолатни кўз сезмай қўяди. Шунинг учун бу индикатор рангининг ўзгариш чегараси бошқа индикаторларникига қараганда анча кичик: $pH = 3,1$ билан $pH = 4,4$ оралиғида бўлади. $pH = 3,1$ ёки ундан кичик бўлганда индикатор кислота ҳолатининг рангини (яъни пушти рангни), $pH = 4,4$ ёки ундан катта бўлганда эса ишқорий ҳолатининг рангини (яъни сариқ рангни) кўз билан кўриш мумкин. pH нинг кўрсатилган қийматлари оралиғида эса метилоранж пушти рангдан аста-секин сариқ рангга ўта бошлайди ва pH нинг бу оралиқдаги ҳар бир қийматига рангларнинг маълум туси тўғри келади.

pH нинг айни индикатор билан титрлаш тўхтатиладиган қиймати шу индикаторнинг титрлаш кўрсаткичи дейилади ва pT билан белгиланади.

Қуйида энг кўп ишлатиладиган индикаторнинг pT қиймати келтирилган

	pT
Метилоранж	4,0
Метилрот	5:5
Лакмус	7,0
Фенолфталеин	9,0

pT нинг бу қийматлари индикаторнинг оралиқ рангларидан бирига тўғри келгани учун у индикатор рангининг ўзгариши чегараси орасида бўлади. Шунинг учун, агар pT берилмаган бўлса, уни кўрсатилган чегаранинг ўртасида, яъни тахминан индикаторнинг куч кўрсаткичи pK га тенг деб қабул қилиш мумкин.

100-§. ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ. КУЧЛИ КИСЛОТАЛАРНИ КУЧЛИ ИШҚОР БИЛАН ТИТРЛАШ

Титрлашга мос индикатор танлашда титрлаш эгри чизигининг муҳим аҳамияти бор. Шу сабабли титрлаш эгри чизигини тузиш усулини кўриб чиқамиз. Масалан, HCl нинг 100 мл 0,1 н эритмаси NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрланади, дейлик. Титрлашнинг турли пайтидаги эритманинг pH ини ҳисоблаб топамиз. Кучли кислота ёки ишқор эритмасининг pH ини ҳисоблашда (улар ҳозирги тушунчаларга биноан эритмада амалда тўла диссоциланган бўлгани учун) H⁺ ёки OH⁻ ионларининг концентрациясини кислотанинг (ёки ишқорнинг) умумий концентрациясига тенглаш мумкин.

Титрлашдан олдин HCl нинг 0,1 н эритмаси берилган бўлиб, унинг pH и 1 га тенг:

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg C_{HCl} = -\lg 10^{-1} = 1$$

Энди HCl нинг 100 мл 0,1 н эритмасига NaOH нинг 50; 99; 99,9 мл 0,1 н эритмасидан қўшилганда нима бўлишини кўриб чиқамиз. 0,1 н NaOH эритмасидан 50,0 мл қўшилганда нейтралланмаган 50 мл HCl қолади; 90 мл NaOH қўшилганда 10 мл HCl, 99 мл NaOH қўшилганда 1 мл HCl; 99,9 мл NaOH қўшилганда 0,1 мл HCl қолиши керак. Лекин қўшилган NaOH эритмаси ҳисобига титрлаш учун олинган 100 мл HCl нинг ҳажми ўзгаради; 50 мл NaOH қўшилганда 150 мл гача, 90 мл NaOH қўшилганда 190 мл гача; 99 мл NaOH қўшилганда 199 мл гача, 99,9 мл NaOH қўшилганда 199,9 мл гача кўпаяди. Ҳосил бўлган эритманинг H⁺ концентрацияси ва pH и ҳам ўзгаради.

Аниқланадиган модда концентрацияси C_{HCl} ни титрлаш жараёнида аниқлаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$C_{HCl} = \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} \cdot N_{HCl}$$

бу ерда, V_{HCl}—титрлаш учун олинган аниқланадиган модда эритмасининг ҳажми, мл;

N_{HCl} — HCl унинг нормаллиги;

V_{NaOH} — титрланган (стандарт) эритманинг аниқланадиган эритмага қўшилган ҳажми, мл.

HCl нинг ярмини нейтраллашда хлорид кислотанинг концентрацияси шунчалик ўзгарадики, у 50 билан 150 орасидаги нисбатга тенг бўлади:

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

$$p\text{H} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg[\text{H}^+] = 2 - \lg 3,3 = 1,5$$

90 мл 0,1н NaOH қўшилганда эритманинг $p\text{H}$ и қуйидагига тенг бўлади:

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{10}{190} \cdot 0,1 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$p\text{H} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg[\text{H}^+] = 3 - \lg 5,3 = 2,3$$

Титрланаётган эритмага 99 мл NaOH қўшилганда, эркин HCl нинг концентрацияси яна 10 марта, яъни 10^{-4} мол/л гача камайд, эритманинг $p\text{H}$ и эса 3,3 гача ортади.

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{1}{199} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$p\text{H} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg[\text{H}^+] = 4 - \lg 5 = 3,3$$

99,9 мл NaOH қўшилганда $C_{\text{кисл}} = 10^{-5}$ моль/л гача камайиб, $p\text{H}$ и 4,3 бўлади.

$$C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+] = \frac{0,1}{199,9} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$p\text{H} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg[\text{H}^+] = 5 - \lg 5 = 4,3$$

Титрлашга олинган 100 мл HCl га шу нормалликдаги NaOH эритмасидан 100 мл қўшилганда эритмадаги кислотага эквивалент миқдорда ишқор қўшилган бўлади, яъни эквивалентлик нуқтасига эришилади. Бу пайтда эритмада фақат реакция натижасида ҳосил бўлган туз — NaCl бўлади. Бу туз гидролизланмагани учун эритманинг $p\text{H}$ и 7 га тенг бўлади. Худди шу пайтда титрлашни тамомлаш лозим. Лекин кислотани ишқор билан титрлашда $p\text{H}$ нинг ўзгаришини кузатиб бориш учун ҳисоблашни ортиқча NaOH қўшилгунча давом эттирамиз.

Ишқор керакли миқдордан (эквивалентлик нуқтасидан) кейин 0,1 мл ортиқча, яъни 100,1 мл қўшилган бўлсин: NaOH нинг концентрацияси HCl ники каби бўлгани учун ортиқча қўшилган ишқор OH⁻ ионларини ҳосил қилади.

Унда:

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

$$p\text{OH} = 5 - \lg 5 = 4,3;$$

$$p\text{H} = 14 - p\text{OH} = 14 - 4,3 = 9,7$$

28-жадвал

HCl нинг 100 мл 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 эритмаси билан ёки (аксинча) титрлашда pH нинг ўзгариш тартиби

Қўшилган NaOH нинг миқдори, мл.	қолган HCl миқдори, мл.	[H ⁺]	pH	[OH ⁻]	pOH	$\frac{\Delta p\text{H}}{\Delta C}$
0	100	10 ⁻¹	1	10 ⁻¹³	13	—
50	50	3,3 · 10 ⁻²	1,5	3,0 · 10 ⁻¹³	12,5	$\frac{0,5}{50} = 0,01$
90	10	3,3 · 10 ⁻²	2,3	1,9 · 10 ⁻¹²	11,7	$\frac{0,8}{40} = 0,02$
99	1	5,3 · 10 ⁻⁴	3,3	2,0 · 10 ⁻¹¹	10,7	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	0,1	5,0 · 10 ⁻⁵	4,3	2,0 · 10 ⁻¹⁰	9,7	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
100	0	1 · 10 ⁻⁷	7	1 · 10 ⁻⁷	7	$\frac{2,7}{0,1} = 27$
100,1	0,1 ортиқча NaOH	2,0 · 10 ⁻¹⁰	9,7	5,0 · 10 ⁻⁵	4,3	$\frac{2,7}{0,1} = 27$
101	1,0 ортиқча NaOH	2,0 · 10 ⁻¹¹	10,7	5,0 · 10 ⁻⁴	3,3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	10 ортиқча NaOH	2,1 · 10 ⁻¹²	11,7	4,8 · 10 ⁻³	2,3	$\frac{1}{9} = 0,11$

101 ва 110 мл NaOH эритмасидан қўшилганда:

$$C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] = \frac{1}{201} \cdot 0,1 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$p\text{OH} = 4 - \lg 5 = 3,3; \quad p\text{H} = 14 - 3,3 = 10,7$$

$$C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-] = \frac{10}{210} \cdot 0,1 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$p\text{OH} = 3 - \lg 4,8 = 2,3; \quad p\text{H} = 14 - 2,3 = 11,7$$

Олинган натижалар 28-жадвалда таққосланган, ҳамда 36-расмда эгри чизиқ шаклида ифодаланган.

Титрлаш эгри чизиғини яшаш учун абсциссалар ўқига иш эритмаси NaOH нинг қўшилган миқдори (мл) ординаталар ўқига эса pH қийматлари қўйилади.

36-расмдан кўриниб турибдики, титрлашнинг бошида кислотага NaOH эритмасидан 90 мл қўшилганда pH қиймати жуда кам ўзгаради; қолган 10 мл NaOH эритмаси қўшилганда, яъни эквивалентлик нуқтасига яқинлашган сари pH қиймати кескинроқ ортади. Бу вақтда эгри чизиқ кескин пасаяди, бу ҳол хлорид кислотанинг ҳаммаси нейтралланиб бўлганини кўрсатади. Шундан кейин NaOH эритмаси қўшилганда pH қиймати аввал кескин, сўнгра секин ўзгаради.

Титрлашда pH нинг қандай ўзгаришини кўрсатадиган шунга ўхшаш эгри чизиқлар *титрлаш эгри чизиқлари* деб аталади.

Титрлаш эгри чизиғини тузишда абсциссалар ўқига титрлашнинг турли пайтида эритмада бўлган ортиқча



36-расм. HCl нинг 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

кислота ёки ишқорнинг миқдори, ординаталар ўқига эса эритманинг уларга тўғри келадиган pH қийматлари қўйилади. Ундан чапга томон борилганда титрлаш чизиғи ишқорни кислота билан титрлагандаги pH нинг ўзгаришини кўрсатади.

Хлорид кислотанинг 0,1 н эритмасини ўювчи натрийнинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиғидан кўришиб турибдики, эквивалентлик нуқтаси нейтрал нуқта ($pH = 7$) билан мос келган. Ундан кейин титрлаш охирида pH нинг кескин ўзгаришини (сакрашни) кузатамиз. Ҳақиқатдан ҳам, деярли ҳамма ишқорни (99,9 мл) қўшгунча, pH бор-йўғи 3 бирликка (1 дан 4 гача) ўзгаради, эритмада 0,1 мл ортиқча кислота қолган ҳолдан, 0,1 мл ортиқча ишқор бўлган ҳолга ўтишда эса (яъни 99,9 мл дан 100,1 мл $NaOH$ қўшилгунча) pH 6 бирликка (4 дан 10 гача) ўзгаради.

$$pH = pK - \lg \frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{ишқор ф.}}}$$

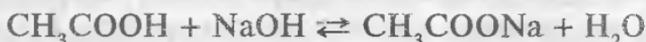
Тенгламадан кўришиб турибдики, охириги 1—2 томчи ишқор қўшилганда, эритма pH нинг кескин ўзгариши $\frac{C_{\text{кисл. ф.}}}{C_{\text{ишқор ф.}}}$ нисбатининг кескин ўзгаришига ва демак, индикатор рангининг ўзгаришига сабаб бўлади. Агар титрлаш эгри чизиғида pH бундай кескин ўзгармаганда эритманинг ранги аста-секин ўзгариб, титрлашни қай пайтда тамомлаш кераклигини билиб бўлмас эди.

Кучли кислотани кучли ишқор билан титрлаш эгри чизиғидан кўришиб турибдики, pH нинг кескин ўзгаришини ҳисобга олсак, титрлаш $pH = 7$ да эмас, балки $pH = 4$ да тугайдиган метилоранж каби индикаторлардан фойдаланиш мумкин. Ортиқча миқдорда ишқор қўшилганда эритманинг pH ни 10 га тенг бўлади, шунинг учун фенолфталеин билан ҳам титрлаш мумкин; бунда $pH = 9$ да титрлаш тамомланади. Айтилганларнинг ҳаммасидан индикатор танлашнинг асосий қоидаси келиб чиқади: *ҳар қандай титрлашда титрлаш кўрсаткичи титрлаш эгри чизиғида pH нинг кескин ўзгариши оралиғида бўлган индикаторларнигина ишлатиш мумкин.*

Кучли кислоталарнинг 0,1 н эритмаларини кучли ишқорлар билан (ёки аксинча) титрлашда ($pT = 4,0$) дан бошлаб фенолфталеин ($pT = 10,0$) гача ҳамма индикаторлар билан титрланса бўлади.

101-§. КУЧСИЗ КИСЛОТАНИ КУЧЛИ ИШҚОР БИЛАН ТИТРЛАШ

Масалан, CH_3COOH нинг 100 мл 0,1н эритмасини $NaOH$ нинг 0,1 н эритмаси билан титрлашни кўриб чиқамиз. Реакция тенгламаси:



Бу ҳолда pH нинг қийматини ҳисоблашда H^+ ионларининг концентрациясини эритмадаги кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин эмас, чунки кислотанинг кўп қисми эритмада диссоциланмаган молекулалар ҳолида бўлади ва озгинагина диссоциланиб, H^+ ионларини беради.

Шунинг учун бу ерда pH ни ҳисоблашда берилган кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси тенгламасидан фойдаланилади:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (1)$$

$$K_{CH_3COOH} = 1,86 \cdot 10^{-5}$$

Сирка кислота дастлаб эритмада қуйидаги тенглама бўйича қисман диссоциланган бўлади:



Тенгламадан кўриниб турибдики, ҳар бир H^+ ионига битта CH_3COO^- иони тўғри келади. Демак, уларнинг концентрацияси ўзаро тенг:

$$[CH_3COO^-] = [H^+]$$

Сирка кислотанинг диссоциланиш даражаси жуда кичик бўлгани учун

$$[CH_3COOH] \approx C_{\text{кисл}}$$

деб ҳисоблаш мумкин. $C_{\text{кисл}}$ — эритмадаги сирка кислота-нинг умумий концентрацияси бўлиб, ушбу мисолда 0,1 M га тенг.

(1) тенгламадан

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

ёки

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кисл}} \cdot C_{\text{кисл}}} \quad (2)$$

Тенглама (2) ни логарифмлаб ва (3) иккала томонини (-1) га кўпайтириб, қуйидаги тенгламага ўтамыз:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}$$

ёки

$$p\text{H} = \frac{1}{2} pK_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}}$$

Бу ерда, $pK_{\text{кисл}} = -\lg K_{\text{кисл}}$ кислотанинг куч кўрсаткичи. Бунда:

$$pK = -\frac{1}{2} \lg 1,86 \cdot 10^{-5} = -(0,27 - 5) = 4,73$$

Демак, формула (3)га асосан қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$p\text{H} = \frac{1}{2} \cdot 4,73 - \frac{1}{2} \lg 0,1 = 2,37 + 0,5 = 2,87$$

Сирка кислотанинг 0,1 н эритмасини титрлаш эгри чизигининг бошланиш нуқтасидаги $p\text{H}$ нинг қиймати 2,87 га тенг бўлади.

Энди титрлаш эгри чизигининг оралиқ нуқталарини ҳисоблаб топишда ишлатиладиган формулаларни чиқарамиз. Бу нуқталар титрланаётган кислота умумий миқдорининг бир қисми титрланган, яъни тузга айланган пайтга тўғри келади. Демак, бу пайтда эритмада эркин ҳолдаги кислота (CH_3COOH) ва унинг тузи CH_3COONa ҳосил бўлади. Бундай эритмаларнинг $p\text{H}$ ини ҳисоблаб топиш учун сирка кислотанинг диссоциланиш константаси тенгламасини $[\text{H}^+]$ ионига нисбатан ечамиз:

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

Лекин CH_3COOH кучсиз кислота ва унинг деярли ҳаммаси эритмада диссоциланмаган молекула CH_3COOH ҳолида бўлади. Шунинг учун диссоциланмаган молекулаларнинг концентрациясини эритмадаги кислотанинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин: $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{кисл.}}$

Иккинчи томондан, CH_3COONa тузи тўлиқ диссоцилангани, сирка кислота эса жуда оз диссоцилангани учун эритмадаги CH_3COO^- ионларининг деярли ҳаммаси тузнинг диссоциланишидан ҳосил бўлади ва диссоциланган тузнинг ҳар бир молекуласи биттадан CH_3COO^- иони ҳосил қилади. Бундан, анионларнинг концентрациясини тузнинг умумий концентрациясига тенг деб олиш мумкин:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{туз}}$$

Айтилганларни ҳисобга олиб, юқоридаги тенгламани $[\text{H}^+]$ ионига нисбатан ёзамиз:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{кисл.}} \cdot \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{туз.}}} \quad (\text{a})$$

(a) тенгламани логарифмлаб, ишораларини тескарига ўзгартирсак:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{туз.}}} \quad (4)$$

$$\text{pH} = \text{p}K - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{туз.}}}$$

Титрлашнинг оралиқ нуқталари шу формула бўйича ҳисоблаб чиқарилади. Масалан, титрланадиган сирка кислотага 50, 90, 99, 99, 9 мл 0,1 н NaOH қўшилган ҳолни кўриб чиқамиз.

50% сирка кислота титрланганда H^+ ионининг концентрациясини аниқлаймиз:

50 мл NaOH қўшилганда:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{50}{100} \cdot 0,1 + \lg \frac{50}{100} \cdot 0,1$$

$$\text{pH} = 4,74$$

90 мл NaOH қўшилганда:

$$pH = 4,74 + \lg \frac{10}{100} \cdot 0,1 + \lg \frac{90}{100} \cdot 0,1 = 4,74 + 2 - 1,05 = 5,69$$

99,9 мл NaOH қўшилганда:

$$pH = 4,74 - \lg \frac{0,1}{99,9} \cdot 0,1 = 4,74 - (-3) = 7,74$$

Энди эквивалентлик нуқтасидаги pH ни ҳисоблашда фойдаланиладиган формулани чиқарамиз. Эритмада CH_3COONa тузи бўлиб, у қуйидагича гидролизланган бўлади:



Бу қайтар реакцияга массалар таъсири қонунини татиқ этсак:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

ёки

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{гидр.}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (5)$$

Бу ерда $K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ кўпайтма доимий сон бўлиб, *диссоциланиш константаси* дейилади ва $K_{\text{гидр.}}$ билан белгиланади:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}, \quad 22^\circ\text{C да}$$

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

$[\text{OH}^-]$ қийматини (5) тенгламага қўйсак:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot 10^{-14}}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]} = K_{\text{гидр.}}$$

Лекин

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

каср $K_{\text{хисл.}}$ га тескари миқдордир ва у $1 : K_{\text{хисл.}}$ га тенг.

Демак,

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}} \quad (6)$$

Реакциянинг ионли тенгламасига биноан гидролизда битта H^+ иони пайдо бўлиши билан битта молекула CH_3COOH ҳосил бўлади, бундан $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{OH}^-]$. Шу билан бир вақтда CH_3COOH диссоциланиб, жуда кам CH_3COO^- ионларини бергани учун $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_{\text{туз}}$ деб қабул қилиш мумкин.

Унда (6) тенгламадан қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{туз}}} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{кисл.}}}; \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{туз}}}{K_{\text{кисл.}}}} \quad (7)$$

Логарифмлаб ва логарифмларнинг ишорасини теска-рисига алмаштирсак:

$$-\lg[\text{OH}^-] = 7 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}}$$

$$p\text{OH} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}} \quad (8)$$

CH_3COOH нинг 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрлашда эквивалент нуқтасидаги $p\text{H}$ ни шу формула ёрдамида ҳисоблаб чиқамиз:

$$p\text{H} = 7 + \frac{4,74}{2} + \frac{1}{2} \lg 0,1 - 7 + 2,37 - 0,5 = 8,87$$

Кучсиз кислотани кучли асос билан, масалан, сирка кислотани ўювчи натрий билан титрлаганда эквивалентлик нуқтаси нейтралланиш нуқтаси билан мос тушмайди ва бу нуқта ишқорий муҳитга тўғри келади ($p\text{H} = 8,87$). Ортиқча миқдорда ишқор қўшилса, титрланаётган модда таркибидаги эркин ҳолдаги NaOH $p\text{H}$ миқдори билан белгиланади. NaOH нинг 0,1 н эритмасидан 0,1; 0,2; 1,0 ва 10 мл ортиқча қўшилса, OH^- ионларининг концентрацияси мос равишда қуйидагиларга тенг бўлади:

$$\frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}, \quad \frac{0,2}{100} \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$\frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{ион/л}, \quad \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

Юқорида келтирилган $[\text{OH}^-]$ қийматларига мос келадиган водород ионларининг концентрацияси ва эритманинг pH қиймати қуйидагиларга тенг.

29-жадвал

CH_3COOH нинг 100 мл 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрлашда pH нинг ўзгариш тартиби

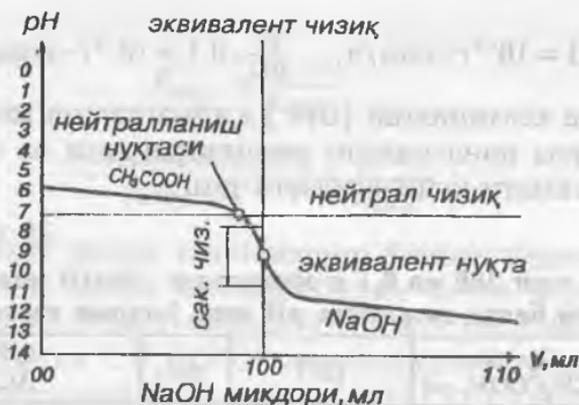
Қушилган NaOH , мл	Ортиқча CH_3COOH , мл	$[\text{H}^+]$	pH	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta C}$
0	100	$3,5 \cdot 10^{-3}$	2,87	—
50	50	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74	$\frac{1,87}{50} = 0,057$
90	10	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,69	$\frac{0,05}{40} = 0,004$
99	1	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	$\frac{1,05}{9} = 0,117$
99,8	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 ортиқча	$10 \cdot 10^{-10}$	10	$\frac{1,13}{0,1} = 11,3$
100,2	0,2 NaOH ортиқча	$5,0 \cdot 10^{-11}$	10,3	$\frac{0,3}{0,1} = 3$
101	1 NaOH ортиқча	10^{-11}	11,0	$\frac{0,7}{0,8} = 0,9$
110	10 NaOH ортиқча	10^{-12}	12	$\frac{1}{9} = 0,11$

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

$$[\text{H}^+] = 5 \cdot 10^{-11} \text{ г-ион/л}, \quad \text{pH} = 10,5$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-11} \text{ г-ион/л}, \quad \text{pH} = 11$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-12} \text{ г-ион/л}, \quad \text{pH} = 12$$



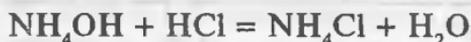
37-расм. CH_3COOH нинг 0,1 н эритмасини NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

pH нинг ҳисоблаб топилган қийматлари 29-жадвалда кўрсатилган. Ушбу қийматлар асосида титрлаш эгри чизиғи чизилган. Титрлаш эгри чизиғида сакраш интервали (37-расм) $pH = 7,8$ дан бошланади ва $pH = 10,0$ да тугалланади. Эквивалентлик нуқтаси ишқорий муҳитда ($pH = 8,87$). Бу ҳолда $pH = 7,0$ да ўз рангини ўзгартирадиган индикаторлар ишлатиш керак. Титрлаш кўрсаткичи (яъни индикатор ўз рангини ўзгартирадиган) $pT = 9$ га тенг бўладиган фенолфталеин ишлатилади.

Титрланаётган кислота қанча кучсиз бўлса, титрлаш эгри чизиғида pH нинг кескин ўзгариши ҳам шунчалик кичик бўлади.

102-§. КУЧСИЗ АСОСНИ КУЧЛИ КИСЛОТА БИЛАН ТИТРЛАШ

Кучсиз асосни кучли кислота билан титрлаганда эквивалентлик нуқтасида муҳит реакцияси кислотали бўлиб, эритманинг pH и 7 дан кичик бўлади:



Ҳосил бўлган тузнинг гидролизланиши натижасида эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ошади:



Фараз қилайлик, масалан, NH_4OH нинг 100 мл 0,1 н эритмаси ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$; $pK = 4,75$) HCl нинг 0,1 н эритмаси билан титрланади. Титрлашнинг бошланишида кучсиз асос NH_4OH нинг 0,1 н эритмаси бўлиб, унинг pH и куйидаги тенглама билан ҳисоблаб топилади:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = K_{\text{асос}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] \text{ ва } [\text{NH}_4\text{OH}] \approx C_{\text{асос}}$$

бўлгани учун

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{асос}} \cdot C_{\text{асос}}}$$

$$pOH = \frac{1}{2} pK_{\text{асос}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{асос}} \quad (1)$$

бундан,

$$pH = 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{асос}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{асос}} \quad (2)$$

(2) формулани чиқариш жараёнида олинган (1) формула кучсиз кислоталар учун чиқарилган

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}}$$

формулага жуда ўхшайди. Фарқи фақат шундаки, бу ерда pH қийматининг ўрнига pOH қиймати топилади.

Титрлашнинг бошқа оралиқ нуқталарини ва эквивалентлик нуқтасини ҳисоблашда ҳам худди шундай бўлади. Тегишли формулаларни чиқариш усуллари юқорида баён қилинган усулларга айнан ўхшайди.

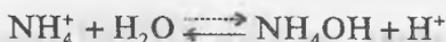
Титрлашнинг оралиқ нуқталарида эритмада эркин ҳолдаги титрланмаган асос NH_4OH билан бирга реакция натижасида ҳосил бўлган туз NH_4Cl ҳам бўлади. Шунинг учун:

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

ва

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

Эквивалентлик нуқтасида эритмада



тенглама буйича гидролизланадиган туз бўлса, гидролизланиш константаси тенгламасидан:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{асос}}}$$

$$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{асос}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}}$$

$$\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = -\lg K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 - \lg 1,8$$

$$\text{p}K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 5 - 0,26 = 4,74$$

30-жадвал

NH_4OH нинг 100 мл 0,1 н эритмасини HCl нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаганда pH қийматининг ўзгариши

Қушилган NH_4OH , мл	Қолган NH_4OH , %	Ҳисоблаш	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 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-4}$	4,0
101,0	1,0 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-3}$	3,0
110,0	10 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-2}$	2,0
200,0	100 ортиқча	$[\text{H}^+] = 10^{-1}$	1

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,74 + \frac{1}{2} \lg 0,1$$

$$pH = 14 - 2,37 - 0,5 = 11,3,$$

Демак,

$$0,1n \text{ NH}_4\text{OH} \text{ нинг } pH = 11,3$$

Шунга эътибор бериш керакки, бу формула кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил бўлган тузлар эритмаларининг pH ини ҳисоблашдаги олдинги чиқарилган формуладан фарқ қилади. Аввалги ҳолда pH қиймати 7 дан катта бўлиши керак бўлгани учун $\frac{1}{2} pK$ ва $\frac{1}{2} \lg C_{\text{туз}}$ қийматлар 7 га қўшилар эди, бу ҳолда эса pH 7 дан кичик, шунинг учун кўрсатилган қийматлар 7 дан айирилади.

Титрлашнинг ортиқча HCl қўшилган пайтга тўғри келган нуқталари учун pH нинг қиймати унинг эритмадаги умумий концентрациясидан бизга маълум бўлган олдинги усул билан ҳисоблаб топилади.

Титрлаш эгри чизигини ҳисоблаш натижалари 30-жадвалда, эгри чизиқ эса 38-расмда келтирилган.

30-жадвалдан кўринадики; а) эквивалентлик нуқтаси кислотали эритмалар соҳасида ётади ($pH = 5,12$); б) pH нинг кескин ўзгариш чегараси $pH = 6,24$ билан $pH = 4,0$ оралиғида, яъни 2,24 pH бирлигига тенг, ўувчи натрийнинг 0,1 н эритмасини хлорид кислотанинг 0,1 н эрит-



38-расм. NH_4OH нинг 0,1 н эритмасини HCl нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиги

маси билан титрлаганда эса pH нинг қиймати 6 га тенг эди.

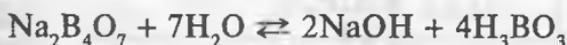
Демак, титрланаётган асос қанча кучли бўлса, титрлаш эгри чизиғида pH нинг кескин ўзгариши соҳаси шунча кичик ва шу титрлашда ишлатилиши мумкин бўлган индикаторларни танлаш ҳам шунчалик чегарали бўлади. $K < 10^{-7}$ бўлган жуда кучсиз асосларни, шунингдек, жуда кучсиз кислоталарни уларда pH кескин ўзгармагани учун аниқ титрлаб бўлмайди. Қўрилаётган титрлашга pT қиймати 6,25 дан 4,0 гача бўлган барча индикаторларни ишлатиш мумкин. Масалан, метилоранж ($pT = 4,0$) ва метилрот ($pT = 5,5$) билан титрлаш мумкин, лекин фенолфталеин билан ($pT = 9$) титрлаб бўлмайди.

НЕЙТРАЛЛАШ УСУЛИГА ДОИР ЛАБОРАТОРИЯ МАШҒУЛОТЛАРИ

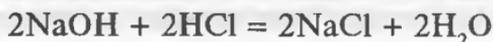
103-§. БУРАНИНГ СТАНДАРТ (ТИТРЛАНГАН) ИШ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Нейтраллаш усулида ишқорларнинг, шунингдек, гидролизланганда ишқорий муҳит ҳосил қиладиган тузларнинг концентрациясини аниқлаш учун тетраборат тузи $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ёки сода Na_2CO_3 бўйича аниқланадиган хлорид кислота иш эритмаси сифатида ишлатилади.

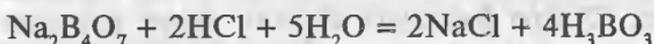
Бура сувда эритилганда қуйидаги тенгламага мувофиқ гидролизланади.



Гидролиз натижасида ҳосил бўлган ортаборат кислота кучсиз кислоталардан бири ва $NaOH$ кучли асос бўлганлиги сабабли, бура эритмаси кучли ишқорий муҳитга эга бўлади ва уни кислоталар билан етарли даражада аниқ титрлаш мумкин. Гидролиз вақтида ҳосил бўладиган ишқор кислотани нейтраллаш учун сарф этилишини назарда тутиб, унинг реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



Иккала тенгламани қўшиб ёзсак, реакциянинг умумий тенгламасини ҳосил қиламиз:



Бу тенгламадан кўришиб турибдики, эритма эквивалентлик нуқтасида NaCl билан эркин борат кислота H_3BO_3 аралашмасидан иборат бўлади. Титрлаш вақтида эритма ҳажмининг ўзгаришини ҳисобга олмасдан ва борат кислотада $pK = 9,24$ эканлигини назарда тутиб, pH ни ҳисоблаймиз:

$$pH = \frac{1}{2} p K_{\text{кисл}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл}} = \frac{9,24}{2} + 0,5 = 5,1$$

Демак, $pT=5,5$ бўлган метил қизил индикатори (метилрот) титрлаш учун энг яхши индикатор ҳисобланади. Бура ни метилоранж иштирокида ҳам титрлаш мумкин, чунки унинг титрлаш кўрсаткичи $pT = 4,0$, титрлаш эгри чизигининг кескин ўзгариш чегарасидан ($pT = 4,0 - 6,2$) чиқиб кетмайди. Лекин фенолфталиен ($pT = 9,0$) ёки лакмус ($pT = 7,0$) иштирокида бу титрлашни олиб бориши мумкин эмас.

Бура билан хлорид кислотанинг реакция тенгламасидан кўришиб турибдики, бир моль бура икки моль водород иони билан реакцияга киришади. Шунинг учун буранинг эквиваленти унинг молекуляр массасининг ярмига тенг:

$$\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г.}$$

Бура эритмасини тайёрлаш. Ҳажми 250 мл бўлган ўлчов колбасида буранинг титрланган эритмасини тайёрлаймиз. Буранинг грамм-эквиваленти 190,71 граммга тенг. Демак, буранинг 1 л 0,1 н эритмасини тайёрлаш учун 19,07 грамм бура, 250 мл эритмасини тайёрлаш учун эса $19,07 : 4 = 4,7875$ г бура керак бўлади, ёки

$$q_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_6 \cdot \mathcal{E}_6 \cdot V_k}{1000}$$

N_6 — тайёрланган бура эритмасининг нормаллиги, н,

\mathcal{E}_6 — буранинг эквиваленти, г,

V_k — тайёрланган ҳажми, мл.

Техник тарозида тахминан 4,0 – 5,0 г бура тузидан тортиб олиб, бюксга соламиз ва аналитик тарозида аниқ тортамиз. Сўнгра бюксдаги бурани қуруқ воронка ёрдамида ниҳоятда тоза ўлчов колбасига ўтказамиз.

Воронка ва бюксда қолган бурани ювгичдаги иссиқ сув билан колбага ювиб тушириш керак (бура иссиқ сувда эрийди).

Колба ҳажмининг 2/3 қисмигача яна иссиқ сув қўшиб, сўнгра хона температурасигача совитилади ва колбанинг белгисига қадар дистилланган сув қўшиб суюлтирилади. Шундан кейин колбанинг оғзи тиқин (пробка) билан беркитилиб, колба тўнқариш йўли билан чайқатилади ва ичидаги суюқлик аралаштирилади. Шу тартибда тайёрланган бура эритмасининг титр ва нормаллигини ҳисоблаб топамиз.

Масалан, агар буранинг оғирлиги 4,8524 г бўлса,

$$f_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = \frac{\text{олинган тортим}}{\text{назарий тортим}}$$

$$f_6 = \frac{4,8524}{4,7675} = 1,0180$$

Шу эритманинг нормаллиги қуйидагига тенг,

$$N_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}} = f_6 \cdot N_6; \quad N_6 = 1,0180 \cdot 0,1 = 0,1018 \text{ н}$$

ёки

$$N_6 = \frac{T_6 \cdot 1000}{\Theta_6}$$

Тайёрланган бура эритмасининг титри T_6 қуйидагича топилади:

$$T_6 = \frac{4,8524}{250} = 0,01860 \text{ г/мл}$$

104-§. ХЛОРИД КИСЛОТАНИНГ 0,1 Н ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ ВА УНИНГ КОНЦЕНТРАЦИЯСИНИ АНИҚЛАШ

Хлорид кислотанинг иш эритмаси лабораторияда фоизли эритмадан тайёрланади. Хлорид кислотанинг 0,1 н 250 мл эритмасини тайёрлаш учун муайян фоизли эритма-

сидан қанча ҳажм кераклиги ҳисобланади ва унга 250 мл гача сув қўшиб суюлтириш йўли билан тайёрланади. Масалан, 250 мл 0,1 н хлорид кислота эритмасини 12% ли эритмадан тайёрлаш керак,

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = 36,46 \text{ г}$$

$$1 \text{ экв HCl} - 36,46 \text{ г}; \quad 0,1 \text{ экв HCl} = 3,646 \text{ г}$$

1000 мл 0,1 н эритма тайёрлаш учун 3,646 г HCl керак

250 мл 0,1 н эритма тайёрлаш учун x г HCl керак

$$x = \frac{3,646 \cdot 250}{1000} = 0,7291 \text{ г.}$$

100 мл 12% ли HCl да 12 г HCl бор

x мл 12% ли HCl да 0,7291 г HCl бор

$$x = \frac{100 \cdot 0,7291}{12} = 6,07 \text{ мл}$$

Ўлчов цилиндра тахминан 6,0 — 6,5 мл хлорид кислота ўлчаб олинади, уни 250 мл ҳажмли ўлчов колбасига солиб, колбанинг белгисигача дистилланган сув тўлдирилади. Тайёрланган эритма яхшилаб аралаштирилади.

Хлорид кислотанинг концентрациясини буранинг стандарт иш эритмаси ёрдамида аниқлаш. Хлорид кислота эритмасининг аниқ концентрацияси тайёрланган стандарт бура тўзи эритмаси билан титрлаб аниқланади. Эритмани титрлаш учун бюретка, пипетка ва конуссимон колба тайёрлаш керак. Тозалаб ювилган бюретка дистилланган сув ва тайёрланган HCl эритмаси билан чайилади. Сўнгра воронка ёрдамида бюреткага унинг ноль даражасининг юқорисигача хлорид кислота тўлдирилади. Воронкадан кислота томчиси оқиб тушмаслиги учун у олиб қўйилади ва бюреткада менискнинг пастки чети ноль даражага етгунча жўмакни бураб, ортиқча кислота бошқа стаканга қуйиб олинади.

Тоза ювилган пипетка ёрдамида титрланган бура эритмасидан (масалан, 15 мл) олиб, уни конуссимон тоза колбага қуйилади. Пипеткадан охириги томчини пуфлаб туширмасдан, унинг учи колба деворига тегизилади. Бура эритмаси солинган колбани бюретка тагида ўнг қўл билан ушлаб, бюреткага солинган стандарт HCl эритмаси

билан титрланади. HCl эритмаси бура эритмасига томчилатиб қуйилади). Ҳар бир томчи HCl эритмасидан қўшилганда титрланадиган конуссимон колбадаги эритма яхшилаб аралаштирилади. Кислотанинг кейинги томчисидан эритманинг сариқ ранги оч-пушти рангга ўтганда титрлаш тўхтатилади.

Титрлаш бир-биридан 0,1—0,2 мл дан кўпроқ фарқ қилмайдиган натижалар олингунча такрорланади. Бунда бюреткадаги эритма сатҳи ҳар гал нолга келтирилиши зарур. Титрлаш натижалари лаборатория дафтарига ёзиб борилади, 2—3 марта титрлашдан олинган қийматлардан ўртача арифметик натижа чиқарилади. Масалан, олинган модда $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ эритмасини HCl билан титрлаймиз:

эритма	кислота
1) 15 мл + 1 мл индикатор	→ 15,4 мл
2) 15 мл + 1 мл индикатор	→ 14,9 мл
3) 15, мл + 1мл индикатор	→ 15,3 мл

$$\overline{V_{\text{HCl}}} = 15,3 \text{ мл}$$

Титрлаш натижасига кўра хлорид кислотанинг нормаллигини аниқлаймиз:

$$V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} = V_6 \cdot N_6$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{V_6 \cdot N_6}{V_{\text{HCl}}} = \frac{0,1018 \cdot 15,3}{15,0} = 0,1019 \text{ н}$$

Хлорид кислота эритмасининг нормал концентрациясини билган ҳолда унинг титрини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$T_{\text{HCl}} = \frac{N_6 \cdot \mathcal{E}_{\text{HCl}}}{1000} = \frac{0,1018 \cdot 36,5}{1000} = 0,003679 \text{ г/мл.}$$

Шундай қилиб, титри белгиланган хлорид кислотадан кейинги аниқлашларда иш эритмаси сифатида фойдаланиш мумкин.

105-§. ЭРИТМАДАГИ ИШҚОР МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Хлорид кислотанинг титри аниқ бўлганидан кейин бу эритмадан фойдаланиб, бирор эритмадаги ишқор миқдорини (яъни концентрациясини) аниқлай оламиз. Бунинг учун текширилаётган ишқор эритмасини ўлчов колбасига (масалан, 250 мл) солиб, устига колбанинг белгисигача сув қуйилади, эритмани яхшилаб аралаштирилади, сўнгра унинг алоҳида қисмларини (25 мл дан) худди HCl эритмасининг титрини аниқлашдаги каби усулда метилоранж иштирокида HCl эритмаси билан бир неча марта титрланади.

Бир-бирига яқин келадиган (яъни бир-биридан 0,1—0,2 мл дан ортиқ фарқ қилмайдиган) натижаларнинг ўртача арифметик қийматини олиб, анализ қилинаётган ишқор эритмасининг нормаллигини, унинг титрини ва ўлчов колбасидаги ишқорнинг умумий миқдорини (фоиз ҳисобида) ҳисоблаб чиқамиз:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}},$$

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}} \cdot \vartheta_{\text{NaOH}} \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}^1} \%$$

V_{NaOH} — аниқлаш учун берилган NaOH ҳажми, мл.

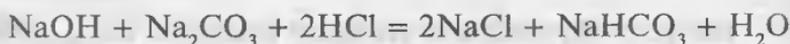
V_{NaOH}^1 — NaOH эритмаси суюлтирилгандан кейинги ва титрлаш учун олинган ҳажми.

106-§. ЎЮВЧИ НАТРИЙ NaOH БИЛАН НАТРИЙ КАРБОНАТ Na₂CO₃ МИҚДОРНИ ИККАЛА МОДДА ИШТИРОКИДА АНИҚЛАШ

Маълумки, ишқорлар ҳаводан CO₂ ни ютиб, карбонатларга айланади:



Шу сабабли ўювчи натрий эритмасида ҳар доим Na₂CO₃ қўшимчаси бўлади. NaOH + Na₂CO₃ аралашмасидаги ҳар бир модда миқдорини аниқлаш учун аралашма титри маълум HCl эритмаси билан титрланади: бу иккита индикатор иштирокида икки босқичда ўтади:

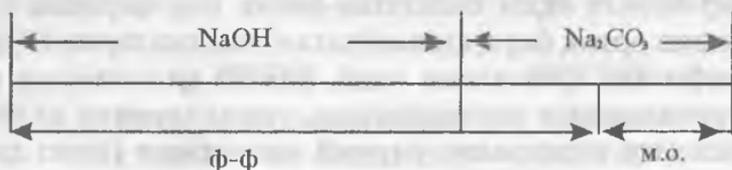


ва



Биринчи босқич $pH = 8,31$ бўлганда тугайди. Бунда фенолфталеин иштирокида ишқорнинг жами, натрий карбонатнинг эса ярми титрланади. Натрий карбонатнинг қолган ярми метилоранж иштирокида $pH = 3,84$ да титрланади.

$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ аралашмасини HCl эритмаси билан фенолфталеин ва метилоранж иштирокида титрлаш схемаси:



Аниқлаш тартиби. Аниқланадиган $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ эритмаларининг аралашмаси 250 мл сиғимли ўлчов колбасига қўйилади, колбанинг белгисига қадар таркибида CO_2 бўлмаган дистилланган сув қўйилади, сўнгра яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган эритмадан пипетка билан 25,00 мл олиб унга фенолфталеиннинг 0,1% ли эритмасидан 1–2 томчи қўшилади ва охириги томчи кислота таъсирида қизаргунча HCl нинг иш эритмаси билан титрланади. Қанча HCl сарфлангани ёзиб қўйилади.

Сўнгра титрланган аралашмага 1–2 томчи метилоранж қўшилади. Бунда эритма сариқ рангга киради. Титрлаш йўқолмайдиган пушти ранг ҳосил бўлгунча давом эттирилади ва қанча HCl эритмаси сарфланганлигини ёзиб қўйилади. Яна 1–2 марта аниқ титрланади ва ҳар қайси индикатор учун олинган натижаларнинг ўртача арифметик қийматлари топилади.

Ҳисоблаш. Текшириляётган эритма фенолфталеин иштирокида титрланса NaOH нинг ҳаммаси ва Na_2CO_3 нинг ярми титрланади. Метилоранж қўшилгандан сўнг Na_2CO_3 нинг иккинчи ярми титрланади.

Фенолфталеин иштирокида титрланганда 23,20 мл, метилоранж иштирокида титрлангандан кейин эса 24,60 мл

HCl сарф бўлган, демак, Na_2CO_3 нинг ярмини титрлаш учун $24,60 - 23,20 = 1,40$ мл, унинг ҳаммасини титрлаш учун эса $2,80$ мл HCl сарфланган, деб фараз қилайлик. Бинобарин, NaOH ни титрлаш учун $24,60 - 2,80 = 21,8$ мл HCl эритмаси сарф бўлган.

Таркибида NaOH + Na_2CO_3 бўлган эритмани нейтраллаш учун сарф бўлган HCl эритмаси ҳажмлари шу тарзда топилганидан кейин бу моддалар учун одатдагича ҳисоб қиламиз. Масалан, эритманинг Na_2CO_3 га нисбатан нормаллиги қуйидагича ҳисобланади:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,10192,80}{15,00} = 0,0285$$

Бу ерда, $0,1019$ н титрловчи HCl эритмасининг нормаллиги.

Бундан фойдаланиб, 250 мл ($0,25$ л) эритмадаги Na_2CO_3 миқдорини топамиз:

$$Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N \cdot \text{Э} \cdot V = 0,0285 \cdot 53,00 \cdot 0,25 = 0,3780 \text{ г.}$$

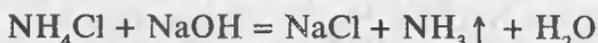
Эритманинг NaOH га нисбатан нормаллиги ва 250 мл эритмадаги NaOH миқдори ҳам худди шундай топилади.

107-§. ТЕСКАРИ ТИТРЛАШ УСУЛИ БИЛАН АММОНИЙ ТУЗЛАРИ ТАРКИБИДАГИ АММИАКНИ АНИҚЛАШ

Нейтраллаш усули ёрдамида аммоний тузлари таркибидаги аммиак миқдорини аниқлаш мумкин. Лекин аммоний тузларини ишқор билан бевосита титрлаб бўлмайди, чунки бу ҳолда титрлаш эгри чизигида кескин ўзгариш рўй бермайди. Ана шу сабабли титрлашни билвосита йўллар билан олиб боришга тўғри келади. Бунинг учун тескари титрлаш усулидан фойдаланиш мумкин.

Бу усул аввал қўлланилиб келинган усулдан қуйидагича фарқ қилади: анализ қилинадиган модда аввалги усулларда эритма ҳолида пипеткалар билан ўлчаб олинса, тескари титрлаш усулида модданинг маълум миқдори тарозида тортиб олинади. Масалан, аналитик тарозида $0,15$ граммга яқин NH_4Cl тортиб олинади ва конуссимон

колбага солиб, 50–60 мл дистилланган сувда эритилади. Сўнгра бу эритмага NaOH нинг бюреткада титрланган эритмасидан 40 мл қўшилади. Бунда қуйидаги реакция тенгламасига мувофиқ ҳосил бўлаётган аммиак батамом чиқиб кетгунча эритма қиздирилади:



Дистилланган сувда намланган қизил лакмус қоғоз қиздирилаётган колбадан чиқаётган буғга тутилганда кўкар-маса, аммиак тўлиқ йўқолган деб ҳисоблаш мумкин.

Қиздириш тўхтатилгандан кейин эритма совитилади ва ишқорнинг ортиқча миқдори метилоранж индикатори иштирокида HCl нинг иш эритмаси билан титрланади.

Аниқлашни 4–5 марта такрорлаб, олинган бир-бирига яқин натижалардан ўртача арифметик қиймат чиқарилади.

Ҳисоблаш. Аниқлаш учун NaOH нинг 0,0996 н эритмасидан 40 мл олинган ва унинг ортиқча миқдорини титрлаш учун HCl нинг 0,1019 н эритмасидан 14,60 мл сарф бўлди, деб фараз қилайлик.

Биринчи навбатда титрлаш учун сарфланган HCl миқдори қанча ҳажм (V) NaOH эритмасига эквивалентлигини ҳисоблаймиз. Бунинг учун,

$$V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}$$

тенгламадан фойдаланамиз:

$$V \cdot 0,0996 = 14,60 \cdot 0,1019$$

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{14,60 \cdot 0,1019}{0,0996} = 14,36 \text{ мл}$$

Бундан, дастлаб олинган 40 мл NaOH нинг 40,00 – 14,60 = 25,40 мл NH₄Cl билан реакцияга киришганлигини топамиз. 0,09964 н NaOH эритмасининг бир литрида 0,9964 эквивалент NaOH бўлганлиги сабабли унинг 25,40 миллилитрида

$$\frac{0,996 \cdot 25,40}{1000} \text{ экв NaOH бўлади.}$$

Моддалар ўзаро эквивалент миқдорда реакцияга киришганлиги туфайли анализ учун олинган тузда ҳам худ-

ди ана шунча эквивалент NH_4Cl бор, деб айтиш мумкин. Юқорида кўриб чиқилган реакцияда бир молекула NaOH дан бир молекула NH_3 ҳосил бўлади, шу сабабли NH_3 нинг эквиваленти:

$$\vartheta_{\text{NH}_3} = \frac{M}{1} = \frac{17,01}{1} = 17,01 \text{ г}$$

Демак, тортиб олинган тузда

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{0,0996 \cdot 25,40 \cdot 17,03}{1000} = 0,04248 \text{ г NH}_3 \text{ бор.}$$

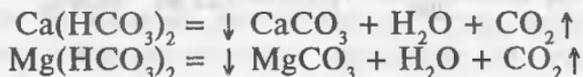
Энди анализ учун тортиб олинган тузда неча фоиз аммиак борлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Ҳайвон ва ўсимликлардан олинадиган моддалар (яъни органик моддалар) таркибидаги азотни аниқлашда ҳам шу усулдан фойдаланилади. Бунинг учун органик моддадан намуна тортиб олинади. Сўнгра катализатор (масалан, симоб тузлари) ва концентрланган H_2SO_4 ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) иштирокида қиздирилади. Натижада органик модда оксидланиб, $\text{CO}_2 \uparrow$ ва H_2O ҳосил бўлади, азотнинг ҳаммаси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га айланади. Ҳосил қилинган эритмага концентрланган ишқор эритмаси қўшилганда ажралиб чиқаётган аммиакни юқоридаги усул билан аниқлаш мумкин.

108-§. СУВНИНГ КАРБОНАТЛИ ҚАТТИҚЛИГИНИ АНИҚЛАШ

Сувнинг қаттиқлиги унда кальций ва магнийнинг эрувчан тузлари мавжудлиги билан белгиланади. Бу тузларнинг хилига қараб сувнинг қаттиқлиги карбонатли (муваққат) ва доимий қаттиқликка бўлинади.

Сувнинг карбонатли қаттиқлиги ундаги кальций ва магний бикарбонатлар миқдори билан белгиланади. Агар таркибида бундай тузлар бўлган сув қайнатилса, улар ўрта туз чўкмаларини ҳосил қилиш билан парчаланади ва сувнинг қаттиқлиги йўқолади:



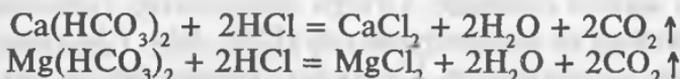
Шу сабабли сувнинг карбонатли қаттиқлиги муваққат қаттиқлик деб ҳам юритилади. Сув қайнатиладиган идиш-

ларда қуйқа ҳосил бўлиши ана шундай чўкмаларнинг ҳосил бўлишидандир.

Сувнинг доимий қаттиқлиги кальций ва магнийнинг сувда эриган бошқа хил тузлари (сульфатлари ёки хлоридлари) миқдори билан белгиланади. Сувнинг доимий қаттиқлиги сув қайнатилганда йўқолмайди. Сувнинг доимий ва муваққат қаттиқлиги йиғиндиси унинг *умумий қаттиқлигини* ташкил этади.

Сувнинг қаттиқлигини 1 л сувда эриган кальций ва магний тузларининг миллиграмм-эквивалент миқдорлари билан ифодалаш қабул қилинган.

Сувнинг карбонатли қаттиқлигини аниқлашда маълум ҳажмдаги сув метилоранж индикатори иштирокида хлорид кислота билан титрланади, бунда қуйидагича реакция содир бўлади:



Аниқлаш тартиби. Конуссимон колбага пипетка ёрдамида текшириладиган сувдан 50 ёки 100 мл олинади. Унга 2–3 томчи метилоранж қўшиб, HCl эритмаси билан титрланади. Текширишни 2–3 марта такрорлаб, бир-бирига мос келадиган рақамларнинг ўртача арифметик қиймати олинади.

Карбонатли қаттиқликнинг нечага тенглигини билиш учун 1 л сувга тўғри келувчи карбонатларнинг мг-экв ларини ҳисоблаш йўли билан тузларнинг нормал концентрацияси ҳисобланади ва олинган натижа 1000 га кўпайтирилади:

$$K = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000$$

Айтайлик, 200 мл текшириляётган сувни титрлаш учун HCl нинг 0,1019 н эритмасидан ўртача 10,13 мл сарф бўлади. Унда

$$K = \frac{10,13 \cdot 0,1019}{200} \cdot 1000 = 5,18 \text{ мг} \cdot \text{экв/л.}$$

109-§. УЮВЧИ НАТРИЙ (NaOH)НИНГ ТИТРЛАНГАН ИШ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Берилган эритмадаги кислоталарнинг миқдорини аниқлаш мақсадида NaOH нинг титрланган иш эритмаси тайёрланади. Қаттиқ ишқорлар гигроскопик моддалар бўлиб, ҳаводан ўзига намни ютади. Бундан ташқари, улар ҳаводаги карбонат ангидридни ҳам тортиб, ўз кристаллари сиртида металл карбонат қаватини ҳосил қилади. Шу сабабди, натрий гидроксиддан олинган тортиб бўйича титрланган эритмаларни тайёрлаб бўлмайди. Аввал тахминий концентрациядаги эритма тайёрланади, сўнгра унинг концентрацияси фиксаналдан тайёрланган аниқ концентрацияли оксалат кислота ёки хлорид (сульфат) кислота эритмаси бўйича титрлаб аниқланади.

NaOH нинг тахминий (0,1 н) концентрацияли эритмасини тайёрлаш. Эритмада карбонатли ишқорларнинг иштирок этиши, айниқса индикатор сифатида фенолфталеин қўлланилганда титрлаш натижаларининг нотўғри чиқишига олиб келади. Шунга кўра, ишқор эритмасини тайёрлаш учун ишлатиладиган дистилланган сувни 30–40 минут давомида қайнатиш йўли билан ундан CO_2 йўқотилади, сўнгра колба оғзи намликни ҳамда CO_2 ни ютиш учун натрон оҳакли найча ўрнатилган тиқин билан беркитилади ва хона температурасига қадар совитилади.

NaOH бўлақлари чинни ҳавончада майдаланади (бунда ҳимоя кўзойнагини тақиш керак, акс ҳолда ишқор кўзга сачраши мумкин). Зич ёпиладиган қопқоқли стаканда ҳисобланган миқдордан 10% кўп ишқор тортиб олинади. Ишқор сиртидан натрий карбонатни йўқотиш учун ишқор бўлақчалари дистилланган сув билан ювилади. Бунинг учун массаси аниқ ишқорни стаканчага солиб, унга озроқ илиқ дистилланган сув солинади ва тезда тўкиб ташланади. Бунда карбонатлар эрийди ва ишқор ундан тозаланади. Сўнгра ишқор колбага солинади ва карбонат ангидриддан тозаланган дистилланган сувда эритилади.

Тайёрланган эритма солинган идишнинг оғзи тиқин билан маҳкам беркитиб қўйилади. Сўнгра ишқор эритмасининг аниқ концентрацияси дастлабки модда ёки титрланган кислота эритмаси бўйича титрлаш йўли билан топилади.

Ишқорнинг иш эритмасини тайёрлашда ишқорнинг олдиндан тайёрланган юқори концентрацияли эритмасидан ҳам фойдаланиш мумкин. Дастлаб унинг зичлиги ареометр ёрдамида аниқланади. Фараз қилайлик, $d = 1,39$ г/см³. Маълумотнома жадвалидан ушбу зичликка тўғри келадиган фоиз концентрация топилади, у 36% га тенг, яъни 100 мл эритмада 36 г эриган NaOH бор.

NaOH нинг эквиваленти 40,01 г, 250 мл 0,1 NaOH эритмасини тайёрлаш учун неча грамм NaOH олиш кераклигини ҳисоблаб топамиз:

$$q_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \Theta_{\text{NaOH}}}{1000} = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 40,01}{1000} = 1,003 \text{ г.}$$

Энди 36% ли эритма борлиги ҳисобга олинса, 0,1 н эритма тайёрлаш учун шу фоизли эритмадан неча мл олиш кераклигини ҳисоблаймиз:

36% NaOH да 100 мл ишқор эритмасида
1,0003 г NaOH да x мл ишқор эритмасида мавжуд

$$x = \frac{1,003 \cdot 100}{36} = 2,78 \text{ мл}$$

Мензурка ёрдамида 2,78 мл эритма ўлчаб олинади ва у колбада 250 мл гача дистилланган сув солиш билан суюлтирилади, сўнгра яхшилаб аралаштирилади. Ҳосил қилинган эритма тиқинли шиша идишда сақланади.

110-§. ОКСАЛАТ КИСЛОТАНИНГ СТАНДАРТ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Оксалат кислота икки босқичда диссоциланади:

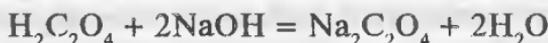


Оксалат кислотанинг юқорида келтирилган pK қийматлари бир-биридан жуда кам фарқ қилади. Шунинг учун оксалат кислотанинг сувли эритмаларини натрий гидроксид билан титрлаганда ундаги ҳар иккала карбоксил гурпуна бирданига нейтралланади.

Демак, унинг эквиваленти молекуляр массасининг ярмига тенг:

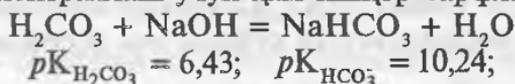
$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126067}{2} = 63,039 \text{ г.}$$

Оксалат кислотанинг ўувчи натрий билан ўзаро таъсирлашуви куйидагича боради:



Ўувчи натрийнинг тайёрланган эритмаси титрини аниқлаш учун оксалат кислотанинг 100 мл 0,1 н эритмаси етарли бўлади. Оксалат кислотадан $63,04 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,6304$ г олиб, 100 мл сифимли ўлчов колбасига солинади, колбанинг ярмига қадар сув солиб, кислота эритилади, кейин колба белгисига қадар дистилланган сув куйилади ва эритма яхшилаб аралаштирилади.

Ишқорни оксалат кислота эритмаси билан титрлашда индикатор сифатида фенолфталеин ишлатилади. Титрлаш вақтида эритмада CO_2 нинг бўлиши зарарли таъсир этади, чунки уни нейтраллаш учун ҳам ишқор сарфланади:



$$pK_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 6,43; \quad pK_{\text{HCO}_3} = 10,24;$$

Булар $pK_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ га яқин сонлар бўлгани сабабли оксалат кислотани тайёрлашда CO_2 йўқотилган дистилланган сувдан фойдаланилади.

Фараз қилайлик, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тортимнинг массаси 0,6454 г бўлсин, унда

$$f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{a_{\text{гортил.}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{a_{\text{назарий}} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

эритманинг титри эса:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{1000}$$

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = f_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 0,1 = \frac{0,6454}{0,6304} \cdot 0,1$$

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,1024 \text{ н.}$$

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1024 \cdot 63,04}{1000} = 0,00645 \text{ г/мл}$$

Ишқорнинг иш эритмасини тайёрлашдан тайёрланган юқори ҳам фойдаланиш мумкин. метр ёрдамида аниқлаш. Матълумотном. 100

АЛЛИГИНИ ИШ ЭРИТМАСИ

три аниқланиши лозим тайилади ва тўлдирилади. ханинг ноль даражасига кел-

отанинг стандарт эритмаси би- эритмадан пипетка билан 10,00 колбага солинади ва унга 1 томчи феъ ай аралаштирилади. Шундан кейин 1 мин, чайқатилганда йўқолмайдиган пушти ранг пайд унча ишқор эритмаси билан титрланади. 4–5 марта т. рлашдан ўртача арифметик қиймат олинади ва ўювчи натрий эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Агар 10,00 мл 0,1024 н оксалат кислота эритмасини титрлаш учун ўртача 10,85 мл ишқор сарфланган бўлса, ишқорнинг нормаллигини қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 10,85 = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 10,00 ;$$

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{0,1024 \cdot 10,00}{10,85} = 0,0943 \text{ н.}$$

Ўювчи натрийнинг нормаллигини аниқлашда хлорид кислотанинг иш эритмасидан ҳам фойдаланиш мумкин. Бунда индикатор сифатида метилоранж ишлатилади.

Кислоталарни аниқлаш

Ишқорнинг титрланган эритмаси ёрдамида турли кислоталарнинг эритмадаги миқдорини аниқлаш мумкин. Кучли кислоталар метилоранж (ёки фенолфталеин) иш-тирокида ишқор NaOH (ёки бура) эритмаси охириги томчи кислота таъсирида пушти рангга киргунча титрланади.

Титрлаш. Тайёрланган кислотани, масалан, H_2SO_4 эритмасини солиш учун фойдаланиладиган бюретка яхшилаб ювилади, сўнгра бюреткада сув қолмаслиги учун уни тайёрланган H_2SO_4 эритмасининг озгина қисми би-

лан 2—3 марта чайилади. Шундан кейин бюреткага аниқланадиган H_2SO_4 эритмаси тўлдирилади.

Иккинчи бюреткага худди шундай усулда, ишқор эритмаси тўлдирилади.

Конуссимон колбага аниқланадиган кислота эритмасидан, масалан, 10 мл олиб, иккинчи бюреткадаги NaOH нинг титрланган эритмаси билан эритма оч-пушти ранга киргунча аста-секин титрланади. Бундай титрлаш такрорланади ва сарфланган NaOH эритмаси ҳажмининг ўртача қиймати топилади:

Кислота + индикатор \rightarrow NaOH

1) 10 мл + М.О \rightarrow 10,1 мл

2) 10 мл + М.О \rightarrow 9,9 мл

3) 10 мл + М.О \rightarrow 10,1 мл

 $V_{\text{ўртача}} = 9,9 \text{ мл}$

Ҳисоблаш:

$$\%_{\text{кислота}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot \mathcal{E}_{\text{к-та}} \cdot V_{\text{колба}} \cdot 100}{V_{\text{кислота}} \cdot V_{\text{аликвот}} \cdot 1000}$$

$V_{\text{кислота}}$ — берилган кислота контроль эритмасининг дастлабки ҳажми.

N_{NaOH} — титрланган NaOH нинг нормаллиги.

V_{NaOH} — NaOH нинг титрлаш учун сарфланган ҳажми, мл.

$\mathcal{E}_{H_2SO_4}$ — H_2SO_4 нинг грамм-эквивалент сони, г.

$V_{\text{колба}}$ — колбанинг ҳажми, мл.

V_a — ҳар бир титрлаш учун олинган аниқланадиган кислота ҳажми.

112-§. САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Ҳажмий анализнинг моҳияти нимада?
2. Нейтраллаш усулининг моҳияти нимада?
3. Титр, нормаллик, грамм-эквивалент деганда нима тушунилади? Мисол келтиринг.
4. Индикатор ҳақидаги ион назариясини тушунтиринг.
5. Индикаторлар ҳақидаги ион-хромофор назариясининг моҳиятини тушунтиринг.

6. Эквивалентлик ва титрлаш нуқталари тўғрисида тushунча беринг.

7. Водород кўрсаткич — рН нима?

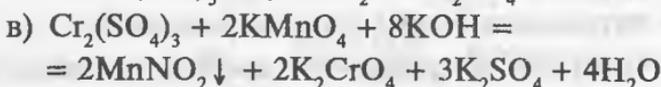
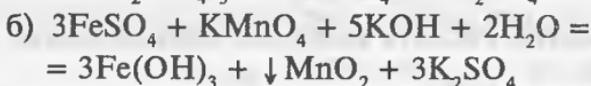
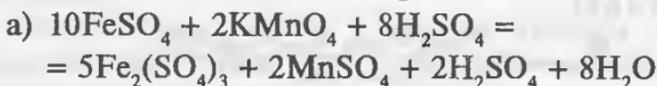
8. Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ намунасини титрлаш учун 0,1100 н HCl эритмасидан 30 мл сарф бўлди. Намуна мас-саси топилсин.

9. Оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг 0,5 н намуна-сини нейтраллаш учун NaOH эритмасидан 40 мл сарф бўлган. Ана шу ишқор эритмасининг титри ва нормалли-ги топилсин.

10. NaOH эритмасининг 250 мл да шу моддадан 10,00 г бор. Бу эритманинг титри қанчага тенг?

11. NaCl нинг эритмасини AgNO_3 эритмаси билан титр-лашда индикатор сифатида K_2CrO_4 нинг ишлатилиши ни-мага асосланган?

12. Қуйидаги реакцияларда кислоталар, асослар ва туз-ларнинг грамм-эквивалентлари қанчага тенг:



13. Стандарт намуна деб нимани айтамыз? Иш эрит-маларининг титрини стандарт намуналар бўйича аниқ-лашда қулайлик нимадан иборат?

14. 0,1 н HCl ; 0,01 н NaOH ; 0,01 н CH_3COOH , 0,01 н NH_4OH ; 0,01 н CH_3COONa ; 0,001 н H_2SO_4 ; 0,05 н HCl , 0,0001 н NH_4OH эритмалари учун $[\text{H}^+]$ ва рН ларни ҳисоб-лаб чиқаринг.

15. Оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг 0,5 г намуна-сини нейтраллаш учун KOH эритмасидан 40 мл сарф бўлган. Ана шу ишқор эритмасининг титри ва нормалли-ги топилсин.

16. 25 мл KOH эритмасини титрлаш учун 0,12 н H_2SO_4 эритмасидан 37,5 мл сарф бўлган. KOH эритмасининг титри ва нормаллиги топилсин.

XIV боб. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ УСУЛЛАРИ (ОКСИДИМЕТРИЯ)

113-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ПОТЕНЦИАЛЛАРИ

Оксидиметрия ҳажмий аналитик усуллардан бўлиб, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксидловчи электрон бириктириб қайтарилади, қайтарувчи эса электрон бериб оксидланади. Электронларнинг ана шундай қайта тақсимланиши оқибатида оксидланаётган атом ёки ионларнинг валентлиги ортади, қайтарилаётган атом ёки ионларнинг валентлиги эса камаяди.

Оксидиметрияда иш эритмалари сифатида оксидловчи ва қайтарувчиларнинг эритмалари ишлатилади. Оксидловчиларнинг титрланган эритмалари ёрдамида қайтарувчиларнинг ва, аксинча, қайтарувчиларнинг титрланган эритмалари ёрдамида оксидловчиларнинг миқдори аниқланади. Оксидловчи ва қайтарувчилар бир-биридан ўзининг кучига қараб, яъни кимёвий активликларига қараб фарқланади. Кучли оксидловчиларда электронларни бириктириб олиш хоссаси кучли бўлади. Шунинг учун улар кўпчилик қайтарувчиларнинг электронларини, шу жумладан, кучсиз, яъни ўз электронларини қийинчилик билан берадиган қайтарувчи электронларини ҳам тортиб олади. Аксинча, кучсиз оксидловчиларнинг электрон бириктириш хоссаси жуда кучсиз бўлади. Шу сабабли улар фақат кучли (яъни электронларини осонгина берадиган) қайтарувчиларнигина оксидлай олади.

Оксидловчи ва қайтарувчиларнинг кучи ҳақида оксидланиш потенциаллари катталигига қараб фикр юришиш мумкин. Шунинг учун оксидланиш потенциаллари ҳақида батафсилроқ тўхтаб ўтамиз. Агар бирор асл металлдан (масалан, платина) ясалган электрод таркибида оксидловчи ёки қайтарувчи бор эритмага туширилса, оксидловчи металл электронларининг маълум миқдори-

ни тортиб олади ёки, аксинча, қайтарувчи ўз электронларини металлга беради. Бунда электрод маълум потенциалга қадар мусбат ёки манфий зарядланади ва бу потенциал электронларнинг қайта тақсимланишини мувозанатлаб туради. Демак, электроднинг эритмага туширилгандаги энг юқори потенциали эритманинг *оксидлаш потенциали* дейилади.

Ҳақиқатда мутлақо тоза оксидловчи ёки мутлақо тоза қайтарувчи бўлмайди. Эритмада улар ўзларининг оксидланиш ёки қайтарилиш маҳсулотлари билан аралаш ҳолда учрайди. Масалан, қайтарувчи Fe^{2+} ионлари бўлган эритмада ҳамма вақт унинг оксидланиш маҳсулоти Fe^{3+} ионлари бўлади.

Fe^{3+} ионлар эса оксидловчилик хоссасига эга. Худди шунингдек, Cl_2 , MnO_4^- ва бошқа оксидловчилар ҳам тоза бўлмайди, уларнинг таркибида доимо оз миқдорда бўлса ҳам қайтарилиш маҳсулотлари, яъни Cl^- , Mn^{2+} ионлар бўлади.

Демак, айрим оксидловчи ёки айрим қайтарувчининг оксидлаш потенциали ҳақида эмас, балки $\text{Sn}^{++++}/\text{Sn}^{++}$

$\text{Sb}^{\text{V}}/\text{Sb}^{\text{III}}$, $\text{Mn}^{\text{IV}}/\text{Mn}^{2+}$, $\text{I}_2/2\text{I}^-$, $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ каби оксидланиш-қайтарилиш *жуфтларининг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари* ҳақида гапириш тўғрироқ бўлади.

Ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш жуфти икки формадан иборат: булардан бири оксидланган форма бўлиб, бунда айни элемент юқори валентликка эга бўлади (Fe^{3+} , Cl_2 , MnO_4^-), иккинчиси қайтарилган форма бўлиб, бунда айни элемент паст валентликка эга. Ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш жуфтнинг оксидланган формаси оксидловчи, қайтарилган формаси қайтарувчидир. Шунинг назарда тутиш керакки, *айни оксидланиш-қайтарилиш системасида оксидловчи қанча кучли бўлса, қайтарувчи шунча кучсиз бўлиши керак ва, аксинча, қайтарувчи кучли бўлса, оксидловчи кучсиз бўлади*. Масалан, агар Cl_2 кучли оксидловчи дейилса, демак, хлор атомларининг бириктириб олиш хоссаси (яъни Cl^- ионларига ўтиш хоссаси) кучли бўлади. Бундай ҳолда Cl^- ионлари бу электронларни ўзида маҳкам тутиб туриши, яъни ниҳоятда кучсиз қайтарувчи бўлиши керак. Sn^{2+} ионлари кучли қайтарувчи, яъни

электронларини осон бериб, Sn^{++++} ионларига айланади, бундан Sn^{4+} ионларининг электрон бириктириб олиш хусусияти кучсиз, яъни улар кучсиз оксидловчи деган хулоса чиқади.

Турли оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг оксидлаш потенциалларини тажрибада аниқлаш вақтида уларнинг қийматлари фақатгина шу жуфт таркибига кирувчи оксидловчи ва қайтарувчининг кучига эмас, балки оксидловчи ва қайтарувчи концентрациялари ўртасидаги нисбатга ҳам боғлиқ эканлигини эътиборга олиш керак. Бир-бири билан таққослаш мумкин бўлган натижаларни олиш учун оксидловчи ва қайтарувчининг концентрацияларини ўзаро тенг қилиб олиш лозим. Бундай шароитда топилган оксидлаш потенциаллари *нормал оксидлаш потенциаллари* дейилади ва E° билан белгиланади. Якка оксидланиш-қайтарилиш жуфтининг оксидлаш потенциалининг мутлақ (абсолют) қийматини аниқлаш мумкин эмас. Ҳар доим ана шундай якка жуфтларнинг иккитасини бирлаштириб, улардан ҳосил бўлган гальваник элементнинг электр юритувчи кучини (ЭЮК)ни, яъни иккала якка жуфтларнинг потенциаллари айирмасини ўлчашдан фойдаланилади. Бир-бирига таққослаш мумкин бўлган натижалар олиш учун турли оксидланиш-қайтарилиш жуфтларининг оксидлаш потенциалларини ўлчашда уларнинг ҳар бирини ҳамма вақт бир хил стандарт жуфт билан бирлаштириш керак. Бу мақсад учун стандарт жуфт сифатида *нормал водород электроди* қўлланилади; нормал водород электроди $2\text{H}^+/\text{H}_2$ жуфтидан иборат; бунда водород ионларининг концентрацияси 1 г-ион/л га, газ ҳолатдаги водород босими эса 1 атм га тенгдир. Бу электроднинг тузилиши 19-расмнинг чап қисмида тасвирланган.

Бирор оксидланиш-қайтарилиш жуфтининг, масалан, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфтининг нормал оксидлаш потенциалини аниқлаш учун бу жуфтни 19-расмда кўрсатилганидек нормал водород электроди билан бирлаштириб, гальваник элемент тузилади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали E нинг концентрация ва температурага боғлиқлиги *Нернст тенгламаси* орқали ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{Q_{Ox}}{Q_{Red}}$$

бу ерда: E — оксидланиш-қайтарилиш потенциали;

$[Ox]\{Red\}$ оксидланган, қайтарилган формалар концентрацияси;

R — газ доимийси, n — электрон сони 2, 3
 $\frac{RT}{F}$ — Const, (0,058), F — Фарадей сони (96500 кулон).

Агар реакцияда водород ионлари иштирок этаётган бўлса, E нинг катталиги водород ионларининг концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади:

$$E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \cdot [H^+] \quad (1)$$

Мураккаброқ редокссистема учун: $aA + bB + \dots + ne \rightleftharpoons dD + eE$ ёки $aOx + bRed + \dots + ne \rightleftharpoons dRed + eOx$, унда потенциал қуйидаги тенглама ёрдамида ифодаланади:

$$E = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]^e}{[Red]^d}$$

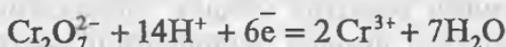
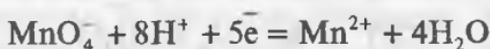
Нернст тенгламасидан қуйидаги хулосалар келиб чиқади:

1) системанинг потенциали нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали $E^{\circ}_{Ox/Red}$ нинг катталигига, оксидловчининг (қайтарувчининг — $[Red]$ водород ионларининг) концентрациясига ва температура (T) га боғлиқ, оксидловчи ва қайтарувчининг концентрациялари (активлиги) нисбатининг ўзгариши редокссистеманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг ўзгаришига олиб келади. Агар реакцияда қатнашаётган ҳамма моддаларнинг активлиги бирга тенг бўлса, системанинг потенциали стандарт нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциалига тенг бўлади;

2) температуранинг (T) кўтарилиши билан редоксистеманинг потенциали ортади, чунки $\frac{RT}{F}$ катталиқ температура кўтарилиши билан ортиб боради;

3) реакцияда водород ионлари иштирок этса, водород ионларининг активлиги ортиши билан E ортади.

Масалан, кислотали муҳитда перманганат ва бихроматлар билан ўтказилаётган оксидланиш реакцияларида MnO_4^- ва $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ анионлари қуйидаги тенгламаларга мувофиқ қайтарилади:



Бу тенгламалар асосида қуйидагиларни ёзиш мумкин:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = E^\circ + \frac{0,05}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]}$$

яъни бу тенгламалардан кўриниб турибдики, водород ионларининг концентрацияси айни мисолларда эритмаларнинг оксидлаш потенциаллари қийматига, бинобарин, унинг оксидлаш активлигига ниҳоятда кучли таъсир қилади.

Баъзи редоксистемалар учун оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг катталиги алоҳида тенглама орқали ифодаланади. Агар оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида эритувчи (сув) ҳосил бўлса ёки иштирок этса, ўзаро реакцияга киришаётган моддалардан бири чўкмага тушади, кам эрувчан газ ёки комплекс ҳосил қилади, яъни оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида амалда иштирок этмайди. Масалан, ушбу редоксистема

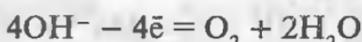


учун Нернст тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$E = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{HOH}]^2}{[\text{MnO}_2][\text{OH}^-]^4}$$

Марганец (IV)-оксид MnO_2 — қаттиқ модда ва унинг концентрацияси $[MnO_2]$ ёки активлиги Q_{MnO_2} доимий катталиқдир, чунки эритма ҳамма вақт марганец (IV)-оксидга тўйинган бўлади ва у ушбу муҳитда маълум даражада эрувчанликка эга. Сувнинг (эритувчининг) концентрацияси ҳам доимийдир. Шунинг учун (юқоридаги) тенгламани қуйидагича (ўзгартирилган ҳолда) ифодалаш мумкин:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[OH^-]^4}$$



Бу тенгламани реакция орқали ифодаланадиган гидроксил ионларнинг анодда оксидланиш реакцияси тенгламасига ўхшатиш мумкин, яъни

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{4} \lg \frac{[OH^-]^4}{[O_2][H_2O]^2}$$

$[O_2]$ доимий катталиқка эга эканлиги (эритма сувда кам эрийдиган кислород билан тўйинган) ва сувнинг концентрацияси ҳам деярли ўзгармаслиги эътиборга олинса, қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E = E_{Ox/Red}^{\circ} + \frac{0,058}{4} \lg [OH^-]^4$$

яъни бу системанинг потенциали асосан гидроксид группаларнинг концентрациясига боғлиқ.

Шундай қилиб, оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг қийматларини анча кенг кўламда ўзгартириш мумкин. Ўзаро таъсирлашаётган системаларда оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари орасидаги фарқ катталашган сари, оксидланиш-қайтарилиш реакциясига ҳам охиригача боради. Оксидланиш-қайтарилиш титрлашдаги титрантларни оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари 31-жадвалда берилган.

114-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ УСУЛИГА АСОСЛАНГАН ТИТРЛАШ

Оксидланиш-қайтарилуш усулида титрлаш оксидланиш-қайтарилуш реакцияларига асосланади. Бу реакцияларда титрланаётган модда титрант билан оксидланиш-қайтарилуш реакциясига киришади. Агар титрант оксидловчи бўлса, *оксидланиш-титрланиш*, агар титрант қайтарувчи бўлса, *қайтарилуш-титрланиш* дейилади.

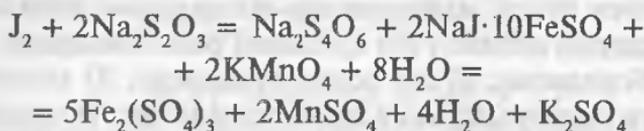
Микдорий анализ учун қуйидаги реакциялардан: 1) охиригача борадиган; 2) тез содир бўладиган; 3) маълум таркибга эга бўлган маҳсулот ҳосил қиладиган; 4) эквивалентлик нуқтасини аниқлашга имкон берадиган; 5) қўшимча реакциялар содир бўлмайдиган реакциялардан фойдаланилади.

Редокс-матрица усулида титрантлар сифатида оксидловчи ва қайтарувчиларнинг эритмалари хизмат қилади. Реакция қандай муҳитда бораётганлигига қараб, оксидланиш-қайтарилуш турлича бўлади. Шунинг учун титрантлар доимий эквивалентга эга эмас. Масалан, кислотали муҳитда MnO_4^- ионлари 5 та электрон қабул қилади ва Mn^{2+} гача қайтарилади, ишқорий муҳитда эса 3 та электрон қабул қилади, MnO_2 гача қайтарилади.

Оксидланиш-қайтарилуш титрланишда редокс-жуфт титранти ва аниқланаётган модда потенциалини бошқариш имконияти бор. Бунинг учун муҳитнинг pH ини ўлчаш, комплекс ҳосил қилувчилар, қўшимчалар, температуранинг кўтарилиши ва шу кабилардан фойдаланилади. Титрантлар сонининг кўплиги ва титрлаш жараёнини бошқариш мумкинлиги туфайли бу усул ёрдамида жуда кўп моддаларни анализ қилиш мумкин.

Ҳозирги вақтда 50 дан ортиқ оксидланиш-қайтарилуш титрлаш усуллари кашф этилган. Улар ишлатиладиган титрантнинг турига қараб номланади. Оксидланиш-қайтарилуш титрлашининг қуйидаги усуллари кенг қўлланилади: перманганотометрик титрлашда титрант сифатида $KMnO_4$ эритмаси, йодометрик усулда $Na_2S_2O_3$ эритмаси, броматометрик усулда $KBrO_3$ эритмаси, дихроматометрияда $K_2Cr_2O_7$ эритмаси ишлатилади ва ҳ. к. з.

Амалда оксидланиш-қайтарилиш титрлашда *тўғри ва тескари алмашиб титрлаш* усулларидан фойдаланилади. Тўғри титрлаш ЭЮК $\geq 0,4$ в қийматларида амалга оширилади, бунда реакция тўла ва тез содир бўлади. Масалан, йод $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси (титрант) билан ЭЮК = 0,42 в да; темир (II)-сульфат KMnO_4 эритмаси (титрант) билан ЭЮК = 0,74 в да титрланади. Бу реакциялар ушбу тенгламалар асосида боради:



115-§. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ УСУЛЛАРИДА ИШЛАТИЛАДИГАН ИНДИКАТОРЛАР

Оксидланиш-қайтарилиш усули билан титрлашда ишлатиладиган индикаторларни ўрганишга ўтишдан олдин шунини қайд қилиб ўтиш керакки, агар титрланаётган эритманинг ранги реакция натижасида етарли даражада кескин ўзгарадиган бўлса, баъзи ҳолларда индикатор иштирокисиз ҳам титрлаш мумкин.

Масалан, тўғри қайтарувчиларни кислотали муҳитда перманганат билан оксидлашда *индикаторсиз титрлашдан* фойдаланиш мумкин. Маълумки, бунда бинафша-қизил рангли MnO_4^- иони қайтарилиб, рангсиз Mn^{2+} ионига айланади. Эритмадаги қайтарувчи тамомила оксидланиб бўлгандан кейин эритмага ортиқча бир томчи перманганат қўшилса, эритма пушти рангга киради.

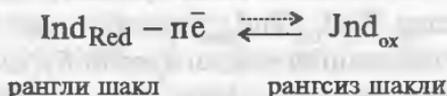
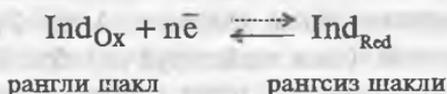
Қайтарувчиларни йод эритмаси билан ҳам индикаторсиз титрлаш мумкин. Бунда I_2 нинг қайтарилиб I^- га ўтиши натижасида йод эритмасининг тўқ-кўнғир ранги йўқолиб кетади. Лекин йод эритмасининг ранги яққол сезиларли бўлмагани учун титрлашда индикатор сифатида крахмал эритмасидан фойдаланилади, чунки крахмал жуда оз миқдордаги йод билан ҳам куюқ кўк ранг ҳосил қилади.

Оксидланиш-қайтарилиш индикаторлари органик моддалар бўлиб, қайтар тарзда оксидланадиган ёки қайтари-

ла оладиган моддалардир, уларнинг оксидланган ва қайтарилган шакллари турли рангга эга.

Редокс индикаторлар рангининг ўзгариши индикаторнинг қайтарилган шаклининг оксидланиши ва оксидланган ҳолатга ўтиши ёки оксидланган шаклининг қайтарилиши ва потенциалнинг маълум бир қийматида қайтарилган шаклга ўтишига асосланган. Шундай қилиб, индикаторларнинг икки шакли оксидланиш-қайтарилиш жуфтини ташкил қилади. Уларнинг оксидланган ва қайтарилган шакллари турли рангга эга бўлади.

Бундай индикаторларнинг оксидланган шаклини Ind_{Ox} билан, қайтарилган шаклини Ind_{Red} билан белгиласак, уларнинг бир-бирига ўтишини қуйидаги тенгламалар орқали ифодалаш мумкин.



Ind_{Ox} ва Ind_{Red} дан тузилган система оксидланиш-қайтарилиш жуфтининг потенциали Нерст тенгламасидан топилади:

$$E = E_{\text{Ind}}^{\circ} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$

бу ерда E_{Ind}° айна оксидланиш-қайтарилиш жуфтининг нормал оксидлаш потенциали, яъни $[\text{Ind}_{\text{Ox}}] = [\text{Ind}_{\text{Red}}]$ бўлгандаги потенциал.

Редокси индикаторлар оксидиметрик титрлашнинг турли усулларида ишлатилади, шунинг учун улар аналитик кимё амалиётида муҳим роль ўйнайди.

Ишлатиладиган индикаторлар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1) индикатор таъсирчан бўлиши, яъни у эквивалентлик нуқтасида оксидловчи ёки қайтарувчининг жуда озгина ортиқча миқдори билан ҳам реакцияга киришиши керак;

2) оксидланган ва қайтарилган шаклдаги индикаторларнинг ранги бир-биридан кескин фарқ қилиши лозим;

3) улар рангининг ўзгариши озгина миқдорда ишлатилган индикаторда ҳам аниқ билиниши керак;

4) индикатор рангининг ўзгариш оралиғи кичик бўлиши керак, чунки индикатор рангининг ўзгариши потенциал қийматларининг кичик оралиғида содир бўлиши ва титрлашдаги кескин сакраш билан мос келиши зарур;

5) индикатор ҳаво кислороди, карбонат ангидрид ва ёруғлик таъсирига чидамли бўлиши керак.

Агар бирор қайтарувчи (ёки оксидловчи) эритмасига оксидланиш-қайтарилиш индикатори эритмасидан 1–2 томчи қўшилса, индикаторнинг оксидланган ва қайтарилган шакллариининг концентрациялари орасида эритманинг оксидланиш потенциалига мувофиқ келадиган нисбат қарор топади. Натижада эритма айна нисбатга мувофиқ келадиган тусга киради. Агар бундай эритма бирор оксидловчи (ёки қайтарувчи) билан титрланса, оксидланиш потенциали E нинг қиймати ўзгаради. Бунга мувофиқ равишда $[\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}]$ нисбат ҳам ўзгаради. Бироқ, худди нейтраллаш усулидаги каби бу нисбатнинг ҳар қандай ўзгариши натижасидаги ранг ўзгаришини кўзимиз сезавермайди. Агар эритмада индикаторнинг рангли шаклларида бирининг концентрацияси иккинчисиникига қараганда 10 марта камайиб кетганида кўзимиз биринчисининг рангини пайқашдан тўхтайти деб қабул қилсак, оксидланиш-қайтарилиш индикатори шакллариининг бир-бирига айланиш соҳасидаги чегара нуқталар учун E нинг қийматлари қуйидагича бўлади:

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = \frac{1}{10}; \quad E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg 10^{-1} = E^{\circ} - \frac{0,058}{n}$$

агар

$$\frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = \frac{10}{1}; \quad E = E^{\circ} + \frac{0,058}{n} \cdot \lg 10 = E^{\circ} + \frac{0,058}{n}$$

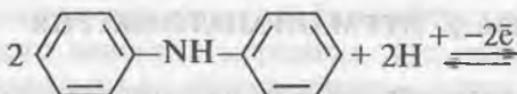
Бинобарин, индикатор шакллариининг ўзгариш соҳаси $E_1 \pm \frac{0,058}{n}$ бўлади. $E^{\circ} = 0,76$ в, $n = 2$ бўлган дифениламин индикатори учун индикатор шакллариининг ўзгариш соҳаси:

$$E_1 = 0,76 - \frac{0,058}{2} \approx 0,73 \text{ в дан}$$

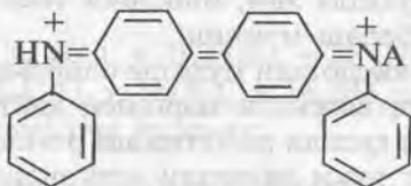
$$E_2 = 0,76 + \frac{0,058}{2} \approx 0,79 \text{ в}$$

гача бўлади; 0,73 в билан 0,79 в орасида эритманинг ранги аста-секин ўзгариб, рангсиз ҳолатдан кўк-бинафша ҳолатга ўтади.

Редокси индикаторларнинг бир ҳолатдан иккинчисига ўтиш оралиғи кислота-асосли индикаторлардагига нисбатан жуда кичик. Редокси индикаторлар қуйидаги хилларга бўлинади: а) қайтар редокси индикаторлар — системанинг потенциал қиймати ўзгариши билан рангини қайтадан ўзгартириб, дастлабки рангига қайтади; б) қайтмас редокси индикаторлар оксидланиш ёки қайтарилиш жараёнларига учрайди, натижада индикаторнинг ранги қайтмас ҳолатда ўзгаради. Қайтар редокси индикаторлардан кўпинча қуйидагилари ишлатилади:



қайтарилган шакли — рангсиз

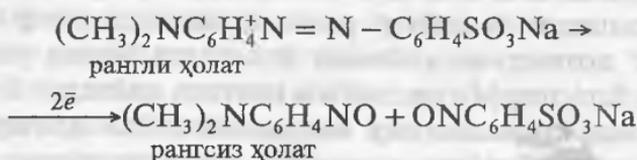


оксидланиш шакли — пушти рангли

Дифениламин оксидловчилар таъсирида қайтмас оксидланиш натижасида 2 электронини икки молекула индикаторга беради, бунда рангсиз дифенилбензилин (II) ҳосил бўлади, кейин эса қайтар оксидланиш содир бўлиб, кўк пушти рангли маҳсулотлар — дихинондиамин (III) ва унинг полимери (IV) ҳосил бўлади. Бу реакция кучли кислотали муҳитда ($pH = 0$) қайтар бўлади. Ранг ўзгариши вақтида потенциалнинг қиймати $E^\circ = +0,76 \text{ в}$. Фенилантранил кислота — дифениламиннинг карбонилли ҳосиласидир:

Унинг таъсир этиш механизми дифениламиннинг юқорида келтирилган таъсир механизмига ўхшашдир. Бу индикатор қайтарилган ҳолатда рангсиз, оксидланганда қизил-пушти рангда бўлади, рангнинг ўтиш потенциали $E^\circ = +1,086$ в.

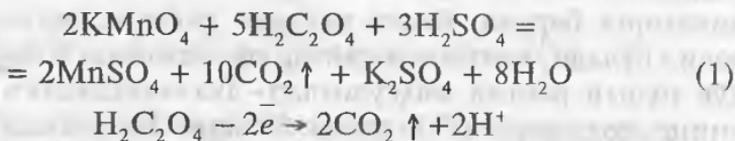
Титрлашнинг редокс усулларида метилоранж, метил-қизил каби қайтмас индикаторлар ҳам ишлатилади. Улар титрлашнинг охириги нуқтасида ортиқча миқдорда қўшилган оксидловчи таъсирида оксидланади ва ранги ўзгаради. Масалан, метилоранж қуйидагича оксидланади:



116-§. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ

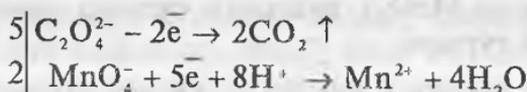
Перманганатометрия усули перманганат-ион таъсирида оксидланиш реакцияларига асосланади. Оксидланишни кислотали муҳитда ҳам, ишқорий (ёки нейтрал) муҳитда ҳам олиб бориш мумкин.

Оксидланиш кислотали муҳитда олиб борилса, KMnO_4 таркибидаги етти валентли марганец қайтарилиб, Mn^{2+} катионини ҳосил қилади ва натижада реакция учун олинган кислотанинг икки валентли марганецли тузи ҳосил бўлади. Масалан, қайтарувчи сифатида оксалат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ кислота олинса ва оксидланиш сульфат кислотали муҳитда олиб борилса, қуйидаги реакция содир бўлади:



Бу реакциянинг ионли тенгламаси





Шу системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциалли куйидагича бўлади

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ = +1,52 \text{ в}$$

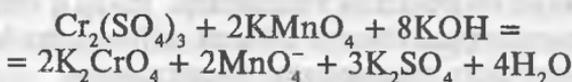
Тенгламадан кўришиб турибдики, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ$ қиймати водород концентрациясига боғлиқ.

$$\vartheta_{\text{KMnO}_4} = \frac{M \cdot M_{\text{KMnO}_4}}{5} = \frac{158}{5}$$

$$\vartheta_{\text{KMnO}_4} = 31,6 \text{ г}$$

Агар оксидланиш ишқорий ёки нейтрал муҳитда олиб борилса, етти валентли марганец тўрт валентли марганецга қайтарилади ва қўнғир чўкма — марганец (IV)-оксид $\text{MnO}_2 \downarrow$ ҳосил бўлади.

Масалан:



MnO_4^- куйидагича ўзгаради:



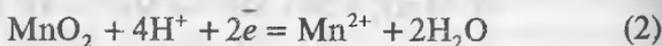
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^\circ + \frac{0,058}{3} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_2] \cdot [\text{OH}^-]^4}$$

Демак, $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^\circ$ нинг қиймати $[\text{OH}^-]$ ёки $[\text{H}^+]$ га боғлиқ. KMnO_4 нинг бу ердаги грамм-эквиваленти кислотали муҳитдагига қараганда бошқачароқ бўлади:

$$\vartheta_{\text{KMnO}_4} = \frac{M \cdot M_{\text{KMnO}_4}}{3} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г}$$

Реакциянинг кислотали ва ишқорий муҳитда турлича боришининг сабаби шундаки, Mn^{2+} иони билан марга-

нец (IV)-оксид $\text{MnO}_2 \downarrow$ қуйидаги схемага мувофиқ бир-бирига ўтиб туради:

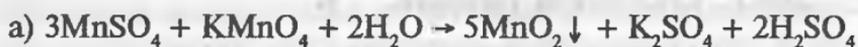


Тенгламадан кўришиб турибдики, эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ортиши билан $\text{MnO}_2 \downarrow$ ва Mn^{2+} орасидаги мувозанат Mn^{2+} ионлари ҳосил бўлиши томон силжийди. Шунинг учун агар бирор модда кислотали муҳитда перманганат таъсирида оксидланиб, дастлаб $\text{MnO}_2 \downarrow$ ҳосил қилган бўлса ҳам эритмада H^+ ионларининг концентрацияси юқори бўлганлиги учун $\text{MnO}_2 \downarrow$ дарҳол Mn^{2+} ионларига қайтарилади (2-тенглама).

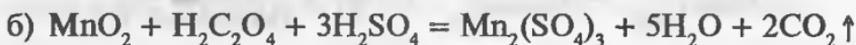
Аксинча, H^+ ионларининг концентрацияси кичик бўлса реакциянинг мувозанати чап томонга силжийди. Демак, бу шароитда марганец (IV)-оксид $\text{MnO}_2 \downarrow$ барқарор. Шунинг учун ҳам реакция ишқорий ва нейтрал муҳитда олиб борилганда $\text{MnO}_2 \downarrow$ ҳосил бўлади.

Шуни айтиб ўтиш керакки, титрлаш кислота иштирокида бошланади, лекин унинг миқдори реакция учун етарли бўлмаган ҳолларда ҳам $\text{MnO}_2 \downarrow$ ҳосил бўлади.

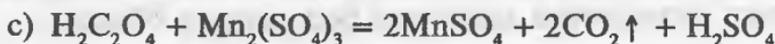
Энди оксалат кислотанинг перманганат билан оксидланиш реакциясини (1-тенглама) кўриб чиқамиз. MnSO_4 қўшиш билан бу реакция тезлашади. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг аҳамияти қуйидагилардан иборат бўлади. Қўшилган MnSO_4 аввало перманганат таъсиридан оксидланади:



Ҳосил бўлган $\text{MnO}_2 \downarrow$ дарҳол $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни оксидлаб, ўзи 3 валентли марганец тузига қайтарилади:



Ниҳоят, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан ўзаро реакцияга киришиб, дастлабки бирикма MnSO_4 га қайтарилади:



Агар (а) тенгламанинг ҳамма ҳадларини иккига, (б) ва (с) тенгламаларининг ҳадларини бешга кўпайтириб, учала тенгламани бир-бирига қўшсак, асосий тенгламани оламиз.

117-§. KMnO_4 НИНГ ИШ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Шуни назарда тутиш керакки, перманганат тоза бўлмайди, унинг таркибида ҳар доим қайтарилиш маҳсулотлари, масалан, MnO_2 бўлади. Бундан ташқари, перманганат чанг билан бирга сувга тушадиган қайтарувчилар (аммиак, органик моддалар) таъсирида осон парчаланadi. Бунинг натижасида тайёрлаб қўйилган KMnO_4 эритмасининг концентрацияси бир оз камаяди.

Демак, KMnO_4 дан *аниқ миқдорда тортиб олиш йўли билан перманганатнинг титрланган эритмасини тайёрлаб бўлмайди*. Тайёрлаб қўйилган перманганат эритмасининг титрини 7–10 кун ўтгандан кейингина аниқлаш лозим. KMnO_4 эритмаси етарли даражада барқарор бўлиб, унинг титри ўзгармаслиги учун перманганат таркибида қўшимчалар, шунингдек, KMnO_4 нинг қайтарилиш маҳсулоти MnO_2 дан иборат чўкмани эритмадан ажратиш керак. Акс ҳолда, MnO_2 катализатор бўлиб, KMnO_4 нинг парчаланишини тезлаштиради. Яна шуни назарда тутиш керакки, калий перманганат резина, пўкак тиқин, қоғоз ва шунга ўхшашларни оксидлаб емиради. Шунинг учун KMnO_4 эритмасини ана шундай буюмларга тегизмаслик керак. Масалан, KMnO_4 эритмасини қоғоз филтър орқали филтърлаш мумкин эмас, бунинг учун шишадан ясалган филтърлаш воронкаларидан фойдаланиш ёки MnO_2 чўкмаси устидаги эритмани сифон ёрдамида бошқа идишга олиш керак.

Калий перманганат эритмасини қоронғи жойда ёки қорамтир шиша идишларда сақлаш зарур, чунки калий перманганатнинг парчаланиш реакцияси ёруғлик нури таъсирида тезлашади:



Калий перманганатнинг 250 мл 0,1 н эритмасини 10% ли эритмадан тайёрлаш.

Калий перманганатнинг грамм-эквиваленти

$$\mathfrak{E}_{\text{KMnO}_4} = 31,61 \text{ гр.}$$

Демак,

1н KMnO_4 эритмасида 31,61 г KMnO_4 бор
 0,1н KMnO_4 эритмасида x г KMnO_4 бор

$$x = \frac{0,1 \cdot 31,61}{1} = 3,61 \text{ г}$$

1000 мл эритмада 3,161 г KMnO_4 эриган
 250 мл эритмада x г KMnO_4 эриган

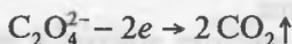
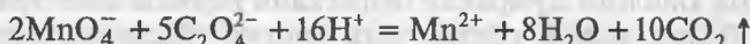
$$x = \frac{250 \cdot 3,161}{1000} = 0,79 \text{ г}$$

10 г KMnO_4 эриган 100 мл эритмада
 0,79 г. KMnO_4 эриган x мл эритмада

$$x = \frac{0,79 \cdot 100}{10} = 7,9 \text{ мл } \text{KMnO}_4 \text{ бор.}$$

Демак, 10% ли KMnO_4 эритмасидан тахминан 8 мл олиб, 250 мл ли ўлчов колбасида колбанинг белгисига қадар дистилланган сув қўшиб суюлтирилади.

Оксалат кислотанинг стандарт эритмасини тайёрлаш.



Оксалат анион иккита электрон бериб, $\text{CO}_2 \uparrow$ гача оксидланади. Бинобарин, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг грамм-эквиваленти қуйидагича бўлади:

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126 \cdot 0,7}{2} = 63,04 \text{ г}$$

Оксалат кислота эритмасидан ҳам 0,1 н 250 мл миқдорда тайёрланади.

$$\mathcal{E}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{0,1 \cdot 250 \cdot 63,04}{1000} = 1,5757 \text{ г}$$

яъни 1,5750 граммга яқин $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ни тарозида тортиб олиб, уни тўқмасдан, жуда эҳтиёткорлик билан 250 мл ҳажмли ўлчов колбасига солинади. Устидан колбанинг белгисигача дистилланган сув қўшилади ва кислота батамом эриб кетгунча яхшилаб аралаштирилади.

Масалан, оксалат кислотанинг ўлчаб олинган тортими 1,5789 г бўлса, эритманинг титри $T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,5789}{250} \text{ г/мл}$

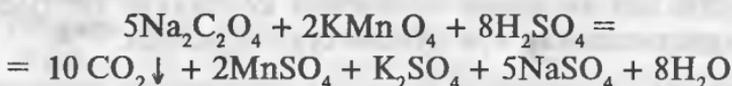
$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,0063156 \text{ г/мл}$$

Эритманинг нормаллиги

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{\mathfrak{M}_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}$$

118-§. KMnO_4 ЭРИТМАСИ ТИТРИНИ ОКСАЛАТ КИСЛОТАНИНГ СТАНДАРТ ЭРИТМАСИ БЎЙИЧА АНИҚЛАШ

KMnO_4 эритмасининг титрини аниқлаш учун турли дастлабки моддалар (масалан, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ темир метали ва бошқалардан фойдаланиш мумкин. Булар ичида энг қулайи $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дир.



Тоза ювилган жўмракли бюреткани перманганат эритмаси билан чайиб, сўнгра унга эритма тўлдириб, титрлаш учун тайёрланади.

Пишетка оксалат кислота эритмаси билан чайилади ва унга 15,00 мл стандарт эритмадан ўлчаб олиб, конуссимон колбага солинади, устига 2 н сульфат кислота эритмасидан 15 мл қўшиб, аралашма $75-80^\circ\text{C}$ гача қиздирилади (эритма қайнаб кетишига йўл қўймаслик керак, акс ҳолда оксалат кислота парчаланиб кетади). Иссиқ эритма бюреткадаги калий перманганат эритмаси билан титрланади.

KMnO_4 эритмаси дастлаб иссиқ эритмани оҳиста чайқатиб турган ҳолда томчилатиб қўшилади. Ҳар бир томчи KMnO_4 нинг ранги ўчгандан сўнг кейинги томчини қўшиш мумкин. KMnO_4 эритмасининг биринчи қўшилган томчилари анча секин рангсизланади. Лекин айти реакция учун катализатор вазифасини ўтай оладиган Mn^{2+} катионлари эритмада ҳосил бўлиши билан KMnO_4 эритмаси томчиларининг ранги жуда тез ўча бошлайди. Бир томчи перманганат таъсиридан 1–2 минут ичида йўқолмайдиган оч пушти ранг ҳосил бўлгунча титрлаш давом эттирилади.

Камида уч марта аниқ титрлаш ва бир-бирига яқин (яъни бир-биридан 0,1–0,2 мл дан ортиқ фарқ қилмайдиган) натижаларнинг ўртача қиймати олинади. Олин-

ган қийматдан калий перманганат эритмасининг нормаллигини аниқлашда фойдаланилади.

Мисол учун 0,1001 н концентрацияли 15,00 мл оксалат кислота эритмасини титрлаш учун ўртача 14,89 мл калий перманганат эритмаси сарфланган бўлсин, унда KMnO_4 эритмасининг нормаллиги қуйидагича топилади:

$$N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{V_{\text{KMnO}_4}} = \frac{15 \cdot 0,1001}{14,89} = 0,1501 \text{ н}$$

$$N_{\text{KMnO}_4} = 0,1501 \text{ н}$$

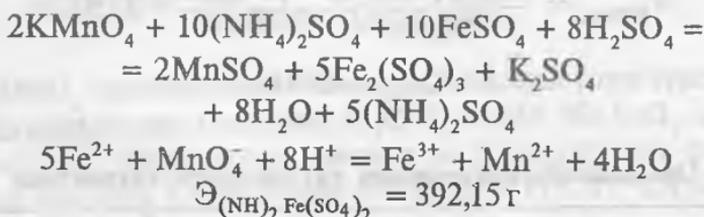
31-жадвал

Оксидланиш-қайтарилиш титрлашдаги титрантлар

Титрант	Электрон тенгламалар	$E^\circ, \text{ в}$
$\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{KMnO}_4(\text{H}_2\text{O})$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+16,7
$\text{KMnO}_4(\text{OH})$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+0,061
J_2	$\text{J}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{J}^-$	+0,54
KB_2O_3	$\text{B}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{B}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,44
Br_2	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,09
CaNO_2	$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,20
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,44
KJ	$2\text{J}^- + 2\text{e}^- \rightarrow \text{J}_2$	+1,19
$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,40
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,48
FeCl_3	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,412
SnCl_4	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	-0,15

119-§. Fe²⁺ МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Перманганатометриянинг муҳим қўлланишларидан бири Fe²⁺ ионининг эритмадаги миқдорини аниқлашдир. Мор тузи (NH₄)₂SO₄·FeSO₄·6H₂O таркибидаги Fe²⁺ иони миқдорини аниқлашни кўриб чиқамиз. Бу аниқлаш моҳияти темир (II) тузини KMnO₄ эритмаси билан титрлашда FeSO₄ нинг оксидланиб, темир (III) тузига айланишига асосланган:



Маълум ҳажм Мор тузи эритмасини титрлаш учун қанча перманганат эритмаси сарфланганлиги маълум бўлгандан сўнг, KMnO₄ эритмасининг нормаллигидан фойдаланиб, текшириладиган эритмада қанча Fe²⁺ иони борлигини аниқлаш мумкин.

Аниқлаш тартиби. Мор тузининг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенглигини ҳисобга олган ҳолда ундан шундай миқдор тортиб олинадики, уни 250 мл сифимли ўлчов колбасида эритганда, 0,2 н концентрацияли эритма ҳосил бўлсин.

Тортиб олинган Мор тузини эритиш учун колбанинг ярмига қадар 2 н сульфат кислота эритмасидан қўшилади. Аралашмани яхшилаб чайқатиб, туз тўлиқ эритилади. Сўнгра колбанинг белгисигача дистилланган сув қуйиб, эритма яна яхшилаб аралаштирилади. Шундан сўнг титрлаш бошланади. Титрлаш оксалат кислотанинг титрлашдаги каби иссиқ эритмада эмас, балки хона температурасидаги эритмада олиб борилади, чунки қиздириш натижасида Fe²⁺ иони ҳаво кислороди таъсиридан оксидланади.

Мор тузи эритмасидан пипетка ёрдамида 15,00 ўлчаб олиб, KMnO₄ нинг эритмаси билан титрланади. Охириги бир томчи перманганат таъсиридан эритма оч-пушти рангга ўтгунча титрлаш давом эттирилади ва бир-бирига мос келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади.

Мисол учун 15,00 мл Мор тузи эритмасини (Fe^{2+} иони) титрлаш учун калий перманганатнинг 0,01949 н концентрацияли эритмасидан ўртача 28,54 мл сарфланган бўлсин, у ҳолда Мор тузи эритмасининг нормал концентрацияси

$$N_{\text{мор тузи}} = \frac{N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{мор тузи}}} = \frac{0,01949 \cdot 28,54}{25,00} = 0,022$$

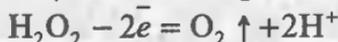
$$N_{\text{мор тузи}} = 0,0222 \text{ н бўлади.}$$

Fe^{2+} иони реакцияда битта электрон йўқотганлиги сабабли унинг грамм-эквиваленти грамм-атомига, яъни 55,85 г га тенг бўлади. Эритманинг нормал концентрацияси темирнинг эквивалент массаси 55,85 г га қўпайтирилса, 1 литр эритма таркибидаги темир миқдори келиб чиқади. Аммо анализ учун тайёрланган эритманинг ҳажми 250 мл бўлиб, ундаги темирнинг миқдори $0,0222 \cdot 55,85 \cdot 0,25 = 0,3104$ г га тенг.

120-§. ВОДОРОД ПЕРОКСИД

H_2O_2 НИ АНИҚЛАШ

Водород пероксид кислотали муҳитда KMnO_4 калий перманганат таъсирида оксидланади:



Водород пероксид иккита электрон чиқариб кислород O_2 гача оксидланади, ўзи эса қайтарувчи бўлади. Бинобарин, H_2O_2 нинг грамм-эквиваленти қуйидагига тенг:

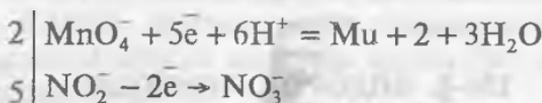
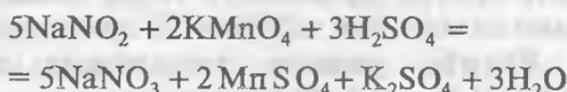
$$\vartheta_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{M \cdot n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \frac{34 \cdot 0,1}{2} = 17,005 \text{ г}$$

Сотиладиган водород пероксид таркибида 3,0% га яқин H_2O_2 бўлганлиги сабабли, эритма анчагина сув қўшиб суюлтирилади. Анализ қилишда эса водород пероксиддан аниқ миқдорда тортиб олинади ва уни 250 мл сифимли ўлчов колбада суюлтириб, тахминан 0,1 н эритмага тай-

ёрланади. Эритманинг бир қисмига — 15,00 мл га 10 мл сульфат кислота эритмаси қўшилади ва калий перманганат эритмаси билан титрланади; оч-пушти рангга киргунча титрлашни 2–3 марта қайтариб, бир-бирига мос яқин натижаларнинг ўртача қиймати олинади ва одатдаги усул билан H_2O_2 эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб чиқилади. Сўнгра тортиб олинган водород пероксид таркибидаги (яъни 250 мл эритмадаги) H_2O_2 нинг умумий миқдори топилади.

121-§. НИТРИТЛАРНИ АНИҚЛАШ

Нитритларни аниқлаш ушбу:

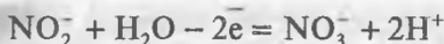


ёки



реакцияларга асосланган.

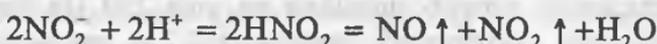
Калий перманганат таъсирида нитрит аниони NO_2^- оксидланиб, нитрат ион NO_3^- га айланади:



Нитритнинг, масалан, NaNO_2 нинг эквиваленти қуйидагича топилади:

$$\mathcal{E}_{\text{NaNO}_2} = \frac{69,00}{2} = 34,5 \text{ г}$$

Бу аниқлашнинг хусусияти шундаки, нитритлар кислота иштирокида осон парчланиб, азот оксидларини ҳосил қилади:



Нитритнинг бундай йўқолишига йўл қўймаслик учун титрлаш тартиби ўзгартирилади, яъни нитритнинг кислота қўшилган эритмаси перманганат билан эмас, балки перманганатнинг кислота қўшилган эритмаси билан титрланади. Бунда нитрит ионлари перманганат эритмасига тушиши биланоқ оксидланиб, нитрат ионларига айланади ва азот оксидлари ҳосил бўлмайди.

Анализ учун текширилиши керак бўлган нитрит эритмасидан 250 мл сифимли колбада суюлтирилганда 0,1 н эритма ҳосил бўладиган миқдорда аниқ тортиб олинади. Бюретка олинган эритма билан тўлдирилади. KMnO_4 ning иш эритмасидан бюретка ёки пипетка ёрдамида аниқ 15,00 мл ўлчаб олиб, 500 мл ҳажмли конуссимон колбага солинади ва устига тахминан шунча ҳажм суюлтирилган (1:4) сульфат кислота эритмаси қўшилади. Сўнгра бу эритмага 250 мл сув қўшиб суюлтирилади ва салгина қиздирилади. Охирги томчи нитрит таъсирида эритма рангсизланиб қолгунча тайёрлаб қўйилган нитрит эритмаси билан титрланади. Титрлашни 2–3 марта қайтариб, бир-бирига яқин келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади. Сўнгра титрлаш учун сарф бўлган нитрит ва перманганат эритмаларининг ҳажми ҳамда KMnO_4 эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб чиқилади. Топилган нормалликдан фойдаланиб, анализ учун тортиб олинган эритмада қанча нитрит борлиги ҳисобланади ва у фоиз билан ифодаланади.

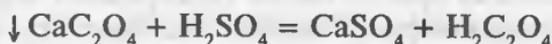
122-§. Ca^{2+} ИОНИНИНГ ЭРИТМАДАГИ МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Кальцийни перманганатометрия усулида фақат бавосита йўллар билангина аниқлаш мумкин; буни амалга оширишда тескари титрлаш ва алмаштириш усуллари-дан фойдаланса бўлади. Аниқлашни тескари титрлаш йўли билан олиб бориш учун текширилаётган эритмага ортиқча, лекин аниқ миқдорда оксалат кислота эритмаси қўшилади; ҳосил бўлган чўкма CaC_2O_4 ажратиб олингандан кейин реакцияга киришмай ортиб қолган оксалат кислота перманганат билан титрланади. Айирмадан Ca^{2+} ионларини чўктириш учун қанча $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ сарф бўлганли-

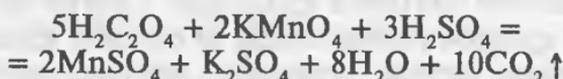
ги аниқланади. Бундан Ca^{2+} ионининг эритмадаги миқдори ҳисоблаб топилади. Ca^{2+} иони алмаштириш йўли билан аниқлаш учун текшириладиган эритмадаги кальций ионлари оксалат кислота таъсирида тўлиқ чўктирилади:



Ҳосил бўлган CaC_2O_4 чўкмаси филтрлаб эритмадан ажратилади, ювилади. Сўнгра чўкма сукултирилган сульфат кислота эритмасида эритилади. Бунда кальцийнинг миқдорига эквивалент миқдорда оксалат кислота эритмага ўтади:



Эритмадаги оксалат кислота калий перманганат эритмаси билан титрланади:



Анализ натижаси кальций оксалат чўкмасини тўлиқ ювишга боғлиқ. Агар чўкма таркибида аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ бўлса, ундаги $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионлари ҳам эквивалент миқдорда калий перманганат сарфланишига олиб келади, натижада кальцийнинг аниқланган миқдори эритмадаги кальцийнинг ҳақиқий миқдоридан кўп чиқади.

Аниқлаш тартиби. Аналитик тарозида шундай миқдорда CaCl_2 тортиб олинадики, уни сувда эритиб 250 мл га қадар сукултирилганда 0,1 н эритма ҳосил бўлсин. CaCl_2 нинг ҳосил бўлган эритмасини яхшилаб аралаштириб, сўнгра унинг озгина қисми, (масалан, 15,00) пипеткада олинади ва конуссимон колбага қуйилади. Унинг устига 5% ли оксалат кислота эритмасидан 10 мл, 60–70 мл дистилланган сув ва 1–2 томчи метилоранж қўшилади. Ҳосил бўлган аралашмани 70–80°C гача қиздириб, унга 10%ли NH_4OH эритмасидан пушти ранг йўқолгунча 1–2 томчидан қўшиб борилади. Сўнгра колба сув ҳаммомида бир оз қиздирилади, кейин чўкмали эритма тиндирилади.

Чўкмали эритма совигандан кейин уни филтрли воронкага қўйиб, чўкма эритмадан ажратилади. Филтрдаги чўкма дистилланган совуқ сув билан 5–6 марта ювилади. Чўкмани филтрлашда филтрловчи шиша тигел-

дан (4-рақамли) фойдаланган маъкул, лекин қоғоз филь-
трдан (кўк лента) ҳам фойдаланиш мумкин. Фильтрлаш
тамом бўлгандан сўнг, колба ва фильтрдаги чўкма совуқ
дистилланган сув билан бир неча марта ювилади. Бу би-
лан чўкма реакциядан ортиб қолган $C_2O_4^{2-}$ ионларидан
тозаланади. Агар чўкма батамом тозаланмаса, бу ионлар-
ни оксидлаш учун ортиқча миқдорда перманганат сарф
бўлади ва натижа хато чиқади. Бундан ташқари, чўкмани
ниҳоятда кўп сув билан ювиш ҳам ярамайди, чунки бун-
да CaC_2O_4 чўкмасининг бир қисми эриб кетади. Чайин-
ди сувда Cl^- ионлари қолмаса, ювишни тўхтатиш мум-
кин. Cl^- ионларининг бор-йўқлигини аниқлаш учун чай-
инди сувдан озгина олиб, унга HNO_3 ва $AgNO_3$ таъсир
эттирилади; оқ чўкманинг ҳосил бўлмаслиги Cl^- ионла-
рининг йўқлигидан дарак беради.

Ювилган чўкма H_2SO_4 нинг 10% ли эритмасида эри-
тилади. Агар чўкма қоғоз фильтрда филтрланган бўлса,
чўкмани эритишдан олдин қоғоз фильтр шиша таёқча
билан тешилади ва фильтрдаги чўкма ювгичдаги қайноқ
сув билан ювиб туширилади. Сўнгра филтрнинг сирти
тўлиқ H_2SO_4 нинг 10% ли 80–100 мл қайноқ эритмаси
билан яхшилаб ювилади; бунда H_2SO_4 филтрга шиша
таёқча ёрдамида қуйилади. Охирида филтр яна 2–3 марта
қайноқ сув билан ювилади. Колбадаги чўкма батамом эриб
кетгунча колба бироз қиздириб турилади.

CaC_2O_4 чўкмаси сульфат кислотада эриб, эквивалент
миқдорда оксалат кислота $H_2C_2O_4$ ҳосил қилади. Бу эрит-
ма 70–80° гача қиздирилиб, оксалат кислота калий пер-
манганатнинг стандарт эритмаси билан титрланади. Эк-
вивалентлик нуқтасини аниқлашда бир томчи калий пер-
мангант таъсирида 1–2 минут ичида йўқолмайдиган
оч-пушти ранг ҳосил бўлишидан фойдаланилади.

Текшириляётган эритма таркибидаги Ca^{2+} иони миқдо-
рини ҳисоблашда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$g_{Ca^{2+}} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \mathcal{E}_{Ca^{2+}}}{1000} \text{ г}$$

бу ерда:

N_{KMnO_4} калий перманганат эритмасининг нормалли-
ги, V_{KMnO_4} — $KMnO_4$ нинг ҳажми, мл.

$\mathcal{E}_{Ca^{2+}}$ ионининг эквивалент массаси (20,04 г га тенг).

Мисол учун титрлашга 0,1001н калий перманганат эритмасидан 15,60 мл сарфланган бўлсин. Демак, 15,00 мл текшириляётган эритмадан ҳосил бўлган чуқмадаги Ca^{2+} ионларининг миқдори:

$$g_{Ca^{2+}} = \frac{0,1001 \cdot 15,60 \cdot 20,04}{1000} = 0,03129 \text{ г}$$

250 мл эритмада $0,03129 \cdot \frac{250}{15} = 0,5241 \text{ г}$ бўлади.

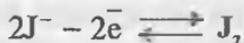
123-§. ЙОДОМЕТРИЯ

Усулнинг умумий тавсифи. Хажмий анализнинг йодометрик усули эркин йоднинг йод ионларига ва аксинча, йод ионларининг эркин йодга айланиши билан боғлиқ бўлган қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш жараёнларига асосланган:



Йод барча галогенлар сингари электронларни осон бера оладиган моддалар (қайтарувчилар) дан электронларни тортиб олади, шунинг учун эркин йод $KMnO_4$ ва $K_2Cr_2O_7$ лардан кучсиз оксидловчи ҳисобланади; $I_2/2I^-$ жуфтининг нормал (стандарт) оксидлаш потенциали 40,5345 в.

I^- ионлари электронларни бириктириб олишга мойил моддалар (оксидловчилар)га электронларини осон беради, яъни I^- анионлари қайтарувчилар жумласига киради:



Кристалл ҳолатдаги йод сувда кам эрийди. Шунинг учун унинг KI даги эритмаси стандарт эритма сифатида ишлатилади. Йод калий йодид эритмасида эриганда $[I_3]^-$ ионлари ҳосил бўлади:



Йодометрик титрлашда содир бўладиган реакцияларнинг принципиал схемасини қуйидагича тасаввур қилиш мумкин:



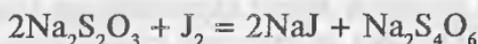
Демак, бу системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали реакция кислотали муҳитда содир бўлса, водород ионларининг концентрациясига боғлиқ эмас.

Ҳажмий анализда $I_2/2I^-$ ва $[I_3^-]/3I^-$ жуфтларининг оксидланиш-қайтарилиш хоссаларидан икки ёқлама фойдаланилади: биринчидан, қайтарувчи моддаларга йод эритмалари таъсир эттириб, оксидлаш орқали қайтарувчи модда миқдорини аниқлашда фойдаланилса, иккинчидан, йод ионлари таъсир эттириб қайтариш йўли билан оксидловчилар миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

Йодометрияда индикатор сифатида крахмал эритмасидан фойдаланилади. Маълумки, эркин йод крахмал эритмасини зангори рангга бўяйди. Агар бирор қайтарувчи эритмаси крахмал иштирокида йод эритмаси билан титрланса, эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг эритмага ортиқча бир томчи йод эритмаси қўшилганда барқарор зангори ранг пайдо бўлади. Аксинча, йод эритмасига крахмал иштирокида қайтарувчи эритмасидан оз-оз қўшиб титрлаш ҳам мумкин. Кейинги ҳолатда эквивалентлик нуқтасини аниқлашда эритманинг зангори рангининг йўқолишидан фойдаланилади.

124-§. ҚАЙТАРУВЧИЛАРНИ АНИҚЛАШ

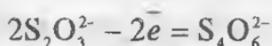
Қайтарувчиларни аниқлаш йодометрияда амалда кенг қўлланилади. Масалан, натрий тиосульфат эритмасига эркин йод таъсир эттирилса, қуйидагича реакция боради:



ёки



Демак, иккита $S_2O_3^{2-}$ тиосульфат ионлари J_2 молекуласига биттадан, жами иккита электрон бериб, $S_4O_6^{2-}$ тетратионат ионига (тетратионат кислотанинг аниони) қадар оксидланади. Бунда молекула таркибидаги йод атомлари қайтарилиб, йод ионларига айланади:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг грамм-эквиваленти $2M \cdot M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} : 2 = M_{\text{масса}}$, яъни 248 г га тенг.

Йоднинг грамм-эквиваленти унинг грамм-атомига (126,9 г га) тенг, чунки йоднинг ҳар қайси атоми қайтарилиб, J^- га айланишда биттадан электрон олади.

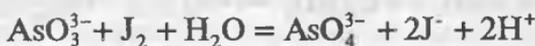
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасини йод эритмаси билан титрлашда йод эритмасининг тўқ-қўнғир туси тезда йўқолади. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ни титрлаш учун олинган ҳамма эритма титрланиб бўлинганда титрланаётган суюқлик бир томчи йод эритмаси қўшилиши билан оч ысариқ тусга киради. Демак, бу ҳолда ҳам худди перманганатометриядаги каби индикатор ишлатмай туриб титрлаш мумкин. Лекин йоднинг титрлаш охирида намоён бўладиган ранги билинар-билинемас бўлиши мумкин, бу эса эквивалентлик нуқтасининг аниқланишини қийинлаштиради. Шу сабабли, индикатор сифатида йод учун ниҳоятда сезгир реактив — крахмал эритмасини ишлатиш анча қулайлик туғдиради. Маълумки, крахмал йод билан бирикиб, тўқ кўк тусли адсорбцион бирикма ҳосил қилади. Крахмал эритмасидан фойдаланилганда титрлаш охирида суюқликка йод эритмасидан ортиқча бир томчи қўшиш билан у кўк тусга киради, суюқликнинг бу туси эса барқарор бўлади (ўчиб кетмайди), бунга асосланиб титрлашнинг охири аниқланади. Крахмал иштирокида йод эритмасини тиосульфат эритмаси билан титрлаш ҳам мумкин; бундай титрлашнинг охирида кўк тусли суюқлик бир томчи тиосульфат қўшиш билан рангсиз бўлиб қолади. Агар титрлаш шу тариқа олиб борилса, фақат *титрлашнинг охиридагина*, яъни *йоддан жуда оз миқдорда қолиб, титрланаётган эритма оч-сарик тусга киргандагина* (сомондек саргайгандагина) *крахмал эритмасини қўшиш керак*. Агар крахмал олдинроқ (яъни эритмада йод кўплигида) қўшиб қўйилса, йод билан крахмал орасидаги таъсир натижасида ҳосил бўлган кимёвий бирикма тиосульфат билан реакцияга сушт киришади; шу сабабли тиосульфат эритмаси керагидан ортиқча қўшилиб қолади, бошқача айтганда йод эритмаси ўта титрланиб қолади.

Йод эритмасининг нормаллиги ва титрлаш учун сарф бўлган йод ҳамда тиосульфат эритмаларининг ҳажмини

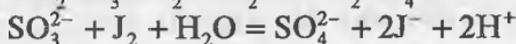
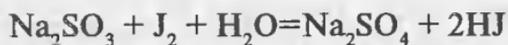
билсак, тиосульфат эритмасининг нормаллигини ва титрини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Аксинча, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг нормаллиги N ёки титри маълум бўлса, йод эритмасининг нормаллиги ва титрини топиш мумкин.

J_2 ни J^- га қадар қайтара оладиган бир қатор қайтарувчиларни ҳам шу тариқа аниқласа бўлади. Масалан, H_2SO_3 нинг тузлари HSbO_3 ва H_3AsO_3 нинг тузлари, эркин H_2S , SnCl_2 ва бошқа моддалар ана шундай қайтарувчилар жумласига киради.

Куйида бу моддаларни йод билан титрлаш вақтида содир бўладиган реакцияларнинг тенгламалари ёзилган.



$$E^\circ_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = +0,57 \text{ в}$$



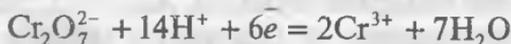
$$E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}} = +0,22 \text{ в}$$



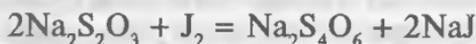
125-§. ОКСИДЛОВЧИЛАРНИ АНИҚЛАШ

Оксидловчиларни йодометрик усулда аниқлаш ҳам кўп қўлланилади. Бу усул қайтарувчиларни аниқлаш усулидан фарқланади. Текшириляётган оксидловчи эритмасига мўл миқдорда KJ эритмасидан қўшилади, реакция натижасида кислотали муҳитда оксидловчи калий йодиддан эквивалент миқдорда эркин йод ажралиб чиқади:





Ажралиб чиққан эркин йод крахмал иштирокида натрий тиосульфат эритмаси билан титрланади:



Аввал айтилганидек, ажралиб чиққан йодни титрлаш учун сарфланган натрий тиосульфат миқдори оксидловчининг олинган миқдорига эквивалентдир. Текширилаётган эритма таркибидаги оксидловчининг нормал концентрацияси қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

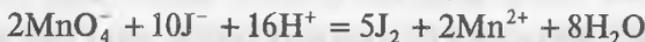
$$N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

J⁻ ионини J₂ га қадар оксидлай оладиган жуда кўп оксидловчилар миқдорини йодометрик усулда аниқлаш мумкин. Булар қаторига хлорли оҳак таркибидаги бромни, мис тузлари таркибидаги қотишмалар ва рудалар таркибидаги мисни, хроматлар ва бихроматлар таркибидаги хромни, марганец бирикмалари таркибидаги марганецни аниқлаш киради.

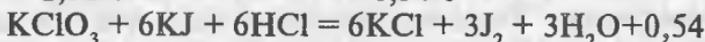
Йодометрик аниқлашда асос бўлган реакцияларнинг тенгламаларини кўриб чиқамиз:



$$+1,076 \text{ в} \qquad \qquad \qquad +0,54 \text{ в}$$



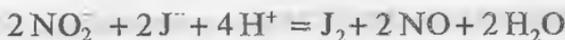
$$+1,51 \text{ в} \qquad \qquad \qquad +0,54 \text{ в}$$



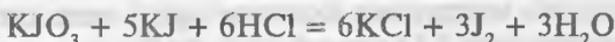
$$+0,96 \text{ в} \qquad \qquad \qquad +0,54 \text{ в}$$



$$+1,80 \text{ в} \qquad \qquad \qquad +0,54 \text{ в}$$



Кислоталарни аниқлаш. Йодометрик усулдан юқорида кўриб ўтилган қайтарувчи ва оксидловчиларни аниқлашдан ташқари, кислота ва асосларни аниқлашда ҳам фойдаланилса бўлади. Масалан,



тентламалардан кўриниб турибдики, реакция натижасида H^+ ионлари сарфланиб, эквивалент миқдориди эркин йод ажралиб чиқади. Ажралиб чиққан эркин йод $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланади. Сарф бўлган тиосульфат эритмасининг нормаллиги ва ҳажмидан хлорид кислота эритмасининг нормаллиги ва титрини аниқлаш мумкин.

Йодометрик аниқлашни ўтказиш шартлари. 1. $\frac{\text{J}_2}{2\text{J}^-}$ жуфтнинг оксидлаш потенциали у қадар катта эмаслигини, демак, йодометрик реакциялар қайтар реакциялар бўлиб, охирига қадар бормаслигини ва махсус шароит яратилгандагина амалда охиригача бориши мумкинлигини унутмаслик керак.

2. Йод учувчан модда бўлганлиги учун *титрлаш совуқ эритмаларда ўтказилади*; бундан ташқари температура кўтарилганда крахмалнинг индикаторлик сифати пасаяди. Агар бир томчи йод қўшиб кўкартирилган крахмал эритмаси қиздирилса, кўк тус йўқолади, совитилганда эса кўк тус яна пайдо бўлади.

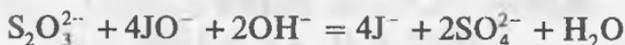
3. Йодометрик титрлашни кучли ишқорий муҳитда олиб бориб бўлмайди, чунки бунда йод ишқор билан реакцияга киришади:



ёки



Бу реакцияда ҳосил бўладиган гипойодид JO^- ионлар J_2 га қараганда кучли оксидловчи бўлганидан



тенгламага мувофиқ тиосульфатни қисман сульфатга қадар оксидлайди. Шунинг учун йодометрик титрлашда гипойодид иштирок этишига йўл қўймаслик лозим.

4. Йод сувда кам эрувчан модда бўлганлиги сабабли оксидловчиларни йодометрик титрлашда КJ дан анчагина мўл ишлатишга гўғри келади. Бу тадбир реакция вақтида ажралиб чиқадиган йоднинг эриб кетишига сабаб бўлади, чунки йод КJ билан бирикиб, барқарор комплекс туз $\text{K}[\text{J}_3]$ ҳосил қилади:



$\text{K}[\text{J}_3]$ нинг ҳосил бўлиши йодни тиосульфат билан титрлашга ҳалақит бермайди, юқорида ёзилган реакция қайтар реакция бўлганлиги учун $\text{K}[\text{J}_3]$ нинг эритмасида етарли миқдорда эркин йод бўлади. Эркин йод тиосульфат билан реакцияга киришган сари J_2 ва $[\text{J}_3]^-$ ионлари орасидаги мувозанат бузила бориб, эритмада J^- нинг янги миқдори пайдо бўлади.

Бундан ташқари КJ нинг мўл бўлиши аниқланаётган оксидловчи билан J^- ионлари орасидаги реакциянинг тезлашишига ва керакли йўналишда тўлароқ боришига ёрдам беради.

5. Кўп миқдорда КJ ва кислота қўшилса—да аниқланаётган оксидловчи билан J^- ионлари орасидаги реакция, одатда, етарли тезликка эга бўлмайди. Шунинг учун КJ эритмасига оксидловчи қўшилгандан кейин бирмунча вақт кутиб турилади ва сўнгра, реакция вақтида ажралиб чиққан йодни титрлашга киришилади.

6. Титрлаш олдидан реакцион аралашмани қоронғи жойда сақлаш керак, чунки ёруғлик J^- ионлари билан ҳаво кислороди орасида бўладиган қуйидаги қўшимча реакцияни тезлатиб юборади:



Индикатор сифатида ишлатиладиган крахмал эритмасини тайёрлаш. Крахмал сувда эримайди. Аммо крахмал-

нинг сувдаги суспензиясини 85–90°C гача қиздириш йўли билан унинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин. Ана шу коллоид эритма йодометрияда индикатор сифатида ишлатилади.

Крахмал эритмасини тайёрлаш учун “эрувчан крахмал” деб аталадиган крахмалдан тахминан 0,5 г тортиб олинади ва унга бир неча миллилитр (масалан, 5 мл) дистилланган сув қўшиб, яхшилаб чайқатилади ёки шиша таёқча билан аралаштирилади. Ҳосил бўлган лойқа (суспензия) стаканда қайнаб турган 100 мл сувга солинади. Шундан сўнг эритма 2 минут давомида (эритма тиниқ ҳолга келгунча) қайнатилиб, иссиқлигича филтрланади. Филтрат титрлаш вақтида индикатор сифатида ишлатилади.

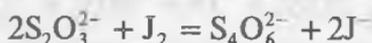
Крахмал эритмаси микроорганизмларни озиклантирувчи муҳит бўлиб, тез бузилиб қолишини ҳам назарда тутиш керак. Агар крахмал эритмасини тайёрлашда унга бир неча миллиграмм HgI_2 , қўшилса, анча барқарор эритма ҳосил бўлади.

Индикатор эритмасининг тўғри тайёрланганлигини текшириб кўриш шарт. Бунинг учун 2–3 мл крахмал эритмаси 50 мл дистилланган сувга солинади, унга йоднинг 0,02 н эритмасидан бир томчи томизилганда зангори ранг пайдо бўлиши керак. Агар бу вақтда эритма кўкармай, бинафша ёки кўнғир тусга кирса крахмал эритмаси айниган бўлади, бундай эритмани индикатор сифатида ишлатиб бўлмайди.

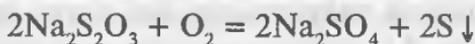
126-§. НАТРИЙ ТИОСУЛЬФАТНИНГ ФОИЗЛИ ЭРИТМАСИДАН УНИНГ 0,02 н ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ кристалл моддадир. Гарчи тегишли шароит яратилганда тиосульфат кимёвий тоза ҳолда олинса-да, аниқ тортим бўйича тиосульфатдан титрланган эритма тайёрлаб бўлмайди, чунки унинг кристаллари ҳаво таъсирида ўзгарган бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам аввало натрий тиосульфатнинг тахминий нормал концентрацияси бирор оксидловчи ёрдамида аниқланади.

Натрий тиосульфатнинг эквивалент массасини аниқлаш учун унинг йод билан ўзаро таъсири реакциясидан фойдаланилади:



Сувдаги эритмаларда тиосульфат кислород ва карбонат ангидрид таъсирида парчаланadi:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг 5% ли эритмасидан 0,02 н эритма тайёрлаш учун қуйидагича ҳисоб қилинади:

1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5% эритмасидан 248,21 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бор.
0,02 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмасидан x г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бор.

$$x = \frac{0,02 \cdot 248,21}{1} = 5,96 \text{ г}$$

1000 мл да 5,96 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эриган

250 мл да x г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эриган

$$x = \frac{250 \cdot 5,96}{1000} = 1,49 \text{ г}$$

5 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эриган 100 мл да

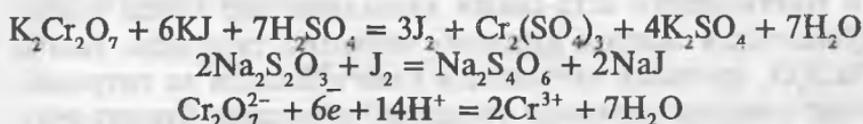
1,49 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эриган x мл да

$$x = \frac{1,49 \cdot 100}{5} = 29,8 \text{ мл}$$

Демак, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг 5% ли эритмасидан тахминан 3,0 мл олиб, 250 мл ли колбада (янги дистилланган совуқ сувда) эритилади. Эритмани барқарорлаштириш учун унинг 1 литрига 0,1 г Na_2CO_3 қўшилади ва яхшилаб аралаштирилади. Эритманинг ҳажми ўлчов колбасининг белгисига қадар етказилади ва яна чайқатилади. Колбанинг оғзи тиқин билан беркитилади ва қора қоғоз ўраб навбатдаги дарсга қолдирилади.

Натрий тиосульфат эритмасининг нормал концентрациясини калий бихромат бўйича аниқлаш. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг оксидланиш потенциали катта қийматга эга $E^\circ = +1,36$ в бўлганлигидан $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ни ($E^\circ = +1,36$ в) бевосита оксидлаши мумкин, лекин бу реакция мураккаб ҳолатда боради ва уни биргина тенглама билан ифодалаб бўлмайди. Бунинг учун

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг титрини аниқлашда оксидловчиларни йодометрик титрлашга оид умумий принципдан фойдаланилади: аввал KJ билан H_2SO_4 аралашмасига $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг аниқ ҳажмдаги титрланган эритмаси таъсир эттирилади, бу вақтда калий бихромат реакцияга киришиб, эквивалент миқдорда эркин йодни ажратиб чиқаради, ҳосил бўлган бу йод текшириляётган тиосульфат эритмаси билан титрланади. Реакцияларнинг тенгламалари:



$$\mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M \cdot n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6} = 49,03 \text{ г}$$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг титрловчи эритмасини тайёрлаш. Калий бихроматнинг грамм-эквиваленти 49,03 г эканлигидан фойдаланиб, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг 0,02 н. эритмасидан 250 мл тайёрлаш учун қанча калий бихромат тортиб олиш кераклигини ҳисоблаб чиқамиз:

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot \mathcal{E}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{1000}$$

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{250 \cdot 0,02 \cdot 49,03}{1000} = 0,2460 \text{ г}$$

Одатдаги усулга мувофиқ аналитик тарозида $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дан 0,2460 г тортиб олиб 250 мл сифимли ўлчов колбасига солинади; унга сув солиб эритиб, колбанинг белгисига қадар сув қўшиш билан суюлтирилади, эритма яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган эритманинг нормаллиги титр орқали куйидагича ҳисоблаб топилади:

$$T_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,2460}{250} = 0,000984 \text{ г/мл}$$

Титрлаш. Тоза ювилган бюретка тайёрланган $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан тўлдирилади, суюқликнинг сатхи бюретканинг ноль белгисигача келтирилади. Конуссимон колбага мензурка билан ўлчаб KJ нинг 10% ли эритмасидан тахминан 10 мл ва H_2SO_4 нинг 2 н эритмасидан 10–15 мл солинади. Тайёрланган эритмага пипетка ёрдамида

$K_2Cr_2O_7$ эритмасидан бир қисми — 15,00 мл қўшилади ва йод учиб кетишининг олдини олиш учун колбанинг оғзини соат ойнаси билан беркитиб, аралашмани реакция тугагунча, яъни 5 минут қоронғи жойга (лаборатория шкафи ичига) тинч қўйиб қўйилади. Кейин колбанинг оғзини очиб, тайёрланган натрий тиосульфат эритмаси билан аста-секин титрланади. Аввал индикатор ишлатмасдан титрланади. $Na_2S_2O_3$ эритмасининг кўк туси оч-яшил тусга айлангунча титрлаш давом эттирилади. $Na_2S_2O_3$ нинг охириги томчиларини аста-секин қўшилади; ҳар қайси томчи қўшилганда эритма яхшилаб чайқатиб турилади. Қанча $Na_2S_2O_3$ эритмаси кетганлиги ёзиб қўйилади ва титрлашнинг аниқлик даражаси текшириб кўрилади; бунинг учун титрланган эритмага $K_2Cr_2O_7$ нинг олдин титрланган эритмасидан бир томчи қўшилади; агар эритма ўта титрланмаган бўлса, $K_2Cr_2O_7$ эритмасидан бир томчисининг таъсири остида эритма яна барқарор кўк тусга киради.

Аниқ титрлаш 2–3 марта такрорланади. Бир-бирига яқин (яъни бир--биридан 0,1 мл дан кўп фарқ бўлмаган) натижаларнинг ўртача қиймати олинади.

Ҳисоблаш. Бу анализда $Na_2S_2O_3$ ва $K_2Cr_2O_7$ бир-бири билан реакцияга бевосита киришмаса ҳам, уларнинг миқдорлари ўзаро эквивалентдир.

Бихроматнинг нормаллиги ва сарф бўлган эритмаларнинг ҳажмлари маълум бўлганидан кейин

$$N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7} = N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}$$

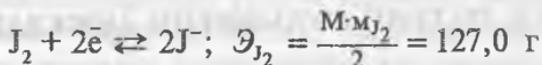
формуладан фойдаланиб, тиосульфат эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб топилади.

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

$V_{Na_2S_2O_3}$ — $Na_2S_2O_3$ нинг ўртача олинган 10 мл $K_2Cr_2O_7$ ни титрлаш учун сарфланган ҳажми.

127-§. ЙОД ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Йоднинг титрланган эритмаси икки усулда тайёрланади. 1. Кристалл ҳолдаги кимёвий тоза йод намунаси-дан (тортиб олинган миқдоридан) фойдаланиб ёки 2) со-тиладиган йоддан фойдаланиб тайёрланиши мумкин. Иккинчи усулда тайёрланган эритманинг титрини аниқ-лаш учун одатда тиосульфатнинг титрланган эритмаси-дан фойдаланилади.



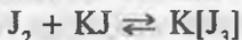
Кимёвий тоза йод намунаси-дан фойда-ланиб, йод эритмасини тайёрлаш. Сотилади-ган йодга хлор, йоднинг бошқа галогенлар билан ҳосил қилган бирикмалари ва гигроскопик сув аралашган бўла-ди. Агар қаттиқ йод қиздирилса, у суюқланмай туриб, буғ ҳолатига ўтади. Ҳосил бўлган буғ идишнинг совуқ қис-мига конденсатланиб, йод кристалларига айланади. Қат-тиқ жисмнинг ана шу тарзда суюқ фаза ҳосил қилмай буғланиши *сублиматланиш* дейилади.

Анализ учун зарурий кимёвий тоза йод сублиматлаги йўли билан олинади. Айни ҳолда йоднинг 0,02 н эритма-сидан 250 мл тайёрлаш учун

$$g_{I_2} = N_{I_2} \cdot V_{I_2} \cdot \mathcal{E}_{I_2} : 1000 \quad g_{I_2} = \frac{0,02 \cdot 250 \cdot 127}{1000} = 0,6 \text{ г}$$

Тоза йодни тарозида тортишда бюксга солиб тортиш лозим.

Йод сувда яхши эримасганлиги учун у КJ нинг тўйин-ган эритмасида эритилади, бунда қуйидаги тенгламага му-вофиқ қизил-қўнғир тусли ва сувда эрувчан комплекс би-рикма $K[J_3]$ ҳосил бўлади:



Йод эритмасининг титрини аниқлаш учун бюретка йод эритмаси билан тўлдирилади. $Na_2S_2O_3$ нинг титрланаёт-ган эритмасидан конуссимон колбага пипетка (ёки бю-ретка) ёрдамида 15,00 мл солинади, унинг устига 1–2 мл крахмал эритмасидан қўшилади, сўнгра бу аралашма йод эритмаси билан титрланади. Титрлашни охириги томчи йод

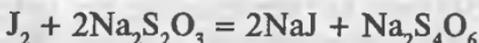
эритмаси қўшганда суюқлик барқарор кўк тусга ўтгунча давом эттирилади.

Титрлаш яна 1–2 марта такрорланади ва бир-бирига яқин келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг нормаллиги маълумлигидан фойдаланиб, йод эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб топилади:

$$N_{J_2} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{J_2}}$$

128-§. НАТРИЙ СУЛЬФИТНИ АНИҚЛАШ

$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги Na_2SO_3 миқдорини аниқлаш қуйидаги реакцияларга асосланган:



Йод билан кўпчилик қайтарувчилар орасидаги реакциялар секин боради, айниқса титрлаш охирида, яъни қайтарувчининг концентрацияси камайиб қолган пайтда реакция жуда сустлашиб кетади. Натижада қайтарувчи билан реакцияга киришмай қолган йод эквивалентлик нуқтасига етмасдан аввалроқ крахмални кўк тусга бўяйди ва аниқлаш натижаси нотўғри чиқади. Титрлаш вақтида титрланаётган қайтарувчининг ҳаво кислороди билан қисман оксидланиши ҳам анализ натижасини ўзгартиради. Шу сабабли қийинчиликларни бартараф қилиш мақсадида тескари титрлаш усулидан фойдаланилади. Бунда аниқланаётган қайтарувчи Na_2SO_3 ортиқча миқдордаги аниқ ўлчаб олинган маълум титрли йод эритмаси билан ишланади ва реакцияга киришмай ортиб қолган йод тиосульфат эритмаси билан титрланади.

Анализ тартиби. Анализ қилиниши керак бўлган $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дан шундай миқдорда тортиб олингки, уни 250 мл сифимли колбада эритганингизда тахминан 0,02 н эритма ҳосил бўлсин. Тортиб олинган тузнинг ҳаммасини 250 мл сифимли колбага солиб, сувда эритилади ва колбанинг белгисигача сув қўшиб яхшилаб аралаштирилади. Шу йўл билан тайёрланган эритмадан пипетка билан 25,00 мл олиб, унга бюретка (ёки пипетка) да аниқ

Ўлчаб олинган 40-45 мл маълум титрли йод эритмасидан қўшилади. Бир неча минут ўтгандан сўнг ортиб қолган йод тиосульфат эритмаси билан оч сариқ рангга киргунча титрланади. Кейин 2-3 томчи крахмал қўшилади, бунда эритма тўқ тусга киради. Шундан сўнг яна $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрлаш давом эттирилади. Қўшилган натрий тиосульфатнинг охириги 2-3 томчиси таъсирида эритма тўқ рангини йўқотади, рангсизланади. Аниқ титрлаш энг камида икки-уч марта такрорланади. Бир-бирига яқин келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади.

Ҳисоблаш. Фараз қилайлик, тарозида тортиб олинган туз 250 мл сифимли ўлчов колбасида эритилди, олинган текшириляётган эритманинг 25,00 миллилитрига 0,1986 н йод эритмасидан 40,00 мл қўшилди ва уни қайта титрлаш учун 0,02115 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасидан 15,80 мл сарф қилинди.

Қайта титрлаш учун сарф бўлган 15,80 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси қанча ҳажм (V) йод эритмасига мувофиқ келишини ҳисоблаймиз;

$$V \cdot 0,0198 = 15,80 \cdot 0,0211$$

$$V = \frac{15,80 \cdot 0,0211}{0,0198} = 16,83 \text{ мл.}$$

Демак, 40 мл йод эритмасининг фақат $40 - 16,83 = 23,17$ мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан реакцияга киришиш учун сарф бўлган. Бунга асосланиб одатдаги усулда $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг нормаллиги ва миқдори ҳисоблаб топилади.

129-§. САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари билан алмашилиш реакциялари орасида қандай фарқ бор? Оксидланиш ва қайтарилиш нимадан иборат?

2. Оксидланиш потенциали қандай аниқланади? Нернст тенгламасини ёзинг.

3. Mn^{2+} ионларининг концентрацияси: а) 2 г. ион/л; б) 0,005 г. ион/л бўлгандаги $\frac{\text{Mn}^{2+}}{\text{Mn}}$ жуфтнинг оксидланиш потенциалини ҳисоблаб топинг.

4. Перманганатнинг $[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]$ водород ионлари концентрацияси: а) 1 г. ион/л; б) 10^{-5} г. ион/л бўлгандаги оксидлаш потенциаллини ҳисоблаб топинг.

5. Оксидланиш-қайтарилиш титрлаш индикаторларини айтиб беринг.

6. Оксидловчи ва қайтарувчининг эквивалентлари қандай ҳисоблаб топилади?

7. Перманганатометрия усули учун керакли титрланган эритмалар тайёрлашда дастлабки моддалар сифатида нималар қўлланилади?



реакцияларда KMnO_4 нинг эквивалентларини ҳисоблаб чиқинг.

9. Оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмасининг 2,5 мл ни титрлаш учун 35 мл KMnO_4 эритмаси сарфланган, $T_{\text{KMnO}_4} = 0,002792$ г/мл. Оксалат кислота эритмасининг нормаллигини топинг.

10. 25 мл 0,1 н $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмасини титрлаш учун KMnO_4 эритмасидан неча мл керак бўлади? Маълумки, бу эритманинг кальций бўйича титри $T_{\text{KMnO}_4/\text{Ca}} = 0,00125$ г/мл

11. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг I_2 билан реакциясида унинг эквивалент массаси топилсин.

12. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмасини қандай шароитда сақлаш керак?

13. Нима учун йодометрик титрлашни ишқорий муҳитда олиб бориш мумкин эмас?

14. Оксидловчиларни йодометрик титрлашнинг моҳияти нимадан иборат?

15. Йодометрик усулда қайтарувчилар қандай аниқланади?

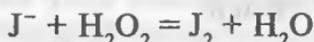
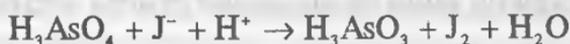
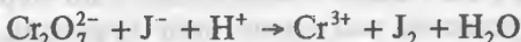
16. Нима учун оксидловчиларни титрлашда мўл миқдорда КJ қўшилади?

17. 0,2540 г йод билан 40 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ қолдиқсиз реакцияга киришган. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмасининг титри ва нормаллиги топилсин.

18. 25 мл хлорли сув билан реакцияга киришганда ажралиб чиқадиган хлорни титрлаш учун 0,0800 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

·5H₂O эритмасидан 20,1 мл сарф бўлган. Ана шу хлорли сувнинг 1 литрида неча грамм хлор борлигини топинг.

19. Қуйидаги тенгламаларга коэффициентлар қўйиб чиқинг:



XV боб. ЧЎКТИРИШГА ВА КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛИШГА АСОСЛАНГАН УСУЛЛАР

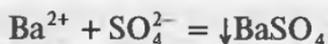
130-§. УМУМИЙ ТАВСИФИ

Титриметрик анализнинг баъзи усулларида аниқланаётган моддалар билан чўкма ҳосил қилувчи титрантлар қўлланилади. Бу усуллар чўкма ҳосил бўлувчи титрлаш (чўктириш) усуллари дейилади.

Чўктириш усулида титрлаш жараёнида айрим қийин эрийдиган бирикмалар ҳосил бўладиган реакциялардан фойдаланилади. Ҳажмий анализда бундай реакцияларнинг баъзиларидангина фойдаланиш мумкин ва улар бир қатор шартларга жавоб бериши керак:

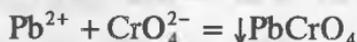
1) чўкма амалда эримайдиган бўлиши зарур; б) чўкма старли даражада тез ҳосил бўлиши керак; в) биргалашиб чўкиш сингари омиллар анализ натижасига таъсир эт-

маслиги лозим; г) титрлаш вақтида эквивалентлик нуқтасини белгилаш учун имконият бўлиши керак. Масалан: 1) Ba^{2+} ионини аниқлаш реакциясида



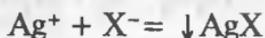
эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун натрий роданид ишлатилади, у Ba^{2+} иони билан қизил ранг беради; эквивалентлик нуқтасида эса қизил ранг йўқолади.

2) Pb^{2+} ионини хромат аниони билан титрлашда



эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун ортиқча қўшилган $Cr_2O_4^{2-}$ кумуш иони билан қизил рангли чўкма Ag_2CrO_4 ҳосил қилишидан фойдаланилади.

3) галогенларни аниқлашда ҳам қийин эрийдиган кумуш тузлари ҳосил бўлади:



бу ерда X^- — Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- , CN^- ва бошқа анионлар.

Бу реакцияга асосланган усуллар ҳажмий анализнинг *аргентометрия* бўлимини ташкил этади. Шу билан бирга галогенлар қийин эрувчан симоб (I)-хлорид Hg_2Cl_2 ва симоб (I)-йодид Hg_2I_2 ҳолида чўктириш орқали ҳам аниқланади. Бу усул *меркурометрия* деб аталади:



Zn^{2+} ионини комплекс туз-гексацианоферрат (II) билан титрлаш қуйидаги реакцияга асосланган:



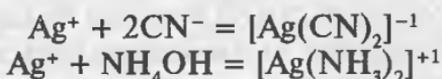
Эквивалентлик нуқтасида уранил-нитрат ортиқча $K_4(Fe(CN)_6)$ билан қизил-кўнғир чўкма ҳосил қилади.

Чўктириш усуллари кумуш, барий, магний, симоб, кўрғошин, рух ва бошқа катионлар орқали чўктирувчи анионларни миқдорий аниқлаш имконини беради. Масалан: хлоридлар, бромидлар, йодидлар, цианидлар, роданидлар, сульфатлар, хроматлар, фосфатлар, ферроцианидлар ва ҳ. Шунингдек, юқорида таъкидлаб ўтилган ани-

онлар билан кам эрувчан бирикмалар ҳосил қилувчи катионлар ҳам шулар жумласига киради.

Титрлашдаги махсус усулларни қўллаб, фақат алоҳида катион ва анионларнигина эмас, балки уларнинг бирикмаларини ҳам миқдорий аниқлаш мумкин.

Комплекс ҳосил қилиш усули. Комплекс ҳосил қилиш усули комплекс ҳосил бўлиш реакцияларига асосланган. Масалан:



Комплекс ҳосил қилиш усулларидан фойдаланиб, комплекс ҳосил бўлиш реакцияларига киришишга мойил бўлган турли хил катионлар: Ag^+ , Hg_2^{+2} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} ва анионларни: CN^- , J^- , Cl^- миқдорий аниқлаш мумкин. Комплекс ҳосил бўлиш усуллари орасида *комплексометрия* (комплексометрик титрлаш) деб аталувчи усул алоҳида ўрин эгаллайди. Бу усул кўпгина катионлар билан комплекс бирикмалар берувчи аминополикарбон кислоталарни қўллашга асосланган.

Чўктириш ҳамда комплекс ҳосил бўлиш усуллари орасидаги боғлиқлик Чўктириш усуллари комплекс ҳосил қилиш усуллари билан узвий боғлиқ, чунки кўпгина чўктириш реакциялари комплекс ҳосил бўлиш билан, комплекс ҳосил бўлиши эса кам эрувчан бирикмаларнинг чўкмага тушиши билан боради. Масалан: AgCl — чўкма, $[\text{AgCl}_2]^-$ — ортиқча Cl иони таъсирида ҳосил бўладиган комплекс ион.

AgCN — чўкма, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-1}$ — ортиқча CN^- — нинг AgCN га таъсирида ҳосил бўладиган комплекс ион.

AgCNS — чўкма, $[\text{Ag}(\text{CNS})_2]^{-1}$ ортиқча CNS^- нинг AgCNS га таъсирида ҳосил бўладиган комплекс ион.

Комплекс ҳосил бўлиш реакциялари ўз навбатида кам диссоциланувчи тузлар ҳосил бўлиш реакцияларига яқинлашади.

Шунинг учун чўктириш усуллари комплекс ҳамда кучсиз электролитларнинг ҳосил бўлиш усуллари билан биргаликда қаралади.

131-§. ЧЎКТИРИШ ҲАМДА КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛИШ УСУЛЛАРИНИНГ КЛАССИФИКАЦИЯСИ

Чўктириш ва комплекс ҳосил қилиш усуллари қуйидагиларга бўлинади:

1. **Аргентометрия** — стандарт кумуш нитрат эритмасининг қўлланилишига асосланган ҳажмий анализ усулида. Бу усулда қуйидагилар фарқланади;

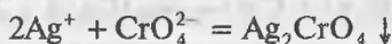
а) *Гей–Люссак усули* кумуш ионлари ҳамда галоген ионлари орасида борадиган ва индикатор бўлмаган ҳолда бажариладиган реакцияларга асосланган:



Бромидларни титрлаш қуйидагича боради. Таркибида Вг бўлган анализ қилинаётган эритмага бюреткадан оздан AgNO_3 стандарт эритмаси қўшилади. Бунинг натижасида сузмасимон AgVg чўкмаси ҳосил бўлади ва эритма лойқаланиб қолади. Кумуш нитратнинг кейинги томчиси чўкма устидаги эритма сал тиниқлашгандан кейингина қўшилади. AgNO_3 эритмасининг янги порцияси янги AgVg чўкмасини ҳосил қилмаса, у ҳолда бюреткадан стандарт эритма қуйиш тўхтатилади. Бу пайтда титрланаётган эритма батамом тиниқлашади ва эквивалентлик нуқтасида AgVg коагуляцияланади. Бу усул т и н и қ л а н т и р и ш у с у л и деб аталади. Ҳозирги пайтда амалиётда қўлланилмайди.

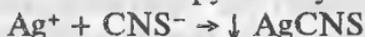
б) *Мор усули* — Ag^+ ва Cl^- орасида борадиган реакцияларга асосланган ва калий хромат эритмаси — индикатори иштирокида бажарилади. Бу усулда тажриба қуйидагича олиб борилади. Таркибида Cl^- бўлган текширилаётган эритмага бюреткадан томчилатиб AgNO_3 нинг стандарт эритмаси қўшилади. Натижада AgCl чўкмаси ҳосил бўлади.

Текширилаётган эритмага AgNO_3 эритмаси анализ қилинаётган эритмадаги Cl^- миқдорига эквивалент нисбатда етарли миқдорда қўшилмаса AgCl ҳосил бўлиши давом этаверади. Эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг қўшилган AgNO_3 эритмасининг ортиқча бир томчиси Ag^+ ионининг индикатор ионлари билан ўзаро таъсири оқибатида ҳосил бўлувчи Ag_2CrO_4 қизил чўкмасининг тушишига олиб келади:

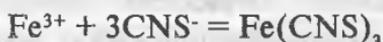


Шундай қилиб, Мор усулида эквивалентлик нуқтасини Ag_2CrO_4 таъсирида эритманинг қизил тусга кириши орқали аниқланади.

в) *Фольгард усули* Ag^+ ва CNS^- орасида борадиган реакцияларга асосланган ҳамда индикатор темир (III) ионлари иштирокида бажарилади. Тажриба қуйидагича олиб борилади. Таркибида Ag^+ бўлган анализ қилинаётган эритмага бюреткадан томчилатиб NH_4CNS нинг стандарт эритмаси қўшилади. Бунда AgCNS нинг кам эрувчан чўкмаси ҳосил бўлади:

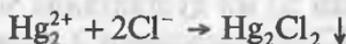


Анализ қилинаётган эритмадаги Ag^+ ионига титрланган, концентрацияси аниқ NH_4CNS эритмаси қўшилганда AgCNS ҳосил бўлади. Эквивалентлик нуқтасига эришилгандан сўнг қўшилган NH_4CNS эритмасининг ортиқча томчиси CNS^- ионларининг индикатор — темир-аммонийли аччиқтош ионлари билан ўзаро таъсири натижасида сувда эрийдиган темир (III)-роданид ҳосил бўлиб, эритма тўқ-қизил рангга киради:

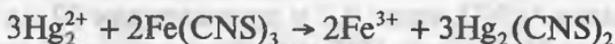


Бу усулда эквивалентлик нуқтаси темир роданид ҳосил бўлиши натижасида эритманинг қизил рангга киришига қараб аниқланади.

2. Меркурометрия — симобнинг эримайдиган бирикмаларини ҳосил бўлишига асосланган тескари анализ усули:

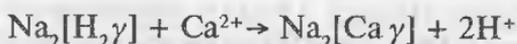


Меркурометрияда индикатор сифатида темир роданиднинг тўқ қизил эритмаси қўлланилади, эритма Hg_2^{2+} нинг ортиқча миқдори иштирокида рангсизланади:



Индикатор сифатида $[\text{Hg}_2]^{2+}$ билан кўк рангдаги чўкма ҳосил қилувчи дифенилкарбазон ҳам қўлланилади.

3. Комплексометрия — комплексонлар ёрдамида комплекс ҳосил қилиш реакцияларидан фойдаланишга асосланган:



бу ерда, γ — комплексон аниони. Индикатор сифатида мурексид қўлланилади.

132-§. ЧЎКТИРИШ УСУЛИНИНГ ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИҚЛАРИ

Таркибида хлор иони бўлган эритмани стандарт кумуш нитрат эритмаси ёрдамида титрлаганда AgCl чўкмаси ҳосил бўлади. Эрувчанлик кўпайтмаси ҳамда титрланувчи (Cl^-) ва стандарт Ag^+ эритмаларнинг ионлари концентрацияси маълум бўлса титрлаш жараёнининг исталган даражасида $[\text{Ag}^+]$ ва $[\text{Cl}^-]$ ионлари ўзгаришини осон ҳисоблаб топиш мумкин.

Фараз қилайлик, масалан, NaCl нинг 100 мл 0,1 н эритмаси AgNO_3 нинг 0,1 н эритмаси билан титрлансин.

Дастлабки пайтда (эритмага AgNO_3 қўшмасдан аввал) Cl^- ионларининг эритмадаги концентрацияси NaCl нинг умумий концентрациясига (10^{-1} M га) тенг бўлади:

$$[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}} \cdot 0,1 = 10^{-1}$$

Cl^- ионлари концентрациясининг манфий логарифминини $p\text{Cl}$ билан белгилаб, шундай ёзиш мумкин: $p\text{Cl} = -\lg C_{\text{NaCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$

0,1 н NaCl эритмасига 0,1 н AgNO_3 эритмасидан 50, 90, 99, 99, 9 мл қўшиб борган сари Cl^- ионининг концентрацияси камайиб боради, $p\text{Cl}$ эса ортиб боради, 0,1 н AgNO_3 эритмасидан 50 мл қўшилганда 50% NaCl чўкмага тушмайди, яъни $[\text{Cl}^-]$ кўрсаткичи 2 марта кичраяди:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{50}{100} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$p_{\text{Cl}} = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 2\lg 10 - \lg 5 = 1,3$$

Эритмага AgNO_3 нинг 0,1 н эритмасидан 90 мл қўшилганда, (яъни NaCl нинг 10% ини титрланмаган) хлор ионлари 10% чўктирилмаган ҳолда қолади ва $[\text{Cl}^-]$ қиймати ўн марта камади:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

Шу тахлитда фикр юритиб, $[Cl^-]$ иони катталигини титрлашнинг бошқа ҳоллари учун ҳам ҳисоблаш мумкин: Эритмага $AgNO_3$ эритмасидан 99 мл қўшилганда:

$$[Cl^-] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ г ион/л}$$

$$pCl = 3 \cdot \lg 10 = 3; \quad pCl = 3$$

99,9 мл 0,1 н $AgNO_3$ эритмасидан қўшилганда:

$$[Cl^-] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$pCl = 4 \cdot \lg 10 = 4; \quad pCl = 4$$

$AgCl$ учун $\mathcal{E}K_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$ лигини билиб

$$\mathcal{E}K_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

$$\lg[Ag^+] + \lg[Cl^-] = \lg 1,7 \cdot 10^{-10} \quad x(-1)$$

$$pAg + pCl = 10 - \lg 1,7 = 9,77$$

Ниҳоят, агар $NaCl$ нинг 100 мл 0,1 н эритмасига эквивалент миқдорда, яъни $AgNO_3$ нинг 0,1 н эритмасидан 100 мл қўшилса $AgCl$ нинг тўйинган эритмаси ҳосил бўлади; бу эритмада Ag^+ ва Cl^- ионларнинг концентрациялари ўзаро тенг бўлади. Бинобарин, эквивалентлик нуқтасида:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{\mathcal{E}K_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,303 \cdot 10^{-5}$$

$$pCl = pAg = 5 - \lg 1,303 = 4,885$$

ёки умумий ёзилганда:

$$pKb = pAn = -\frac{1}{2} \lg \mathcal{E}K_{K+An}$$

Эквивалентлик нуқтасидан кейинги титрлашда эритмада ортиқча миқдорда Ag^+ ионлари йиғилади, шунинг учун $AgCl^+$ чўкманинг эрувчанлиги камаяди.

0,1 н $AgNO_3$ эритмасидан ортиқча 0,1 мл қўшилганда куйидаги натижаларни оламиз:

$$[Ag^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-4} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$-pAg = 4; \quad pCl = 5,77; \quad [Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

10 мл 0,1 н $AgNO_3$ нинг эритмаси қўшилса:

$$[Ag^+] = \frac{10}{100} \cdot 0,1 = 10^{-2} \text{ г ион/л} \quad pAg = 2;$$

$pCl = 7,77$; $[Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-8}$ г·ион/л
 0,1 н $AgNO_3$ эритмасидан 1 мл қўшилса:

$$[Ag^+] = \frac{1}{100} \cdot 0,1 = 10^{-8} \text{ г·ион/л}$$

$pAg = 3$; $pCl = 6,77$; $[Cl^-] = 1,7 \cdot 10^{-7}$ г·ион/л

Шундай қилиб, $AgNO_3$ нинг ортиқча миқдорда қўшилиши билан $AgCl$ чўкмаси сезиларли ва кескин камаяди.

0,1 н $AgNO_3$ эритмасидан 0,1 мл қўшилганда эквивалент нуқтасига эришилгандан сўнг хлор ионлари концентрацияси камаяди.

32-жадвал

**$NaCl$ нинг 100 мл 0,1 н эритмасини
 $AgNO_3$ нинг 0,1 н эритмаси билан титрлашда**

Қўшилган 0,1 м $AgNO_3$, мл	қолган $NaCl$, %	$[Cl^-]$	pCl	$[Ag^+]$	pAg	$\frac{\Delta pCl}{\Delta c}$
0	100	10^{-1}	1	—	—	—
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$34 \cdot 10^{-8}$	8,47	$\frac{0,3}{50} = 0,006$
90	10	10^{-2}	2	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	$\frac{0,7}{40} = 0,018$
99	1	10^{-3}	3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	$\frac{1}{9} = 0,11$
99,9	0,1	10^{-4}	4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
100	0	$1,303 \cdot 10^{-5}$	4,885	$1,303 \cdot 10^{-5}$	4,885	$\frac{0,885}{0,1} = 8,865$
100,1	0,1 ортиқ $AgNO_3$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	10^{-4}	4	$\frac{0,885}{0,1} = 8,85$
1,01	1 ортиқ $AgNO_3$	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	10^{-3}	3	$\frac{1}{0,9} = 1,1$
110	10 ортиқ $AgNO_3$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	10^{-2}	2	$\frac{1}{9} = 0,11$

Эслатма: ΔC — титрланган эритманинг қўшилган ҳажми.

Эквивалент нуқтасида $\Delta p_{Cl/\Delta C}$ максимумга эга бўлади. $\Delta p_{Cl/\Delta C}$ қиймати қанча катта бўлса, эквивалентлик нуқтасида сакраш шунча катта ва титрлаш шунча аниқ бўлади (32-жадвалга қаранг).

$$[Cl^-] = [Ag^+] 1,303 \cdot 10^{-5} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

$$[Cl^-] = \frac{\text{ЭК}_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\frac{0,1}{100} \cdot 0,1} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

яъни $\frac{1,303 \cdot 10^{-5}}{1,7 \cdot 10^{-6}} \approx 7,7$ марта, ортиқча 10 мл 0,1 н $AgNO_3$ қўшилганда, хлорид-ионнинг концентрацияси $1,303 \cdot 10^{-5} \approx \approx 770$ марта камаяди.

39-расм $NaCl$ нинг 0,1 н эритмасини $AgNO_3$ нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиги.

39-расмдан ва 32-жадвалдан кўришиб турибдики, айти эквивалентлик нуқтаси $pCl = pAg = 4,885$ яқинида pCl (4 дан ва 6 гача) ва pAg (6 дан 4 га қадар) кескин ўзгаради. $NaCl$ ни $AgNO_3$ эритмаси билан титрлаш эгри чизиги эквивалентлик нуқтасига нисбатан симметрик.

Бу эгри чизиқ pCl ҳамда pAg ўзгаришини титрлаш жараёнининг турли дақиқаларида кузатиб бориш имконини беради. Титрлашнинг дастлабки пайтида эритманинг pCl и аста-секин, эквивалентлик нуқтаси яқинида эса тез (сакраб) ўзгаради. $NaCl$ ва $AgNO_3$ эритмаларининг концентрациялари камайса, титрлаш эгри чизигида кескин ўзгариш чегараси жуда қисқаради ва ҳатто йўқолиб кетиши мумкин.

Титрлаш эгри чизигидаги кескин ўзгариш реакцияга киришувчи моддалар эритмаларининг концентрацияларидан ташқари чўкманнинг ЭК қийматига ҳам боғлиқ.



39-расм. $NaCl$ нинг 0,1 н эритмасини $AgNO_3$ нинг 0,1 н эритмаси билан титрлаш эгри чизиги

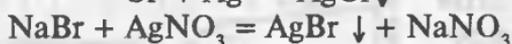
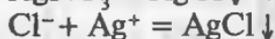
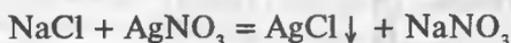
Масалан, KJ нинг $0,1$ н эритмасини $AgNO_3$ нинг $0,1$ н эритмаси билан титрлаганда ҳосил бўладиган AgJ чўкмасининг ЭК қиймати — $1 \cdot 10^{-16}$ га тенг, яъни $ЭК_{AgCl}$ га қараганда тахминан 1 миллион марта кичик бўлади. Шунга кўра: а) бу ҳолда эквивалентлик нуқтасида

$$[J^-] = [Ag^+] = \sqrt{1 \cdot 10^{-16}} = 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{ион/л}$$

яъни $pJ = pAg = 8$ бўлади; pJ нинг кескин ўзгариши $pJ = 4$ да бошланиб $pJ = 12$ да тугайди, яъни 8 бирликка ўзгаради. Демак, *титрлаш вақтида ҳосил бўладиган бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси қанчалик кичик бўлса, титрлаш эгри чизиғидаги кескин ўзгариш соҳаси шунчалик катта бўлади.* Аксинча, чўкманинг ЭК қиймати қанчалик катта бўлса, кескин ўзгариш соҳаси шунчалик кичик бўлади ва ҳатто йўқолиб кетиши мумкин. Масалан, $Pb(NO_3)_2$ нинг $0,1$ н эритмасини Na_2SO_4 нинг $0,1$ н эритмаси билан титрлашда ҳосил бўладиган чўкма учун $ЭК_{PbSO_4} = 1 \cdot 10^{-8}$ бўлиб, pPb нинг кескин ўзгариши атиги $0,4$ бирликка тенг; $CaSO_4$ ни чўктиришда ($ЭК_{CaSO_4} = 6 \cdot 10^{-5}$) эса кескин ўзгариш бўлмайди.

133-§. АРГЕНТОМЕТРИЯ

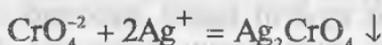
Ҳажмий анализнинг аргентометрия усули хлорид ва бромид ионларини кумуш ионлари билан чўктириш реакцияларига асосланган, бунда қийин эрийдиган кумуш галогенидлар ҳосил бўлади:



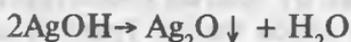
Бу усулда иш эритмаси сифатида $AgNO_3$ эритмаси ишлатилади. Агар бирор модда таркибидаги кумуш иони миқдори аниқланаётган бўлса, иш эритмаси сифатида $NaCl$ ёки KCl нинг титрланган эритмаси ишлатилади.

Чўктириш усулида эквивалентлик нуқтасини аниқлашда индикаторлардан фойдаланилади. Хлорни аргентометрия усулида аниқлашда титрлаш охири индикатор — калий хромат K_2CrO_4 ёрдамида аниқланади.

Калий хроматнинг индикатор сифатида ишлатилиши унинг кумуш ионлари билан қизил-ғишт рангли кумуш хромат Ag_2CrO_4 чўкмаси ҳосил қилишига асосланган:



Кумуш хроматнинг эрувчанлиги ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) кумуш хлориднинг ($1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) ёки кумуш бромиднинг ($7,94 \cdot 10^{-4}$ моль/л) эрувчанлигидан анча катта. Шунинг учун таркибида Cl^- ёки Br^- ионлари бўлган эритмалар кумуш нитрат эритмаси билан титрланганда аввал AgCl ёки AgBr чўкмаси ҳосил бўлади. Ҳамма галогенидлар чўкиб бўлгандан сўнг CrO_4^{2-} ионлари билан Ag^+ ионлари ўртасила реакция бошланиб, рангли чўкма ҳосил бўлади. Сарик лимон рангнинг (H_2CrO_4 га хос ранг) эквивалент нуқтасига эришилганликни кўрсатувчи оч пушти рангга айлангани аниқ сезилган заҳоти титрлашни тўхтатиш зарур. Ранг ўзгаришини аниқ сезиб олиш учун “тувоҳ” эритмадан фойдаланиш анча қулайдир. Лекин аргентометрия усулининг қўлланилиш соҳаси бироз чегараланган. Уни фақат нейтрал ва кучсиз ишқорий муҳитда ($\text{pH} = 7,0$ дан $10,0$ гача бўлганда) қўллаш мумкин. Кислотали эритмаларда Ag_2CrO_4 чўкмаси эрийди, кучли ишқорий муҳитда эса Ag^+ ионлари OH^- ионлари билан AgOH ҳосил қилади, у эса парчаланиб, эримайдиган Ag_2O айланади:



Ушбу усулни таркибида NH_4^+ ионлари мавжуд бўлган эритмалар иштирокида қўллаб бўлмайди, чунки AgCl ва Ag_2CrO_4 чўкмалар комплекс туз ҳосил қилиб эрийди:



Аргентометрия усулини K_2CrO_4 билан чўкма ҳосил қиладиган Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ва бошқа ионлар иштирокида, шунингдек, ранг ўзгаришини аниқлашга халал берадиган рангли бирикмалар мавжуд эритмаларда ҳам қўллаб бўлмайди. Агар Cl^- ва Br^- ионлари бўлган эритмалар тиниқ ва рангсиз бўлса аргентометрия анализ учун қўлланиши мумкин бўлган энг қулай усул ҳисобланади.

Шуни унутмаслик керакки, таркибида кумуш ионлари бўлган эритмаларни раковинага тўкмаслик лозим (уларни махсус идишларга йиғиш керак), чунки фойдаланилган эритмалардан кумуш қайта ажратиб олинади.

AgNO₃ нинг иш эритмасини тайёрлаш. AgNO₃ нинг иш эритмасини тайёрлашда дастлаб унинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади, сўнгра унинг нормаллиги ва титри кимёвий тоза NaCl (ёки KCl) ёрдамида аниқланади.

AgNO₃ нинг 100 мл тахминан 0,01 н. концентрацияли эритмасини тайёрлаш. Кумуш нитрат қимматбаҳо реактивлардан бўлганлиги учун одатда унинг 0,05 н дан юқори бўлмаган концентрацияли эритмасидан фойдаланилади. Аргентометрияда эса унинг 0,01 н. эритмаси кўп ишлатилади.

Аргентометрик титрлашда ишлатиладиган AgNO₃ нинг грамм-эквиваленти унинг молекуляр массасига тенг, яъни 169,9 г. Шунинг учун 100 мл 0,1 н. эритмада мавжуд AgNO₃ нинг миқдори $169 \cdot 0,1 = 0,1699$ г га тенг. Кумуш нитрат таркибида баъзи бир қўшимчалар бўлгани учун ундан аниқ намуна тортиб олиб эритма тайёрлаш мақсадга мувофиқ эмас. Эритма тайёрлаш учун технокимёвий тарозида тахминан 0,17–0,18 г кумуш нитрат тортиб олиниб, намуна сифими 100 мл ли ўлчов колбага солинади ва колбанинг 3/4 қисмига қадар дистилланган сув қуйиб тўлиқ эритилади. Шундан сўнг колба белгисигача дистилланган сув билан тўлдирилади, бу эритма қорамтир тўқ рангли шиша идишда ёки қора қоғоз билан ўралган колбада сақланади, чунки кумуш нитрат ёруғлик таъсирида парчаланиб, эркин кумуш ҳосил қилади.

NaCl нинг 100 мл стандарт 0,01 н эритмасини тайёрлаш. Эритма тайёрлаш учун кимёвий тоза NaCl (ёки KCl) тузидан фойдаланиш мумкин. NaCl нинг эквиваленти унинг молекуляр массаси (58,45 г) га тенг. 0,01 н концентрацияли 100 мл (0,1 л) эритма тайёрлаш учун керак бўладиган NaCl нинг миқдори $58,45 \cdot 0,01 = 0,05845$ г.

Аналитик тарозида туздан 0,06 г атрофида тортиб олиб, уни 100 мл ли ўлчов колбасига солинади, устидан дистилланган озроқ сув қуйиб эритилади, колбани белгисига қадар дистилланган сув билан тўлдирилади. Тайёрланган стандарт эритманинг титри ва нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Айтайлик, натрий хлорид тузидан ўлчаб солинган тортиқ массаси 0,0618 г бўлсин. Унда

$$T_{\text{NaCl}} = 0,0618/100 = 0,000618 \text{ г/мл.}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}_{\text{NaCl}}} = \frac{0,000618 \cdot 1000}{58,45} = 0,0105 \text{ н бўлади.}$$

Кумуш нитрат эритмасининг концентрациясини натрий хлориднинг титрланган эритмаси бўйича аниқлаш. Тозалаб ювилган бюретка кумуш нитрат эритмаси билан чайқаб ташланади, шундан сўнг унга AgNO_3 эритмаси тўлдирилади ва бюретка титрлаш учун тайёрланади. Сигими 10 мл бўлган тоза пипетка натрий хлорид эритмаси билан чайқаб ташланади ва NaCl эритмасидан 10,00 мл ўлчаб олиб, конуссимон колбага солинади, сўнгра индикатор K_2CrO_4 нинг 1–2 томчи тўйинган (ёки 1 мл 5% ли) эритмаси қўшилади. Шундай кейин аралашманинг сариқ ранги кумуш нитратнинг ортиқча бир томчисидан қизғиш рангга ўтгунча титрланади. AgNO_3 эритмасининг охириги томчилари суюқликни қаттиқ чайқатиб турган ҳолда оқсалик билан қўшилади. Тажрибани 2–3 марта такрорлаб, титрлашнинг ўртача натижаси бўйича кумуш нитрат иш эритмасининг концентрацияси ҳисоблаб чиқилади.

Масалан, концентрацияси 0,01057 н бўлган 10,00 мл натрий хлорид эритмасини титрлаш учун кумуш нитрат эритмасидан ўртача 10,2 мл сарфланган бўлсин, унда:

$$N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} = N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}}$$

$$N_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,01057 \cdot 1000}{10,26} = 0,0103 \text{ н}$$

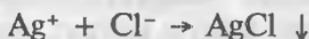
AgNO_3 эритмасининг нормаллигини одатдаги усулда топиб, уни AgNO_3 нинг хлор бўйича титрига айлантрилса, намуна таркибидаги хлор миқдорини ҳисоблаш анча осонлашади. Масалан, кумуш нитрат эритмасининг хлорга нисбатан нормаллиги 0,01030 бўлса, у ҳолда:

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = \frac{0,01030 \cdot 35,46}{1000} = 0,0003652 \text{ г/мл га тенг}$$

Бу қиймат титрлаш учун сарф бўлган AgNO_3 эритмасининг миллилитрлар сонига кўпайтирилса, титрланаётган эритманинг 10,00 мл да неча грамм Cl иони борлиги келиб чиқади.

Натрий хлориддаги хлор ионларини аниқлаш

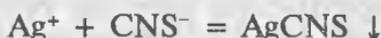
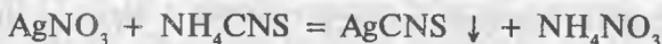
Эрийдиган хлориддаги хлор ионини аниқлаш анализ қилинаётган модда тортими ёки унинг эритмасини AgNO_3 стандарт эритмаси билан калий хромат индикатори иштирокида туғридан-туғри титрлашга асосланган.



Техник тозаликдаги натрий хлорид тортими ёки унинг эритмаси ўлчов колбасига солинади, устига озроқ сув қуйиб аралаштирилади ва колба белгисигача сув тўлдирилади. Ҳосил бўлган эритмадан пипетка ёрдамида 10,00 мл миқдорида олинади ва AgNO_3 нинг титри маълум эритмаси билан K_2CrO_4 иштирокида титрланади.

134-§. РОДАНОМЕТРИЯ

Ҳажмий анализнинг роданометрик усулида (Фольгард усули) чўктирувчи сифатида таркибида CNS^- ионлари бор, титри маълум бўлган NH_4CNS эритмаси ишлатилишига асосланган:



Стандарт эритмалар сифатида қуйидагилардан фойдаланилади: Ag^+ ионларини аниқлаш учун аммоний роданид; галогенидлар ҳамда бошқа анионларни аниқлаш учун AgNO_3 кумуш нитрат. Бу усулда индикатор вазифасини Fe^{3+} ионлари бажаради, чунки у эритмадаги ортиқча NH_4CNS билан реакцияга киришиб, сувда эрийдиган қизил тусли модда — темир роданид $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил қилади:



Амалда индикатор сифатида темир-аммонийли аччиқтош $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ нинг тўйинган эритмаси ишлатилади, индикатор эритмасига гидролизни сусайтириш ва эритманинг гидролиз туфайли пайдо бўладиган қўнғир тусини йўқотиш учун озгина концентрланган HNO_3 қўшилган бўлиши керак. Мор усулидан фарқли равишда бу усулда эритмада кислотанинг иштирок этиши титрлашга халал бермайди, балки аксинча, аниқроқ натижалар олишга ёрдам беради.

Роданометрия қатор афзалликларга эга:

1. Роданометрик анализни хлоридлар, бромидлар, йодидлар, роданидлар ва кумуш ионларини аниқлашда қўлласа бўлади.

2. Усулни нордон эритмаларни титрлаш учун қўлласа бўлади, чунки AgCNS чўкмаси кислоталарда эримади.

Роданометриянинг бу хусусияти қуйидагиларни: кислоталарда эрийдиган кумуш қотишмаларини анализ қилишда ҳамда кучли кислотали муҳитда галогенидларни миқдорий аниқлашда қулайлик туғдиради, чунки галогенидларни бундай муҳитда Мор усули бўйича титрлаб бўлмайди.

3. Бошқа ионлар Ba^{2+} , Pb^{2+} Мор усули бўйича аниқлашга тўсқинлик қилсада, кўп ҳолларда Фольгард усули бўйича аниқлашга ҳалал бермайди.

Бу усул билан титрлашга фақат симоб тузлари ва оксидловчилар ҳалал беради, чунки симоб тузлари CNS^- ионини чўктиради, оксидловчилар эса уни оксидлайди.

Аммоний роданид NH_4CNS нинг титрланган иш эритмасини тайёрлаш

Аммоний роданид NH_4CNS нинг иш эритмаси 0,05 н ва ундан юқори қилиб тайёрланади. Кичик концентрацияли эритманинг ранги ниҳоятда оч бўлади ва эквивалентлик нуқтасини аниқлаш қийинлашади. Тортим бўйича аммоний (ёки калий) роданиднинг аниқ концентрацияли (титрланган) эритмасини тайёрлаб бўлмайди, чунки бу тузлар гигроскопикдир. Шунинг учун роданиднинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади—да, унинг аниқ концентрациясини белгилашда кумуш нитратнинг титрланган (стандарт) эритмасидан фойдаланилади. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашда индикатор сифатида темир (III) иони ишлатилади.

100 мл 0,05 н концентрацияли аммоний роданид эритмасини тайёрлаш. NH_4CNS нинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенг, яъни 76,12 г. Шунинг учун тахминий концентрацияси 0,05 н бўлган 0,1 л эритма тайёрлаш учун зарурий аммоний роданид тузи миқдори $76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ г бўлиши керак.

Аналитик тарозида аммоний роданиддан 0,3—0,4 г атрофида тортим ўлчаб олинади, у сифими 100 мл ли ўлчов

колбасига солинади, дистилланган сувда эритилади, яхшилаб чайқатилади ва эритма ҳажми колбанинг белгисига қадар етказилади.

Тайёрланган аммоний роданид эритмасининг нормаллигини аниқлаш. Бюреткани дистилланган сувда ювиб тозаланади, аммоний роданид эритмаси билан чайилади ва тахминий концентрацияли NH_4CNS эритмаси тўлдирилади. Пипетка кумуш нитратнинг стандарт эритмаси билан чайилади ва унинг ёрдамида AgNO_3 эритмасидан 10,00 мл ўлчаб конуссимон колбага қуйилади. Унга 1 мл темир-аммонийли аччиқтош (индикатор) эритмаси ва 3 мл 6 н HNO_3 (нитрат кислота) эритмаси қўшилади. Секин, аммо тўхтовсиз чайқатиб турган ҳолда бюреткадаги роданид эритмаси билан титрланади. Қаттиқ чайқатилганда ҳам йўқолмайдиган қизгиш-пушти ранг пайдо бўлгандан сўнг титрлаш тўхтатилади.

Титрлаш 2—3 марта такрорланади, ўхшаш натижалардан ўртача қиймат чиқарилади ва аммоний роданид эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Масалан, 10,00 мл 0,01030 н кумуш нитрат эритмасини титрлаш учун ўртача 2,06 мл аммоний роданид эритмаси сарфланган, у ҳолда

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}} = N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$$

$$N_{\text{NH}_4\text{CNS}} = \frac{0,1030 \cdot 10,00}{2,06} = 0,0500 \text{ н}$$

Хлор ионлари миқдорини роданометрик усулда аниқлаш. Фольгард усули

Эритма таркибидаги галогенлар миқдорини Фольгард усули билан аниқлашда кумуш нитратнинг галогенлар билан таъсирлашувидан ортиб қолган миқдори аммоний (ёки калий) роданид эритмаси билан титрланади. Бунда кумуш хлорид билан ортиқча темир роданид орасида қуйидагича қўшимча реакция боради:



Бунда индикаторларнинг тўқ қизил ранги аста-секин йўқола боради. Шу сабабли титрлашда олинган натижанинг хатоси катта бўлади.

Агар эритмадаги ортиқча кумуш нитратни роданид эритмаси билан титрлашдан олдин ҳосил бўлган AgCl чўкмаси

фильтраб ажратилса, йўл кўйилиши мумкин бўлган хато камаяди. Баъзан эса эритмага сув билан аралашмайдиган органик эритувчи (масалан, CHCl_3 — хлороформ ёки CCl_4 — углерод (IV-хлорид) қўшиб, AgCl чўкмаси билан эритма орасида инерт қават ҳосил қилинади.

Аниқлаш тартиби. Галогеннинг бирор тузи, масалан, NaCl дан аналитик тарозида шундай миқдорда тортиб олинадики, 100 мл ҳажмли ўлчов колбасига солиб эритилганда тахминан 0,05 н ли эритма ҳосил бўлсин.

Конуссимон колбага текшириляётган эритмадан пипетка ёрдамида 10,00 мл, 6 н нитрат кислотадан 3 мл солиб, унга бюреткадаги AgNO_3 нинг титрланган эритмасидан ортиқча миқдорда (масалан, 18,00 мл) кўшилади. Колбадаги аралашма яхшилаб аралаштирилади ва ҳосил бўлган AgCl чўкмаси фильтраб ажратилади, чўкма дистилланган сув билан 2—3 марта ювилади ва асосий фильтратга қўшилади. Фильтратни тозалаб ювилган конуссимон колбага солиб, секин, аммо тўхтовсиз чайқатиб турган ҳолда бюреткадаги роданид эритмаси билан титрланади. Қаттиқ чайқатилганда ҳам йўқолмайдиган қизғиш-пушти ранг пайдо бўлгандан сўнг титрлаш тўхтаилади. Аниқлашни 2—3 марта такрорлаб ўртача қиймати олинади. Масалан, намунадан олинган тортим массаси 0,1134 г бўлсин, 10,00 мл текшириляётган эритмага 0,01030 н концентрацияли AgNO_3 эритмасидан 18,00 мл қўшилади, ы дейлик. Ортиб қолган AgNO_3 ни титрлаш учун 0,0500 н аммоний роданид эритмасидан 2,86 мл сарфланган бўлсин. Аввало, 2,86 мл 0,0500 н концентрацияли аммоний роданид эритмасига тўғри келувчи концентрацияси 0,01030 н бўлган кумуш нитрат эритмасининг ҳажми топилади:

$$V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3} = V_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot N_{\text{NH}_4\text{CNS}}$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{2,86 \cdot 0,0500}{0,0103} = 13,88 \text{ мл.}$$

Демак, текшириляётган эритмадаги Cl^- ионларини тўлиқ чўктириш учун концентрацияси 0,01030 н бўлган кумуш нитрат эритмасидан $18,00 - 13,88 = 4,12$ мл сарфланади.

Бундан фойдаланиб, натрий хлорид эритмасининг нормаллигини ҳисоблаб чиқамиз:

$$N_{\text{NaCl}} \cdot V_{\text{NaCl}} = V_{\text{AgNO}_3} \cdot N_{\text{AgNO}_3}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,1030 \cdot 4,12}{10,00} = 0,0042 \text{ Н}$$

Хлорнинг эквивалент массаси унинг атом массасига тенг, яъни 35,46 г. Олинган натрий хлорид тортимида хлорнинг миқдори қуйидагича бўлади:

$$g = 0,004243 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,0150 \text{ г}$$

Намуна таркибидаги хлорнинг миқдорини фоиз ҳисобида ифодалаймиз:

$$0,1134 \text{ г намуна} — 100\%$$

$$0,0150 \text{ хлор} — x \%$$

$$x = \frac{0,0150 \cdot 100}{0,1134} = 13,23\%$$

135-§. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Комплексонометрик титрлаш усули металл ионларининг органик реактивлар билан ички комплекс бирикмалар ҳосил қилишига асосланади. 1944 йилда Г. Шварценбах органик реактивлар сифатида таклиф этилган аминокарбон кислоталардан фойдаланди ва аминокарбон кислоталарни комплексонлар деб атади. Кейинчалик бу усул кўпчилик олимлар томонидан эътироф этилди ва комплексонометрия ёки комплексонометрик титрлаш деб атала бошланди.

Комплексонлар кўп катион ва анионларни комплексонометрик титрлашда кенг қўламда ишлатилади. Бунда титрлашнинг тўғридан-тўғри ва тесқари усулларида фойдаланилади. Биринчи усулда титрлаш рН нинг маълум қийматида комплексон III нинг стандарт эритмаси билан олиб борилади. Эквивалентлик нуқтаси индикатор ёрдамида аниқланади. Индикаторлар сифатида органик бўёқлар ишлатилиб, улар катионлар билан бирикканида ранггини ўзгартирувчи комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Булар металлиндикаторлар деб ҳам аталади.

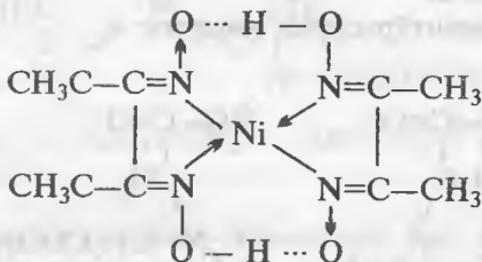
Ранги ўзгарган комплекс бирикмани комплексон III билан титрлашда у катионнинг комплексон билан бирга янги барқарор ички комплекс бирикмасини ҳосил қилиши ҳисобига аста-секин парчаланеди.

Титрлаш жараёнида эквивалентлик нуқтасида индикатор билан катион ҳосил қилган беқарор комплекс ўзининг дастлабки рангини йўқотади ва эритма эркин индикаторга хос рангга киради.

Тескари титрлаш усулида анализ қилинаётган эритмага маълум ҳажмда ўлчанган стандарт комплексон III қўшилади, унинг ортиқчаси рухнинг (ёки бошқа металлнинг) тузи эритмасида рух иони билан таъсирлашувчи металл индикатор иштирокида титрланади. Демак, комплексонометрия (хелатометрия) бу титриметрик анализ усули бўлиб, у комплекс ҳосил қилувчи металл ионларининг комплексонлар билан реакциясига асосланган. Бунда сувда эрийдиган, кам диссоциланувчан барқарор ички комплекс (хелатлар, панжа кўринишидаги) тузлар ҳосил бўлади.

Комплекс тузларнинг тузилиши

Этилендиаминтетрасирка кислота тўрт асосли кислота бўлгани сабабли анионида тўртта ҳаракатчан водород иони ва асос хоссасига эга бўлган 2 атом азот бўлади. Бу анион металл иони билан таъсирлашганда ички комплекс бирикма ҳосил қилади. Бунга мисол сифатида никелдиметилглиоксиматни келтириш мумкин:



Комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари, бир томондан органик бирикмалар функционал группаларининг актив водород атомлари ўрнини эгаллаганда ички комп-

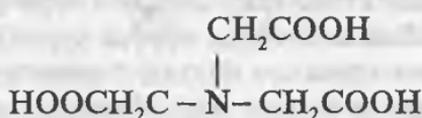
лекс тузлар ҳосил бўлса, бошқа томондан улар координацион боғнинг иони билан боғланиш хусусиятига эга бўлган группалар билан ўзаро таъсирлашади. Таркибида водород ионлари бор, металл ионларининг ўрнини олиши мумкин бўлган ва комплекс ҳосил қилувчи ион билан бирикувчи группаларга мисол қилиб карбоксил — COOH , сульфоксил — SO_3H , оксим = NOH , гидроксид — OH ва бошқа группаларни келтириш мумкин. Комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари билан координацион донор—акцептор боғ орқали бирикувчи группалари: аминогрупа — NH_2 ; иминогрупа = NH , оксим група = NOH , карбонил група = CO ; тиоэфир група — S — ва бошқалардир.

Комплексонларда комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари билан бош валентик ҳисобига ўзаро бирикувчи група — COOH группаси ҳисобланади, қўшимча валентлик ҳисобига ўзаро бирикувчи группаси эса учламчи аминогруппалардир.

Анализ учун қуйидаги комплексонлар қўлланилади:

Комплексон I

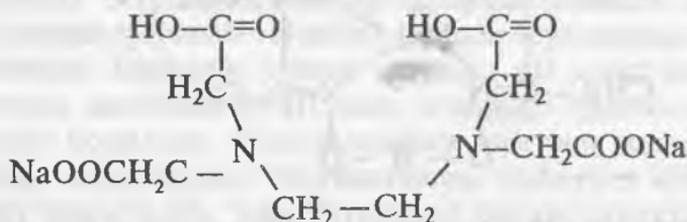
нитрил уч сирка кислота



H_3Y

Комплексон II

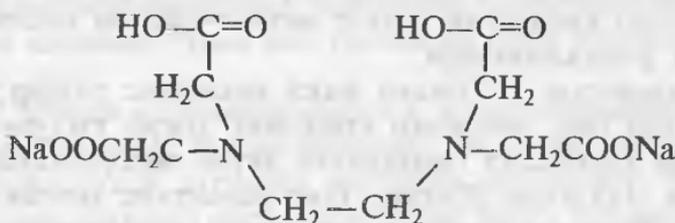
этилендиаминтўртсирка кислота:



H_4Y

Комплексон III

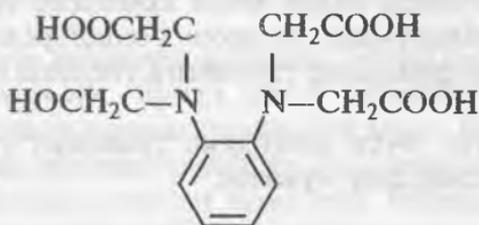
ЭДТК нинг динарийли тузи ёки трилон-Б:



ЭДТА
 $\text{NO}_2\text{H}_2\gamma$

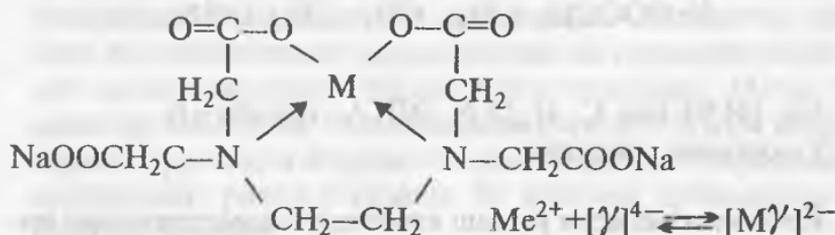
Комплексон IV

диаминциклогексантүртсирка кислота



$\text{H}_4\gamma$

Анализ амалиётида кўп ҳолларда комплексон III (ЭДТА) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ қўлланилади, унинг сувдаги эрувчанлиги яхши бўлгани учун ЭДТА металллар катионлари билан 1:1 нисбатда комплекс бирикмалар ҳосил қилади:



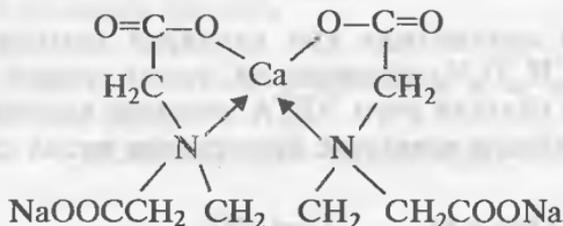
ЭДТА комплексларида боғларнинг бир қисми ионли, бошқаси донор-акцепторли бўлади. Кўпгина металлларнинг ЭДТА билан комплекслари осон ҳосил бўлади, улар етарлича барқарор ҳамда кўпгина ҳолларда, сувда эрувчан бўлади. Буларнинг ҳаммаси металллар тузларини титриметрик аниқлашда ЭДТА дан фойдаланиш имконини беради.

Комплексонометрик титрлашда металл ионлари билан титрлашга нисбатан унча мустақкам бўлмаган комплекс ҳосил қиладиган махсус металл-хромли индикаторлардан фойдаланилади.

Комплексон III билан ички комплекс тузлар ҳосил бўлишида бир томондан комплекс ҳосил қилувчининг ионлари карбоксил группанинг актив водород атомлари ўрнини эгаллайди. Бунда у бош валентлик ҳисобига бирикади. Иккинчи томондан, қўшимча (координацион) валентлик ҳисобига комплекс ҳосил қилувчининг металл ионлари азот атомлари билан боғланади.

Анализда кенг қўлланадиган комплексоннинг энг аҳамиятли хоссаларидан бири — унинг ишқорий-ер металлларнинг ионлари билан ички комплекс тузлар ҳосил қилишидир. Маълумки, буларни бошқа реагентлар билан комплекс бирикмалар таркибига ўтказиш амалда мумкин эмас.

Кальцийнинг ички комплекс тузининг тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



$\text{Na}_2 [\text{H}_2\gamma]$ ёки $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$ ЭДТА, трилон-Б.
 γ -органик радикал.

Комплексонларга ўхшаш комплексонометриянинг индикаторлари ҳам металл ионлари билан ички комплекс тузлар ҳосил қилади. Бу тузлар титрлаш шароитига қараб, ушбу металлнинг комплексон III (ЭДТА) билан ҳосил қиладиган комплексига нисбатан анча беқарордир.

Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш усуллари

Комплексонометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш турли хил усулларда олиб борилиши мумкин:

1. *Оддий кислотали-ишқорий индикаторлардан фойдаланиш ёрдамида.* Бунда комплекс ҳосил бўлиш реакцияси аниқланаётган катионга нисбатан эквивалент микдорда H^+ ионларининг ажралиши билан бирга боради:



Ажралиб чиққан кислота кислота-асосли индикаторлар ёрдамида оддий нейтраллаш усули билан аниқланади.

2. *Ранги ўзгарувчи органик металл-индикаторларни қўллаш ёрдамида.* Бунда ранги ўзгарадиган органик металл-индикаторлар аниқланиши керак бўлган катионлар билан сувда эрувчан ва рангли комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бунда олинган комплекс бирикмалар (металл-индикатор) аниқланаётган катионнинг комплексон билан ҳосил қилган ички комплекс тузига нисбатан беқарордир. Шунинг учун комплексон билан титрлаш жараёнида аниқланаётган катион билан индикаторнинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган, таркибида рангли комплекс бирикма бўлган эритманинг эквивалентлик нуқтасида ранг ўзгариши кузатилади. Бу ҳол металл-индикатор комплекс бирикмасининг парчаланиши ва индикаторнинг эркин ҳолда ажралиши билан тушунтирилади. Металл-индикатор комплекс бирикмасининг ранги эркин индикаторнинг рангидан фарқланганлиги учун ҳам титрланаётган эритманинг ранги ўзгаради. Бу ҳолатни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



рангсиз ҳаво- қизил
рангли рангли



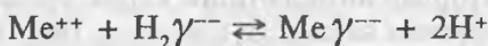
қизил рангсиз ҳаворангли
рангли

Шундай қилиб, металл индикатор комплекс бирикма таркибининг ўзгаришига худди кислотали-асосли индикатор титрланаётган эритманинг рН ўзгаргандаги каби таъсир этади.

3. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашда оксидланиш-қайтарилиш (ред-окс) индикаторлари қўлланилади; шунинг билан бирга физик кимёвий усулларни қўллаш ҳам мумкин.

136-§. ИНДИКАТОРЛАР

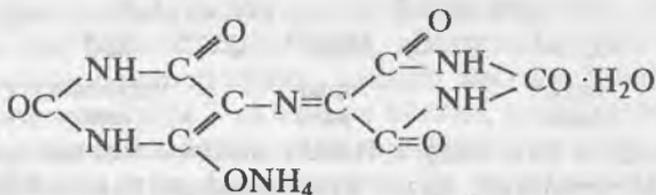
ЭДТА қўлланган дастлабки титриометрик усулларда оддий кислотали-асосли индикаторлардан ҳам фойдаланилади. Бунда металл тузининг нейтрал эритмасига $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ нинг ортиқча микдордаги титрланган эритмаси қўшилади:



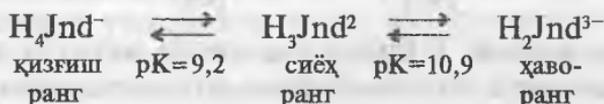
Ажралган водород ионлари ишқор эритмаси билан титрланади. Бундай усуллар айрим металлар доирасидагина қўлланилиши мумкин. Бу усул ўзининг амалий аҳамиятини ҳозирга қадар сақлаб қолган. Комплексометриянинг жадал тараққиёти металл ионлари билан рангини тез ўзгартирадиган, металиндикатор деб номланувчи моддаларнинг кашф этилиши билан боғлиқдир. Бундай индикаторларнинг биринчи турига мурексид киради. Урамилдисирка кислота билан ўтказилган тажриба тугагандан кейин колбадаги урамилдисирка кислота водопровод суви билан ювилса, у ҳолда рангнинг кескин ўзгариши кузатилади. Рангнинг кескин ўзгаришига сабаб водопровод суви таркибидаги кальций ионларининг урамилдисирка кислотанинг ҳаво кислороди билан оксидланиши натижасида ҳосил бўладиган мурексид билан ўзаро реакциясидир.

Мурексид пурпур кислотанинг аммонийли тузи бўлиб, айрим катионлар таъсирида эритманинг рН ига боғлиқ ҳолда ўз рангини ўзгартириб туради.

Индикаторнинг тузилиш формуласи қуйидагича.

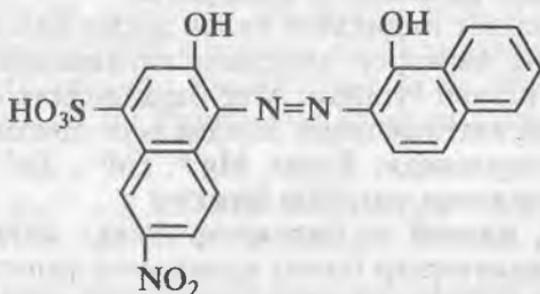


Эритмадаги мувозанат қуйидаги схема бўйича аниқланади:

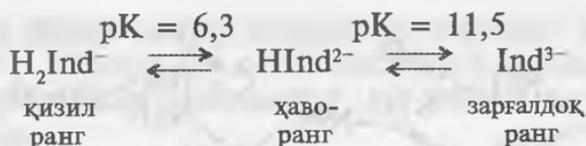


Мурексид кальций иони Ca^{2+} билан қизил рангдаги бирикма, кобальт Co^{2+} , никель Ni^{2+} , мис Cu^{2+} ионлари билан эса сариқ рангдаги бирикмаларни ҳосил қилади. Масалан, никелни мурексид таъсирида комплексонометрик усулда аниқлашда аммиакли муҳитда титрлаш NiH_4Jnd^+ комплексининг сариқ ранги эркин индикаторга хос бўлган бинафша ҳаво рангга ўтгунга қадар олиб борилади.

Комплексонометрияда кенг қўлланиладиган индикаторлардан бири бу қора эриохром Т дир. Бу индикатор азобўёқларга мансуб бўлиб, молекуласида ҳелат ҳосил қилувчи-ОН группаси мавжуддир:



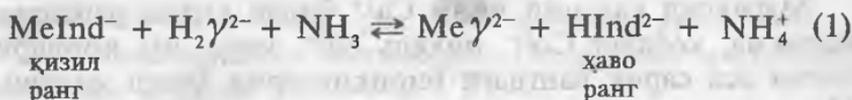
Эритмадаги протон сульфо-группаси амалда тўлиқ диссоциланади. Протонни OH^- группасидан кейинги ажралиши индикатор рангининг ўзгаришига олиб келади. Қора эриохром Т нинг ранги эритманинг рН ига боғлиқ:



Аммиакли эритмадаги $HInd^{2-}$ аниони металл ионлари билан таъсирлашиб, қизил ёки бинафша рангга бўялаган бирикмалар ҳосил қилади:



Қора эриохром Т билан аммиакли муҳитда титрлаш олиб борилганда, эквивалентлик нуқтасига яқин жойда жараён куйидаги тарзда боради:



Кўпчилик катионлар (20 дан ортиқ) қора эриохром Т билан бўялган бирикмалар ҳосил қилади, аммо титрлаш усули билан фақат уларнинг айримларинигина аниқлаш мумкин. Hq^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ва бошқа шуларга ўхшаш катионлар қора эриохром Т билан жуда мустаҳкам комплекс ҳосил қиладилар. Шунинг учун (1) кўринишдаги реакция бормаслиги ёки жуда ҳам секин бориши мумкин.

Тажрибалар, ҳисоблашлар ёрдамида аниқланувчи элемент γ^{4-} билан индикатор таъсир этиши қийин бўлган бирикма ҳосил қилишлиги аниқланган.

Комплекснинг индикатор билан ҳосил қилган бирикмаси унчалик барқарор эмаслиги натижасида титрлаш муддатидан илгари тугайди. Агар барқарорлик орасидаги фарқ унчалик катта бўлмаса, амалда қора эриохром Т билан қайта титрланади. Бунда Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ва бошқа катионларни титрлаш мумкин.

Кальций, магний ва бир қатор бошқа металлларнинг ионлари индикаторлар билан қизил-олча рангга бўялган ички комплекс бирикмаларни ҳосил қиладилар.

Комплексон III билан таркибида аниқланувчи катион ва индикатор бўлган эритмани титрлашда металл ионлари индикатордан комплексон III га ўтади ва бу ҳолда эркин индикатор иони ажралади. Эквивалентлик нуқта-

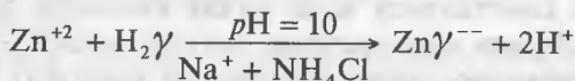
сида эритманинг қизил ранги индикаторнинг ўзига хос бўлган кўк рангга ўтади. Қора эриохром Т нинг сувдаги эритмалари беқарор бўлиб, сақлаш вақтида у парчаланadi. Қора эриохром Т га ўхшаш бўлган, аммо молекуласида NO_2 группаси йўқлиги билан фарқланадиган кальмагит эритмаси анча барқарордир. Бу моддаларнинг индикаторлик хоссалари амалда бир хилдир.

Кислотали муҳитда титрлаш учун индикаторларнинг айрим учфенилметан бўёқлардан бўлган турларидан фойдаланилди. Кўп катионлар (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} ва бошқалар)ни зарғалдоқ рангли ксиленоль ёки гунафша рангли пирекатехин индикаторлар ёрдамида титрлаш мумкин. Шунинг билан бирга аниқланувчи ион билан рангли бирикмалар ҳосил қилувчи, ўзига хос реактивлардан ҳам фойдаланилади. Масалан, Fe^{3+} ни титрлаганда сульфосалицил кислота ёки Bi^{3+} ни титрлашда тиомочевина кислота ишлатилади.

Комплексонометрик титрлашда қўлланиладиган реакциялар

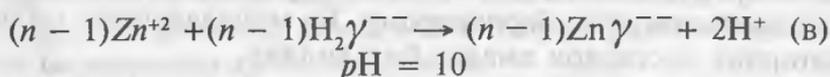
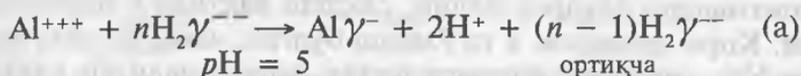
Комплексонометрик титрлашда турли хил реакциялардан фойдаланиш мумкин:

1. Комплекс ҳосил қилувчининг металл иони билан комплексоннинг бевосита, ўзаро таъсирлашув реакцияси; масалан, аммиакли буфер аралашмада рух ионини аниқлаш учун қўлланиладиган реакциялар ёки кальций ионини NaOH эритмаси таъсирида аниқлаш реакцияси ва ҳ. Индикаторнинг комплекс ҳосил қилувчи металлнинг ўзгаришига таъсири кислотали-асосли индикаторнинг эритманинг pH ни ўзгаришига таъсири каби бўлади:



2. Ортиқча миқдордаги комплексоннинг рух сульфат, магний сульфат, темир (III)–сульфат ва ҳ. стандарт эритмалар билан ўзаро таъсири. Масалан, алюминийни аниқлаш учун фойдаланиладиган реакциялар титрланаётган эритмага комплексон ортиқча миқдорда қўшилади (а) ва

эритманинг ортиқча миқдори бошқа стандарт эритма (в) ёрдамида титрланади.



3. Ўринбосарларнинг аниқланувчи элемент билан ўзаро таъсири реакцияси натижасида ажралиб чиққан ўринбосар ионини ЭДТА нинг стандарт эритмаси билан титрлаш реакцияси.

4. Кислотали-асосли индикатор иштирокида титрлаш реакциялари натижасида ажралган водород ионлари кислотали-асосли индикатор иштирокида кучли асоснинг стандарт эритмаси билан титрланади (а) ёки йодометрик усулда титрланади (в)



метил қизил



Ажралиб чиққан элементар йод тиосульфат ёрдамида титрланади:



Комплексонометрик титрлаш шартлари.

Комплексонометрик титрлаш реакцияларига қўйилган талаблар шундан иборатки, бу реакцияларда эквивалентлик нуқтасида аниқланувчан катионлар комплексга тўлиқ боғланган бўлиши керак. Бундай комплексларнинг беқарорлик константаси жуда кичик қийматга эга бўлиши лозим. Бунда аниқланувчи катион металл-индикатор билан комплекс ҳосил қилиши, бу комплекс катионнинг комплексон билан ҳосил қилган комплексига нисбатан беқарорроқ бўлиши зарур. Комплексон III билан титрлаш қатъий муайян шароитларда олиб борилади. Бу шароитларнинг ичида энг аҳамиятлиси титрланаётган эритманинг pH қийматидир.

137-§. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ УСУЛЛАРИ

Металл ионларининг Y^{4-} билан ҳосил қилган координацион бирикмаларининг ниҳоятда мустаҳкамлиги бир группа катионларни титриметрик аниқлаш имкониятини беради. Бунда координацион бирикмаларнинг титрант ва индикатор билан мустаҳкамлигига ҳамда ўзаро таъсирланувчи системаларнинг бошқа ўзига хос хусусиятларига боғлиқ бўлган ҳолда бевосита титрлаш, тескари титрлаш ёки ўрин алмашинадиган титрлаш усули қўлланилади.

1. *Бевосита титрлаш* жараёнида аниқланувчи катионнинг концентрацияси дастлаб аста-секин пасайиб боради. Бу ҳолат металл комплекс ҳосил қилувчи катион концентрациясининг ўзгариши асосида ранг ўзгартирувчи индикатор қўшиш билан белгиланади.

Бевосита комплексометрик титрлаш орқали 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} ва бошқа айрим катионлар аниқланади.

Тескари титрлаш усули. Бирор сабабга кўра аниқландиган катионни тўғридан-тўғри титрлаб бўлмаганда тескари титрлаш усулидан фойдаланилади. Бунда анализ қилинаётган эритмага комплексоннинг аниқ ўлчанган ҳажмдаги стандарт эритмаси қўшилади, сўнгра комплекс ҳосил бўлиш реакциясини якунлаш учун эритма қиздирилади ва комплексоннинг ортиқчаси $MgSO_4$ ёки $ZnSO_4$ эритмаси билан титрланади.

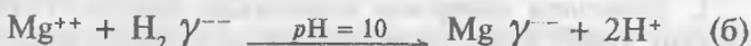
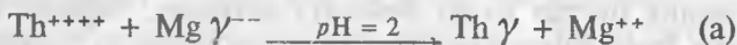
Эквивалентлик нуқтасини белгилаш учун магний ва рух ионлари билан таъсирлашадиган металл-индикаторлар қўлланилади. Агар аниқланувчи металл катионга мос келадиган индикатор бўлмаса, буфер эритмада катионлар чўкма ҳосил қилса ва комплекс ҳосил бўлиш реакцияси суст борса, бундай ҳолларда тескари титрлаш усули қўлланилади.

Тескари титрлаш усулини қўллаб, сувда эримайдиган чўкмалардаги катионлар аниқланади. ($Ca^{+2} \rightarrow CaC_2O_4$; $Mg^{+2} \rightarrow MgNH_4PO_4 \rightarrow Pb^{+2} \rightarrow PbSO_4 \dots$).

Ўрин алмашинадиган титрлаш усули. Айрим ҳолларда юқорида келтирилган усуллар ўрнига ўрин алмашинадиган титрлаш усулидан фойдаланилади. Бу усул бошқа катионларга нисбатан Mg^{+2} ионининг ($pK = 8,7$) комплексон билан бирга кўпчилик бошқа катионларга нисбатан кам бар-

қарор комплекс бирикма ҳосил қилишига асосланган. Агар аниқланадиган металл катиони комплексон (III) нинг магнийли комплекси билан аралаштирилса, у ҳолда алмашиш реакцияси содир бўлади.

Масалан, ушбу реакция торий ионини аниқлашда фойдаланилади, бунда анализ қилинаётган эритмага олдиндан магний комплексонат MgY^{--} (а) киритилиб, сўнгра ажралган Mg^{2+} ионини стандарт ЭДТА (б) билан титрланади:



Th^{IV} нинг комплексон билан Mg^{++} га нисбатан анча барқарор комплекс бирикма ҳосил қилиши натижасида (а) реакциянинг мувозанати ўнга силжийди. Агар сиқиб чиқариш реакцияси тугагандан сўнг Mg^{++} қора эриохром Т иштирокида комплексон III нинг стандарт эритмаси билан титрланса, у ҳолда Th^{IV} ионининг ўрганилаётган эритмадаги миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин.

Кислотали-асосли титрлаш усули. Комплексоннинг бирор металлнинг катионлари билан таъсирлашуви жараёнида муайян эквивалент миқдордаги водород ионлари ажаралади. Бу ҳолда ҳосил бўлган эквивалент миқдордаги водород ионлари оддий алкалиметрик ёки бошқа усул билан кислотали-асосли индикатор иштирокида титрланади.

Комплексон III эритмасининг титрини аниқлаш. Комплексон III нинг стандарт (титрланган) эритмасини тайёрлаш учун этилендиаминтетрасирка кислотанинг икки молекула сув билан кристалланадиган икки натрийли тузи ишлатилади. Унинг таркиби қуйидаги формулага мос келади: $Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$.

1 л ли 0,1 н комплексон III эритмасини тайёрлаш учун

$$\frac{\text{Моль масса}_{Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O}}{2 \cdot 10} = 18,6 \text{ г}$$

комплексон олиш керак

Комплексон III титрини аниқлаш учун кимёвий тоза кальций карбонат, кимёвий тоза рух оксиди ёки рух метали олинади. Маълум миқдордаги ҳисоблаб олинган рух металл кимёвий тоза водород хлорид ёки сульфат кисло-

тада эритилади ва ўювчи натрий ёки аммиак билан нейтралланади, сўнгра аммиакнинг буфер эритмаси билан суолтирилиб, керакли индикатор иштирокида комплексон III нинг стандарт эритмаси билан титрланади. Жараён охишлашиб бораётганда титрлаш секинлик билан олиб борилади. Комплексон III эритмасининг титри магний тузининг фиксанали ёрдамида ҳам белгиланиши мумкин (сотувда магний сульфатнинг 0,01 ва 0,05 н эритмалари бор).

1 л 0,05 н комплексон III нинг эритмасини тайёрлаш учун $186,15 \cdot 0,05 \cdot 1 = 9,3075$ г трилон Б нинг қуруқ тузидан аниқ ўлчаб олинади. Тортим 1 л сифимли ўлчов колбасига солинади ва колба чизигигача дистилланган сув билан тўлдирилади.

Юқорида баён этилган тартибда аниқ концентрацияли эритма тайёрлаш қийин, шунинг учун амалда трилон Б нинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади, сўнгра унинг титри магний сульфат ёки кальций хлориднинг фиксаналдан тайёрланган стандарт эритмаси ёрдамида аниқланади, масалан, магний сульфат тузидан фойдаланиш мумкин.

Магний сульфатнинг титрланган эритмасини тайёрлаш. Магний сульфатнинг титрланган эритмаси фиксаналдан тайёрланади. Бунинг учун ампула ичидаги туз бидистилланган сувда эритилади ва эритманинг ҳажми 1 л га етказилади. Агар фиксанал бўлмаса, у ҳолда кимёвий тоза магний сульфат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ дан аналитик тарзида ҳисобланган миқдорга яқин тортиб олинади. Олинган тортимнинг ҳаммаси ўлчов колбасига солинади, бидистилланган сувда эритилади, сўнгра сув қўшиб эритманинг ҳажми колбанинг 1 л белгисига қадар етказилади. Шундан кейин 0,05 н эритма учун тузатма ва тайёрланган эритманинг титри ҳисоблаб топилади.

Аммонийли буфер эритма тайёрлаш. Анализ учун зарур бўлган буфер эритма сифими 1 л ли колбада тайёрланади. 100 мл 20% ли NH_4Cl ва 100 мл 20% ли NH_4OH колбада аралаштирилади, сўнгра колбанинг белгисигача дистилланган сув тўлдирилади.

Трилон Б нинг тайёрланган эритмаси нормаллигини аниқлаш. Конуссимон колбага пипетка ёрдамида магний сульфатнинг 0,05 н стандарт тайёрланган эритмасидан 20,00 мл солинади, унинг устига 10 мл сув солинади, ус-

тига 10 мл аммонийли буфер эритма ва бир қисм индикатор-қора эриохром Т қўшилади. Конуссимон колбадаги аралашманинг ранги қизилдан кўк-бинафша тусга ўзгаргунча бюреткадаги трилон Б эритмаси билан титрланади. Трилон Б эритмасининг концентрацияси қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$N_{\text{ТР-Б}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{ТР-Б}}}$$

138-§. КАЛЬЦИЙ МИҚДОРINI КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

Кальцийни аниқлашнинг комплексонометрик усули, кальций ионларини мурексид комплексонометрик усулида кальций ионларини аниқлаш индикатор-мурексид иштирокида комплексон III нинг стандарт эритмаси билан бевосита титрлашга асосланган. Бу ҳолда индикатор кальций ионлари билан қизил рангдаги комплекс бирикма ҳосил қилади. Эритмани комплексон III билан титрланганда унинг қизил ранги эркин индикаторга хос бўлган ҳаво рангга ўтади. Кальций тузларини комплексон III билан титрлаш натижасида CaY^{--} комплекси ва кислота ҳосил бўлади:



ҳосил бўлувчи CaY^{--} комплекси нисбатан барқарордир:

$$K_s = \frac{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{Y}^{--}]}{[\text{CaY}^{--}]} = 3 \cdot 10^{-11}$$

Шунинг учун реакция давомида эркин кислотанинг ҳосил бўлиши ёки унинг титрланаётган эритмага қўшилиши кўрсатилган мувозанатни комплекснинг парчаланishi томониға, яъни чапға томон силжитади.

ЭДТА тўрт асосли кислотади. Унинг диссоциланиш константалари қуйидагича $pK_1 = 2$; $pK_2 = 2,7$; $pK_3 = 6,2$; $pK_4 = 10,3$. ЭДТА нисбатан кучсиз кислота бўлганлиги сабабли, унинг Ca^{2+} билан ҳосил қилган комплекси эритмасининг диссоциланиш константаси қиймати 10,3 дан паст бўлиши мумкин эмас. pH нинг қиймати кичик бўлганда $\text{Y}^{4-} = \text{H}^+$ билан тегишли гидроанионларни ҳосил қилади:

$\text{H}\gamma^{---}$, $\text{H}_2\gamma^{--}$, $\text{H}_3\gamma^{-}$ ва $\text{H}_4\gamma$

Бу ҳолда комплекс $\text{Ca}\gamma^{--}$ парчаланеди ёки умуман ҳосил бўлмайди. Шундай қилиб, кальций ионларининг комплексон III билан ҳосил қилган комплекс тузларининг барқарорлиги эритманинг pH қийматига боғлиқ бўлади. Шунинг учун $\text{Ca}\gamma^{--}$ комплексининг ҳосил бўлиш реакциясининг оптимал боришини таъминлаш мақсадида кальций тузини ЭДТА эритмаси билан титрлашни кучли ишқорий $-\text{pH} > 12$ бўлган муҳитда олиб бориш керак. Бу ҳолда титрлаш жараёнида ҳосил бўладиган эркин кислотани тўлиқ нейтраллашга эришилади ва бунда титрлаш эгри чизигининг максимал кўтарилиши кузатилади.

Аниқлаш тартиби. Ҳажми 250 мл бўлган ўлчов колбасида кальцийнинг сувда эрийдиган бирор тузининг тахминий $-0,1$ н ли эритмаси тайёрланади. Конуссимон колбага тайёрланган эритмадан пипетка ёрдамида 10 мл солинади, сўнгра устига 20 мл янги дистилланган сув, 10 мл 20% ли ўювчи натрий эритмаси, 2—3 қошиқчада индикатор солинади ва тўхтовсиз аралаштириб турган ҳолда комплексон III эритмаси билан қизил ранг, бинафша ранг ёки кўк рангга ўтгунга қадар титрланади. Жараён охирлаб қолганда титрлаш секинлик билан олиб борилади. Ҳисоблаш ҳар сафаргидек бажарилади.

139-§. СУВНИНГ ҚАТТИҚЛИГИНИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

Сувнинг қаттиқлиги кальций ва магнийнинг 1 л сувдаги миллиграмм-эквивалент миқдори билан ифодланади.

Умумий қаттиқлик қора эриохром Т иштирокида, комплексон III эритмаси билан комплексонметрик титрлаш орқали аниқланади. Кальций ва магнийнинг миқдорини алоҳида-алоҳида аниқлаш зарурияти туғилганда, дастлаб, уларнинг умумий миқдори аниқланади, сўнгра

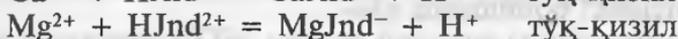


40-расм. Комплексон III

алоҳида намунада кальций оксалат кўринишида чўкмага туширилади ва магний ионлари титрланади.

Анализ вақтида текшириладиган сувга аммоний буфер эритма қўшиш билан унинг муҳити $pH=10$ га етқазилади. Индикатор сифатида қора эриохром Т ишлатилади, у Ca^{+2} ва Mg^{+2} ионлар билан тўқ қизил рангли сувда эрийдиган комплексонлар ҳосил қилади ва эритма тўқ қизил тусга киради. Беқарор комплекс трилон Б билан титрлаганда парчаланаяди ва Ca^{+2} ва Mg^{+2} ионларининг трилон Б билан барқарор комплекси ҳосил бўлади.

Реакция қуйидаги тенгламалар асосида ўтади:



Ҳосил бўлган кальцийли комплекс бирикманинг беқарорлик константаси $3,0 \cdot 10^{-6}$ магнийли $1 \cdot 10^{-7}$ трилон Б билан Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларининг ҳосил қиладиган комплексларининг беқарорлик константасига нисбатан кичик (кальцийли комплекс учун). Шу сабабли бу металллар ионлари билан индикатор орасида ҳосил бўлган комплекс бирикма комплексон III (трилон Б) таъсирида парчаланаяди ва беқарор комплекслар ўрнига нисбатан барқарор комплекслар ҳосил бўлади.



тўқ қизил рангсиз рангсиз зангори



тўқ қизил рангсиз рангсиз зангори

Эквивалент нуқтада эритманинг тўқ-қизил ранги эритмада индикатор ионларининг тўпланиши натижасида кўк (зангори) тусга ўзгаради.

Кальцийли қаттиқлик эса уларнинг фарқи орқали топилади. Айрим қўшимчалар иштирокида анализнинг бориши ўзгаради. Масалан, мис ва рух ионлари сульфид кўринишига ўтказилади, марганец оксидланиб қолмаслиги учун эса гидроксилламин қўшилади.

Сувда Cl^{-} , SO_4^{2-} ва HCO_3^{-} ионларининг бўлиши, умумий қаттиқликни аниқлашда халақит бермайди, чунки $ЭК_{CaCO_3} < K_{комп. Ca^{2+}}$.

Кальций карбонат чўкмаси эриб кетади ва кальций комплексон III билан тўлиқ титрланади.

Аниқлаш тартиби. Сувнинг умумий қаттиқлигини аниқлаш учун ўлчов колбасида аниқланадиган сувдан 100 мл ўлчаб олиб, конуссимон колбага солинади, устидан 10 мл аммонийли буфер аралашмаси ва бир қисм индикатор - қора эриохром Т кўшилади. Аралашмани тўқ-қизил рангдан бинафша ранг орқали кўк зангори рангга ўтгунча доимо аралаштириб турган ҳолда бюреткадаги 0,05 н трилон Б эритмаси билан титрланади. Титрланаётганда эритманинг бинафша ранги трилон Б эритмасининг бир томчисидан кўк рангга ўтганда титрлаш тугатилади. Эквивалент нуқтага яқинлашган сари трилон Б дан аста-секин томизиш зарур. Титрлаш 2-3 марта такрорланади ва олинган натижаларнинг ўртача қийматидан ҳисобларда фойдаланилади.

Сувнинг қаттиқлиги 1 л сувдаги Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларининг миллиграмм-эквивалент сони билан ифодаланади. Сувнинг умумий қаттиқлиги (K) қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$K_1 = \frac{V_{\text{т.б.}} \cdot N_{\text{т.б.}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 1000 \quad \text{мг. экв./л.}$$

бунда K — сувнинг мг = экв./л ҳисобидаги қаттиқлиги;

V — комплексон III эритмасининг берилган сувни титрлаш учун сарфланган ҳажми, мл.

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ — сувнинг титрлаш учун олинган ҳажми, мл.

Айтайлик, аниқланадиган (табиий) сувнинг 100 млни титрлаш учун ўртача 19,60 мл 0,04975 н комплексон эритмаси сарфланган бўлса, сувнинг қаттиқлиги қуйидагича бўлади

$$K_1 = \frac{19,60 \cdot 0,04975}{100} \cdot 1000 = 9,75 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{л}}$$

Комплексонометрик титрлаш ёрдамида ЭДТА билан титрлаб, катионлар орқали чўкмага тушириладиган анионларни ҳам аниқлаш мумкин.

Масалан, фосфатларнинг миқдори, MgNH_4PO_4 ҳолида фосфат ионларини миқдорий чўктириш учун сарф бўлган Mg^{2+} бўйича аниқланади. Магний тузининг ортиқча миқдорини кўшиб, чўкма ажратилади ҳамда магнийнинг қолдиғи комплексонометрик титрлаш орқали аниқланади. Оксалатларнинг миқдорини CaC_2O_4 чўкмага тушганидан сўнг қолган кальций миқдорини аниқлаш йўли билан анализ қилинади.

Комплекс ҳосил бўлиш реакциясига асосланган титриметрик усулларнинг ичида катта аҳамиятга эга бўлгани бу комплексонларни қўллаш усулидир. Деярли барча катионлар комплексонлар билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Шунинг учун комплексонметрик титрлаш усуллари универсал бўлиб, улардан турли хил объектларни анализ қилишда фойдаланиш мумкин. Титрлашда эквивалентик нуқтасини аниқлаш учун рангли индикаторлар ишлаб чиқилган. Комплексонметрик титрлашнинг усуллари тўхтовсиз равишда такомиллашмоқда.

Юқори селективликка эга бўлган янги турдаги комплексонлар ва янги индикаторлар синтез қилинмоқда. Шунинг билан бир қаторда комплексонметрик усулларни қўллашнинг янги соҳалари кенгайиб бормоқда.

140-§ САВОЛ ВА МАШҚЛАР

1. Ҳажмий анализда чўктириш усулларини қўллаш учун қандай шароитлар талаб қилинади?

2. Чўктириш усулларининг классификацияси. Мор усулининг аҳамиятини айтиб беринг.

3. Фольгард усулининг Мор усулидан фарқи нимадан иборат?

4. AgNO_3 нинг 0,025 н эритмаси берилган. Унинг титрини: а) хлор буйича; б) NaCl буйича ҳисобланг.

5. Чўктириш усулида индикаторнинг аҳамияти нимадан иборат?

6. Мор усули билан кумушни аниқлашда титрлашни қайси тартибида олиб бориш керак?

7. Роданометрик титрлаш қандай муҳитда олиб борилади?

8. Агар 0,3000 г қотишмани HNO_3 да эритиб, ҳосил қилинган эритмани титрлаш учун NH_4CNS нинг 0,1000 н эритмасидан 23,80 мл сарфланган бўлса, шу қотишмада неча фоиз кумуш бор?

9. Агар KCl нинг 25,00 мл эритмасини титрлаш учун AgNO_3 нинг 0,1050 н эритмасидан 34,00 мл сарфланса, шу эритманинг 250 миллилитрида неча грамм KCl бор?

10. Комплексонметрия усулининг моҳиятини айтиб беринг.

11. Комплексонметрияда қандай комплексонлар ишлатилади?

12. Сувнинг умумий қаттиқлиги комплексонметрик титрлаш йўли билан қандай аниқланади?

АДАБИЁТЛАР

1. *В. Н. Алексеев*. Яриммикрометод билан қилинадиган химиявий сифат анализи курси. “Ўқитувчи” нашриёти, 1976 йил.
2. *Крешков А. П.* Основы аналитической химии, 1 т. изд—во “Химия”, М., 1970 г.
3. *Назаров Ш. Н.* Аналитик кимё. “Ўқитувчи” нашриёти, Т., 1984 йил.
4. *Барсукова З. А.* Аналитическая химия. Изд—во “Высшая школа”, М., 1990 г.
5. *Пономарев В. Д.* Аналитическая химия. 1 т. Изд—во “Высшая школа”, М., 1982 г.
6. *Янсон Э. Ю.* Теоретические основы аналитической химии. М., 1980.
7. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии, М., “Химия”, 1979 г.
8. *Дорохова Е. Н.* Задачи и вопросы по аналитической химии. М., изд—во “МГУ”, 1984 г.
9. *Васильев В. Н.* Аналитическая химия. Изд—во “Высшая школа”, 1, 2 т., М., 1989 г.
10. *Алексеев В. Н.* Миқдорий анализ. “Ўрта ва Олий мактаб” нашриёти, Т., 1963 йил.
11. *Миркомилова М. С.* Аналитик кимё, Миқдорий таҳлил. Услубий кўрсатма, Т., 1996
12. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. I, II том.

МУНДАРИЖА

Суз боши	3
Кириш	5
Аналитик кимё фани ва унинг усуллари	5
Аналитик кимёнинг ривожланиш тарихи	8

I БЎЛИМ

I боб. Сифат анализи

1-§. Сифат анализи ва унинг усуллари	11
2-§. Аналитик реакцияларни бажариш усуллари	13
3-§. Сифат реакциялари ва уларга қўйиладиган талаблар	15
4-§. Аналитик реакцияларнинг ўзига хослиги ва сезгирлиги	16
5-§. Яриммикроусул билан қилинадиган сифат анализда ишлатиладиган кимёвий идишлар, асбоб ва ускуналар	19
6-§. Аналитик кимё лабораториясида ишлан тартиби	23
7-§. Хавфсизлик техникаси	24

II боб. Назарий масалалар

8-§. Массалар таъсири қонуни	27
9-§. Электролитик эритмалар. Электролитик диссоциланиш назариясининг асослари	34
10-§. Сувли эритмалардаги кимёвий реакциялар. Ионли реакциялар	44
11-§. Сувнинг ионланиши	47
12-§. Буфер эритмалар	50
13-§. Буфер эритмаларнинг рН ини ҳисоблаш	54
14-§. Катионлар ва анионларнинг аналитик группаларга бўлиниши (классификацияси)	59

III боб. Катионларнинг биринчи аналитик группасига умумий характеристика

15-§. I группа катионларининг реакциялари ва уларни анализ қилиш тартиби	62
16-§. K^+ катионининг реакциялари	64
17-§. Na^+ катионининг реакциялари	67
18-§. NH_4^+ катионининг реакциялари	69
19-§. Mg^{2+} катионининг реакциялари	72
20-§. I аналитик группа катионлари аралашмасининг анализи	76
21-§. Савол ва машқлар	80

IV боб. II аналитик группа катионлари

22-§. Гетероген системалардаги мувозанат. Эрувчанлик қўпайтмаси	81
23-§. Чўкма ҳосил бўлишига таъсир этувчи омиллар	88

24-§. Чукманинг эриши	91
25-§. II аналитик группа катионларининг умумий тавсифи	94
26-§. II группа реагентининг иккинчи группа катионларига таъсири	96
27-§. Ba^{2+} катионини аниқлаш реакциялари	99
28-§. Sr^{2+} катионини аниқлаш реакциялари	103
29-§. Ca^{2+} катионини аниқлаш реакциялари	105
30-§. I—II группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби	109
31-§. Савол ва машқлар	111

V боб. III аналитик группа катионлари

32-§. III группанинг умумий тавсифи	112
33-§. Тузларнинг гидролизланиши	115
34-§. Коллоид системалар	124
35-§. Комплекс бирикмалар	130
36-§. Оксидланиш-қайтарилиш назарияси	137
37-§. Амфотерлик	141
38-§. Fe^{3+} ва Fe^{2+} катионларининг реакциялари	141
39-§. Mn^{2+} катионининг реакциялари	142
40-§. Co^{2+} ва Ni^{2+} катионларининг реакциялари	144
41-§. Al^{3+} катионларининг реакциялари	146
42-§. Cr^{2+} катионларининг реакциялари	151
43-§. Zn^{2+} катионларининг реакциялари	155
44-§. III группа катионлари аралашмасидан айрим катионларни (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) аниқлаш	156
45-§. I, II ва III аналитик группа катионлари аралашмасининг анализи	158
46-§. Савол ва машқлар	168

VI боб. IV аналитик группа катионлари

47-§. Оксидланиш потенциали	169
48-§. IV группа катионларининг умумий тавсифи	178
49-§. IV группа катионлари умумий реагенти (H_2S)нинг таъсири	181
50-§. Cu^{2+} катионининг реакциялари	183
51-§. Cd^{2+} катионининг реакциялари	185
52-§. Bi^{3+} катионининг реакциялари	186
53-§. $Sn(II)$ ва $Sn(IV)$ ионларининг реакциялари	187
54-§. $Sb(III)$ ва $Sb(IV)$ ионларининг реакциялари	189
55-§. Савол ва машқлар	193

VII боб. V аналитик группа катионлари

56-§. V аналитик группа катионлари умумий реагентининг таъсири	194
57-§. Ag^+ катионининг реакциялари	195
58-§. Pb^{2+} катионининг реакциялари	196
59-§. Hg_2^{2+} катионининг реакциялари	197
60-§. Савол ва машқлар	198

VIII боб. Анионлар

61-§. Анионлар классификацияси	200
62-§. SO_4^{2-} анионига хос реакциялар	202
63-§. SO_3^{2-} анионига хос реакциялар	204
64-§. CO_3^{2-} анионига хос реакциялар	207
65-§. PO_4^{3-} анионига хос реакциялар	208
66-§. II аналитик группа анионлари	210
67-§. Cl^- анионига хос реакциялар	211
68-§. J^- анионига хос реакциялар	212
69-§. III аналитик группа анионлари	215
70-§. NO_3^- анионига хос реакциялар	216
71-§. CH_3COO^- анионига хос реакциялар	219
72-§. Савол ва машқлар	221

IX боб. Таркиби номълум бўлган моддани (куруқ тузни) анализ қилиш тартиби

II БЎЛИМ

X боб. Миқдорий анализ ва унинг вазифалари

73-§. Миқдорий анализ ва унинг вазифалари	225
74-§. Аналитик тарозилар	228
75-§. Демпфер тарозида тортиш техникаси	233

XI боб. Тортма анализ

Умумий қоидалар	235
76-§. Чўкмаларга қўйиладиган талаблар	
Чўктирувчини танлаш	236
77-§. Тортиладиган ҳолатга қўйиладиган талаблар	237
78-§. Кристалл чўкмаларнинг ҳосил бўлиши шарт-шароитлари	241
79-§. Аморф чўкмаларнинг ҳосил бўлиши шарт-шароитлари	242
80-§. Фильтрлаш ва чўкмани ювиш	243
81-§. Чўкмаларни қуритиш ва қиздириш	246
82-§. Тортма анализ натижаларини ҳисоблаш	248
83-§. Тортма анализга мисоллар	251
84-§. Темир(III) хлорид таркибидаги темир миқдорини аниқлаш	255
85-§. Савол ва машқлар	258

XII боб. Титриметрик анализ

86-§. Титриметрик анализнинг моҳияти	259
87-§. Титриметрик анализда қўлланиладиган реакцияларга қўйиладиган талаблар	263
88-§. Титриметрик анализ усуларининг классификацияси	264
89-§. Титрланган эритмалар тайёрлаш	266
90-§. Ҳажмий анализда йўл қўйилиши мумкин бўлган хатолар	271
91-§. Грамм-эквивалент	272

92-§. Эритма концентрацияси ва уни ҳисоблаш усуллари	275
93-§. Аниқланаётган модда миқдорини дастлабки стандарт (титрланган) эритманинг нормаллиги орқали аниқлаш	280
94-§. Тайёрланган эритмаларнинг концентрацияларини ҳисоблаш	284

ХIII боб. Нейтраллаш усули

95-§. Нейтраллаш усулининг моҳияти	287
96-§. Водород кўрсаткичи	288
97-§. Индикаторлар	291
98-§. Индикаторларнинг ион ва ион-хромофор назарияси	296
99-§. Индикаторлар рангининг ўзгариш соҳаси	299
100-§. Титрлаш эгри чизиқлари. Кучли кислоталарни кучли ишқор билан титрлаш	303
101-§. Кучсиз кислотани кучли ишқор билан титрлаш	308
102-§. Кучсиз асосни кучли кислота билан титрлаш	314

Нейтраллаш усулига доир лаборатория машғулоти

103-§. Буранинг стандарт (титрланган) шу эритмасини тайёрлаш ..	318
104-§. Хлорид кислотанинг 0,1 н эритмасини тайёрлаш ва унинг концентрациясини аниқлаш	320
105-§. Эритмадаги ишқор миқдорини аниқлаш	323
106-§. Ўювчи натрий NaOH ва натрий карбонат Na_2CO_3 миқдорини иккала модда иштирокида аниқлаш	323
107-§. Тесқари титрлаш усули билан аммоний тузлари таркибдаги аммиакни аниқлаш	325
108-§. Сувнинг карбонатли қаттиқлигини аниқлаш	327
109-§. Ўювчи натрий (NaOH) нинг титрланган иш эритмасини тайёрлаш	328
110-§. Оксалат кислотанинг стандарт эритмасини тайёрлаш	330
111-§. NaOH эритмасининг нормаллигини оксалат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кислотанинг иш эритмаси бўйича аниқлаш	332
112-§. Савол ва машқлар	333

ХIV боб. Оксидланиш-қайтарилиш усуллари (оксидиметрия)

113-§. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари	335
114-§. Оксидланиш-қайтарилиш усулига асосланган титрлаш	341
115-§. Оксидланиш-қайтарилиш усулларида ишлатиладиган индикаторлар	342
116-§. Перманганатометрия	346
117-§. KMnO_4 нинг иш эритмасини тайёрлаш	350
118-§. KMnO_4 эритмаси титрини оксалат кислотанинг стандарт эритмаси бўйича аниқлаш	352
119-§. Fe^{2+} миқдорини аниқлаш	354
120-§. Водород пероксид H_2O_2 ни аниқлаш	355
121-§. Нитритларни аниқлаш	356
122-§. Ca^{2+} ионининг эритмадаги миқдорини аниқлаш	357
123-§. Йодометрия	360

124-§. Қайтарувчиларни аниқлаш	361
125-§. Оксидловчиларни аниқлаш	363
126-§. Натрий тиосульфатнинг фоизли эритмасидан унинг 0,02 н эритмасини тайёрлаш	367
127-§. Йод эритмасини тайёрлаш	371
128-§. Натрий сульфитни аниқлаш	372
129-§. Саволлар ва машқлар	373

XV боб. Чўктиришга ва комплекс ҳосил қилишга асосланган усуллар

130-§. Умумий тавсифи	375
131-§. Чўктириш ва комплекс ҳосил қилиш усуларининг классификацияси	378
132-§. Чўктириш усулининг титрлаш эгри чизиқлари	380
133-§. Аргентометрия	384
134-§. Роданометрия	388
135-§. Комплексонометрик титрлаш	392
136-§. Индикаторлар	398
137-§. Комплексонометрик титрлаш усуллари	403
138-§. Кальций миқдорини комплексонометрик усулда аниқлаш ..	406
139-§. Сувнинг қаттиқлигини комплексонометрик усулда аниқлаш	407
140-§. Савол ва машқлар	410
Адабиётлар	411

Муҳаббат Саъдуллаевна Миркомилова

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для студентов Высших учебных заведений

На узбекском языке

Бадий муҳаррир *Т. Каноатов*, Техник муҳаррир *У.Ким*
Мусаҳҳиҳ *Ш. Орипова*, Компьютерда тайёрловчи *Э. Ким*

Теришга берилди 31.01.2001 Босишга рухсат этилди 29.06.2001.

Бичими 84 × 108 ¹/₃₂ усулида босилди. Шартли б.т. 21,84.

Нашр. т. 20,83. Нухаси 2000. Буюртма № К-53

Баҳоси шартнома асосида.

“Ўзбекистон” нашриёти, 700129. Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Нашр.
№ 52—2000

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитасининг ижарадаги
Тошкент матбаа комбинатида босилди.
700129, Тошкент, Навоий, 30.

“УЗБЕКИСТОН”