

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI
O‘RTA MAXSUS, KASB-HUNAR TA'LIMI MARKAZI

A.A. Yusupxodjayev, M.A. Ziyayeva

METALLURGIYADA ANALITIK NAZORAT

Kasb-hunar kollejlari uchun o‘quv qo‘llanma

*Cho‘lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi
Toshkent — 2007*

*Oliy va oʻrta maxsus, kasb-hunar taʼlimi
oʻquv metodik birlashmalar faoliyatini
muvofiqlashtiruvchi Kengash nashrga tavsiya etgan*

Taqrizchilar:

D.Yuldoshev — kimyo fanlari nomzodi, dotsent,

A.S.Hasanov — kimyo fanlari nomzodi, dotsent

85.32

K 67

Yusupxodjayev A.A.

Metallurgiyada analitik nazorat: Kasb-hunar kollejlari uchun oʻquv qoʻll./ A.A.Yusupxodjayev; OʻzR Oliy va oʻrta maxsus taʼlim vazirligi, Oʻrta maxsus, kasb-hunar taʼlimi markazi. — T.: Choʻlpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi, 2007. — 136 b.

Ushbu oʻquv qoʻllanmada moddalarning tarkibini va miqdorini aniqlashda maxsus tahlil usullarini qoʻllash, tahlil usullarining klassifikatsiyasi, ishlash prinsipi, tahlilning fizik-kimyoviy usullarining uskunalari, ularning ishlash prinsipi va qoʻllanish sohalari toʻgʻrisidabatafsil tushunchalar beriladi.

Qoʻllanma bir necha boblardan tashkil topgan boʻlib, matnlar sodda tilda bitilgan va mavzularga tegishli rasm hamda jadvallar bilan boyitilgan. Har bir bobdagi mavzu kollej talabalarini oʻrta maktabda olgan va kollejda yoʻnalish boʻyicha oʻqitilayotgan fundamental fanlar (fizika, kimyo va metallurgik jarayonlar)ga asoslangan holda tuzilgan.

Taqdim etilayotgan oʻquv qoʻllanma metallurgiya sohasi boʻyicha kasb-hunar kollejlari uchun moʻljallangan.

BBK 85.32ya722

YU $\frac{260200000 - 143}{360(04) - 2007}$ — 2007

ISBN 978-9943-05-026-7

© Choʻlpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi, 2007- y.

KIRISH

Hozirgi kunda metallurgianing turli sohalarida ishlaydigan mutaxassislar fizik-kimyoviy tahlilni yaxshi bilishlari katta ahamiyatga ega.

«Metallurgiyada analitik nazorat» ning nazariy asoslari fani bilan tanishish, avvalo, talabalarga metallurgik jarayonlarni fizik-kimyoviy nuqtai nazardan tushunib olishga yordam beradi.

«Metallurgiyada analitik nazorat» fani metallurgiya bilan kimyo, fizika, fizikaviy kimyo fanlarini bir-biriga bog'lovchi oraliq fan hisoblanadi.

1908- yilda metallurgik jarayon nazariyasi alohida fan sifatida vujudga keldi va metallurgiyada analitik nazorat faniga ehtiyoj tug'ildi.

Har bir metallurgik jarayonning so'nggi maqsadi shu jarayonda ishtirok etayotgan metallarning bor-yo'qligi va ularning qancha miqdorda ekanligini bilish bilan yakunlanadi.

Mendeleyev davriy jadvalida keltirilgan barcha metallarni ikkita katta guruhlariga bo'lish mumkin: qora va rangli metallar. Qora metallarga: temir, marganes va shu metallar asosida olingan har xil quymalar kiradi. Qolgan metallar esa ranglidir. Rangli metallarning o'zi bir necha guruhlariga bo'linadi: og'ir, noyob, kamyob va yengil metallar.

Og'ir rangli metallar guruhiga: mis, rux, qo'rg'oshin, nikel, qalay va boshqalar — hammasi bo'lib 18 ta element kiradi.

Yengil rangli metallarga: alyuminiy, magniy, kremniy — hammasi bo'lib 13 ta element kiradi.

Nodir rangli metallarga: oltin, kumush, platina va platinoitlar — hammasi bo'lib 8 ta element kiradi.

Noyob rangli metallar esa quyidagi guruhlariga bo'linadi:

1) yuqori haroratda eriydigan qattiq metallar: volfram, molibden, titan, niobiy, tantal, sirkoniy — hammasi bo'lib 6 ta element;

2) kamyob yerli metallar: lantan va lantanoidlar — hammasi bo'lib 16 ta element;

3) reaktiv metallar: uran, radiy va boshqalar — hammasi boʻlib 16 ta element.

Ushbu guruhlanishda metallarni bir-biriga yaqin fizik-kimyoviy xususiyatlari hisobga olingan.

Tabiatda metallar asosan sulfid holatlarda uchraydi. Metallni ajratib olish uchun sulfidni kuydirib, oksid holatidan sof metall olish mumkin. Qora metallurgiyada esa asosan metallar metall oksidlari holida uchraydi. Bulardan metallni ajratib olish uchun har xil texnologik jarayonlar qoʻllanadi.

Analiitik kimyo laboratoriyasida ishlash tartibi

Laboratoriyada ishlash tartibi. Sifat va miqdoriy analizda laboratoriya ishlari oʻtkazgan talabalar kimyoviy tajriba asoslarini, texnika xavfsizligi va kelgusida boshqa laboratoriyalarda ishlashni bilishlari maqsadga muvofiqdir. Shuning uchun analitik kimyo laboratoriyasida ishni boshlashdan oldin oʻquvchilar ish tartibini oʻzlashtirishlari kerak, bu esa hamma kimyoviy laboratoriyalar uchun umumiydir.

1. Laboratoriyada ish boshlashdan oldin oʻquvchilar toza xalat kiyib, darslikdan ishni bajarish uslubi bilan tanishib chiqishlari kerak.

2. Ishlash vaqtida xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilish zarur.

3. Ish vaqtida tartibni saqlash, ish joyida va laboratoriyada tozalikka rioya qilish shart.

4. Ish joyini keraksiz narsa (sumka, idish, zarur boʻlmagan uskunalar va boshqa)lar bilan qalashtirib yubormaslik kerak.

5. Reaktivlarni idishlarda toza holda saqlash lozim. Reaktivli idishlar ogʻzini ochiq qoldirish man etiladi. Ishlatilgandan soʻng reaktivli idishlarni yopib, shtativdagi oʻz joyiga qoʻyish kerak.

6. Gaz va tutun ajralib chiqishiga aloqador reaksiyalar moʻrili shkafda olib borilishi shart.

7. Reaktivlarni, gaz, suv va elektr energiyasini tejab ishlatish kerak.

8. Ishlatilgan ishqor, kislotalar, simob birikmalarini va boshqa zaharli moddalarni kanalizatsiyaga oqizish man etiladi. Ular alohida ajratilgan idishga yigʻiladi.

9. Faqat yaxshi sozlangan, koʻkish alanga beradigan gaz gorelkalaridan foydalanish mumkin.

10. Imkoni boricha ish vaqtini tejash lozim. Agar uzoqqa cho‘ziladigan operatsiyalar bo‘lsa (bug‘latish, qizdirish, filtrlash), ularni boshqa operatsiyalar bilan birga olib borish kerak.

11. Ish tugashi bilan idishlarni yuvish, ish joyini tozalash va laboratoriyani tartibga keltirish zarur. Elektr energiyasini, gaz va suvni o‘chirish kerak.

Laboratoriya jurnalini olib borish. Laboratoriya jurnalini ko‘rsatilgan shaklda tutish, unga sifatli va qisqa yozish kerak. Hamma natijalarni dars vaqtida laboratoriya jurnaliga yozish shart emas. Sifat analizini bajarayotganda quyidagi shaklda yozish maslahat beriladi:

1. Laboratoriya ishining nomi.

2. Ishni bajarish tartibi.

3. Reaksiyalarning molekulyar va ionli tenglamalari, laboratoriya ishidan maqsad, bajarilish sharoiti, reaksiyaning tashqi effekti va hokazo.

Xavfsizlik texnikasi. Laboratoriya ishlarini boshlashdan oldin talabalar xavfsizlik texnikasiga doir yo‘l-yo‘riqlar bilan tanishgan bo‘lishlari kerak:

1. Konsentrlangan kislota, ishqor va xrom aralashmalari bilan ishlayotganda qo‘lga va kiyimga tegishidan ehtiyot bo‘lish zarur.

2. Konsentrlangan sulfat kislotani suyultirayotganda kislotani oz-ozdan suvga quyish kerak, lekin kislotaga suvni quyib bo‘lmaydi. Chunki konsentrlangan sulfat kislotaga suv qo‘shilganda, katta miqdorda issiqlik chiqadi va kislota sachrab ketishi mumkin.

3. Ko‘p miqdordagi konsentrlangan kislotani bir idishdan ikkinchisiga quyayotganda rezina qo‘lqop, fartuk, etik kiyish va himoya ko‘zoynagi taqish kerak.

4. Konsentrlangan kislota, ishqorlarni va ammiak eritmasini pipetka orqali olinayotgan vaqtda hech qachon og‘iz bilan so‘rish mumkin emas.

5. Qattiq yirik moddalarni pinset yoki qisqichlar bilan, maydalanganini esa chinni qoshiqda olish kerak.

6. Zaharli moddalar, masalan, bariy, qo‘rg‘oshin, mishyak, sianidlar bilan ishlaganda ular organizmga tushmasligi uchun ehtiyot choralarini ko‘rish lozim.

7. Kimyo laboratoriyalarida ovqatlanish qat‘iyan man etiladi, ishdan keyin qo‘lni tozalab yuvib, so‘ngra boshqa xonada ovqatlanish zarur.

8. Laboratoriyada yonuvchi va portlovchi moddalarni saqlash va ular yaqinida alanga, elektr asboblari (pech, quritish shkaflari va boshqalar) bilan ishlash taqiqlanadi.

Laboratoriyada ishlaydigan har bir kishi baxtsiz hodisalar sodir bo'lganda birinchi yordam ko'rsatishni bilishi kerak.

Laboratoriya sharoitida xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilmaslik turli xil baxtsiz hodisalarga olib kelishi, masalan, organizm turli darajada kuyishi mumkin.

Bu holda terini avvalo 90—95% li etil spirti yoki 5% li KMnO_4 bilan, so'ngra oqib turgan suv bilan yaxshilab yuvib tashlash kerak va kuygan joyni toza bog'lagich bilan bog'lab, tibbiyot bo'limiga yoki shifoxonaga borish lozim.

Teri konsentrlangan sulfat kislotadan kuygan bo'lsa, asta-sekin quruq doka bilan artiladi, shundan so'ng yaxshilab suv va 3% li natriy gidrokarbonat NaHCO_3 eritmasi bilan yuviladi. Agar ko'zga reaktiv sachragan bo'lsa, darhol vodoprovod suvi bilan yaxshilab yuvish, so'ngra tezda tibbiyot bo'limiga borish kerak. Teri suyultirilgan kislota yoki ishqordan kuyganda oqib turgan suv bilan yuvish kerak. Shundan keyin kislotadan kuyganda, 1% li natriy gidrokarbonat eritmasi bilan, ishqorda kuygan bo'lsa, sirka kislota eritmasi bilan yuviladi. Agar og'iz va lab kislotadan kuygan bo'lsa, u holda bu a'zolari o'simlik moyining suvli suspenziyasi yoki KmnO_4 bilan chayish darkor. Og'iz va lab ishqordan yoki ammoniy gidratdan kuygan bo'lsa, u holda sirka kislota yoki limon kislotaning 1 % li eritmasi bilan chayish lozim.

Ammiak bilan zaharlanganda jabrlangan kishiga limon kislota yoki sirka kislota eritmasi qo'shilgan ko'p miqdordagi suv ichirish kerak. So'ngra bemorni qusishga majbur qilish, keyin o'simlik moyi, tuxum oqsili yoki sut ichirish tavsiya etiladi. Agar badanning biror joyi tasodifan kesib olinsa, u holda o'sha yerni yodli spirt eritmasi yoki 5% li vodorod peroksid bilan yuvib, bog'lash kerak. Agar jarohat katta bo'lsa, u holda tibbiyot bo'limiga borish zarur.

Yong'inga qarshi xavfsizlik. Agar laboratoriyada yong'in chiqsa tezda gaz va elektr uskunalarni o'chirib, xonadagi barcha yonadigan va portlovchi moddalarni olib chiqish kerak. Olovni o't o'chirgich bilan yoki qum sepib, yoxud asbest sholcha yopib o'chirish lozim. Agar yong'in kattalashsa, tezda o't o'chirish komandasini chaqirish zarur.

I BOB.

ANALITIK KIMYO, UNING VAZIFALARI VA USULLARI

Analitik kimyo – moddaning tarkibini o‘rganish usullari haqidagi fan. U ikki asosiy bo‘limdan: sifat nazorati va miqdoriy nazoratdan iborat. Sifat nazorati usullari yordamida bizni qiziqtirayotgan modda qanday kimyoviy komponentlardan tarkib topganligini aniqlash mumkin. Miqdoriy nazoratning maqsadi nazorat qilinadigan modda tarkibiga kiradigan kimyoviy elementlar va alohida birikmalar – komponentlarning miqdoriy nisbatini aniqlashdir. Konsentratsiyani, ya’ni nazorat qilinayotgan modda hajm yoki massa birligidagi elementning yoki boshqa tarkibiy qismning massasini aniqlash ham juda muhim.

Kimyoviy tahlil nihoyatda keng ko‘lamda qo‘llaniladi, u muhim xo‘jalik va ilmiy-texnika masalalarini hal qilishda zarur. Po‘latni suyuqlantirib olish davomida uni nazorat qilishning rudalar va tayyor mahsulotlar tarkibidagi hamda boshqa metallarning miqdorini aniqlashda tahlil ahamiyati katta.

Suv va havoni ifloslaydigan qo‘shimchalar konsentratsiyasini aniqlamay turib, atrof-muhitning holatini nazorat qilib bo‘lmaydi. Tog‘ jinslari va rudalarni kimyoviy tahlil qilish foydali qazilmalar qidirish va topishning muhim tarkibiy qismidir.

Analitik kimyo katta rivojlanish yo‘lini bosib o‘tdi. XVIII asr va XIX asrning boshlarida kimyo ma’lum darajada asosan analitik kimyodan iborat edi. Haqiqatan ham, turli-tuman tabiiy birikmalar tarkibini o‘rganish, yangi elementlarni kashf etish, elementlar va birikmalar bir-biri bilan reaksiyaga kirishadigan miqdoriy nisbatlarni aniqlash – ularning hammasi, avvalo, analitik masalalarning hal etilishidan iborat edi.

«Kimyoviy nazorat» atamasini XVIII asrda ingliz olimi R.Boyl taklif etdi. XVIII asr va XIX asrning boshida yashagan buyuk kimyogarlar – K. Sheyele, A.Lavuazye, G.Devi, Y.Berselius yirik analitiklar ham edilar. Analitik kimyo bilan shved olimi

T.Bergman ayniqsa ko‘p shug‘ullangan: uni dastlabki professional kimyo-analitiklardan biri deb hisoblash mumkin. M.V. Lomonosov kimyoviy tahlil ahamiyatini yaxshi tushungan va o‘z tadqiqotlarida undan foydalangan edi.

XIX asrda tahlilning mumtoz usullari – gravimetrik, titrometrik tahlil va gaz tahlili usullari rivoj topdi. Bu asr oxirida nemis olimi V.Ostvald eritmalardagi ionlar muvozanatlarini o‘rganishga asoslangan analitik kimyoning nazariy asoslarini yaratdi.

XX asr analitik kimyoni yangi, juda samarali tahlil usullari bilan misli ko‘rilmagan darajada boyitdi. Hozirgi analitiklar tekshirishning kimyoviy, fizik-kimyoviy, fizik va hatto biologik usullaridan ham keng foydalanadilar. Tahlilning eng aniq usullaridan biri bo‘lgan radioaktivatsion tahlil namunadagi kimyoviy element foizining milliondan bir ulushi miqdorini ham topishga imkon beradi. Tadqiqotlar uchun takomillashgan asboblarni yaratilmoqda, kimyo sanoati turli-tuman analitik reaktivlar ishlab chiqarmoqda.

Ko‘z o‘ngimizda o‘zining tub mohiyati bilan kimyoga ham, fizikaga ham, hozirgi texnikaga ham aloqador kimyoviy tahlil haqidagi yangi fan tarkib topmoqda. Asbobsozlik, elektron hisoblash mashinalari yutuqlaridan keng foydalanish, tahlilni avtomatlashtirish – bu fanning bugungi va ertangi kunidir.

Analitik kimyo fanining vazifasi moddalarning va ular aralashmalarining kimyoviy tarkibini (atom, molekula) hamda ularning ichki tuzilishini aniqlashga yordam beradigan kimyoviy tahlil usullarini ishlab chiqish hamda nazariy jihatdan asoslashdan iboratdir. Tahlil qilishdan avval moddaning sifat tarkibini aniqlash masalasi hal qilinadi, so‘ngra moddaning miqdoriy tarkibini aniqlashga o‘tiladi.

Analitik kimyo moddaning kimyoviy tarkibi, miqdori va uning tuzilishini aniqlash usullari haqidagi fandır. Uning vazifasi kimyo fanining nazariy asoslarini keng miqyosda o‘rganish asosida tahlilning yangi usullarini ishlab chiqish va ularni amalda tatbiq etishdan iborat.

«Metallurgiyada analitik nazorat» fani kimyoning nazariy asoslarini tabiat qonunlari, jumladan, D.I. Mendeleevning davriy qonuni; modda massasi va energiyaning saqlanish qonuni; modda tarkibining doimiyligi qonuni va massalar ta’siri qonunlari tashkil etadi.

«Metallurgiyada analitik nazorat» fani analitik kimyo, fizika, organik kimyo, anorganik kimyo, fizik va kolloid kimyo, elektrokimyo, kimyoviy termodinamika, eritma nazariyalari, informatika nazariyasi va boshqa ko'pgina fanlar bilan chambarchas bog'langan.

Biror moddaning tabiatini va uni tashkil etgan elementlarning miqdorini aniqlash uchun oldin uning sifat tarkibi, so'ngra moddaning miqdoriy tarkibi aniqlanadi. Shunday qilib, analitik kimyo sifat va miqdoriy tahlillarga bo'linadi.

Sifat tahlilining vazifasi modda tarkibida qaysi element yoki ionlar borligini aniqlashdan iborat.

Miqdoriy tahlilda tekshirilayotgan modda tarkibini tashkil etgan element yoki ionlar qanday miqdoriy nisbatlarda ekanligi aniqlanadi.

«Metallurgiyada analitik nazorat» fani amaliy jihatdan nihoyatda katta ahamiyatga ega bo'lgan fandır. Amalda metallurgiya sanoatdagi eng muhim jarayonlardan hisoblangan ishlab chiqarish jarayonini boshqarib borish, shuningdek, tuproq, o'g'itlar, qishloq xo'jalik mahsulotlari, qazilma boyliklar va boshqalarning tarkibini tekshirishni kimyoviy tahlilsiz tasavvur etib bo'lmaydi. U kimyoga yaqin bo'lgan fanlar — mineralogiya, geologiya, fiziologiya, shuningdek, tibbiyot fanlari bilan chambarchas bog'liqdir.

Metallurgiyada amaliy maqsadlar uchun har doim ham kimyoviy tahlilni to'liq bajarish talab qilinmaydi. Ko'pincha modda tarkibidagi ikki-uch yoki to'rt-besh komponent aniqlanib, so'ngra ularning miqdoriy tahliliga o'tiladi. Tekshirilayotgan modda tarkibiga kiruvchi elementlar yoki ionlarni xossasiga qarab aniqlash masalasini har xil usullar: fizikaviy, kimyoviy va fizik-kimyoviy usullar bilan hal qilish mumkin. Demak, bu usullar sifat tahlilining usullari hisoblanadi. Endi shu usullar bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

I. Fizikaviy tahlil. Bu usullar moddaning kimyoviy tarkibi bilan uning ayrim fizik xossalari o'rtasidagi bog'liqligiga asoslangan. Fizik tahlil usullariga quyidagilar kiradi:

1. Spektral tahlil. Aniqlanayotgan modda o'ziga tushayotgan nur spektrlarini tarqatishi va yutishiga hamda o'zidan nur chiqarishiga asoslangan. Har qanday modda ma'lum to'liq uzunligiga ega bo'lgan nurlarni tarqatadi. Bu nurning zichligiga

qarab, tekshirilayotgan namuna tarkibidagi modda miqdorini aniqlash mumkin. Masalan, biror moddani alangada qizdirsak, modda nur spektrlarini tarqatadi. Spektr ma'lum to'liq uzunlikka ega bo'lib, izlanayotgan element uchun xos chiziq bo'lishiga qarab berilgan moddada o'sha element borligi haqida; chiziqning ravshanlik darajasiga qarab esa, uning miqdori to'g'risida fikr yuritiladi. Bu usul juda sezgir va 10^{-6} — 10^{-8} g miqdordagi elementlarni aniqlashga imkon beradi. Oz vaqt oladi va ko'p miqdor modda talab qilmaydi.

2. Lyuminessent (flyuoessent) tahlil. Tekshirilayotgan moddaning ultrabinafsha nurlar ta'sirida lyuminessent nurlanishini kuzatishga asoslangan.

3. Rentgenstruktura tahlili. Modda tuzilishini tekshirish uchun rentgen nurlaridan foydalanishga asoslangan.

4. Mass-spektrometrik tahlil. Elektr va magnit maydonining qo'shma ta'sirida ionlashgan atomlar, molekulalar va radikallarni aniqlashga asoslangan.

Fizikaviy usul bilan tahlil qilinayotganda kimyoviy reaksiyalar ishlatilmaydi, faqat moddalarning biror ta'sir tufayli namoyon bo'ladigan fizikaviy xossalari o'rganiladi va shular asosida tarkibida qanday birikma yoki elementlar borligi haqida xulosa chiqariladi.

Bu usullarning hammasida murakkab fizik asboblar ishlatiladi.

II. Kimyoviy tahlil. Bu xil usullar bilan ish ko'rilganda topilishi lozim bo'lgan element yoki ion o'ziga xos xususiyatli biror birikmaga aylantiriladi va ayni birikma hosil bo'lganligi ana shu xossalari asosida bilib olinadi. Bunda sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarish analitik reaksiya, bu reaksiyaga sabab bo'lgan modda esa reagent deyiladi. Kimyoviy usullar kimyoviy reaksiyalarga asoslanadi.

Modda kimyoviy usullar bilan tahlil qilinganda tashqi effekt hosil bo'ladi, ya'ni eritmaning rangi o'zgaradi, cho'kmaga tushish hodisasi ro'y beradi yoki gaz holidagi mahsulot ajralib chiqadi.

Kimyoviy tahlil yordamida quyidagi vazifalarni hal qilish mumkin:

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

2. Tarkibi va undagi asosiy komponentlar miqdorini (qotishmadagi oltin) va begona aralashmalarni (mis yoki kumush) aniqlash.

3. Noma'lum birikmaning (mineral, reaktiv va boshqalar) kimyoviy formulasini topish.

4. Moddaning tuzilishini aniqlash.

Kimyoviy tahlil usullari metallurgiyada, xalq xo'jaligining turli sohalarida: tabobat, qishloq xo'jaligida (tuproqni tekshirish va boshqa), atrofnı muhofaza qilish, oziq-ovqat sanoatida; neft kimyosida, plastmassa, keramika, shisha, qurilish materiallari ishlab chiqarishda muhim rol o'ynamoqda. Juda toza moddalarni ishlab chiqarish, atom va yadro energetikasi, kosmik parvozlarni uyushtirish, yarim o'tkazgichlar va lazer texnikasini yaratish kabilarni kimyoviy tahlilsiz tasavvur etib bo'lmaz edi. Doimiy kimyoviy tekshiruvsiz texnologik jarayonni saqlash va yuqori sifatli mahsulot ishlab chiqarish mumkin emas.

Ishlab chiqarishda kimyoviy tahlil yordamida quyidagi vazifalar bajariladi: xomashyoning sifati va uning mahsulot ishlab chiqarishga yaroqliligini, optimal xomashyo tarkibini aniqlash, chala mahsulot tarkibini tekshirish, tayyor mahsulotning sifatini aniqlash. Bundan tashqari chiqindilardan ishlab chiqarishda yana foydalanish maqsadida ular kimyoviy tahlil qilinadi. Atrof-muhitni muhofaza (havo, suv, tuproq) qilishda ham kimyoviy tahlilning ahamiyati beqiyosdir.

Sifat reaksiyasiga qo'yiladigan talablar

Ionlarni aniqlashda va ularni bir-biridan ajratishda hamma kimyoviy reaksiyalarni ham qo'llab bo'lmaydi. Sifat analizi o'tkazish uchun qo'llaniladigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi zarur:

1. Reaksiyalar katta tezlik bilan borishi.

2. Reaksiyalar qaytmas bo'lishi.

3. Reaksiyalar tashqi ta'sir bilan, ya'ni eritma rangining o'zgarishi, cho'kmaga tushishi (yoki erishi), gaz holdagi moddalar ajralishi va alanga rangining o'zgarishi bilan borishi lozim.

4. Reaksiya seziluvchanligi va o'ziga xosligi bilan ajralib turishi kerak.

Sifat reaksiyalarini amalga oshirish sharoitlari

Sifat tahlilini amalga oshirish uchun muayyan sharoit yaratish kerak. Aks holda reaksiya natijasi noto'g'ri bo'ladi.

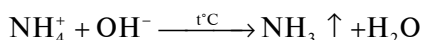
1. Eritmaning muhiti ko'zlangan maqsadga mos kelishi kerak. Masalan, kislotada bug'da eriydigan cho'kma hech qachon kislotali muhitda ajralmaydi. Ishqorlarda eriydigan cho'kma hech qachon ishqoriy muhitda ajralmaydi; aksincha, ularni faqat neytral muhitda payqash mumkin.

2. Aniqlanilayotgan ion yetarli konsratsiyaga ega bo'lishi zarur. Juda kichik konsratsiyalarda ionni aniqlash reaksiyasi ba'zan to'xtab qoladi. Ma'lumki, modda cho'kmaga tushishi uchun eritmadagi konsratsiyasi uning eruvchanligidan yuqori bo'lishi kerak.

3. Eritmaning harorati. Harorat ko'tarilishi bilan cho'kmaning eruvchanligi oshadi va eritma qizdirilganda cho'kma kam qoladi. Bunday reaksiyalarni faqat sovuq sharoitda yoki xona haroratida bajarish lozim.

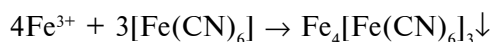
Ionlarning o'ziga xos reaksiyalari. Alohida ionlarni aniqlashda ularning o'ziga xos reaksiyalari muhim ahamiyatga ega.

Ionlarning o'ziga xos reaksiyalari biror ionni boshqa ionlar ishtirokida aniqlashga imkon beradigan reaksiyalardir. Masalan, ammoniy kationi NH_4^+ ni aniqlashda ammoniy tuzlariga o'yuvchi ishqorlar NaOH yoki KOH qo'shib qizdirilganda gaz holdagi ammiak ajralib chiqadi:



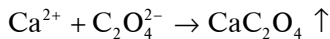
Ajralib chiqayotgan ammiakni o'tkir hididan, suv bilan namlangan qizil lakmus qog'ozning ko'karishidan bilish mumkin. Kimyoviy analizda ishlatiladigan hamma anorganik birikmalardan faqat ammoniy tuzlari gaz holdagi ammiak $\text{NH}_3 \uparrow$ ni ajratib chiqaradi; shuning uchun ishqor bilan va harorat ta'sirida boradigan reaksiyalar ammoniy NH_4^+ kationiga xos reaksiyalardir.

Kaliy (II) geksopianoferat $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ faqat Fe^{3+} kationi bilan to'q ko'k cho'kma $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ hosil qiladi, shu sababli bu reaksiya Fe^{3+} kationiga xos reaksiya hisoblanadi:



«Metallurgiyada analitik nazorat»da ko'pincha bir necha ionlar bilan o'xshash natija beradigan reaksiyalardan foydalanishga to'g'ri keladi.

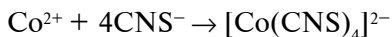
Kamroq sondagi ionlar bilan bir xil natija beradigan reaksiyalar selektiv yoki tanlovchan reaksiyalar deyiladi. Masalan, Ca^{2+} kationiga xos bo'lgan reaksiya uning ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi ta'sirida kalsiy oksalat CaC_2O_4 holida cho'kмага tushishidir:



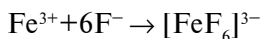
Bu reaksiya bittagina Ca^{2+} ga xos emas, chunki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ham CaC_2O_4 ga o'xshash boshqa kationlar, masalan, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Rb^{2+} , Zn^{2+} va boshqalar bilan cho'kma hosil qiladi, shu sababli bu reaksiya selektivdir. Shuning uchun eritma tekshirilayotganda Ca^{2+} ni aniqlashga xalaqit beradigan kationlar ta'sirini yo'qotish shart. Odatda, xalaqit beradigan kationlarni ajratib, keyin Ca^{2+} ni topish uchun eritmaga $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ta'sir ettiriladi.

Xalaqit beradigan ionlarni eritmada ajratish yo'li bilan emas, balki ularni niqoblash yo'li bilan yo'qotish mumkin. Niqoblash uchun noorganik birikmalardan sianid-, rodanid-, ftorid-, fosfat-, oksalatlar eritmaları va boshqalar ishlatiladi. Xalaqit beradigan ionlarni niqoblashda organik birikmalardan vino kislota, limon kislota va b. ishlatiladi.

Masalan, Co^{2+} kationini topishda tekshirilayotgan eritmaga ammoniy rodanid NH_4CNS ta'sir qilinsa, ko'k rang hosil bo'lishi eritmada Co^{2+} kationi borligini bildiradi:



Bu reaksiyaga eritmada Fe^{3+} kationi xalaqit beradi, chunki Fe^{3+} kationi bilan ta'sirlashgan ammoniy rodanid qizil rangli $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ hosil qiladi, Co^{2+} borligi tufayli hosil bo'lgan ko'k rang esa bilinmay qoladi. Shuning uchun Fe^{3+} ni niqoblash maqsadida tekshirilayotgan eritmaga, masalan, natriy ftorid qo'shiladi. Natijada rangsiz barqaror kompleks anion $[\text{FeF}_6]^{3-}$ hosil bo'ladi va u Co^{2+} ni aniqlashga xalaqit bermaydi:



Reaksiyalarning sezgirligi. Analitik kimyoda foydalaniladigan reaksiyalar yetarli sezgirlikka ega bo'lishi kerak. Reaksiya sezgirligi katta deganda, uning minimal konsentratsiyada ham sodir bo'lishi tushuniladi.

Izlanayotgan ionning topilishi mumkin bo'lgan eng kichik konsentratsiya minimal konsentratsiya deyiladi.

Reaksiyaning sezgirligi miqdoriy jihatdan topilish minimumi va suyultirish chegarasi bilan ifolalanadi. Topilish minimumi modda yoki ionning shu sharoitda topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Analitik kimyoda topilish minimumi grammning milliondan bir ulushi bilan o'lchanadi. (0,0000012-1mKg). Masalan, K^+ kationning natriy geaksakobaltilitrit (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ bilan reaksiyasidagi topilish minimumi 4 mKg ga teng, ya'ni K^+ kationini eritmada aniqlash uchun uning miqdori 4mKg dan kam bo'lmasligi kerak. Aks holda suyultirish chegarasi oshib ketadi.

Suyultirish chegarasi. Aniqlanayotgan 1 g miqdordagi ionda boradigan reaksiya sezilarli bo'lishi uchun eritmani ko'pi bilan qanchagacha suyultirish mumkinligini ko'rsatadi. Masalan, K^+ kationni aniqlash reaksiyasida unga $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ta'sir ettirilganda sariq rangli kristall cho'kma $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ hosil bo'ladi. Bu reaksiyadagi suyultirish chegarasini 1:50000 deb faraz qilsak, K^+ kationini aniqlash uchun 50000 sm^3 (50 l) eritmada kamida 1 g kaliy kationi bo'lishi kerak.

Reaksiya sezgirligining ortishi birinchi navbatda tekshirilayotgan eritmada ion konsentratsiyasining ko'payishi bilan bog'liq. Shuning uchun juda suyultirilgan eritmalar aniqlash reaksiyasi boshlangunga qadar suvli vannada bug'latiladi. Reaksiyaning sezgirligi haroratga, eritmaning muhitiga va tekshirilayotgan eritmada boshqa komponentlar borligiga ham bog'liq.

Nazorat savollari va topshiriqlar

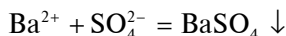
1. «Metallurgiyada analitik nazorat» faniga ehtiyoj qachon paydo bo'ldi?
2. Har bir metallurgik jarayonning so'nggi maqsadi nima?
3. D.I. Mendeleev davriy jadvalida keltirilgan metallarni necha guruhga bo'lish mumkin?
4. «Metallurgiyada analitik nazorat» fani nimani o'rganadi va uning vazifasi nimalardan iborat?
5. Fizikaviy tahlil usullariga qaysi tahlil usullari kiradi?
6. Kimyoviy analiz usullarining vazifasi nimalardan iborat?
7. Sifat reaksiyasiga qo'yiladigan talablar nimalardan iborat?
8. Sifat reaksiyalarini amalga oshirish sharoitlari qanday?
9. Reaksiya sezgirligi deganda nimani tushuniladi?
10. Suyultirish chegarasini tushuntirib bering.

II BOB. SIFAT TAHLILNING ASOSLARI

Anorganik moddalarni sifat tahlili qilishning asosiy vazifasi tekshirilayotgan moddaning kimyoviy tarkibini va undagi kation hamda anionlarni aniqlashdan iborat. Sifat tahlili ham kimyoviy, fizikaviy hamda fizik-kimyoviy usullar bilan olib boriladi.

Sifat tahlil kimyoviy usulda olib borilganda, tekshirilayotgan moddada borligi taxmin qilingan komponent (atom, ion, molekula) dastlab har xil kimyoviy usullar bilan boshqa birikmaga o'tkazilib, cho'kmaga tushiriladi, rangli eritma hosil qilinadi, gaz ajratib chiqaradi va b. So'ngra shular tarkibidan tekshirilayotgan komponent aniqlanadi.

Masalan: tekshirilayotgan eritmadan SO_4^{2-} ionini topish uchun uni dastlab BaSO_4 ko'rinishda cho'kmaga o'tkaziladi, hosil bo'lgan cho'kma BaSO_4 HNO_3 da ham erimaydi, shuning uchun tekshirilayotgan eritmaga HNO_3 va BaCl_2 qo'shiladi. Bunda SO_4^{2-} ionini bilan quyidagi reaksiya boradi:



Agar Cu^{2+} borligi taxmin qilingan eritmaga NH_4OH eritmasidan ortiqcha miqdorda qo'shsak, eritma ko'k rangga kiradi, kompleks tuz hosil bo'ladi:



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

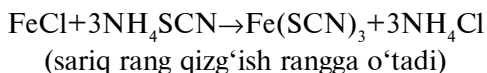
Analitik reaksiyalar

Eritmalarda ionlarni topish uchun kuzatilishi oson bo'lgan tashqi ta'sir, masalan, eritma rangining o'zgarishi, cho'kma tushishi yoki erishi, gaz chiqishi bilan boradigan reaksiyalar qo'llaniladi. Ionlarni topishga yordam beradigan ta'sir etuvchi moddalar tegishli ionlarning reaktivlari yoki reagentlari, bunda

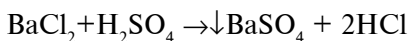
ro‘y beradigan kimyoviy o‘zgarishlar esa analitik reaksiyalar deb ataladi.

Analitik reaksiyalarning haqiqatda sodir bo‘layotganligini ko‘rsatuvchi tashqi ta’sirli reaksiyalarga misollar keltiramiz:

a) eritma rangining o‘zgarishi:



b) cho‘kma tushishi (yoki erib ketishi):



Bunda oq kristall cho‘kma BaSO_4 hosil bo‘ladi.

d) gaz ajralib chiqishi:



Tahlilni bajarishda ta’sir ettiriladigan moddaning miqdoriga va ishlatiladigan eritmalarning hajmiga qarab, qo‘llaniladigan usullar makro, yarimmikro, mikro, ultromikro va submikro usullariga bo‘linadi (1- jadval).

1- jadval

Kimyoviy tahlilda qo‘llaniladigan usullar

Usullar	Modda miqdori, g	Eritma hajmi, sm^3 , ml
makro –	0,1 – 1,0	1,0 – 10
yarimmikro –	0,01 – 0,1	0,1 – 1,0
mikro –	0,001 – 0,01	0,01 – 0,1
ultromikro –	10^{-6} – 10^{-9}	10^{-3} – 10^{-4}
submikro –	10^{-9} – 10^{-12}	10^{-4} – 10^{-6}

Kimyoviy tahlil yarimmikro usulda bajarilganda reaktivlar oz sarflanadi, tajriba kichik hajmli idishlarda (probirkalarda) o‘tkaziladi. Cho‘kmalarni eritmada ajratish uchun sentrifugadan foydalaniladi, qizdirish mikrohammomda, bug‘latish esa chinni kosachalarda gorelka alangasida isitish orqali o‘tkaziladi. Bunda reaktivlar tejaladi va umuman analiz o‘tkazish qulay bo‘ladi. Agar analiz to‘g‘ri bajarilsa, yarimmikro usul juda aniq natijalar beradi.

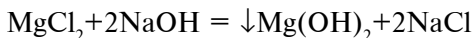
Shuning uchun moddalarni sifat jihatidan kimyoviy analiz qilishda asosan yarimmikro usuldan keng foydalaniladi.

Sifat va miqdoriy tahlilning mikro- va yarimmikro usullarida analitik ta'sir ko'z bilan kuzatilsa, mikro-, ultramikro- va submikro usullarda maxsus asboblari: lupa yoki mikroskop, mikrotarazi, mikrobyuretkalar va boshqalardan foydalaniladi.

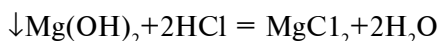
Analitik reaksiyalarning asosiy turlari

Analitik reaksiyalar kimyoviy jarayonlar bo'lib, elementlarni ajratish, topish va miqdorini aniqlash uchun foydalaniladi. Kimyoviy o'zaro ta'sirlanish xarakteriga qarab analitik reaksiyalar ham almashinish, biriktirib olish, parchalanish, ajratish, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga bo'linadi. Tahlil uchun ko'pincha almashinish reaksiyalaridan foydalaniladi. Misollar:

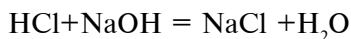
a) cho'ktirish, ya'ni geterofazali reaksiya, qattiq faza – cho'kma hosil bo'ladi:



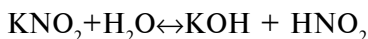
Bu reaksiyaning teskarisi – cho'kmaning erishi:



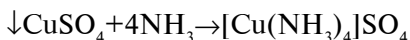
b) neytrallash reaksiyasi, ya'ni kislota va asoslar orasida boradigan reaksiyalar — tuz va suv hosil bo'ladi:



d) gidrolizlanish reaksiyasi, ya'ni moddaning suv bilan o'zaro reaksiyaga kirishishi:



Biriktirish reaksiyalaridan analitik kimyoda keng foydalaniladigan kompleks hosil qilish reaksiyasidir. Kompleks modda ikkita yoki ko'proq oddiy birikmalarning assotsilanishi (birikishi) natijasida hosil bo'ladi. Sharoitga qarab, kompleks birikmani tashkil qilgan moddalar alohida molekulalar holida bo'lishi ham mumkin:

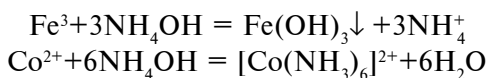


Kompleks ionlarining xossasi uni tashkil qilgan moddalar xossalaridan keskin farq qiladi, shuning uchun kompleks hosil qilish reaksiyalari analitik aniqlashning hamma turlarida keng qo'llaniladi:

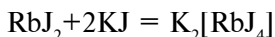
a) elementlarni, ya'ni ionlarni topishda:



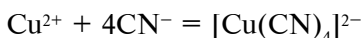
b) ionlarni masalan, Fe^{3+} va Co^{2+} ni bir-biridan ajratishda;



d) cho'kmalarni eritishda:



e) halal beradigan qo'shimcha ionlarni niqoblashda, masalan, tarkibida Cu^{2+} va Cd^{2+} ionlari bor moddaga H_2S ta'sir ettirilganda, Su^{2+} ionini eritmada qoldirish uchun CN^- ionini qo'shiladi. U Cu^{2+} bilan barqaror kompleks ionlar holda bog'lanadi:

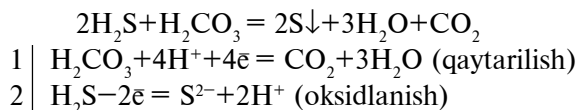


Shundan keyin Cd^{2+} ionini H_2S ta'sirida topish mumkin. Ba'zi parchalanish reaksiyalarida gaz ajralib chiqadi:



Bunday reaksiyalardan xalal beradigan ionlarni ajratishda, metall bo'lmagan ionlarni topishda va miqdoriy aniqlash (volyumetriya)da keng foydalaniladi.

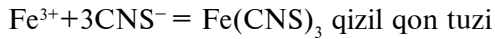
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi elementlarni topish va miqdoriy aniqlash usullarining asosini tashkil qiladi. Bunday reaksiyalar biror atom, molekula yoki ionning elektron qabul qilishi, ikkinchi atomning elektron yo'qotishi bilan sodir bo'ladi:



Analitik reaksiyalarni bajarish usullari

Analitik reaksiyalar asosan 2 xil: «ho'l» va «quruq» usulda olib boriladi. Agar reaksiyalar qattiq moddalar bilan olib borilsa, u holda bu reaksiyalar quruq usulga kiradi. Eritmalar bilan olib

boriladigan reaksiyalar ho‘l usulga kiradi. Quruq usuldagi reaksiyalarni bajarish uchun reaktivlar aralashmasini yuqori haroratgacha qizdiring yoki aniqlanayotgan qattiq moddani ikkinchi qattiq reaktiv bilan ishqalash lozim. Masalan, tiosionat CNS^- ionini aniqlash uchun KCNS olib, uni chinni kosachada $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ tuzi bilan ishqalansa, u holda qizil qon tuzi hosil bo‘lishi tufayli aralashma qizil rangga kiradi:



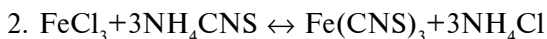
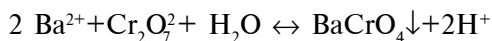
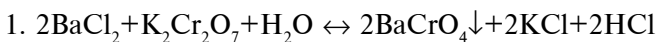
Quruq usuldagi reaksiyalarga alanga rangini bo‘yash reaksiyalari ham kiradi. Tekshirilayotgan modda tarkibidagi ba‘zi elementlar gorelka alangasida yonganda alangani shu elementga xos rangga kiritadi. Reaksiyani bajarish uchun tozalangan plastinka yoki xromlangan sim tekshirilayotgan eritma bilan ho‘llanadi va rangsiz alangaga kiritiladi. Hosil bo‘lgan alanga rangiga qarab, eritmada qanday ion borligi aniqlanadi. Masalan, Na^+ alangani sariq, K^+ — binafsha rangga kiritadi va h.k.

Quruq usuldagi reaksiyalar sanoatda juda cheklangan miqdorda qo‘llaniladi, chunki ayrim ionlargina rang hosil qilish xususiyatiga egadir. Bu reaksiyalardan, asosan, laboratoriyalarda va geologlarning dala tekshirish ishlarida foydalaniladi.

Amalda sifat tahlilida, asosan, eritmalaridagi reaksiyalar, «ho‘l» usulda olib boriladigan reaksiyalar qo‘llaniladi. Bunda tahlil qilinayotgan namuna avval erituvchida eritilib, so‘ngra tekshirish uchun olib boriladi.

Massalar ta’siri qonuni

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



Qaytar reaksiyaning chapdan o‘ngga boradigani to‘g‘ri reaksiya, o‘ngdan chapga boradigani esa teskari reaksiya deyiladi.

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

Kimyoviy muvozanat vujudga kelishiga sabab, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalari o'zgarishi natijasida to'g'ri va teskari reaksiya tezliklarining bir-biriga tenglashib qolishidir.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Eritmada qaytar reaksiya borayotir, deb faraz qilaylik:



Bunda A, B, C, D — reaksiya borayotgan aralashmadagi har xil moddalar.

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

Reaksiyaga kirishadigan va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddalarning konsentratsiyalari bir litrdagi mol miqdori bilan ifodalanishini hamda shu moddaning formulasi o'rta qavs ichiga olib ko'rsatilishini eslatib o'tamiz.

To'g'ri reaksiyaning tezligini quyidagicha yozish mumkin:

$$V_1 = K_1 [A] \cdot [B] \quad (1)$$

Bunda: V_1 — to'g'ri reaksiyaning tezligi;

K_1 — reaksiyaning tezlik konstantasi deb ataluvchi proporsionallik koeffitsiyenti.

Agar [A] va [B] konsentratsiyalarni 1 mol ga teng desak, u holda:

$$V_1 = K_1$$

Reaksiyaga kirishadigan moddalardan har birining konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lganda (yoki ularning ko'paytmasi birga teng bo'lsa) boradigan reaksiyaning shu sharoitdagi tezligi uning tezlik konstantasi deyiladi. Xuddi shunga o'xshash, teskari reaksiyaning tezligi V_2 ni quyidagicha yozish mumkin:

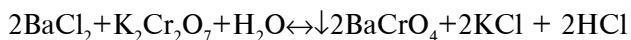
$$V_2 = K_2 [C] \cdot [D] \quad (2)$$

Reaksiya davomida A va B moddalarning konsentratsiyalari borgan sari kamayib, C va D moddalarning konsentratsiyalari

ortib boradi. Demak, vaqt oʻtgan sari toʻgʻri reaksiyaning tezligi kamayib, teskari reaksiyaning tezligi noldan boshlab ortib boradi. Nihoyat ikkala tezlik teng boʻlib qoladi.

Kimyoviy muvozanatda vaqt birligi ichida har bir moddaning (A, B, C va D) qancha molekulasi reaksiyaga kirishsa, qarama-qarshi reaksiya natijasida ulardan oʻshancha miqdorda hosil boʻladi. Demak, kimyoviy muvozanat vujudga kelganda, reaksiya borayotgan aralashmadagi hamma moddalarning konsentratsiyasi oʻzgarmay qoladi. Bunda reaksiya goʻyo toʻxtab qolgandek boʻladi; aslida esa ikkala reaksiya ham davom etaveradi, biroq ularning biri ikkinchisining natijasini yoʻqqa chiqaradi.

Agar ushbu:



reaksiyada aralashmaga ortiqcha miqdorda $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ qoʻshilsa toʻgʻri reaksiya ketadi, yaʼni BaCrO_4 choʻkmaga tushadi. Agar ortiqcha miqdorda HCl qoʻshilsa, teskari reaksiya sodir boʻlib, BaCrO_4 choʻkmasi eriydi va reaksiya yana davom etaveradi.

Shunday qilib, kimyoviy muvozanat siljувчан, yaʼni dinamik muvozanatdir.

Muvozanat vaqtida $V_1 = V_2$ boʻladi. Bu tenglamaga (1) va (2) tenglamalardagi V_1 va V_2 larning qiymatini qoʻyamiz:

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

Konsentratsiyalar ifodasini tenglamaning bir tomoniga, doimiy miqdor K_1 va K_2 larni esa ikkinchi tomoniga koʻchiramiz:

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

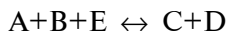
Ikki konstantaning nisbati ham doimiy son boʻladi, uni K bilan belgilab, (3) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$K = \frac{[\text{C}] \cdot [\text{D}]}{[\text{A}] \cdot [\text{B}]} \quad (4)$$

Umumiy holda tenglama (4) kimyoning eng asosiy qonunlaridan biri boʻlgan massalar taʼsiri qonunining matematik ifodasidir. Bu qonun shunday taʼriflanadi:

Muvozanat qaror topganda reaksiyada hosil boʻlgan moddalar konsentratsiyalari koʻpaytmasi reaksiya uchun

olingan moddalar konsentratsiyasi ko'paytmasiga berilgan haroratda shu reaksiya uchun o'zgarmas son bo'lib, muvozanat konstantasi deyiladi.

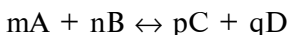


reaksiyaning muvozanati reaksiyaga kirishayotgan moddalarning konsentratsiyasi:

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

tenglamani qanoatlantirgan vaqtda vujudga keladi.

Umumiy holda:



reaksiya uchun (m, n, p va q – stexiometrik koeffitsiyentlar) muvozanat holatida:

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

Muvozanat konstantasi K ning fizikaviy ma'nosi uning $\frac{K_1}{K_2}$

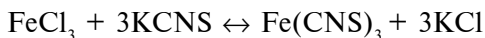
ga tengligidan ayondir, ya'ni u konsentratsiyalar bir xil (har biri bir mol/l ga teng) bo'lganda va berilgan haroratda to'g'ri reaksiyaning tezligi teskari reaksiyaning tezligidan necha marta katta ekanini ko'rsatadi. Agar K ning qiymati 1 dan kichik bo'lsa, bu teskari reaksiya katta tezlik bilan borayotganini bildiradi. Bundan ko'rinadiki, K ning son qiymatiga qarab reaksiyaning qaysi tomonga borayotganini bilish mumkin. Agar muvozanat konstantasi K juda katta bo'lsa, bu to'g'ri reaksiya deyarli oxirigacha borishini, teskari reaksiya esa deyarli bo'lmayotganligini bildiradi. Boshqacha qilib aytganda, bu holda muvozanat o'ngga siljigan bo'ladi. K ning qiymati juda kichik bo'lsa, asosan teskari reaksiya ketib, muvozanat chapga kuchli darajada siljigan bo'ladi. Nihoyat, agar K ning qiymati 1 ga yaqin bo'lsa, reaksiya qaytar bo'ladi. Bu holda muvozanat reaksiyada ishtirok etayotgan to'rttala moddaning ham konsentratsiyasi bir necha marta katta bo'lganda vujudga keladi. Quyida tizimning muvozanat holati K ning qiymatidan tashqari, reaksiyaga kirishayotgan moddalarning

dastlabki konsentratsiyalariga ham bog‘liq bo‘lishi ko‘rsatilgan. Muvozanat konstantasining qiymati esa moddalarning konsentratsiyalariga bog‘liq emas. K ning doimiyligini ham xuddi ana shu ma’nodagi tushunmoq kerak. Chunonchi, A va B moddalarning konsentratsiyalari qanday bo‘lishidan qat’iy

nazar, $\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ nisbat muvozanat holatida o‘zgarmas haroratda

bir xil qiymatga ega bo‘ladi. Haroratning har qanday o‘zgarishi K ning qiymati o‘zgarishiga olib keladi. Boshqacha qilib aytganda, berilgan modda har bir haroratda qandaydir muayyan eruvchanlikka ega bo‘lganidek, har bir harorat uchun reaksiya muvozanat konstantasining ham ma’lum qiymati to‘g‘ri keladi.

Quyidagi qaytar reaksiyani ko‘rib chiqamiz:



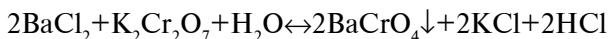
Massalar ta’siri qonuni asosida shunday yozish mumkin:

$$\frac{[\text{Fe}(\text{CNS})_3] \cdot [\text{KCl}]^{3-}}{[\text{FeCl}_3] \cdot [\text{KCNS}]^{3-}} = K$$

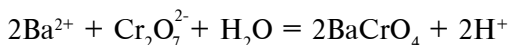
Konsentratsiyalarning bu nisbatidan to‘g‘ri reaksiya tezligini oshirish, ya’ni muvozanatni yangi moddalar hosil bo‘ladigan tomonga surish kerak bo‘lsa, u holda boshlang‘ich moddalardan birining — FeCl_3 yoki KCNS ning konsentratsiyasini oshirish kerak, degan xulosa kelib chiqadi.

Massalar ta’sir qonuniga muvofiq, bu nisbat berilgan haroratda o‘zgarmas bo‘lib qolishi lozim va kasrning qiymati o‘zgarmasligi uchun kasrning surati, ya’ni hosil bo‘layotgan moddalarning konsentratsiyasini oshirish kerak. Va, aksincha, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ yoki KCl ning konsentratsiyasini oshirib, muvozanatni teskari tomonga siljitish mumkin.

Faraz qilaylik:



reaksiyada moddalarning konsentratsiyasi o‘zgarishi bilan muvozanat konstantasi K o‘zgarmaydi, ya’ni u konsentratsiyaga bog‘liq emas, masalan:



$$K = \frac{[\text{BaCrO}_4]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Ba}^{+2}]^2 \cdot [\text{CrO}_7^{2-}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Muvozanat qaror topgandan keyin reaksiya uchun olingan moddalarning birortasidan, masalan, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan yana qo'shildi, deb faraz qilaylik. Eritmada Ba^{2+} ionining konsentratsiyasi kamayadi, chunki BaCrO_4 ko'payadi. Agar $[\text{H}^+]$ ko'paysa, unda $\downarrow \text{BaCrO}_4$ cho'kmasining miqdori kamayadi. Muvozanat darhol reaksiya mahsulotlari $\text{BaCrO}_4 + \text{KCl} + 2\text{HCl}$ hosil bo'lishi tomoniga siljiydi. Endi muvozanat reaksiyada ishtirok etadigan hamma moddalarning boshqa konsentratsiyalarida vujudga keladi.

Xuddi shunga o'xshash, reaksiya natijasida hosil bo'ladigan moddadan birining, ya'ni HCl ning qo'shilishi teskari reaksiyaning tezligini vaqtincha oshiradi. Shunday qilib, reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining qo'shilishi kimyoviy muvozanatni siljitadi, ya'ni reaksiyada ishtirok etayotgan hamma moddalarning konsentratsiyasini o'zgartirib yuboradi, bu o'zgarish moddalarning konsentratsiyasi massalar ta'siri qonuni tenglamasini qanoatlantirmaguncha davom etaveradi. Qo'yilgan modda qaysi reaksiyada sarflansa, hamma vaqt shu reaksiyaning tezligi ortadi.

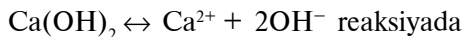
Bundan muhim xulosa chiqarish mumkin: qaytar reaksiyalarda dastlabki moddalardan birini (masalan, BaCl_2) yetarli darajada to'liq o'zgartirish uchun shu o'zgarishni vujudga keltiradigan reagentdan (mazkur misolda bunday reagent $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dir) mo'lroq ta'sir ettirish kerak.

Massalar ta'siri qonunining analitik kimyoda ahamiyati juda katta, ishlatish sohalari keng. Bu qonun, jumladan, quyidagi hollarda qo'llaniladi:

1. Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantasini hisoblashda.
2. Gidroliz konstantasini hisoblashda.
3. Kompleks birikmalarning barqarorligini aniqlashda.
4. Yaxshi erimaydigan cho'kmalar hosil bo'lishini va ularning erishini aniqlashda.
5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishini aniqlashda.

Muvozanat konstantasining tenglamasini ifodalashda eritmada erigan holda bo‘lgan ionlar yoki molekulyar birikmalargina hisobga olinadi. Agar reaksiyaga kirishayotgan moddalar cho‘kma tarkibida yoki gazsimon modda ko‘rinishida ajralib chiqayotgan bo‘lib, ularning eritmada faol miqdorini aniqlash mumkin bo‘lmasa, uni doimiy deb qabul qilib, K bilan belgilanadi.

Erituvchi qisman kimyoviy reaksiyaga kirishganda ham uning miqdori o‘zgarimas deb qabul qilinadi, masalan:

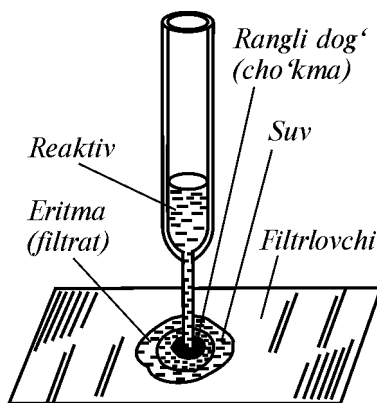


$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2}{[\text{Ca(OH)}_2]}$$

Tomchi tahlil

Bu usul bilan tahlil qilinganda kapillyarlik (g‘ovaklik) va yuzaga singish (yutilish) hodisalari muhim rol o‘ynaydi, ya’ni bu hodisalar yordamida bir paytda ishtirok etadigan turli xil ionlarni aniqlash va ajratish mumkin. Tomchi tahlilda alohida reaksiyalar farfor, shisha plastinkalarda yoki filtr qog‘ozda amalga oshiriladi. Plastinka yoki qog‘ozga tahlil qilinayotgan eritma va kerakli reaktiv tomchisi tushiriladi. Buning natijasida rangi o‘zgarishi yoki kristall hosil bo‘ladi.

Filtr qog‘ozda reaksiya bajarayotganda, qog‘ozni kapillyar-adsorbsion xususiyatidan foydalaniladi. Suyuqlik qog‘oz bilan suriladi (shimib olinadi), rangi o‘zgargan birikma qog‘ozni uncha katta bo‘lmagan yuza qismiga singadi (1- rasm), buning natijasida reaksiya sezuvchanligi ortadi.



1- rasm. Filtrlovchi qog‘ozda tomchili tahlilning bajarilishi.

Nazorat savollari va topshiriqlar

- 1. Sifat analizi qaysi usullar bilan olib boriladi?*
- 2. Analitik reaksiyalarda kuzatiladigan effekt nimalardan iborat?*
- 3. Kimyoviy tahlilda qanday usullar qo'llaniladi?*
- 4. Analitik reaksiyalarning asosiy turlarini misollar bilan tushuntirib bering.*
- 5. Analitik reaksiyalarni bajarilishining necha xil usuli bor?*
- 6. Kompleks hosil qilish reaksiyasi analitik reaksiyalarning qaysi turiga kiradi?*
- 7. Kompleks ionlar tahlil o'tkazayotgan vaqtda qaysi vazifalarni bajaradi?*
- 8. Analitik reaksiyalar qaysi fazalarda amalga oshiriladi?*

III BOB. TAHLIL TURLARI

Kasrli tahlil

Yakka sonlarni aniqlash uchun aniqlanayotgan eritmadan alohida ulushlar olinadi va aniqlanayotgan ion bilan sharoitlarda tasnifiy (tasnifiy) ta'sirlashadigan reaktivlar qo'shiladi. Tasnifiy reaksiyalar qo'llab va dastlabki eritmaning alohida ulushlarni ishlatib, ionlarning cheklangan sonini aniqlash mumkin. Har doim ham alohida ionlarni aniqlash uchun xarakterli cho'kmalar yoki ranglar beradigan tasnifiy reaktivlar topib bo'lmaydi. Reaksiya natijasida o'xshash mahsulotlar beradigan yoki tahlil jarayonida turli xil qiyinchiliklar tug'dirishga sabab bo'ladigan begona ionlar ishtirokida alohida ionlarni aniqlashda tahlil oldiga qiyin masala qo'yadi. Agar begona ionlarning konsentratsiyasi aniqlanishi kerak bo'lgan ionning konsentratsiyasini oshirib yuborsa, masala bundan ham qiyinlashadi. Shuning uchun murakkab aralashmalarni tahlil qilganda aniqlanayotgan eritmaning alohida ulushlaridan aniqlanayotgan ion ajratib olinadi, so'ngra xususiyatli reaksiyalar yordamida ushbu ionning eritmadagi ishtiroki isbot qilinadi.

Xalaqit beradigan ionlarni ajratib olmasdan, har qanday ketma-ketlikda ham boshlang'ich eritmani alohida porsiyalaridan aniqlanayotgan ionni ko'rsatadigan reaksiyalarni qo'llashga asoslangan tahlil usuli kasrli tahlil deyiladi. Kasrli tahlil usuli N.A.Tananayev tomonidan mukammal ishlab chiqilgan. Kasrli tahlil usuli aniqlanayotgan eritmaning ko'p bo'lmagan namunasi aniqlanayotgan ionni aniqlashga xalaqit beradigan har qanday ionlarning ta'sirini bartaraf etadigan reaktivlar (yoki bir qancha reaktivlarni aralashmalar) bilan ishlov berishga asoslangan. Masalan, xalaqit beradigan ionlar kam eruvchan cho'kma holda cho'ktiladi. Cho'kma filtrlanadi va filtratda aniqlanayotgan ion xususiyatli reaksiya yordamida topiladi. Bunda kation va anionlarni aniqlash tartibi unchalik ahamiyat kasb etmaydi. Kasrli tahlilda, birinchi navbatda, yuqori sezuvchan xususiyatli reaksiyalar

qo‘llaniladi. Bu reaksiyalar aniqlanayotgan ionni boshqa ionlar ishtirokida ham topishga imkon beradi. Bu usul ko‘p vaqt talab qilmaydi va xalaqit beradigan ionlarni ajratadigan uzoq operatsiyalarning o‘rnini almashtiradi. Kasrli tahlil usul tarkibi taxminan ma‘lum bo‘lgan aralashma tarkibidagi ionlarni miqdorini (birdan beshtagacha) juda tezda topish imkoniyatining beradi. Bunday sharoitda aniqlanayotgan namunani to‘liq sifat tahlil qilish talab qilinmaydi, balki namunada ma‘lum komponentlarning bor-yo‘qligi aniqlanadi.

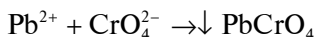
1- masala

Berilgan namunada qo‘rg‘oshin (II) ionining Rb^{2+} bor-yo‘qligini toping. Berilgan namuna tarkibida Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ionlari mavjud.

Qo‘rg‘oshin ionining berilgan namunada ishtirokini bilishga bir qancha ionlar Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} va xromatlarning kam eruvchan cho‘kmalari xalaqit beradi. Shuning uchun aniqlashga xalaqit beradigan ionlardan qo‘rg‘oshin (II) ionini ajratish kerak. Bunga quyidagicha erishish mumkin:

Namunaga sulfat kislotaga ta‘sir ettiriladi. Bunda Rb^{2+} ionlari bilan birga $[Hg_2]^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ionlarining sulfatlari ham cho‘kmaga tushadi. Lekin ushbu elementlarning sulfatlari cho‘kmaga atsetat ammoniy ta‘sir ettirilganda erimaydi, qo‘rg‘oshin sulfat esa atsetat ammoniyda eriydi.

Erimaydigan sulfatlar filtrlash yo‘li bilan ajratib olinadi. Olingan eritmaga xrom oksidi CrO_4^{2-} ta‘sir ettiriladi. Agarda eritmada qo‘rg‘oshin ionlari Rb^{2+} bo‘lsa, $RbCrO_4$ shaklida cho‘kmaga tushadi va sariq rangda namoyon bo‘ladi:



Ushbu sariq rangli eritmada Rb^{2+} ionlarining ishtirokini bildiradi.

2- masala

Umumiy namunadan K^+ ionlarini aniqlash uchun qaynoq Na_2CO_3 bilan hamma xalaqit beradigan ionlar (shu bilan birga NH_4^+ ham) chiqarib tashlanadi. Eritma filtrlanadi. Uksus kislotasi bilan oksidlantiriladi va $Na_3[Co(HO_2)_6]$ qo‘shiladi. Namunada K^+ — ionlari ishtirok etgan bo‘lsa sariq kristallik shaklda $K_2Na[Co(HO_2)_6]$ cho‘kmaga tushadi. K^+ — ionlarini, bundan tashqari,

Na $[B(C_6H_5)_4]$ bilan reaksiyaga kiritirib ham aniqlash mumkin, bunda choʻkmaga mineral kislotalarda erimaydigan oq rangli kristallik shakldagi K $[B(C_6H_5)_4]$ tushadi.

3- masala

Na^+ ionlarini umumiy namunadan K $[Sb(OH)_6]$ yordamida aniqlash mumkin, bunda choʻkmaga oq rangli kristallik shakldagi $Na[Sb(OH)_6]$ tushadi. Bundan tashqari Na^+ ionini uranilatsetat $(CH_3COO)_2UO_2$ yordamida aniqlash mumkin, bunda choʻkmaga yashil-sariq rangli, xususiyatli, kristallik shakldagi CH_3COONa $(CH_3COO)_2UO_2$ tushadi.

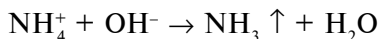
4- masala

NH_4^+ — ionini aniqlash va ajratish

Buning uchun aniqlanayotgan aralashmadan besh tomchidan ikkita probirkaga solinadi. Birinchi probirkaga (birinchi namuna) 2 normalli Na_2CO_3 yoki $NaOH$ eritmalaridan, ikkinchi probirkaga (ikkinchi namuna) 2 normalli K_2CO_3 yoki KOH eritmalaridan besh tomchidan qoʻshiladi. Soʻngra ikkala probirka ham qaynaguncha past olovda qizdiriladi. Bunda aniqlanayotgan aralashmada ammoniy tuzi bor boʻlsa, ikkala probirkadan ham NN_3 gazi ajralib chiqadi:



yoki ion formada:



Ajralayotgan NH_3 gazini quyidagi belgilaridan aniqlash mumkin.

1. Hididan.

2. Qizil lakmus qogʻozini distillangan suvda namlab, chiqayotgan bugʻga tekkizilganda, koʻk rangga oʻtishidan yoki rangsiz fenolftalein qogʻozini qizil rangga oʻtishidan. Bunda lakmus va fenolftalein qogʻozlarini probirkaga tekkizmasdan ushlab kerak, lakmus va fenolftalein qogʻozlariga ishqor tegmasligi kerak.

3. Konsentirlangan xlorvodorod kislotada hoʻllangan shisha tayoqchani probirka ogʻziga yaqinlashtirganda, ammoniy xlorid «tutuni» hosil boʻlishidan.

4. Simob (I) nitrat eritmasida ho‘llangan filtrlovchi qog‘ozning rangi qoraga o‘zgarishidan.

Tartibli tahlil

Aniqlanayotgan namunani to‘liq tahlil qilishni yakka ionlarni ma’lum tartibda aniqlashga rioya qilib bajarish mumkin. Bunday usul tartibli tahlil deyiladi.

Tartibli tahlilni bajarishda aniqlanayotgan aralashmalardan alohida ion guruhlari ajralib chiqadi. Shuning uchun tahlil uchun aniqlanayotgan eritmadan ko‘proq olinadi.

Ionlarni guruhlarga ajratish ma’lum ketma-ketlikda olib boriladi. Buning uchun ionlarni o‘xshash va turli xil xususiyatlarini reaktivlarga nisbatan ta’sirini nisbati qo‘llaniladi. Ionlar guruhchalarga ajratiladi, so‘ngra ushbu guruhchalar chegarasida yakka ionlarga ajratiladi va ular xususiyatli reaksiyalar yordamida aniqlanadi.

Ionlarni guruhlarga bo‘lishda quyidagi usullar qo‘llaniladi:

1. Ionlarni kam eruvchan birikma holda cho‘ktirish.
2. Ionlarni normal oksidlovchi-qaytaruvchi potenciallariga muvofiqlikda metallar bilan tiklash.
3. Ionlarni tanlab adsorbtsiyalash.

Ionlarni niqoblash

Biror modda ustida tahlil ishlari bajarilayotganda, qo‘shimcha reaksiyalarga to‘qnash kelinadi. Bu qo‘shimcha reaksiyalar tahlilning borishini qiyinlashtiradi, ma’lum bir komponent bilan reaksiyaga kirishadigan reaktiv, aniqlanayotgan moddadagi boshqa ionlar bilan ta’sirlashib ketadi. Bu hodisalar quyidagi bir qancha ko‘ngilsiz, keragi yo‘q ko‘rinishlarga olib keladi:

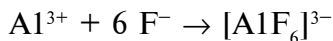
- reaksiya va reaktivlarning sezuvchanligi kamayishi;
- cho‘kmaga tushishi kerak bo‘lgan modda bilan boshqa moddalar cho‘kishi;
- cho‘kmaga tushgan moddaning qisman yoki butunlay erishi;
- eritmaning yoki cho‘kmaning rangini keragi yo‘q tomonga o‘zgarishi.

Begona ionlarning ta’siri kompleks hosil qiluvchi moddalar, oksidlovchilar, tiklovchilarni qo‘llash bilan yo‘qotiladi. Bu usul xalaqit qiluvchi ionlarni niqoblash (maskirovka) deyiladi.

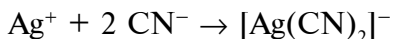
Niqoblovchi noorganik moddalar sifatida sianidlar, rodanidlar, fluoridlar, fosfatlar, ishqor metallarning tiosulfatlari ishlatiladi. Bundan tashqari niqoblovchi kompleks hosil qiluvchi moddalar deb nomlanadigan organik modda guruhi ham ma'lum. Bularga askorbin, vino, limon, shovil, salitsil kislotalari va ularning tuzlari hamda kompleksonlari, tiomochevina, etilendiamin, dietilenditiokarbamat, atsetilatseton, unitiol (natriy 2,3-dimerkaptopropan-sulfonat) va boshqalar kiradi.

Quyida xalaqit qiluvchi ionlarni kompleks holiga o'tkazib niqoblaydigan reaksiyalar keltirilgan:

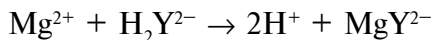
Ce^{+4} , Al^{3+} , Be^{2+} ionlari uchun:



Ag^{+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} ionlari uchun:



ishqoriy-yer metallarining kationlari uchun:



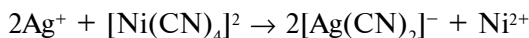
Niqoblashning muvaffaqiyatli chiqishi ko'pgina omillarga bog'liq. Bu omillarning asosiysi eritma pH hisoblanadi.

Niqoblangan ionlarni niqobsizlantirish

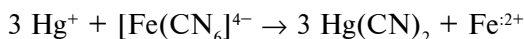
Ko'p hollarda turli xil usullar qo'llanmay niqobsizlantirilgan ionlar eritmaga erkin holda o'tadi.

Niqoblash jarayoniga teskari jarayon — kompleks ionlarni kompleksga bog'lanmagan ionlar hosil qilish niqobsizlantirish deyiladi. Niqobsizlantirish ham niqoblash kabi sifat va miqdoriy tahlilda keng qo'llaniladi.

Niqobsizlantirishga quyidagi reaksiyalar misol bo'la oladi: nikel ionlari uchun:



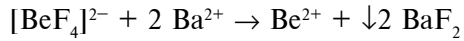
temir (III) ionlari uchun:



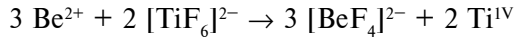
zink ionlari uchun:



berilliy ion uchun:



titan ion uchun:



Nazorat savollari va topshiriqlar

1. *Massalar ta'siri qonunining tahlil uchun ahamiyati qanday?*
2. *Kimyoviy reaksiyalar tezligi deganda nima tushuniladi?*
3. *Qaytar va qaytmas reaksiyalarga izoh bering.*
4. *Kimyoviy muvozanat vaqtida qanday hodisalar sodir bo'ladi?*
5. *Muvozanat konstantasi deb nimaga aytiladi?*
6. *Massalar ta'siri qonunining matematik ifodasini tushuntirib bering.*
7. *Muvozanat konstantasining fizikaviy ma'nosini tushuntirib bering.*
8. *Massalar ta'siri qonuni qaysi hollarda qo'llaniladi?*
9. *Muvozanat holatdan chiqish uchun reaksiyaga tashqaridan qanday ta'sir o'tkazish kerak?*
10. *Tomchi tahlil haqida tushuncha bering.*

IV BOB.

KATIONLARNING VA ANIONLARNING ANALITIK TASNIFLARI

Kationlarni analitik tasniflanuvi

Noorganik moddalarni sifat tahlil qilishda suvda eritmalarda dissotsilangan holatda bo'ladigan tuzlarni, kislotalarni va asoslarni, eritmalarini tekshirish muhim rol o'ynaydi. Shuning uchun elektrolitlarni suvli eritmalarini kimyoviy tahlil qilishda alohida ionlar (kationlar va anionlar) ko'rinishida jamlanadi.

Ionlarni topish qulayroq bo'lishi uchun, ular analitik guruhlariga bo'linadi. Kationlar va anionlarni reaktivlar ta'sirining nisbatiga, ular hosil qilgan birikmalarni o'xshash va turli xil eruvchanligiga asoslangan.

Kationlar beshta analitik guruhga bo'linadi.

Kationlarning I analitik guruhi

Kationlarning I analitik guruhiga quyidagi kationlar kiradi: NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

Bu analitik guruhga ushbu kationlarni hammasini bir vaqtda cho'ktira oladigan umumiy reaktivlari bo'lmagan kationlar kiradi va ikkita guruhchalarga bo'linadi:

- 1- guruhchaga quyidagi kationlar kiradi: NH_4^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ;
- 2- guruhchaga quyidagi kationlar kiradi: Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} .

Kationlarning II analitik guruhi

Kationlarning II analitik guruhiga quyidagi kationlar kiradi: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} .

Bu guruhga umumiy reaktivi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ bilan suvda erimaydigan karbonatlar ko'rinishida cho'ktiriladigan kationlar kiradi. II analitik guruhi kationlari III, IV, V analitik guruhidagi kationlardan farq qilib, ammoniy sulfati yoki oltingugurt vodorodi bilan sulfid shaklida cho'kmaydi.

Kationlarning III analitik guruhi

Kationlarning III analitik guruhiga quyidagi kationlar kiradi: Ba^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , (Ga^{3+} , Jn^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} , As^{3+} , Th^{4+}).

Kationlarning III analitik guruhiga neytral yoki ishqorli eritmadan umumiy reaktiv $(NH_4)_2S$ bilan suvda erimaydigan sulfidlar va gidrooksidlar shaklida cho'kadigan ionlar kiradi va ikki guruhchalarga bo'linadi.

1- guruhchaga quyidagi kationlar kiradi: Ba^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Zr^{4+} , UO_2^{2+} (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Hf^{4+} , As^{3+} , Th^{4+}) — umumiy reaktiv $(NH_4)_2S$ bilan gidrooksid holida cho'kadi.

2- guruhchaga quyidagi kationlar kiradi: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , (Ga^{3+} , Jn^{3+}) — umumiy reaktiv ammoniy sulfidi $(NH_4)_2S$ bilan sulfidlar holida cho'kadi.

III analitik guruhi kationlari IV va V analitik guruhlari kationlaridan farq qilib, ular oltingugurt vodorod bilan xlor vodorod eritmasidan sulfidlar shaklida cho'kmaydi.

Kationlarning IV analitik guruhi

Kationlarning IV analitik guruhiga quyidagi kationlar kiradi: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Sr^{2+} , Rb^{2+} , Tl^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As_3^+ , As_5^+ , Sb_3^+ , Sb_5^+ , Ge^+ , Au^+ , Re^+ , Ir^+ , Re^+ , Ir^+ , V^+ , W^+ , Mo^+ .

IV analitik guruhi kationlariga nordon eritmalaridan umumiy reaktiv H_2S bilan sulfidlar va oltingugurtli birikmalar shaklida cho'kadigan ionlar kiradi va ikki guruhchalarga bo'linadi:

1- guruhchaga quyidagi kationlar kiradi: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cr^{2+} , Rb^{2+} , Tl^{3+} ko'p oltingugurtli ammoniy (mnogosernistiy ammoniy)da erimaydigan sulfidlar;

2- guruhchaga quyidagi kationlar kiradi: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{+3} , As^+5 , Sb^+3 , Sb^+5 , Ge^+ , Au^+3 , Re^+ , Ir^+ , Rt^+ , V^+5 , W^+4 , Mo^+4 , ko'p oltingugurtli ammoniyda eriydigan oltingugurtli birikmalar.

IV analitik guruhi ionlari V analitik guruhi ionlaridan farq qilib, ular xlor vodorod kislota bilan erimaydigan xloridlar shaklida cho'kmaydi.

Kationlarning V analitik guruhi

Kationlarning V analitik guruhiga quyidagi kationlar kiradi: Ag^+ , Rb^{2+} , $[\text{Hg}]^{2+}$, Cu^{2+} , Au^+ , TI , Rt^{2+} .

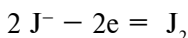
V guruhga umumiy reaktiv xlor vodorod kislota bilan erimaydigan xloridlar shaklida cho'kadigan ionlar kiradi.

Ushbu kationlarni besh analitik guruhga bo'lish kerakli reaktivlar $[\text{HCl}$, H_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ bilan belgilangan tartibda kationlarning murakkab aralashmalarini tartibli tahlil qilish imkoniyatini beradi.

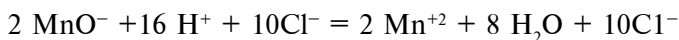
Anionlarning tahlili

Anionlarni tahlil qilishning ishonarli tizimdagi sxemasi yo'q. Tahlil asosan ilk bosqichdagi tajribalarda olib boriladi, ya'ni ionlarni ba'zi bir oksidlovchilar, qaytaruvchilar, cho'ktiruvchilar bilan munosabatlari aniqlanadi.

Eritmaga yod ionlari J^- qo'shilishi bilan, J^- dan J_2 gacha oksidlash xususiyatiga ega bo'lgan oksidlovchilarning bor yoki yo'qligi aniqlanadi:



Sulfat kislota ishtirokida permaganat bilan qilingan tajriba qaytaruvchi-tiklovchilik xususiyatlari ko'rinadigan anionlarning ishtirok etishi yoki etmasligini xabar qiladi.



Kislotali muhitda Ba^{+2} va Ag^+ ionlari bilan kam eruvchan birikmalarini hosil qiluvchi anionlarning ishtirok etishi yoki etmasligi ham tekshiriladi. Qo'shilgan yoki konsentrlangan sulfat kislota H_2SO_4 eritmadagi harakat haqida ma'lumot beradi.

Olingan ma'lumotlar asosida tahlilning qanday borishini aniqlaydi. Masalan, J^- oksidlanganda J^- anionlari yo'q va tajriba boshqa kuzatilmaydi.

Tajribada ishtirok etadigan anionlarni aniqlashda tahlilning chiziqli usuli ketma-ketlikka rioya qilingan holda qo'llaniladi.

Chiziqli usulni ayrim hollarda yarim tartibli (muntazam) usul deb atash maqsadga muvofiq. Masalan, galogenid va galogenat

(Cl^- va ClO_4^-) ionlarini aniqlash uchun muntazam sxemadan ham foydalanish mumkin. Chiziqli tahlil qilinayotganda niqoblash (maskirovka) kerak bo'lgan ionlarning (tahlilga xalaqit beradigan) soni qisqaradi.

Anionlarning analitik tasnifi

Anionlarning hamma tan olgan tasnifi hozircha mavjud emas. Anionlarning guruhlariga bo'linishi ularning turli xil reaktivlarga munosabatiga asoslangan: bariy tuzlariga, stronsiyga, kalsiyga, magniyga, kumushga, qo'rg'oshinga, kislotalarga, oksidlovchilarga, qaytaruvchilarga va hokazolarga.

Turli xil mualliflar anionlar tasniflanishining turli tizimlarini ishlab chiqqan. Quyida A.P.Kreshkovning «Analitik kimyo asoslari» kitobida berilgan oddiy, oson esda qoluvchan anionlarning tasnifi keltirilgan. Bu tasniflanish bariy tuzlarining eruvchanligiga asoslangan.

Anionlarning I analitik guruhi

Anionlarning I analitik guruhiga suvda eruvchan bariy tuzlarini hosil qiluvchi anionlar kiradi: Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , S_2 , Se^{2-} , Te^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- , HCOO^- , MnO_4^- . I guruh anionlari bariy ionlari bilan cho'kmaga tushmaydi.

Anionlarning I guruhi uchta guruhchalarga bo'linadi:

1- guruhchaga quyidagi anionlar kiradi: suvda erimaydigan rux va kumush tuzlarining anionlari: S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$;

2- guruhchaga quyidagi anionlar kiradi: suyultirilgan azot kislotada erimaydigan kumush tuzlarining anionlari: Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- ;

3- guruhchaga quyidagi anionlar kiradi: suvda eriydigan rux va kumush tuzlarining anionlari: NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

Anionlarning II analitik guruhi

Anionlarning II analitik guruhiga suvda kam eruvchan bariy tuzlari hosil qiluvchi anionlar kiradi: F^- , VO_3^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$, SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, MoO_4^{2-} , GeO_3^{2-} , PO_3^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , JO_3^- , JO_4^- , $C_4H_4O_6^-$, $[SiP_6]^{2-}$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} .

II guruh anionlarining I guruh anionlaridan farqi shundaki, hamma suvda erimaydigan bariy tuzlarining anionlari uksus, xlor vodorod va azot kislotada ($BaSO_4$, $BaSiP_6$ dan tashqari) eriydi.

Anionlarning II guruhi ham uchta guruhchalarga bo'linadi:

1- guruhchaga quyidagi anionlar kiradi: suvda erimaydigan magniy tuzlarining anionlari: F^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ;

2- guruhchaga quyidagi anionlar kiradi: mineral kislotalarda erimaydigan bariy tuzlarining anionlari: $[SiF_6]^{2-}$, SO_4^{2-} ;

3- guruhchaga quyidagi anionlar kiradi: suvda erimaydigan magniy tuzlari va mineral kislotalarda eriydigan bariy tuzlarining anionlari: VO_3^- , BO_3^{3-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , $C_4H_4O_6^-$, AsO_3^{3-} , JO_3^- , JO_4^- , $C_4H_4O_6^-$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} .

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Kasrli tahlilga tushuncha bering.
2. Tartibli tahlilga tushuncha bering.
3. Pb^{+2} ionlari eritmalarda qay usulda topiladi?
4. K^+ , Na^+ ionlari eritmalarda qaysi usulda topiladi?
5. NH_4^+ ionlari eritmalarda qaysi usul bilan aniqlanadi?
6. Tartibli tahlilga tushuncha bering.
7. Ionlarni niqoblash qanday amalga oshiriladi?
8. Kationlarning analitik tasniflanishi.
9. Kationlarning I analitik guruhi.
10. Kationlarning II analitik guruhi.
11. Kationlarning III analitik guruhi.
12. Kationlarning IV analitik guruhi.
13. Kationlarning V analitik guruhi.
14. Anionlarning tahlili va ularni tasniflash.
15. Anionlarning I, II analitik guruhlari.
16. Anionlarning III analitik guruhi.

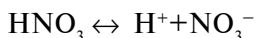
V BOB.

ELEKTROLIT ERITMALARNING DISSOTSILANISHI

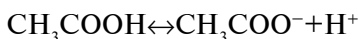
Kislotalar, ishqorlar va tuzlarning ion nazariyasi elektrolitik dissotsilanish orqali tushuntiriladi.

Kislotalarning dissotsilanishi. Ma'lumki, suvdagi eritmalarda dissotsilanganda faqat vodorod kationini hosil qiladigan elektrolitlar kislotalar deyiladi. Vodorod kationining soniga qarab kislotalarning negizlilik belgilanadi.

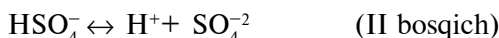
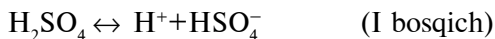
Bir negizli kislotalar dissotsilanganda bitta vodorod kationi hosil qilib, dissotsilanish bir bosqichda boradi. Masalan:



Sirka kislota CH_3COOH molekulasida to'rtta vodorod atomi bo'lishiga qaramasdan, faqat karboksil guruhidagi birgina vodorod kation hosil qiladi va shu sababli bu kislota ham bir negizli hisoblanadi. Dissotsilanish bir bosqichda boradi:



Ikki yoki undan ortiq negizli kislotalar vodorod kationlarini birin-ketin ajratib, bosqichli dissotsilanishga uchraydi. Masalan, sulfat kislota ikki bosqichda dissotsilanadi:



2- jadval

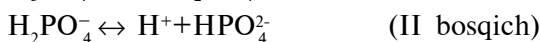
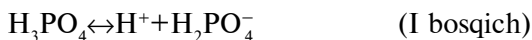
Kuchsiz elektrolitlarning dissotsilanish konstantalari

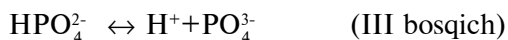
Elektrolit	Dissotsiyalanish konstantasi tenglamasi	K ning 25°C dagi qiymati
NH_4OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,79 \times 10^{-5}$

Elektrolit	Dissotsiyanish konstantasi tenglamasi	K ning 25°C dagi qiymati
NH ₄ OH	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$	1,79 × 10 ⁻⁵
HNO ₂	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$	4,5 × 10 ⁻⁴
H ₂ SO ₃	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$	1,2 × 10 ⁻²
H ₂ S	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$	6,8 × 10 ⁻⁸
H ₂ CO ₃	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	1,08 × 10 ⁻⁷
H ₂ CO ₃	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^{2-}]}{[H_2CO_3]}$	1,0 × 10 ⁻¹⁵
H ₃ PO ₄	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	4,3 × 10 ⁻⁷
H ₃ PO ₄	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$	5,6 × 10 ⁻¹¹
H ₃ PO ₄	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$	1,1 × 10 ⁻²
CH ₃ COOH	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	2,0 × 10 ⁻⁷
		0,9 × 10 ⁻¹²
		1,86 × 10 ⁻⁵

Dissotsiyanish birinchi bosqichda kuchliroq bo'ladi. Yuqoridagi tenglamadan ko'rinib turibdiki, H₂SO₄ eritmasida uch xil ion: N⁺, HSO₄⁻ va SO₄²⁻ bo'ladi.

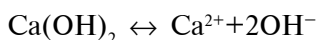
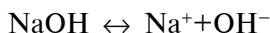
Uch negizli kislotalarning, masalan, fosfat kislotalarning dissotsiyanishi uch bosqichda boradi:





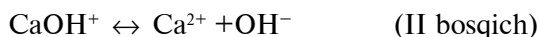
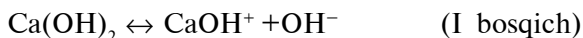
Bu tenglamada dissotsilanish birinchi bosqichda kuchli boradi, uchinchi bosqichda esa juda kuchsiz bo‘ladi. H_3PO_4 ning suvdagi eritmasida turli xil: ya’ni vodorod H^+ , digidrofosfat H_2PO_4^- , gidrofosfat HPO_4^{2-} va fosfat PO_4^{3-} ionlar mavjud bo‘ladi.

Gidroksidlarning (ishqorlarning) dissotsialanishi. Eritmalari dissotsialanganda faqat gidroksil anionlariga parchalanadigan elektrolitlar gidroksidlar deb ataladi. Gidroksidlarning dissotsialanishiga misollar:

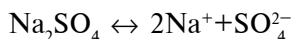
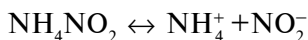
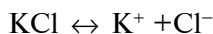


Ko‘pchilik gidroksidlar suvda erimaydi. Suvda eruvchi gidroksidlar ishqorlar deb ataladi.

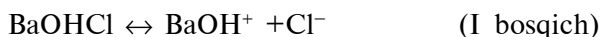
Gidroksidning bitta molekulasini dissotsialanganda hosil bo‘lgan gidroksillar soni shu gidroksidning asosligini ko‘rsatadi. Masalan, NaOH bir asosli, Ca(OH)_2 ikki asosli gidroksid. Ikki asosli gidroksidlar ikki bosqichda dissotsialanadi:



Tuzlarning dissotsialanishi. Tuzlar molekulasining tarkibi va tuzilishiga qarab o‘rta (normal), asosli, kislotali, qo‘sh va kompleks tuzlarga bo‘linadi. Masalan, normal tuz K_2CO_3 — kaliy karbonat, o‘rta (nordon) tuz KHCO_3 — kaliy gidrokarbonat; asosli tuz Al(OH)Cl_2 — alyuminiy gidroksidlorigid; qo‘sh tuz $(\text{NH}_4)_2\text{Fe(SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ammoniy-temir sulfati; mor tuzi, kompleks tuz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ — tetraamin mis (II) sulfat. Normal tuzlarning eritmalari dissotsialanganda faqat metall kationi (yoki ammoniy NH_4^+) va kislota qoldig‘i anioniga parchalanadi. Masalan:



Asosli tuzlarning eritmalari yoki suyuqlanmalari dissotsialanganda ikki xil turdagi anion: kislota qoldig‘i va gidroksil ioni hosil bo‘ladi:



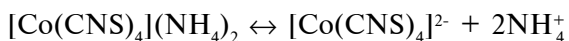
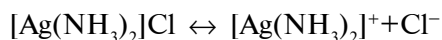
O'rta tuzlarning elektrolitlari ham ikki bosqichda dissotsialanadi va ikki xil turdagi, ya'ni metall kationi bilan vodorod kationi hosil bo'ladi. Masalan, natriy gidrosulfat NaHSO_4 eritmasining dissotsilanishi:



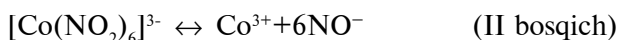
Qo'sh tuzlarning elektrolitlari dissotsialanganda ikki xil turdagi metall kationlari hosil bo'ladi. Masalan, ammoniy-temir (II) sulfatning dissotsilanishi:



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

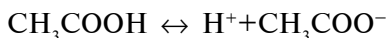


Kompleks ion bosqichli dissotsilanadi:



Bunda: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ – kompleks kation, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ – kompleks anion.

Elektrolit molekularining ionlanish jarayoni qaytar jarayondir. Qarama-qarshi zaryadlangan solvatlar eritmada o'zaro to'qnashganda, ularda har xil ishorali zaryadlar bo'lgani uchun tortishib, yana o'zaro birikishi va molekulaning solvatini hosil qilishi mumkin. Gidratlar hosil qiluvchi suvni hisobga olmasdan CH_3COOH ning ionlanish jarayonini quyidagicha soddalashtirilgan tenglama bilan ifodalash mumkin:



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

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

yoki umumiy ko‘rinishda:

$$\frac{C_K \cdot C_A}{C_M} = K,$$

bunda C_K va C_A — kation va anionlarning konsentratsiyalari, C_M berilgan elektrolitning ionlanmagan molekulari konsentratsiyasi, K — elektrolitning ionlanish konstantasi. U elektrolitning ionlarga ajralish moyilligining o‘lchovidir.

Haqiqatan ham tenglama (1) dan ko‘rinadiki, K qancha katta bo‘lsa, ionlar konsentratsiyasi C_K va C_A ham shuncha katta, ya’ni berilgan elektrolit shuncha kuchli ionlangan bo‘ladi.

Biror elektrolitning, masalan, CH_3COOH ning har bir ajralayotgan molekulari bittadan kation H^+ va bittadan anion CH_3COO^- berishini hisobga olib, ionlanish konstantasi tenglamasini boshqacha ko‘rinishda yozish mumkin. Agar eritmada C mol/l kislotaga bo‘lib, uning ionlanish darajasi α ga teng bo‘lsa, CH_3COOH ning ionlangan mollar soni $C\alpha$ bo‘ladi, bundan:

$$C_K = C_A = C\alpha$$

Sirka kislotaning konsentratsiyasi (C) dan ionlarga ajralgan mollar ($C\alpha$) miqdorini ayirsak, uning ionlanmagan molekular miqdori C_M ni topamiz:

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

C_K , C_A va C_M ning olingan qiymatlarini tenglama (1) ga qo‘ysak:

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

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

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

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

deb yozish mumkin.

Bundan ko‘rinib turibdiki, eritma suyultirilgan sari, ya’ni C ning miqdori kamayishi bilan uning ionlanish darajasi ortib borishi kerak, bu tajribada ham kuzatiladi.

Elektrolitning biror muayyan C konsentratsiyadagi ionlanish darajasi α ni tajribada o‘lchab va bu kattaliklarni tenglama (2) ga qo‘yib, ionlanish konstantasini topish mumkin. Misollar:

1) 0,1n. NH_4OH eritmasida elektrolitning ionlanish darajasini hisoblab toping.

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

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

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C}} = \sqrt{\frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-4}} = 1,33 \cdot 10^{-2} = 1,33\%$$

2) 0,1 n. CH_3COOH eritmasidagi ionlanish darajasini hisoblab toping.

Yechish:

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

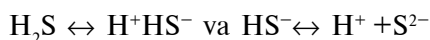
$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,85 \cdot 10^{-5} = 0,0000185$$

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

Dissotsilanish konstantasining qiymati bo‘yicha elektrolitlarning ko‘pchilik darajasini baholash mumkin: K_{dis} ning qiymati qancha kichik bo‘lsa, elektrolit shuncha kuchsiz bo‘ladi va aksincha, K_{dis} qancha katta bo‘lsa, elektrolit shuncha kuchli bo‘ladi.

Shuni aytib o‘tish kerakki, ikki va ko‘p negizli kislotalar eritmasida ularning har xil ionlanish bosqichiga to‘g‘ri keladigan bir necha muvozanat bo‘lib, bularning har biri o‘zining ionlanish konstantasi bilan tavsiflanadi.

Masalan, sulfid kislotaning ikki bosqichli ionlanishi uchun:



$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ va } K_{\text{HS}^-} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = 1,3 \cdot 10^{-8}$$

bo'lad.



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



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

Bu tenglamalardan ko'rinib turibdiki:

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

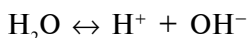
Massalar ta'siri qonunini noelektrolitlar va suvda suyultirilgan kuchsiz elektrolitlar uchun qo'llasa bo'lad. Hamma kuchli elektrolitlar (kislotalar, ishqorlar, tuzlar) va kuchsiz elektrolitlarning suvdagi konsentrlangan eritmalar massalar ta'siri qonuniga bo'ysunmaydi. Chunki bunday eritmalarda ionlararo ta'sir kuchi katta bo'lib (o'zaro tortishish kuchi paydo bo'lad), ionlarning harakati suyultirilgan kuchsiz elektrolitlardagiga nisbatan kamroqdir.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Kislotalar, ishqorlar va tuzlarning ion nazariyasi qanday tushuntiriladi?
2. Kislotalarning dissotsialanishini elektrolitik dissotsialanish nazariyasi orqali tushuntirib bering.
3. Tuzlarning dissotsialanishini elektrolitik dissotsialanish nazariyasi orqali tushuntirib bering.
4. Ostvaldning suyultirish qonuni qanday eritmalar uchun to'g'ri keladi?
5. K_{dis} suyultirilgan eritmalar uchun qanday ahamiyatga ega?

VI BOB.
SUVNING IONLANISHI.
VODOROD KO'RSATKICH

Analitik kimyoda qo'llaniladigan reaksiyalar ko'pincha suvdagi eritmalarda olib boriladi. Suv kuchsiz elektrolit bo'lib, juda kam darajada dissotsilanadi:



Suvning ionlanish darajasi juda kichik. Masalan, 25°C da 11 suvning 1:10000000 (yoki 10^{-7}) moligina ionlarga ajraladi.

Modomiki, H_2O ning 10^{-7} molekulasidan ionlanish natijasida bittadan H^+ va OH^- ionlari hosil bo'lar ekan, ularning toza suvdagi konsentratsiyasi:

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

H_2O ning ionlarga ajralish jarayonini boshqa kuchsiz elektrolitlardagidek, tegishli ionlanish konstantasining qiymati bilan ifodalash mumkin:

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

Ionlanish konstantasining qiymatini hisoblash qiyin emas. Ma'lumki, 11 suvning (25°C da) og'irligi 997g. H_2O ning molekulyar og'irligi 18.02 ga to'g'ri keladi. 11 suvda H_2O ning

mollar soni 25°C da $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{997}{18,02} = 55,37$ mol bo'ladi. Bundan

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

H_2O ni o'ng tomonga o'tkazib, tenglamani soddalashtiramiz:

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

Suv deyarli ionlanmagan molekular holida bo'lgani uchun ionlanish darajasining har qanday o'zgarishi ham suv mole-

kulalarining konsentratsiyasiga juda kam ta'sir qiladi. Shuning uchun yuqorida tenglamada keltirilgan $[H_2O]$ ning miqdori amalda o'zgarmas deb hisoblanadi. Shu bilan birga K_{muv} ning miqdori ham o'zgarmasdir. Demak, hosil bo'lgan tenglamaning o'ng tomoni, binobarin, $[H^+]\cdot[OH^-]$ ko'paytma ham o'zgarmas sonidir. Bu o'zgarmas miqdor *suvning ion ko'paytmasi* deyiladi va K_{H_2O} bilan ifodalanadi. Shunday qilib, $[H^+]\cdot[OH^-] = K_{H_2O} \cdot 25^\circ C$ da toza suvda $[H^+]\cdot[OH^-]=10^{-7}$, demak, shu haroratda $K_{H_2O}=10^{-7}\cdot 10^{-7}=10^{-14}$. Harorat ko'tarilganda, K_{H_2O} miqdori tez oshadi.

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

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

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

Xuddi shunga o'xshash, ishqoriy eritmalarda:

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

Neytral eritmalarda esa:

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

Demak, har qanday suvli eritmada, uning muhiti qanday bo'lishidan qat'iy nazar, H^+ ionlari ham, OH^- ionlari ham bo'lishi kerak.

H^+ ionlarining konsentratsiyasi 1 dan kichik bo'lgan hollarda bu qiymatning manfiy logarifmidan foydalanish qulay, u vodorod ko'rsatkich deb ataladi va pH bilan ifodalanadi:

$$pH = -\lg [H^+]$$

$[H^+] = 10^{-4}$ bo'lganda, $pH = -\lg[H^+] = -(-4) = 4$. Agar $[H^+] = 5 \cdot 10^{-10}$ bo'lsa, $pH = \lg 5 \cdot 10^{-10} = -(0,70 - 10) = 9,30$ bo'ladi.

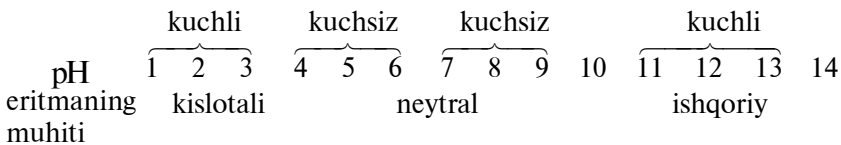
Birinchi eritma ($pH=4$) da $[H^+]$ qiymati 10^{-7} dan katta bo'lgani uchun kislotali muhitga ega. Ikkinchi eritma $pH=10$ da $[H^+]$ ning qiymati 10^{-7} dan kichik bo'lgani uchun ishqoriy muhitga ega bo'ladi.

Demak, kislotali eritmalarda $\text{pH} < 7$, ishqoriy eritmalarda esa $\text{pH} > 7$ va neytral eritmalarda $\text{pH} = 7$ bo'ladi. pH kamayishi bilan eritmaning kislotalikligi ortadi, pH ortishi bilan esa ishqoriylik ham ortib boradi. Masalan, $\text{pH} = 2$ bo'lganda, eritmaning muhiti $\text{pH} = 4$ bo'lgandagiga nisbatan ancha kislotali bo'ladi, chunki birinchi holda $[\text{H}^+]$ ionlarining konsentratsiyasi (10^{-2}) ikkinchisi (10^{-4}) ga qaraganda 100 marta ortiq. Shunga o'xshash, $\text{pH} = 12$ bo'lganda eritmaning muhiti $\text{pH} = 9$ ga qaraganda ancha ishqoriydir. Haqiqatan ham birinchi holda OH^- ionlarining konsentratsiyasi:

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

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

pH to'g'risidagi aytilganlarni quyidagi sxemada ko'rsatish mumkin:



Bu sxemada pH ning chetki qiymatlari taxminan 1n HCl eritmasidagi ($\text{pH} = 0$) va NaOH ning 1n eritmasidagi ($\text{pH} = 14$) vodorod ionlarining konsentratsiyasiga to'g'ri keladi. $\text{pH} < 0$ bo'lgan kislotali eritmalar va $\text{pH} > 14$ bo'lgan ishqoriy eritmalar ham bo'lishi mumkin, lekin eritmalarning kislotali yoki ishqoriyligini 1 litr eritmadagi kislota yoki ishqorning mollar soni bilan ifodalash qabul qilingan.

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

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

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

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

$$-1g [H^+] + (-1g[OH^-])=14$$

$$pH+pOH=14(25^{\circ}C \text{ da}) \text{ yoki } pH = 14 - pOH.$$

Eritmadagi pH ning qiymati kislotali va ishqoriy eritmalarda rangi turlicha bo'ladigan maxsus reaktivlar — indikatorlar yordamida aniqlanadi.

Har xil masalalarni yechishda $[H^+]$ ni pH ga va aksincha, pH ni $[H^+]$ ga aylantirib hisoblashga to'g'ri keladi. Xuddi shunga o'xshash, ba'zan biror kislota yoki asosning pH qiymatini hisoblashga to'g'ri keladi va h.k.

Bunday hisoblashlar bilan bir necha misolda tanishib chiqamiz.

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

Yechish:

$$pH = -1g[H^+] = -1g5 \cdot 10^{-4} = -(1g5 + 1g10^{-4}) = -(0,70 - 4) = 3,30;$$

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

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

Yechish:

$$pH = -1g4,5 \cdot 10^{-11} = -(0,65 - 11) = 10,35$$

$$pOH = 14 - 10,35 = 3,65$$

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

Yechish:

$$1g[H^+] = -pH = -4,87 = -(5 - 0,13) = 5 + 0,13; \text{ bundan}$$

$$[H^+] = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{1,3 \cdot 10^{-5}} = 7,41 \cdot 10^{-8}$$

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

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

$$\text{Demak, } pH = -1g 3 \cdot 10^{-3} = -(0,48 - 3) = 2,52.$$

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

Yechish:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{HaOH}} = 5 \cdot 10^{-2}$$

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

$$\text{pH} = 14 - 1,30 = 2,70.$$

Nazorat savollari va topshiriqlar

- 1. Suvning ionlanishi.*
- 2. Ionlanish konstantasi qanday topiladi?*
- 3. Suvning muvozanat konstantasi qanday topiladi?*
- 4. Eritmaning pH i deb nimaga aytiladi?*
- 5. Eritmaning muhiti pH orqali qanday ajratiladi?*
- 6. pH bilan $[\text{H}^+]$ orasida bog'liqlik tenglamasini yozib, tushuntirib bering.*
- 7. Suvning ion ko'paytmasi deb nimaga aytiladi?*
- 8. Har qanday suvli eritmalarda uning muhiti qanday bo'lishidan qat'iy nazar, qanday ionlar mavjud bo'ladi?*

VII BOB. BUFER ERITMALAR

Kimyoviy analiz vaqtida cho‘ktirish, eritish, rangli birikmalar hosil qilish kabi jarayonlarda eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi (pH) ni zaruriy qiymatda saqlab turish kerak. Buning uchun analitik reaksiyalarni bufer eritmali muhitda olib borish tavsiya etiladi. Buferli eritmalarning pH qiymati eritma suyultirilganda yoki konsentratsiyasi oshirilganda, aralashmaga kislota yoki ishqor qo‘shilganda nihoyatda kam o‘zgaradi.

Ko‘pchilik analitik reaksiyalarda ionlarni ajratishda suvli eritmada muhitni o‘zgartirmasdan olib boriladi. Masalan:

1. I, II guruh kationlarini cho‘ktirish uchun $\text{pH} = 9,2$ bo‘lishi shart.

2. Ba^{2+} ionlarini $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bilan cho‘ktirish uchun $\text{pH} = 4 \div 5$ bo‘lishi kerak.

3. Ko‘pchilik kationlarning organik reaktivlar bilan birikmalari ma’lum bir pH da hosil bo‘ladi. Eritmaning pH ini deyarli doimiy o‘zgartirmay ushlab turish uchun bufer eritmalar ishlatiladi.

Toza suvga kuchli kislota yoki kuchli ishqordan oz miqdorda qo‘shilsa, eritmaning pH i keskin o‘zgaradi. Kuchsiz asos va uning tuz aralashmasiga oz miqdorda kuchli kislota yoki ishqor qo‘shilsa, eritma pH ning o‘zgarishi butunlay boshqacha bo‘ladi. Shunday qilib, eritmada bunday (bufer) aralashmaning bo‘lishi eritma pH ini o‘zgartiradigan har qanday omillarning ta’sirini kamaytirib, undagi H^+ va OH^- ionlarning konsentratsiyasini ma’lum miqdorda saqlab turadi. Ana shunday eritmalar, aralashmalar rostlovchi (regulyator) bufer tizimlar deyilali.

Bufer tizimlar bir vaqtning o‘zida biror kuchsiz kislota va uning tuzidan, kuchsiz asos va uning tuzidan yoki o‘rta kuchsiz kislota va shunga muvofiq keladigan tuz aralashmasidan tayyorlanadi.

Bufer ta’sirining mohiyati quyidagicha: bufer aralashma tarkibiga kirgan birikmalardan bittasi vodorod ionini va boshqasi

gilroksil ionini bog‘lab, kuchsiz elektrolitning (kislota, suv yoki asos) molekulasini hosil qiladi.

Agar bir litr suvda 0,01 mol HCl eritilsa, xlorid kislotaning 0,01 n eritmasi hosil bo‘lib, bu eritmada H^+ ionlarining konsentratsiyasi 10^{-2} bo‘ladi. Demak, bunda eritmaning pH i 7 dan ≈ 2 gacha kamayadi. Bir litr toza suvda 0,01 mol o‘yuvchi natriy eritilsa, eritmaning pH i 14 dan ≈ 12 gacha kamayishini hisoblab topish mumkin: $pOH = 2$; $pH = 14 - 2 = 12$.

Kuchli kislota va ishqorlarning juda suyultirilgan eritmalariga yoki kuchsiz kislota va asoslarning konsentrlangan eritmalariga oz miqdorda kuchli kislota yoki ishqor qo‘shilsa, pH keskin o‘zgaradi.

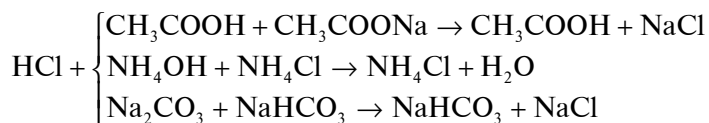
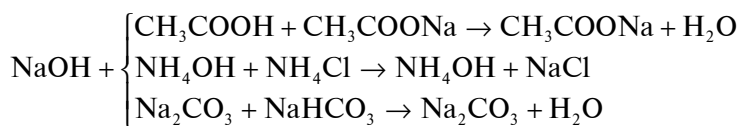
Masalan, pH i 5 ga teng bo‘lgan $1 \cdot 10^{-5}$ M HCl eritmasiga 0,01 M HCl qo‘shilsa, eritmadagi kislotaning umumiy konsentratsiyasi $10^{-5} + 10^{-2} = 10^{-3}$ g-ion/mol bo‘ladi va eritmaning pH i 5 dan 3 gacha o‘zgaradi, ya’ni ikki birlikka kamayadi. $11 \cdot 10^{-5}$ M HCl eritmasiga 0,01 mol NaOH qo‘shilganda, NaOH ning eritmadagi konsentratsiyasi: $10^{-2} + 10^{-5} = 10^{-3}$ M ga teng bo‘ladi. Natijada bu eritmaning pOH i 2 ga teng bo‘lib, $pH = 12$ bo‘ladi. Demak, o‘yuvchi natriy qo‘shilishi natijasida eritmaning pH i 7 birlikka o‘zgaradi.

Kuchsiz kislota va uning tuzi aralashmasiga oz miqdorda kuchli kislota yoki ishqor qo‘shilsa, pH ning o‘zgarishi butunlay boshqacha bo‘ladi. Haqiqatan ham, konsentratsiyalari 0,1 M bo‘lgan CH_3COOH va CH_3COONa aralashmasining bir litrga 0,01 mol HCl qo‘shilsa, eritmadagi H^+ ionlarining konsentratsiyasi, yuqorida ko‘rganimiz kabi ko‘p ortmaydi, chunki bu ionlar erkin holatda qolmasdan, darhol tuzning CH_3COO^- ionlari bilan bog‘lanib, ionlangan molekulaga aylanadi.

Shunday qilib, eritmalar kuchsiz kislota va uning tuzi bo‘lishi eritmaning pH ini o‘zgartiradigan har qanday omillarning ta’sirini kamaytirib, undagi H^+ ionlarining konsentratsiyasini ma’lum miqdorda saqlab turadi. Bunday aralashmalar regulyator yoki *bufe aralashmalar* deyiladi. Masalan:

pH	1 – 2	3 – 4	4 – 5	5 – 6	9 – 10
bufe aralashmalar	$\left\{ \begin{array}{l} HCl \\ KCl \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} HCOOH \\ HCOONa \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} Na_2HPO_4 \\ NaH_2PO_4 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_4OH \\ NH_4Cl \end{array} \right\}$

Har qanday bufer eritma aralashmasiga faqat aniq miqdorda kislota yoki asosni ko‘shib, eritmaning pH ni doimiy (juda kam o‘zgaradigan) saqlash mumkin. Masalan, bufer aralashmalarga xlorid kislota yoki natriy gidroksidning oz miqdorini qo‘shganda quyidagi reaksiya sodir bo‘ladi.



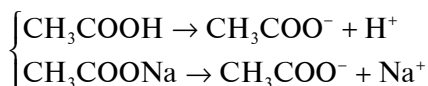
Eritmaga kiruvchi H^+ yoki OH^- ionlari dissotsilanish darajasi kam bo‘lgan sirka kislota molekulari holida bog‘lanadi yoki dissotsilanmagan suv molekulasiga bog‘lanadi. Biroq bu ionlarning kamayishi sirka kislota molekulasining dissotsilanishi hisobiga to‘ldirib turiladi. Shunday qilib, eritmaning pH i kislota yoki ishqor qo‘shilgandan keyin amalda o‘zgarmaydi.

Bufer tizimlar ikkita parametr, ya‘ni hosil qilingan pH qiymati va bufer sig‘imi bilan ta‘riflanadi. Bufer tizimning pH qiymati haqida va uning ta‘rifi yuqorida aytib o‘tildi. Endi bufer sig‘imi haqida to‘xtalib o‘tamiz. Bufer sig‘imi eritmalar aralashmasining buferligi o‘lchovidir. Bufer eritmaning bufer sig‘imi qancha katta bo‘lsa, u shuncha ko‘p miqdordagi kislota yoki ishqor ta‘siridan o‘zining pH qiymatini o‘zgartirmay saqlay oladi.

1 litr bufer eritmaga qo‘shilganida eritma pH ini bir kattalik o‘zgartirish uchun sarflanishi kerak bo‘lgan kuchli kislota yoki asosning g-ekvivalentlar soni ayni eritmaning bufer sig‘imi deb ataladi.

BUFER ARALASHMASINING pH ni HISOBLASH

Ushbu bufer aralashmani ko‘rib chiqamiz:



CH_3COOH kuchsiz kislota bo‘lganligi uchun eritmada deyarli ionlanmagan molekularlar holida bo‘ladi. Bundan tashqari kislota ionlanishi bir xil ionli tuz ishtirokida yana ham kamayadi. Shuning uchun kislota ionlanmagan molekulari konsentratsiyasi uning eritmadagi umumiy konsentratsiyasiga teng, ya’ni $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{kisl}}$, deb qabul qilish mumkin.

Biroq CH_3COONa tuzi to‘liq dissotsilangan, CH_3COOH juda kam dissotsilangan, demak eritmadagi deyarli hamma CH_3COO^- anionlari tuzning dissotsilanishidan hosil bo‘ladi. Tuzning har bir dissotsilangan molekulari bittadan CH_3COO^- ion bergani uchun quyidagicha yozamiz:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]^- \approx C_{\text{tuz}}$$

Bularning hammasini hisobga olib, sirka kislota ionlanish konstantasi tenglamasidan $[\text{H}^+]$ ning qiymatini aniqlaymiz:

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

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

yoki

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

Bu tenglamani logarifmlab, ishoralarini teskarisiga almashtirsak:

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

yoki

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{kisl}} - \lg \frac{C_{\text{kisl}}}{C_{\text{tuz}}}$$

bo‘ladi. Bunda $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, $\text{p}K_{\text{kisl}} = -\lg K_{\text{kisl}}$ kislota kuchi ko‘rsatkichi. Endi kuchsiz asoslar bilan ular tuzlarining aralashmasini ko‘rib chiqamiz. Masalan, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$. Bunda NH_4OH ning ionlanish konstantasi tenglamasi:

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

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

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_{\text{asos}} \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}; \dots [\text{OH}^-] = K_{\text{asos}} \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Bu tenglamani ham logarifmlab, ishoralarini teskariga almashtirsak:

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

yoki

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{asos}} - \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Lekin $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ bo'lgani uchun: $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ yoki

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{asos}} + \lg \frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}$$

Tenglamadagi nisbat $\frac{C_{\text{kisl}}}{C_{\text{tuz}}}$ yoki $\frac{C_{\text{asos}}}{C_{\text{tuz}}}$ lar 1/10 yoki 10/1 ga teng bo'lishi mumkin. Unda $\text{pH} = \text{p}K_{\text{kisl}} + 1$ yoki $\text{pOH} = 14 - \text{p}K_{\text{kisl}} + 1$ bo'ladi.

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

ERUVCHANLIK KO'PAYTMASI

Geterogen tizimlardagi muvozanat

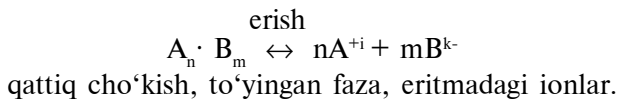
Yuqorida gomogen (bir jinsli) tizimdan iborat elektrolitlar eritmasidagi ionlar muvozanatiga doir misollar ko'rib chiqilgan edi. Analizda anchagina murakkab geterogen (ko'p jinsli) tizimlar bilan ham ish olib borishga to'g'ri keladi. Masalan, moddaning to'yingan eritmasi va uning shu eritmadagi cho'kmasidan iborat tizim, bir-biri bilan aralashmaydigan ikki suyuqlik, suyuqlik va u bilan muvozanatda turgan gaz shunday tizimlardir.

Analiz jarayonida o'tkaziladigan cho'ktirish reaksiyalarida ana shunday geterogen tizimlar bilan ish ko'riladi, shuning uchun ham ularni o'rganish analitik kimyoda nihoyatda muhimdir.

Ikki va undan ortiq fazadan tashkil topgan kimyoviy va fizik-kimyoviy tizimlar geterogen tizimlar deyiladi. Geterogen tizimning bir-biridan chegara sirtlar bilan ajraladigan ayrim qismlari faza deyiladi. Masalan, to‘yingan eritma va undagi cho‘kma geterogen tizimning ayrim fazalaridir. Fazalar gaz, suyuqlik, qattiq jism bo‘lishi mumkin. Shunga ko‘ra gaz-suyuqlik, gaz-qattiq modda, suyuqlik-suyuqlik va suyuqlik-qattiq modda tipdagi tizimlarga bo‘linadi. Fazalararo jarayonlar metallurgiyada katta ahamiyatga ega bo‘lib, moddalarni aniqlashda, ajratishda keng foydalaniladi. Bu jarayonlar qatoriga cho‘kma hosil bo‘lishi va erishi, adsorbsiya, suyuqlikdan ekstraksiyalash, qattiq jismdan ekstraksiya qilish va analitik haydashlar kiradi. Bunda «metallurgiyada analitik nazorat» qo‘llaniladigan, ya‘ni moddalarni ajratish va analitik reaksiyalarni olib borishga doir jarayonlarni ko‘rib chiqamiz.

Tahlilda cho‘ktirish reaksiyalarida geterogen tizimlar bilan ish ko‘riladi, shu sababli bu reaksiyalarga mukammalroq to‘xtalib o‘tamiz. Cho‘kma va eritma ikki faza, ya‘ni qattiq va suyuq fazadan iborat. Eritmalarda yaxshi erimaydigan cho‘kmalar hosil bo‘lib, cho‘kma bilan eritma orasida dinamik muvozanat qaror topadi. Modda molekulasining oz qismi cho‘kmadan eritmaga ion holda o‘tsa, shunday molekular eritmadan cho‘kmaga o‘tadi.

Agar kam eruvchan elektrolitning tarkibi $A_n \cdot B_m$ formulaga muvofiq kelsa, uning elektrolitik dissotsilanish tenglamasi:



Bunda i^+ va k^- kation va anionning zaryadini bildiradi.

Qattiq fazasi bilan dinamik muvozanatda bo‘lgan eritma to‘yingan eritma deyiladi.

Muvozanat paytida o‘zgarmas haroratda yuqorida yozilgan tenglama ham massalar ta’siri qonuniga bo‘ysunadi, shu sababli quyidagicha yozish mumkin:

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

yoki $[A_n B_m]$ cho‘kmaning konsentratsiyasini o‘zgarmas deb qabul qilinsa, unda

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

bu yerda K — muvozanat konstantasi.

Muvozanat konstantasini ham, dastlabki moddaning berilgan haroratdagi konsentratsiyasini ham o'zgarmas deb qabul qilsak, eruvchanlik ko'paytmasi ham o'zgarmas bo'ladi:

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

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

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

$$EK_{Ba_3(PO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2$$

Moddaning eruvchanlik ko'paytmasi shu moddaning tabiatiga, haroratga va erituvchiga bog'liq.

Cho'kma hosil bo'lishi va uning erishi bilan EK orasidagi bog'lanish. Eruvchanlik qoidasiga muvofiq qiyin eriydigan elektrolit ionlari konsentratsiyalarining ko'paytmasi — «ionlar ko'paytmasi» berilgan haroratda eruvchanlik ko'paytmasiga teng bo'lgandagina eritma shu elektrolitga nisbatan to'yingan bo'ladi.

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

Haqiqatan ham elektrolitning ionlar konsentratsiyasini oshirish bilan shu elektrolit ionlarining qattiq faza sirtiga cho'kish tezligini oshiramiz. Ionlar ko'paytmasining qiymati eruvchanlik ko'paytmasi qiymatiga tenglashganda har ikkala tezlik — erish va cho'kish tezliklari baravarlashadi. Agar ionlar ko'paytmasining qiymati yanada ko'proq ortib, eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan oshib ketsa, cho'kish jarayonining tezligi erish jarayonining tezligidan ortib ketadi va eritmadan cho'kma ajrala boshlaydi. To'yingan eritma o'ta to'yingan eritmaga aylanadi.

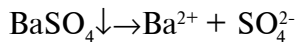
Shunday qilib, qiyin eruvchan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasi ayni haroratda va bosimda doimiy qiymatga ega bo'ladi.

Eruvchanlik ko'paytmasi qoidasiga muvofiq cho'kmalar hosil bo'lishini tushuntiramiz. Ionlar konsentratsiyasining ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasidan kam bo'lsa, eritma to'yingan bo'ladi.

Aksincha, ionlar konsentratsiyasining ko‘paytmasi eruvchanlik ko‘paytmasidan ortiq bo‘lsa, eritma o‘ta to‘yingan bo‘ladi va bunda eritmadan erigan moddaning bir qismi vaqt o‘tishi bilan qattiq faza holida ajraladi, ya’ni cho‘kmaga tushadi. To‘yingan va to‘yinmagan eritmalarda cho‘kma hosil bo‘lmaydi.

Biror eritmaning to‘yinmagan eritmasini to‘yingan va hatto o‘ta to‘yingan eritmaga aylantirish mumkin. Buning uchun unga tarkibida shu eritmadagi biror ion bilan bir ismli ion bor elektrolit quyish kerak.

Masalan, BaSO_4 eritmasiga SO_4^{2-} ion beradigan elektrolit (masalan, H_2SO_4) qo‘shilsa, eritmada SO_4^{2-} ionining miqdori ko‘payib boradi va $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ qiymat eruvchanlik ko‘paytmasi qiymatidan ortib ketadi. Natijada BaSO_4 cho‘kmaga tusha boshlaydi. Ba, aksincha, bu ionlardan birortasi kamaytirilsa, cho‘kma erishi mumkin.



$$E_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 1,05 \cdot 10^{-10} \text{ g ion/l, bundan}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1,02 \cdot 10^{-5}$$

a) to‘yingan eritmada

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

$$1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,02 \cdot 10^{-5} = 1,05 \cdot 10^{-10}$$

b) to‘yinmagan eritmada

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

$$1,02 \cdot 10^{-6} \cdot 1,0 \cdot 10^{-6} < 1,05 \cdot 10^{-10}$$

d) o‘ta to‘yingan eritmada

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

$$1 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^{-4} > 1,05 \cdot 10^{-10},$$

ya’ni, ionlar konsentratsiyasining ko‘paytmasi E_K dan 100 marta katta bo‘ladi.

Masalan, qiyin eriydigan cho‘kma $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ uchun

$$E_{\text{Ba}_3\text{PO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

Moddaning eruvchanligi ma’lum bo‘lsa, undan foydalanib E_K ning qiymatini hisoblash mumkin. Aksincha, E_K ning qiymatidan foydalanib, moddaning eruvchanligini (1 l eritmadagi molekullar yoki grammlar sonini) aniqlasa bo‘ladi.

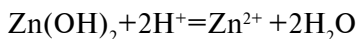
AMFOTERLIK

Bir qator moddalar eritmalarda sharoitga qarab ham kislota, ham asos xossalarini namoyon qiladi. Ma'lumki, tipik metallarning gidroksidlari asoslardir.

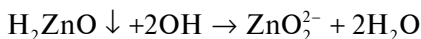
Metallmaslarning va ba'zi metallarning gidroksidlari o'zlarining kimyoviy xossalari jihatidan gidroksidlarga qarama-qarshi bo'lgan birikmalar sinfi — kislotalar qatoriga kiradi. Shunday gidroksidlar ham borki, ular ham kislota, ham asos xossalarini namoyon qiladi, ular amfoter gidroksidlar, bu hodisaning o'zi esa amfoterlik deyiladi.

Amfoter gidroksidlarga $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ va boshqalar kiradi.

Amfoter gidroksidga misol sifatida rux gidroksidning ayrim xossalarini ko'rib chiqamiz. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ boshqa asoslar singari kislotalarda erib tuz hosil qiladi va asos xossalarini namoyon qiladi:



Ammo $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ishqorlarda ham eriydi va sinkatlar hosil qiladi:



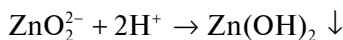
Rux gidroksidining ortiqcha miqdordagi ishqorda erishi quyidagi tenglama bo'yicha boradi:



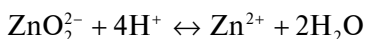
ya'ni, kompleks anion hosil bo'ladi.

Kislotali eritmalarda rux ionlari, asosan, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ kationlari holida, ishqorli muhitda esa ZnO_2^{2-} anionlari holida bo'ladi.

Agar ZnO_2^{2-} ionini Zn^{2+} kationlariga aylantirish kerak bo'lsa, eritmaga kislota qo'shish zarur. Bunda avval $\text{Zn}(\text{OH})_2$ cho'kmasi hosil bo'ladi so'ngra u ortiqcha qo'shilgan kislotada erib ketadi:



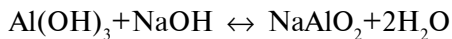
Umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Amfoter gidroksidlarning asos xossalari kislotali muhitda, kislota xossalari esa ishqoriy muhitda namoyon bo‘ladi. Masalan, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ham asos, ham kislota xossalari namoyon qiladi va suvdagi eritmalarda H^+ hamda OH^- ionlarini hosil qilib dissotsilanadi:



Shuning uchun alyuminiy gidroksid kislotalarda ham, ishqorlarda ham eriydi. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ning o‘yuvchi ishqorda erishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Haqiqatda alyuminiy gidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3$ ishqorlar ta‘sirida tarkibida $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ anioni bo‘lgan gidroksotuzlar hosil qiladi:



Amfoter gidroksidlardagi metall ionlarning amfoterlik xossalariidan foydalanib, ularni III guruhning boshqa kationlaridan ajratish mumkin. KOH ta‘sirida III guruhning barcha kationlari gidroksidlar ko‘rinishida cho‘kadi. Ammo ortiqcha ishqor ta‘sir ettirilganda, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ va $\text{Zn}(\text{OH})_2$ gidroksidlar eriydi. Ular eritmada sinkat ZnO_2^{2-} , alyuminat AlO_2^- va xromit CrO_2^- anionlari holida bo‘ladi.

Sifat analizida amfoterlikdan ionlarni ajratishda, ularning eritma tarkibida borligini isbotlash uchun ham foydalaniladi. Masalan, aralashmada Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlar bo‘lgan eritmaga natriy gidroksid NaOH ni qo‘shsak, ionlarning bir qismi cho‘kmaga tushadi: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$; eritmada esa AlO_2^- , ZnO_2^{2-} , PbO_2^{2-} ionlar qoladi.

TUZLAR GIDROLIZI

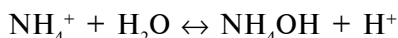
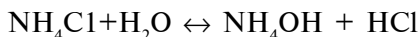
Guruh kationlariga yoki ayrim kationga xos analitik reaksiyalar o‘tkazilayotganda ba‘zi kationlar tuzlarining gidrolizi, gidroksidlarining amfoterligi, oksidlanish darajasining o‘zgarishi kabi kimyoviy hodisalarga duch kelinadi. Bundan tashqari analiz jarayonida eritmada kompleks birikmalar kolloid eritmalarining hosil bo‘lish hollari ham uchrab turadi. Bular orasida tuzlarning gidrolizi muhim ahamiyatga ega.

Erigan tuz ionlarining suv ionlari H^+ va OH^- bilan o'zaro ta'siri gidroliz deyiladi.

Agar suvda H^+ ionlari tuz ionlari bilan biriksa, eritmada ortiqcha OH^- ionlar hosil bo'lib, bunda muhit ishqoriy bo'lib qoladi ($pH > 7$). Agar tuz ionlari o'ziga OH^- ionlarini birlashtirib olsa, eritmada H^+ ionlar ortiqcha bo'lib qoladi. Eritma kislotali muhit namoyon qiladi ($pH < 7$).

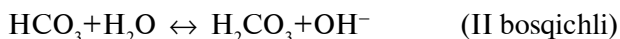
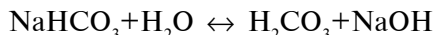
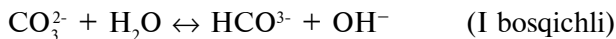
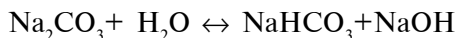
Tuzlarning gidrolizi uch xil bo'ladi.

1. Kuchli kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar (NH_4Cl , $CuSO_4$, $ZnCl_2$) (kation bo'yicha gidrolizlanadi), masalan:



Tuz kationi ko'p zaryadli bo'lsa, gidroliz bosqichli o'tadi.

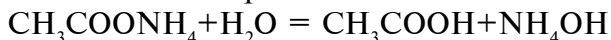
2. Kuchli asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar (Na_2CO_3 , KCN) gidrolizi (anion bo'yicha gidroliz):



3. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizi (gidroliz kation va anion orqali o'tadi).

Bu tuzlarning eritmaları gidroliz natijasida hosil bo'ladigan asos va kislotalarning dissotsilanish konstantasining qiymatlari bir-biriga yaqin bo'lganda, ya'ni ularning kuchi amalda teng bo'lgandagina neytral muhitga ega bo'ladi. Kuchsiz kislota va unga nisbatan kuchliroq asosdan hosil bo'lgan tuzlarning eritmasi gidroliz tufayli ishqoriy muhitga ega bo'ladi, masalan: $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$ ($pN=9,2$).

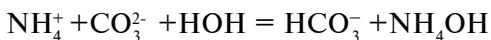
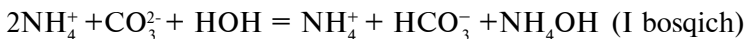
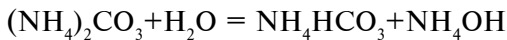
Ammoniy atsetat CH_3COONH_4 tuzi — kuchsiz ishqor NH_4OH kationi va kuchsiz kislota anionidan hosil bo'lgan tuzning gidrolizini ko'rib chiqamiz:



Gidroliz natijasida kuchsiz ishqor va kuchsiz sirka kislota hosil bo'ladi. NH_4OH ($1,76 \cdot 10^{-5}$) va CH_3COOH ning dissotsilanish

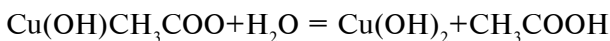
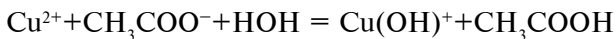
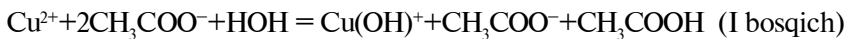
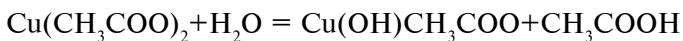
konstantasi $1,76 \cdot 10^{-5}$ deyarli baravar bo‘lganligi sababli H^+ va OH^- ionlari ham o‘zaro teng miqdorda bog‘lanadi va shuning uchun ham eritmaning muhiti amaliy jihatdan neytral ($pH=7$) bo‘ladi.

Ko‘p negizli kuchsiz kislota anionlari hosil qilgan tuzlar bosqichli gidrolizlanadi, bunda oraliq mahsulot sifatida nordon tuzlar hosil bo‘ladi. Masalan, $(NH_4)_2CO_3$ — kuchsiz ishqor kationi va kuchsiz H_2CO_3 kislota anionidan hosil bo‘lgan tuz quyidagicha gidrolizlanadi:



Gidroliz natijasida $(NH_4)_2CO_3$ tuzi I bosqichda HCO_3^- anionlari va NH_4OH gidroksid hosil qiladi. NH_4OH ning dissotsilanish darajasi HCO_3^- ning dissotsilanish darajasidan ancha kattaroq, shuning uchun eritma muhiti kuchsiz ishqoriy bo‘ladi.

$Cu(CH_3COO)_2$ — mis atsetat kuchsiz gidroksid kationi va kuchsiz kislotaning anionidan hosil bo‘lgan tuzning suvdagi gidrolizini quyidagicha yozish mumkin:



Reaksiya tenglamalaridan ko‘rinib turibdiki, gidroliz ham kation, ham anion bo‘yicha ketadi. Gidroliz natijasida kuchsiz gidroksid $Cu(OH)_2$ va kislota CH_3COOH hosil bo‘ladi. CH_3COOH ning dissotsilanish darajasi $Cu(OH)_2$ nikiga qaraganda kattaroq, shuning uchun gidrolizlanishda eritmaning muhiti kuchsiz kislotali bo‘ladi.

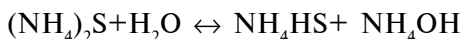
Kuchli asos va kuchli kislotadan hosil bo‘lgan tuzlar. Bunday tuzlar gidrolizlanmaydi. Chunki ular suvda eriganda

suvning dissotsilanishdan hosil bo'ladigan H^+ ionlari ham, OH^- ionlari ham o'zaro bog'lanmaydi. Bunda hosil bo'ladigan kislota ham, asos ham kuchli bo'ladi, eritmada to'la dis-sotsilanadi.

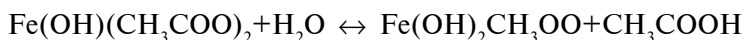
Suv ionlari bog'lamaganligi uchun eritmaning pH i ham o'zgarmaydi. Demak, bu holda tuz eritmasining pH i tuzni eritish uchun ishlatilgan suvning pH i bilan belgilanadi ($pH=7$).

Analitik amalda tuzlarning gidrolizlanishi tez-tez uchrab turadi. Ko'p hollarda u analitik reaksiyani o'tkazishga xalaqit beradi, shuning uchun uning sodir bo'lishiga yo'l qo'yilmaydi.

Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ionlarini ammoniy sulfid bilan cho'ktirishda gidrolizlanishning oldini olish uchun NH_4OH ning suvdagi eritmasidan qo'shish kerak:



Ba'zan Al^{3+} , Fe^{3+} ionlari eritmadan natriy atsetat CH_3COONa yordamida cho'ktiriladi. Eritmani suv bilan suyultirish va qizdirish temir tuzlarining gidrolizlanishini kuchaytiradi va asosli tuzlarni cho'kmaga tushirishga olib keladi:

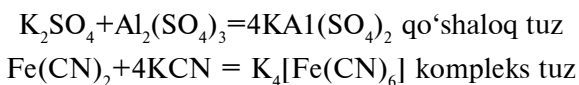


KOMPLEKS BIRIKMALAR

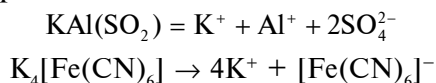
Tarkibiga kompleks ionlar kirgan elektrolitlar kompleks birikmalar jumlasiga kiradi. Kompleks birikmalar markaziy ion (atom) va uni o'rab olgan ligandlardan, ya'ni addendlardan tuzilgan.

Addendlar deb ataluvchi manfiy ionlar yoki neytral molekular koordinatlangan, ya'ni bog'langan bo'ladi. Kompleks hosil qiluvchi ionlar addendlar bilan birgalikda kompleks birikmaning ichki koordinatsion sferasini tashkil qiladi. Ko'pchilik koordinatsion birikmalarda ichki sferadan tashqari manfiy yoki musbat ionlardan iborat tashqi koordinatsion sfera ham bo'ladi.

Qo'shaloq tuzlar kabi kompleks birikmalar ham o'rta tuzlarning o'zaro birikib, ancha murakkabroq tarkibli birikmalarga aylanishidan hosil bo'ladi, masalan:



Kompleks tuzlar qo'shaloq tuzlardan dissotsilanish sifati jihatidan farq qiladi:



Kompleks tuz $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ suvdagi eritmada K^+ kationiga va $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ kompleks anioniga dissotsilanadi, bu anionda Fe^{2+} ionini ham, CN^- ionini ham aniqlab bo'lmaydi, chunki ular eritmada erkin holda uchramaydi.

Sifat va miqdoriy analizda ko'pchilik elementlarni topish va miqdorini aniqlashda tayyor kompleks tuzlar ishlatiladi yoki reaksiya natijasida kompleks birikmalar hosil qilinadi. Kompleks tuzlar yuqori tartibdagi birikmalarga kiradi, ularning tarkibida bir yoki ikkita kompleks ion bo'ladi.

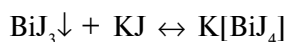
Kompleks birikmalar yoki ionlar qattiq holatda ham, eritma holida ham bir xil tarkibga ega bo'ladi.

Kompleks birikmalarning olinish usullari quyidagicha:

1. Biriktirish usuli:



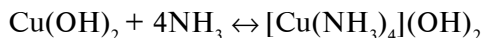
Vismut yodid BiJ_3 ning qo'ng'ir cho'kmasiga KJ eritmasidan ortiqcha qo'shilsa, cho'kma kompleks hosil qilib, erib ketadi:



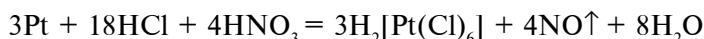
Atsidokomplekslarni olishda ham kompleks hosil qiluvchi reagentdan ortiqcha ta'sir ettirib, u kompleks ion holida bog'lanadi.

2. Kirishish-qo'shish usuli.

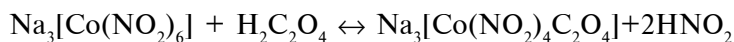
Kompleks hosil qiluvchiga eritmada neytral molekula (NH_3 yoki H_2O) ni biriktirish:



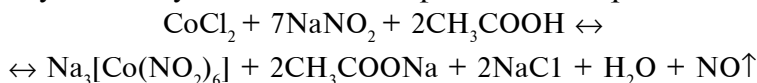
3. Metallarni kislotalar aralashmasida eritish:



4. Siqib chiqarish usuli, bunda, odatda, komplekslarning aralashma ligandlari hosil bo'ladi:

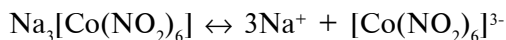


5. Ba'zi metallarning kompleks ionlari oksidlanish darajasini o'zgartirishga moyil bo'lganligi uchun oksidlanish-qaytarilish reaksiyasidan foydalanib ham komplekslar hosil qilish mumkin:

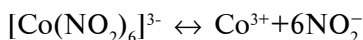


Kompleks birikmalarning suvli eritmalaridagi muvozanati.

Kompleks birikmalar suvli eritmada ikki bosqichda dissotsilanadi. Birinchi bosqichda kompleks tuz quyidagicha dissotsilanadi:



Ikkinchi bosqichda esa kompleks ion kuchsiz elektrolitga o'xshash qaytar tarzda murakkab dissotsilanadi. Kompleks ionning dissotsilanish jarayonining sxemasini quyidagicha yozish mumkin:



Bu qaytar jarayonning muvozanati massalar ta'siri qonuniga bo'ysunadi va muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

$$K_{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}} = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NO}_2^-]^6}{[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}} = K_8$$

Bunda: K_6 — kompleks ionning beqarorlik konstantasi, uning qiymati qancha katta bo'lsa, berilgan kompleks shuncha kuchli dissotsilanadi.

Komplekslarning beqarorlik konstantasining qiymati ma'lum bo'lsa, kompleks tuzlarning eritmalarida hosil bo'lgan oddiy ionlarning konsentratsiyasini nazariy yo'l bilan hisoblab chiqarish mumkin. Masalan:



reaksiyada beqarorlik konstantasining qiymatiga qarab, K^+ ionlar konsentratsiyasini hisoblab chiqarsa bo'ladi.

Kompleks ionlar musbat hamda manfiy zaryadlangan bo'lishi mumkin, masalan: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}[\text{CNS}_4]^{2-}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ va b.

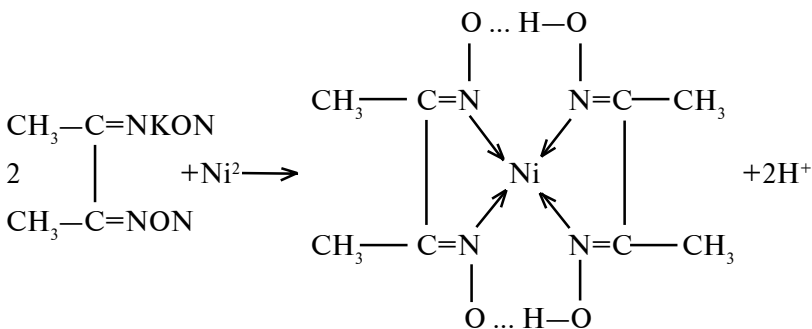
A. Verner nazariyasiga muvofiq, har qanday kompleks ion markaziy iondan, boshqacha aytganda, kompleks hosil qiluvchi iondan va u bilan bog'langan *ligandlar* yoki

addendlar deb ataladigan molekullardan (anionlardan) tashkil topadi.

Masalan: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ molekulasida Co^{3+} — kompleks hosil qiluvchi markaziy ion, markaziy ion hosil qilgan kompleksning tashqi sferasida 3 ta bir xil zaryadli Na^+ ioni bor. Molekula elektroneytral bo'lgani uchun kompleks $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{-3}$ ning zaryadi (-3) ga teng bo'lishi kerak. Ammo addend bo'lgan NO_2^- ionlarining zaryadi (-6) bo'lgani uchun kompleks hosil qiluvchi ionning zaryadi (3+). Kompleks ionning zaryadi kompleks hosil qiluvchi bilan addendlar zaryadlarining algebraik yig'indisiga teng. Masalan, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kationning zaryadi $(+1)+0 = +1$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-2}$ anionning zaryadi esa $(+2)+(-4) = -2$ va h.k.

Kompleks hosil qiluvchi ion bilan kompleksga koordinatlangan addendlarning umumiy soni kompleks hosil qiluvchi ionning koordinatsion soni deyiladi. Ko'pchilik kompleks hosil qiluvchi ionlar: Co^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} va b. koordinatsion soni 6 ga teng. Koordinatsion soni 2, 4, 8 bo'lgan ionlar ham bor.

Kompleks birikmalarni o'rganishda L.A.Chugayevning ishlari katta ahamiyatga ega. U metall ionlarining asosiy bog'lanishdan tashqari donor-akseptor (koordinatsion) bog'lanish orqali birikkan ichki kompleks birikmalari bo'lishini isbotlab berdi. Masalan, ushbu reaksiyada nikel dimetilglioksimatda Ni^{2+} ion iikki molekula dimetilglioksimning kislota guruhlari $=\text{NOH}$ dagi iikki vodorod atomi o'rnini olish bilan birga, shu ikkala guruhdagi azot atomlari bilan ham koordinatsion bog' bilan birikadi (Chugayev reaksiyasi):



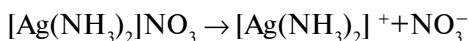
Hozirgi vaqtda anorganik analizda oddiy organik moddalardan (sirka kislota, oksalat kislota, amil spirt va b.) tashqari molekulasida har xil funksional guruhlar — benzol halqasi, tetrasiklik halqa va b. bo‘lgan murakkab organik reaktivlardan ham keng foydalanilmoqda.

Anorganik tahlilda 4000 dan ko‘proq organik reaktivlar qo‘llanilmoqda. Bu reaktivlar *organik-analitik reaktivlar* (OAR) deyiladi. Ular keng qo‘lanilishining sababi anorganik reaktivlarga qaraganda tanlovchanligi (ya’ni, kam ionlar bilan reaksiyaga kirishi) va sezgirligidir, ya’ni juda oz miqdordagi ionlarni ham aniqlashga imkon beradi.

Analitik reaksiyalarda ishtirok etadigan, keng tarqalgan organik guruhlar misollar: karboksil — COOH, gidroksil — OH, sulfon — SO₃H, oksim = NOH, birlamchi amin — NH₂, ikkilamchi amin = NH, karbonil = CO va b.

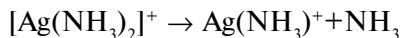
Barcha kompleks ionlar barqarorligi jihatidan bir-biridan farq qiladi. Ular kuchsiz elektrolitlar kabi dissotsilanadi. Dissotsilanish mahsuloti oddiy ionlar yoki neytral molekulalardir (ular kompleks ion tarkibida bo‘lgan taqdirda). Kompleks tuzlar eng avval tashqi sfera ioni bilan kompleks ionga dissotsilanadi. Masalan, [Ag(NH₃)₂]NO₃ ikki bosqichda dissotsilanadi.

Birinchi bosqich:



Bu birikma dissotsilanganda kuchli elektrolit singari amalda to‘la parchalanadi. Keyin kompleks ion bosqichli ionlanadi.

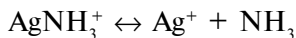
Ikkinchi bosqich:



bu qaytar jarayon bo‘lib, muvozanat konstantasi quyidagicha yoziladi:

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

Uchinchi bosqich:



$$K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}$$

Kompleksning o‘zi kam dissotsilanadi va uning dissotsilanish konstantasi berilgan kompleks alohida qismlarining ionlanish konstantalari ko‘paytmasining, ya’ni umumiy ionlanish konstantasining qiymati bilan belgilanadi. Masalan, yuqoridagi misolda:

$$K_{\text{beqaror}} = K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} \cdot K_{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3^-]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 5,8 \cdot 10^{-8}$$

Bu konstantaning qiymati qancha katta bo‘lsa, berilgan kompleks shuncha kuchli dissotsilanadi va shuncha beqaror bo‘ladi. Bu konstanta kompleksning beqarorlik konstantasi yoki *kompleksning ionlarga parchalanishi konstantasi* deyiladi. Beqarorlik konstantasiga teskari miqdor kompleksning *hosil bo‘lish konstantasi* yoki *barqarorlik konstantasi* deyiladi. Ularning o‘zaro bog‘liqligini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$K_{\text{barq.}} = \frac{1}{K_{\text{beqap.}}}$$

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Kimyoviy analiz vaqtida eritmasining pH ni saqlab turishi uchun nima qilish kerak?
2. Bufer eritmalar deb nimaga aytiladi?
3. Bufer aralashmalar qanday tayyorlanadi?
4. Bufer ta’sirining mohiyati qanday?
5. Bufer eritmalar qo‘shilgandan keyin eritmalarning pH i saqlanib qoladimi? Saqlanib qolsa, nima uchun?
6. Bufer sig‘im deb nimaga aytiladi?
7. Bufer aralashmalarining pH i qaysi usullar bilan hisoblanadi?
8. Eruvchanlik ko‘paytmasi deb nimaga aytiladi?
9. Geterogen sistemalardagi muvozanat qanday kuzatiladi?
10. Moddaning eruvchanlik ko‘paytmasi qaysi parametrlarga bog‘liq?
11. To‘yingan eritma deb nimaga aytiladi? Misollar bilan tushuntirib bering.
12. Amfoterlik. Amfoter gidroksidlarning eritmadagi holati qanday?
13. Tuzlar gidrolizi deb nimaga aytiladi? Misollar keltiring.
14. Kompleks birikmalarga tushuncha bering.
15. Kompleks birikmalar qaysi usullar bilan olinadi?
16. Kompleks birikmalarining eritmalardagi muvozanati.
17. Organik analitik reaktivlar deb nimaga aytiladi?

VIII BOB.

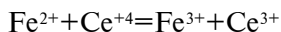
OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI

Atom yoki ionlarning elektronlar berishi yoki biriktirib olishi bilan boradigan reaksiyalar *oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deyiladi*. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining elektron nazariyasi rus kimyogari L.V.Pisarjevskiy tomonidan taklif etilgan.

Elektron nazariyasiga ko'ra, elektronlarning bir atom yoki iondan boshqa atom yoki ionga o'tishi bilan boradigan kimyoviy jarayonlar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deb ataladi.

Reaksiyada elektron yo'qotgan atom yoki ion oksidlanadi, bunda elementning oksidlanish darajasi musbat qiymatli sonlar tomon oshib boradi. Masalan, uchinchi guruh kationi Mn^{2+} oksidlanganda, oksidlanish darajasi 2 dan 7 gacha ortadi. Marganes qaytarilganda, oksidlanish darajasi 7 dan 2 gacha pasayadi.

Oksidlanish — elektron yo'qotish bo'lib, valentlik oshadi, qaytarilish — elektronlar biriktirib olish bo'lib, valentlik kamayadi, ikkala jarayon bir-biriga bog'liq bo'lib, bir reaksiyada sodir bo'ladi. Masalan:



reaksiyada elektronlar Fe^{2+} dan Ce^{+4} ga o'tadi, natijada seriy ionining oksidlanish darajasi (va musbat zaryadi) kamayadi; temir ionining zaryadi esa ortadi:

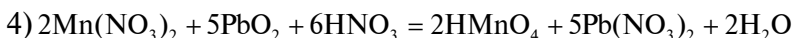
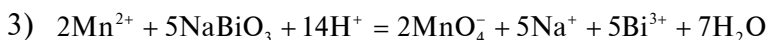
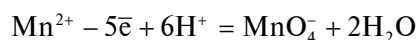
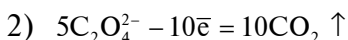
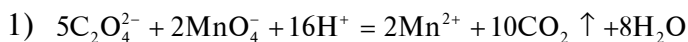


yoki $Fe^{2+} - \bar{e} = Fe^{3+}$.

Eng kuchli oksidlovchilarga quyidagilar misol bo'la oladi: H_2O_2 , O_2 , Na_2O_2 , $KClO_3$, $Na_2S_2O_3$, HNO_3 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , K_2CrO_4 , $K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , $KMnO_4$, KJO_3 va h.k. Muhim qaytaruvchilarga quyidagilar kiradi:

metallar — Na, Al, Ca, Zn hamda vodorod H₂;
turli birikmalar — SnCl₂, H₂S, HJ, HCl, MnSO₄,
Cr₂(SO₄)₃ va b.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga misollar keltiramiz:



Bu reaksiya Mn²⁺ kationini ochish uchun qo'llaniladi.

Tarkibida III guruh kationlaridan bo'lgan aralashma analiz qilinayotganda, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari Mn²⁺, Cr³⁺, Fe²⁺ kationlarini aniqlash va ajratishda ishlatiladi. Masalan, Mn²⁺ va Fe²⁺ ni Zn²⁺ va Al³⁺ dan ajratish uchun kationlar aralashmasidan iborat eritmaga H₂O₂ va NaOH qo'shib, kationlar oksidlanadi. Fe²⁺ va Mn²⁺ ning oksidlanishdan hosil bo'lgan Fe³⁺ va Mn⁴⁺ gidroksidlar holida cho'kmaga tushadi. Al³⁺ va Zn²⁺ kationlari alyuminat AlO₂⁻ va sinkat ZnO₂²⁻ anionlariga aylanib, eritmada qoladi.

Bir moddaning oksidlanish jarayoni boshqasining qaytarilishi bilan uzluksiz bog'liq ekanligi sababli bunday reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish yoki redoks *tizim* deb ataladi. Reaksiyada oksidlangan va qaytarilgan moddalar orasida muvozanat qaror topadi, chunki doimo ularning biri elektron berishga, boshqasi esa elektron biriktirib olishga intiladi. Elementlarning (birikmalarning) oksidlash yoki qaytarish xususiyati har xil bo'lib, ular oksidlanish-qaytarilish potensialining miqdoriga qarab belgilanadi. Oksidlovchi, qaytaruvchilarning potensialini aniqlash uchun galvanik elementning (zanjirning) elektr yurituvchi kuchi qiymatidan foydalaniladi. Oksidlanish-qaytarilish zanjirning tuzilishi 2- rasmda ko'rsatilgan. Birinchi stakanga temir kationining tuzli eritmasidan solinadi va unga platina elektrod tushiriladi, ikkinchi stakanga esa seriy kationining tuzi eritmasidan qo'shiladi va Rt elektrod tushiriladi.

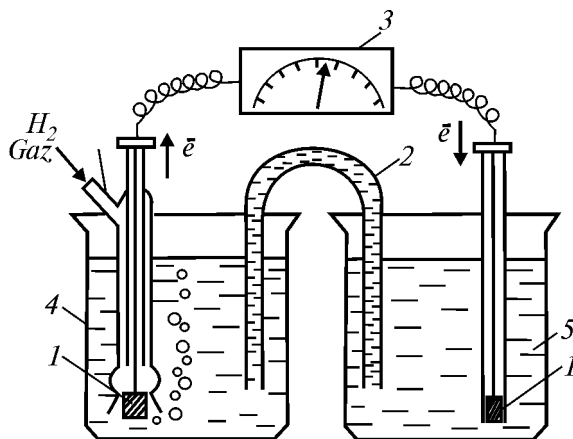
Ikkala stakan tuzli ko'prik (KCl ning to'yingan eritmasi to'ldirilgan shisha sifon) orqali tutashtiriladi. Inert elektrodlar

(platina) galvanometr yoki potentsiometr ga ulansa, u asborda tok borligini ko'rsatadi. Tashqi zanjirda platina simi va galvanometr orqali elektronlar Fe^{2+} dan Ce^{+4} ga o'tadi va reaksiya boshlanadi. Galvanik elementda reaksiya natijasida *kimyoviy energiya* elektr energiyasiga aylanadi. Galvanik elementning elektr yurituvchi kuchini (EYUK) potentsiometr yordamida o'lchash mumkin. U ayrim qaytaruvchidan elektronning oksidlovchiga o'tish xususiyatini ko'rsatadi.

Ikkala elektrod orasidagi potentsiallar farqi EYUK hisoblanadi:

$$EYUK = E_1 - E_2.$$

Bunda E_1 — oksidlovchining potentsiali, E_2 — qaytaruvchining potentsiali.



2- rasm. Galvanik element sxemasi:

1— elektrodlar; 2— tutashtiruvchi ko'prik; 3— potentsiometr.

Har bir elektrodda ayni modda oksidlanadi va qaytariladi (redoks tizim). Bu tizimda oksidlangan-qaytarilgan shakl *redoks jufti* deb ataladi. Bunday redoks juftlar MnO_4^- / Mn^{2+} , Sn^{+4} / Sn^{+2} , Ce^{+4} / Ce^{+3} va h.k.

Oksidlanish-qaytarilish potentsiali E konsentratsiyaga va haroratga bog'liqligi Nernst tenglamasi orqali beriladi:

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]},$$

bunda: E° — standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali, V;
 R — universal gaz doimiysi, 8,313 dJ/mol;
 T — Kelvin shkalasidagi harorat ($t+273$);
 F — Faradey soni, 96540 kulon;
 n — reaksiyada ishtirok etgan elektronlar soni;
 $[Ox]$, $[Red]$ — oksidlangan va qaytarilgan moddaning konsentratsiyalari.

Nazorat savollari va topshiriqlar

- 1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari deb qanday reaksiyalarga aytiladi?*
- 2. Oksidlovchilar deb nimaga aytiladi?*
- 3. Qaytaruvchilar deb nimaga aytiladi?*
- 4. Oksidlanish-qaytarilish jarayonlarini misollar bilan tushuntirib bering.*
- 5. Redoks sistema deb nimaga aytiladi?*
- 6. Galvanik elementlarda qanday jarayon yuz beradi?*
- 7. Redoks jufti deb nimaga aytiladi?*
- 8. Nernst tenglamasini yozib, tushuntirib bering.*

IX BOB.
MIQDORIY TAHLIL.
MIQDORIY TAHLILNING MOHIYATI VA USULLARI

Miqdoriy tahlilning vazifasi modda tarkibiga kirgan ayrim element yoki birikmalarning shu moddadagi miqdorini aniqlashdan iborat.

Analitik kimyo va xususan miqdoriy tahlil fanda va ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega. Ishlab chiqarish jarayonining hamma bosqichlarida muhandis-texnolog ishlab chiqarilayotgan mahsulotlarning sifat va miqdoriy tarkibini bilishi zarur. Bunga «metallurgiyada analitik tahlil» fani yordam beradi.

Texnolog tahlil natijasiga qarab xomashyodan samarali foydalanishi, texnologik jarayonda yuz bergan kamchiliklarni yo'qotishi, shu bilan birga yaroqsiz mahsulotlar chiqishiga yo'l qo'ymasligi kerak.

Miqdoriy tahlil natijalari, odatda, foiz bilan ifodalanadi. Masalan, kalsiy karbonat tahlil qilinganda uning tarkibida necha foiz kalsiy, necha foiz uglerod va necha foiz kislorod borligi ko'rsatiladi.

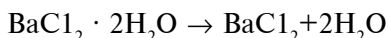
Miqdoriy tahlil usullari umuman ikki guruhga bo'linadi: kimyoviy tahlil va *fizik-kimyoviy* taxlil.

Kimyoviy tahlil tekshiriladigan namuna bilan maxsus tanlangan va tayyorlangan reaktivlar orasidagi kimyoviy reaksiya natijasida ro'y beruvchi hodisalarni va hosil bo'luvchi moddalar xossasini kuzatishga asoslangan.

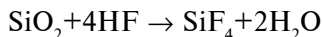
Fizik-kimyoviy va fizik-texnik asbobiy (instrumental) usullar namunaning fizikaviy xossalarini (elektronlar potentsiali, tok kuchi, spektrlarning yutilishi, sochilishi, chiqarilishi va boshqalarni) alohida asboblarda yordamida o'lchashga asoslangan.

GRAVIMETRIK (TORTMA) TAHLIL USULINING UMUMIY TAVSIFI

Gravimetrik (tortma) tahlilda aniqlanuvchi modda biror uchuvchan birikma ko‘rinishida haydaladi (haydash usuli) yoki eritmadan qiyin eruvchan birikma ko‘rinishida cho‘ktiriladi (cho‘ktirish usuli). Haydash usuli bilan, masalan, kristallgidratlardagi kristall suv miqdori aniqlanadi. Qizdirish vaqtida birikma parchalanmay, faqatgina suvni ajratib, boshqa kimyoviy o‘zgarishlarga uchramasa, kristallgidratdagi kristallizatsiya suvining miqdori haydash usuli bilan aniqlanadi, masalan:



Kimyoviy reaksiya natijasida uchuvchan birikma hosil qiladigan modda yoki birikma miqdorini aniqlashda ham haydash usuli qo‘llaniladi. Masalan, ko‘pincha SiO_2 miqdorini aniqlash uchun uning ftorid kislota bilan reaksiyasidan foydalaniladi. Kimyoviy reaksiya natijasida uchuvchan SiF_4 hosil bo‘ladi:



Ba‘zi moddalar ta‘sir ettirilganda reaksiya mahsulotlaridan biri uchuvchan birikma bo‘ladigan karbonatlar, nitratlar va boshqalarni aniqlashda ham shu usul qo‘llaniladi. Tahlil qilinayotgan komponent miqdori qizdirish natijasida modda massasining o‘zgarishi (ko‘pincha kamayishi) yoki reaksiyada hosil bo‘ladigan gaz mahsulotning biror moddaga yutilishi natijasida shu modda massasining ortishiga qarab aniqlanadi.

Bunda tekshirilayotgan moddaning tarozida tortib olingan qismi biror usul bilan eritmaga o‘tkaziladi, so‘ngra aniqlanayotgan element eritmadan qiyin eriydigan birikma (kristall yoki amorf cho‘kmalar) tarzida cho‘ktiriladi, hosil qilingan cho‘kma filtrlab ajratiladi, yaxshilab yuviladi, quritiladi, doimiy massaga kelguncha qizdiriladi va analitik tarozida tortiladi. Cho‘kmaning massasiga va formulasiga qarab, moddaning miqdori hisoblab topiladi hamda miqdor moddaning tahlil uchun tortib olingan qismiga nisbatan foizlarda ifodalanadi.

Gravimetrik tahlil tekshirilayotgan namunadan biror komponentni aniq, modda holida to‘liq (miqdoriy) ajratishga va uning massasini aniq o‘lchashga asoslangan tahlil usulidir.

Gravimetriya usulida ishlatiluvchi asosiy asbob moddaning og'irligini 0,0002g (0,2 mg) gacha aniqlik bilan tortishga imkon beruvchi analitik tarozidir.

Bu usul bilan moddalarning uchuvchan tarkibiy qismlarini (CO₂, gigroskopik suv, kristallanish suvi va h.k.) aniqlashda isitish yoki qizdirib haydash usulidan foydalaniladi. Bunda aniqlanayotgan modda miqdori dastlabki modda massasining kamayishiga yoki yutuvchi modda massasining ortishiga qarab topiladi.

Gravimetrik tahlilda cho'ktirish usuli muhim ahamiyatga ega. Bu usul kimyoviy reaksiya natijasida elementni biror qiyin eruvchan aniq tarkibli birikma tarzida cho'ktirib, hosil bo'lgan cho'kma massasini aniq tortishga asoslangan.

Kimyoviy usullardan tashqari fizik-kimyó tahlil usullari — *elektrogravimetriya* va termogravimetriya ham keng qo'llaniladi. Elektrogravimetriya usuli aniqlanayotgan elementli modda eritmasini elektroliz qilish natijasida elektrod yuzasida ajralib chiqqan metallning massasini tortishga asoslangan. Bunda elektrod yuzasi tozalanib, massasi o'lganadi so'ng tekshirilayotgan eritmaga tushiriladi. Elektrodlar o'zgarimas tokka ulanadi. Elektroliz tugagandan so'ng elektrodning massasi yana aniqlanadi. Elektrod massasining elektrolizdan oldingi va keyingi qiymatidagi farqdan foydalanib, eritmadagi element (yoki modda) miqdori to'g'risida xulosa chiqariladi. Bu usuldan deyarli faqat metallarni (masalan, Cu, Cd, Ag, Ni, Co va b.) aniqlashda foydalaniladi.

GRAVIMETRIYADA BAJARILADIGAN ISHLAR

Moddani miqdoriy tahlilga tayyorlash. Miqdoriy tahlilda ko'pincha ko'p jinsli moddaning avval kimyoviy tarkibini aniqlashga to'g'ri keladi. Texnika mahsulotlari har xil agregat (suyuq, gaz yoki qattiq) holatlarda bo'lishi mumkin. Suyuq va gaz holatlarda namuna bir jinsli bo'lgani uchun tahlilga olish unchalik qiyinchilik tug'dirmaydi, lekin qattiq namunalar geterogen aralashmalardan iborat bo'lib, bunday moddani tahlilga tayyorlashda o'rtacha namuna olish kerak bo'ladi. O'rtacha namuna olish moddaning fizikaviy holatiga, uning tuzilishiga

bog‘liq bo‘ladi. Tekshiriladigan moddaning tarkibini tahlildan oldin aniqlash lozim, aks holda tahlil natijasi xato bo‘lishi mumkin.

O‘rtacha namuna olishda modda maydalanadi va aralashtiriladi. Modda maxsus mexanizmlar (maydalagich, tegirmon va b.) yordamida maydalanadi. O‘rtacha namuna olish uchun kvadratlash yoki boshqa usuldan foydalaniladi. Buning uchun moddani qog‘oz sirtiga kvadrat yoki doira shaklida bir tekis yoyiladi. So‘ngra bu kvadrat diagonallar bo‘yicha to‘rt qismga bo‘linadi va ikkita qarama-qarshi tomondagi modda tashlab yuboriladi, qolgan ikkitasi esa bir-biriga qo‘shiladi. Kvadratlash namuna massasi 3g qolguncha bir necha marta takrorlanadi. So‘ngra tahlil qilinadigan modda zarrachalari chinni yoki agat hovonchada yana maydalaniladi va byuksga solinadi. Shu tariqa hosil qilingan materialdan tahlil uchun namuna tartib olinadi.

Tortim miqdorini tanlash. Tahlil uchun kerakli modda miqdorini tanlash tahlil usullari (makro-, yarimmikro- yoki mikroanaliz), cho‘kmaning turi (kristall yoki amorf), ba‘zan esa cho‘kmaning eritish natijasida yo‘qolishi bilan aniqlanadi.

Amalda mikroanalizda hosil bo‘ladigan kristall cho‘kmaning massasi 0,5 grammga yaqin, amorf cho‘kmalarning massasi 0,1—0,3 g atrofida bo‘lishi kerak. Ana shuning uchun o‘lcham hosil bo‘ladigan cho‘kmaning va aniqlanayotgan elementning taxminiy miqdorini hisobga olgan holda tortim massasi avvaldan belgilab olinadi.

GRAVIMETRIK TAHLIL NATIJALARINI HISOBLASH

Agar bariy xloriddan hosil bo‘lgan m massali gravimetrik shakl, masalan, bariy sulfatning tahlili natijasida tarkibidagi oltingugurt S ning massasini aniqlash talab qilinsa, u holda uni oddiy proporsiya bo‘yicha hisoblash mumkin. Bariy sulfatning molyar massasi M_{BaSO_4} , oltingugurnikini M_S deb ifodalab, proporsiya tuzamiz:

$$M_{\text{BaSO}_4} \text{ BaSO}_4 \text{ dan — } M_S \text{ olinsa}$$
$$m_{\text{BaSO}_4} \text{ BaSO}_4 \text{ dan — } x \text{ olinadi,}$$

bundan:

$$x = m_{\text{BaSO}_4} \frac{M_s}{M_{\text{BaSO}_4}} \quad (1)$$

Aniqlanayotgan komponent molyar massasining gravimetrik shaklning molyar massasiga nisbati *qayta hisoblash faktori*, yoki gravimetrik faktor (ko'paytma), yoki to'g'ridan-to'g'ri faktor deb ataladi va F harfi bilan belgilanadi:

$$F = \frac{M_s}{M_{\text{BaSO}_4}}$$

Buni tenglama (1) ga qo'ysak, quyidagicha yozish mumkin:

$$x = mF$$

Gravimetrik shaklni hisoblashda aniqlanuvchi moddaning kimyoviy formulasidagi stexiometrik koeffitsiyentni hisobga olish shart. Masalan, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ tarkibidagi Mg ni qayta hisoblash faktori quyidagiga teng bo'ladi:

$$F = \frac{2M_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}}$$

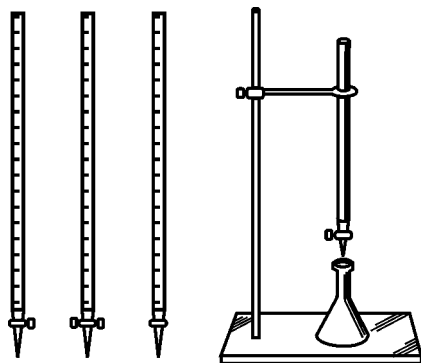
HAJMIY TAHLIL. HAJMIY TAHLILNING MOHIYATI

Hajmiy, ya'ni titrimetrik tahlilda reaksiyaga kirishayotgan moddalarning aniq hajmi o'lchanadi va ulardan birining ma'lum konsentratsiyasi asosida ikkinchisining noma'lum konsentratsiyasi aniqlanadi. Konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan va uning yordamida boshqa eritmadagi moddaning konsentratsiyasi aniqlanadigan eritma titrlangan yoki standart ishchi eritma deb ataladi.

1 ml eritmadagi erigan moddaning grammlar soni, odatda, titr deb ataladi. Masalan, H_2SO_4 ning titri 0,0049 g/ml ga teng deyilsa, bu sulfat kislotasi shu eritmasining har bir millilitrida 0,0049g. H_2SO_4 bo'lishini ko'rsatadi. Titr T harfi bilan belgilanadi:

$$T_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,0049 \text{ g/ml}$$

Titrimetrik tahlil bajarilish jihatidan gravimetrik tahlilga nisbatan birmuncha afzallikka ega. Masalan, hajmiy tahlilda reaksiya mahsulotini ko'p vaqt oladigan tarozida tortish o'r-niga, reaktivning aniq kon-sentratsiyali standart ishchi eritmasi yoki titrlangan eritmasi bilan reaksiyaga sarflangan hajmi aniq o'lchanadi. Ammo titrimetrik tahlildagi natija-larning aniqligi gravimetrik tahlildagiga qaraganda birmuncha kam bo'ladi.



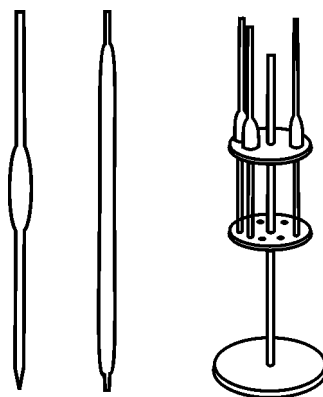
3- rasm. Byuretkalar.

Har qanday titrimetrik analitik reaksiyani olib borishda, titrlangan eritmaning kolbadagi hajmi aniq o'lchovli tekshi-rilayotgan eritmaga byuretkadan oz-ozdan tomchilab qo'shiladi. Bu jarayon titrlash deyiladi. Buni bir oz tajribaga ega bo'lgan kishi bir necha daqiqada bajaradi.

Titrlash jarayonida reaksiyaga kirishayotgan moddalarning miqdorlari aralashmada ekvivalentiga tenglashganini ko'rsatuvchi ekvivalentlik nuqtasi kuzatiladi. Shu nuqtada sarflangan standart ishchi eritmaning hajmi belgilanadi va titrlash to'xtatiladi.

Titrimetrik tahlilda ekviva-lentlik nuqtasini aniq qayd qilish zarur. Ekvivalentlik nuqtasini belgilashga imkon beradigan moddalar indikatorlar deb ataladi. Ular rangli reaktivlar bo'lib, ular reaksiya jarayonida o'z rangini o'zgartiradi.

Odatda rangli yoki loyqa eritmalarini indikatorlar bilan titrlab bo'lmaydi, chunki bunda indikator rangining o'zgarishini bilish qiyin bo'ladi. Bunday hollarda ekvivalentlik nuqtasini belgilash uchun titrlashda



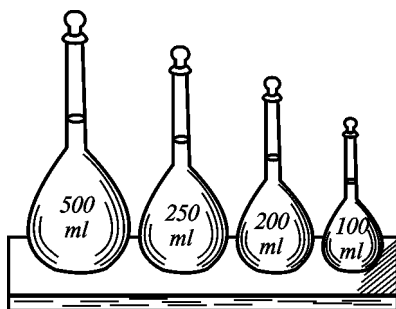
4- rasm. Pipetkalar va pipetkalar qo'yiladigan shtativ.

eritmaning ba'zi fizik xossalari (elektrod potentsiali, elektr o'tkazuvchanligi va b.) o'zgarishidan foydalaniladi.

Hajmiy tahlilda qo'llaniladigan reaksiyalarga qo'yiladigan talablar.

Hajmiy tahlilda eritmalar o'lchov kolbalarida tayyorlanadi (5- rasm). Hajmiy tahlilning tortma tahlildan eng muhim farqi shundaki, reaktiv ortiqcha miqdorda emas, balki reaksiya tenglamasiga aniq muvofiq keladigan, aniqlanayotgan moddaga kimyoviy jihatdan ekvivalent bo'lgan miqdorda olinadi. Tahlil natijalarini hisoblash ham ekvivalentlik qoidasiga asoslanadi.

Titrlash esa ancha tez bajarilishi bilan tortma tahlildan farq qiladi. Titrlashda ancha tez boradigan reaksiyalarnigina qo'llash mumkin. Sekin boradigan reaksiyalarda ekvivalentlik nuqtasini aniq



5- rasm. O'lchov kolbalari.

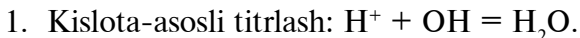
belgilash qiyin, bunda titrlash, albatta, o'tkazib yuboriladi. Bundan tashqari qo'shilayotgan reaktivning titrlangan eritmasi faqat aniqlanayotgan modda bilan reaksiyaga kirishishga sarf bo'lishi, ya'ni titrlashda tahlil natijalarini aniq hisoblashga xalaqit beradigan qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lmasligi kerak. Eritmada tegishli reaksiyaning borishiga yoki uning

ekvivalentlik nuqtasini belgilashga to'sqinlik qiladigan boshqa moddalar ham bo'lmasligi lozim.

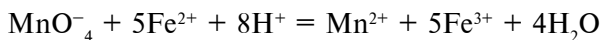
TITRIMETRIK (HAJMIY) TAHLIL USULLARINING TASNIFI

Titrimetrik tahlilda turli xil reaksiyalar: kislota-asosli birikish, oksidlanish-qaytarilish, cho'ktirish, kompleks hosil bo'lishi va boshqa reaksiyalar qo'llaniladi. Bu reaksiyalar titrimetrik tahlil shartlarini qanoatlantirishi kerak. Ayrim titrimetrik usullar asosiy reaksiya turining yoki titrantning nomi bilan ataladi. Argentometriya usulida AgNO_3 titrant, permanganatometriyada KMnO_4 titrant bo'ladi va h.k.

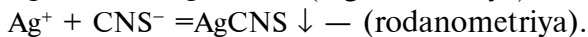
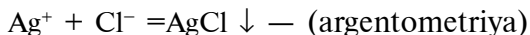
Titrimetrik tahlilda qoʻllaniladigan asosiy reaksiyaga binoan bu tahlil quyidagi usullarga boʻlinadi:



2. Oksidimetriya — oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi asosida titrlash:



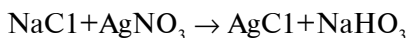
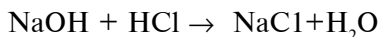
3. Choʻktirish usuli.



4. Kompleksonometrik usul — koordinatsion (xelat) birikmalar hosil boʻlish reaksiyalaridan foydalaniladi.

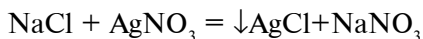
Bu usullarning har qaysisi bilan aniqlashda toʻgʻri, teskari titrlash, shuningdek, oʻrin almashtirish yoʻli bilan titrlash mumkin.

Toʻgʻri titrlashda aniqlanayotgan modda eritmasiga titrant oz-ozdan qoʻshib boriladi. Masalan:

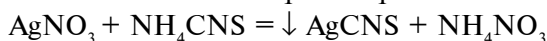


Teskari titrlashda ikkita titrantdan foydalaniladi. Tekshirilayotgan moddaga avval titrant 1 dan moʻl miqdorda qoʻshiladi. Titrant 1 ning reaksiyaga kirishmay, ortib qolgan qismi titrant 2 bilan titrlanadi. Titrant 1 moddasi bilan reaksiyaga kirishish uchun sarf boʻlgan miqdori — qoʻshilgan titrant miqdorining jamidan titrlash uchun sarf boʻlgan miqdorini ayirish orqali topiladi. Masalan, eritmadagi NaCl miqdorini $AgNO_3$ eritmasi yordamida toʻgʻri titrlash yoʻli bilan ham, teskari titrlash orqali ham aniqlash mumkin. Teskari titrlash yoʻli bilan aniqlashda NaCl eritmasiga ortiqcha miqdorda titrant 1 $AgNO_3$ eritmasidan qoʻshiladi va uning reaksiyada ortib qolgan qismi titrant 2 — NH_4CNS eritmasi bilan titrlanadi. NaCl bilan reaksiyaga kirishgan kumush nitrat eritmasining miqdori V uning umumiy qoʻshilgan miqdori V_1 dan NH_4CNS moddasi bilan titrlangan miqdori orasidagi farqdan aniqlanadi:

$$V = V_1 - V_2$$

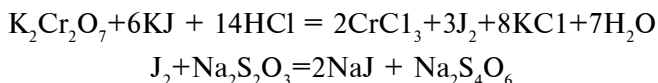


ortiqcha miqdorda

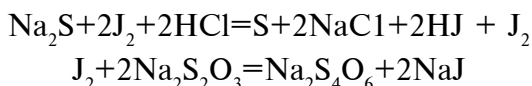


qoldiq

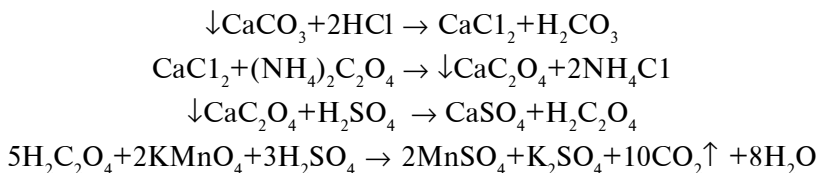
Berilgan modda miqdorini to‘g‘ri yoki teskari titrlash usullari bilan aniqlash mumkin bo‘lmasa, almashtirib titrlash usulidan foydalaniladi. Bunda aniqlanayotgan moddaga shunday bir modda qo‘shiladiki, u reaksiya natijasida ma’lum miqdorda mahsulot hosil qiladi. Bu mahsulot mos keladigan titrant yordamida titrlanadi. Masalan, berilgan moddani aniqlashda $K_2Cr_2O_7$, KJ va HCl qo‘shildi, deylik. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil bo‘lgan J_2 ning miqdori $Na_2S_2O_3$ eritmasi bilan titrlab aniqlanadi:



Teskari titrlash sekin boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishlatiladi. Bunda titrlanayotgan aralashmaga titrant 1 dan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi va ma’lum muddat tindiriladi (reaksiya oxirigacha borishi uchun). Keyin titrant 1 ning ortiqcha miqdori boshqa titrant 2 yordamida titrlanadi. Bu usul, masalan, sulfitlarni aniqlashda ishlatiladi. Natriy sulfit eritmasiga titrant 1— J_2 eritmasidan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi, uning ortiqcha miqdori titrant 2 — $Na_2S_2O_3$ eritmasi bilan titrlanadi, reaksiya quyidagicha boradi:



Almashlab titrlash usulida aniqlanayotgan moddaning biror boshqa modda bilan reaksiyaga kirishishi natijasida hosil bo‘lgan mahsulotga ekvivalent miqdorda ajralib chiqadigan o‘rinbosar moddaning miqdori aniqlanadi. Bu usul yordamida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydigan moddalar titrlanadi. Masalan, $CaCO_3$ ni HCl da eritib, tahlil qilish mumkin. Eritma neytrallangandan keyin ammoniy oksalat $(NH_4)_2C_2O_4$ yordamida CaC_2O_4 holida cho‘kmaga tushiriladi. Cho‘kmaga H_2SO_4 ta’sir ettiriladi va hosil bo‘lgan oksalat kislotasi (o‘rinbosar modda) $KMnO_4$ eritmasi bilan titrlanadi, reaksiyalar quyidagicha sodir bo‘ladi:



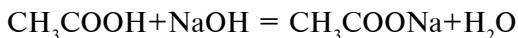
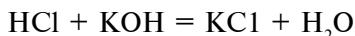
TITRIMETRIK TAHLILDA HISOBLASHLAR

Hajmiy tahlilda titrlangan ish eritmalarining konsentratsiyalari ko‘pincha titr bilan ifodalanadi, lekin ularni normallik bilan ifodalash yana ham qulayroqdir.

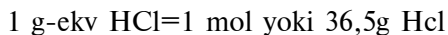
Ma‘lumki, 1 litr eritmada necha gramm-ekvivalent erigan modda borligini ko‘rsatadigan son normallik deb ataladi. Moddalar doimo bir-biri bilan ekvivalent miqdorda ta‘sirlashadi. Hamma hisoblashlarning asosida ana shu qonuniyat yotadi. Titrlash paytida ekvivalentlik nuqtasiga qadar doimo bir xil — ekvivalent miqdorida kislota va asos sarflanadi. O‘zaro ta‘sirlashuvchi moddalar eritmalarining normalligi bir xil bo‘lsa, tabiiyki, sarflangan eritmalarining hajmlari ham o‘zaro teng bo‘ladi.

Masalan, 10 ml 0,1 n konsentratsiyali har qanday kislota eritmasini titrlash uchun 0,1 n konsentratsiyali biror ishqor eritmasidan ham o‘shancha, ya‘ni 10 ml sarflanadi. Shuning uchun titrimetrik tahlilda normal konsentratsiyali eritmadan foydalangan ma‘qul, chunki normal konsentratsiyasi bir-biriga teng bo‘lgan eritmalar o‘zaro qoldiqsiz reaksiyaga kirishadi.

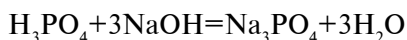
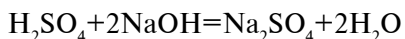
Moddaning ayni reaksiyada bir gramm-atom (yoki gramm-ion) vodorodga kimyoviy jihatdan teng (ekvivalent) keladigan va grammlarda ifodalangan miqdori shu moddaning gramm-ekvivalenti deb ataladi. Gramm-ekvivalentni topish uchun reaksiya tenglamasi yoziladi va moddaning bir gramm-atom yoki bir gramm-ion vodorodga to‘g‘ri keladigan miqdori hisoblab chiqiladi. Masalan:



Tenglamada gramm-ekvivalent Hcl ning bir gramm molekulasi (36,46 g) ga teng, chunki ko‘rsatilgan kislotalarning miqdori reaksiyada bir gramm-iondan vodorod hosil qiladi va u ishqorning gidroksil ionlari bilan reaksiyaga kirishadi:



Shunga o‘xshash:



reaksiyalarda H_2SO_4 va H_3PO_4 ning bir gramm-molekulalari vodorodning ikki (H_2SO_4) va uch (H_3PO_4) gramm-ioniga to'g'ri keladi. Demak,

$$1 \text{ g-ekv. } H_2SO_4 = \frac{1}{2} \text{ mol yoki } 49,0\text{g.}$$

$$1 \text{ g-ekv. } H_3PO_4 = \frac{1}{2} \text{ mol yoki } 32,67\text{g } H_3PO_4$$

ERITMA KONSENTRATSIYASI VA UNI IFODALASH USULLARI

Eritmaning konsentratsiyasi foiz hisobida (C%) yoki 100 g eritmadagi erigan modda miqdori bilan ifodalanadi. Foiz hisobida ifodalash:

$$C\% = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \cdot 100 = \frac{a_1}{q} \cdot 100,$$

a_1 — erigan modda miqdori, g;

a_2 — erituvchi miqdori, g;

q — eritmaning massasi = $a_1 + a_2$ ga teng.

1-misol. 25 g. Na_2CO_3 250 ml suvda erishi ma'lum bo'lsa, Na_2CO_3 eritmasi konsentratsiyasini foizlarda hisoblang.

Yechish. $a_1 = 25$ g, $a_2 = V_1 \cdot \rho$, V — hajm, ρ —erituvchining zichligi, g/sm^3 .

Tahlil qilinayotgan moddadagi aniqlanishi kerak bo'lgan komponentning foiz miqdori ekvivalentlik qoidasi bo'yicha hisoblab topiladi.

Kimyoviy elementlar yoki ularning birikmalari kimyoviy reaksiyaga aniq og'irlik miqdorlarida kirishadi (tegishlicha kimyoviy modda gramm-ekvivalentlarda). Boshqacha qilib aytganda, bir moddaning bir gramm-ekvivalenti ikkinchi moddaning bir gramm-ekvivalenti bilan reaksiyaga kirishadi.

Ekvivalent qoidasiga binoan:

$$n_A = n_B;$$

$$\frac{N \cdot V}{1000} = \frac{a}{E} = \frac{T \cdot V}{E}.$$

Bunda: n_A, n_B — erigan A va B moddalarning gramm-ekvivalenti;
 N — eritma normalligi, g-ekv/l;
 V — eritma hajmi, ml;
 a — erigan modda miqdori, g;
 E — erigan modda ekvivalenti;
 T — titr, g/ml.

Avvalo B reagentning qancha gramm-ekvivalenti aniqlanayotgan A modda bilan reaksiyaga kirishganini aniqlash kerak. B reaktivning 1000 ml (1 l) standart (titrlangan) eritmasida N_B gramm-ekvivalent modda bor va uning hajmi V_B ml desak:

$$\frac{N_B \cdot V_B}{1000} = n_B.$$

B moddaning qancha gramm-ekvivalenti A modda bilan reaksiyaga kirishganini bilgan holda, aniqlanayotgan A moddaning gramm-ekvivalentini oson topish mumkin.

$$E_A = E_B;$$

$$n_A = \frac{N_B \cdot V_B}{1000}.$$

Bunda: n_A — aniqlanayotgan A moddaning gramm-ekvivalent soni.

A moddaning (gramm) miqdorini hisoblash uchun uning gramm-ekvivalent sonini erigan moddaning ekvivalent qiymatiga ko'paytirish kerak:

$$q_A = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Yoki foiz hisobida:

$$x = \frac{q_A \cdot 100}{a} = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000} \cdot \frac{100}{a}$$

Bunda: a — tahlil qilinayotgan moddaning tarozida tortib olingan miqdori, g.

Formuladan foydalanib, aniqlanayotgan moddaning gramm yoki foiz miqdorini V reaktivning standart (titrlangan) eritmasining normalligi orqali hisoblab topish mumkin.

Eritma konsentratsiyasini aniqlashda ekvivalentlik nuqtasida reaksiyaga kirishayotgan eritmalarining hajmi (ml) va normalligi bir-biriga teng deb faraz qilinadi:

$$N_B \cdot V_B = N_A \cdot V_A.$$

Boshqacha aytganda, ekvivalentlik nuqtasida reaksiyaga kirishgan reaktiv va aniqlanayotgan modda eritmalarining hajmlari normalliklariga teskari proporsional bo'ladi:

$$\frac{N_B}{V_A} = \frac{N_A}{V_B}.$$

Bu qoida ekvivalentlar qoidasi deyiladi.

Masalan, tahlil uchun suvda erigan A modda ishlatilgan, eritma V_k hajmdagi kolbaning belgisiga qadar qo'yilgan. A moddani titrlash uchun V reaktivning V_V ml N_B normal eritmasi kerak.

A moddaning umumiy miqdori (q_A), titri (T_A) va eritmaning normalligi (N_A) ni aniqlaymiz.

Ekvivalentlar qoidasi tenglamasidan A moddaning normalligini topamiz:

$$N_A = \frac{V_B \cdot N_B}{V_B}.$$

Avval keltirilgan formulaga asosan, A moddaning titri:

$$T_A = \frac{N_A \cdot E_A}{1000}; \text{ g/ml.}$$

Aniqlanayotgan A moddaning umumiy miqdori (V_k hajmda, ml) $T_A \cdot V_A$ ga teng:

$$q_A = \frac{N_A \cdot E_A \cdot V_A}{1000}$$

$$N_A = \frac{N_B \cdot V_B}{V_A}; \text{ unda } q_A = \frac{N_A \cdot V_B \cdot E_A \cdot V_k}{1000 \cdot V_A}$$

Normalligi bir xil eritmalar bir-biri bilan teng hajmlarda reaksiyaga kirishadi yoki teng hajmdagi eritmalar ta'sirlashganda ularning normalligi bir xil bo'ladi:

Agar $N_B = N_A$ bo'lsa, u holda: $V_B = V_A$.

KISLOTA-ASOSLI TITRLASH UCHUN STANDART ISHCHI ERITMALARNI TAYYORLASH

Tekshiriladigan modda sifatida kimyoviy aniq tarkibdagi har xil birikmalar ishlatiladi. Kislota yoki asos bir-biri bilan aniq stexiometrik nisbatda reaksiyaga kirishadi. Turli kislotalar eritmalarini aniqlash uchun kislota-asosli titrlashda asosiy eritmani,

masalan, ishqorlarning titrlangan eritmasini tayyorlash kerak, buning uchun standart ishchi eritma sifatida oksalat kislotasi $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dan foydalaniladi. Bu kislotasi qattiq kristall modda bo'lib, aniq formulaga ega, suvdagi eritmasini uzoq saqlash mumkin. Kerakli normallikdagi eritma tayyorlashda qattiq kislotasi analitik tarozida tartib olinadi va o'lchov kolbasida eritiladi.

STANDART MODDALARGA (ISHCHI ERITMALARGA) QO'YILADIGAN TALABLAR

Bu talablar quyidagilardan iborat:

1. Modda kimyoviy toza bo'lishi, ya'ni tarkibida begona qo'shimchalar (0,05—0,10% gacha) bo'lmasligi kerak.

2. Moddaning tarkibi uning formulasiga to'la mos kelishi lozim. Masalan, kristallgidratlarning formulasida qancha suv ko'rsatilgan bo'lsa, ularning tarkibida ham shuncha suv bo'lishi kerak.

3. Modda quruq holda saqlanganda ham, eritma holda saqlanganda ham barqaror bo'lishi zarur.

4. Moddaning gramm-ekvivalent qiymati mumkin qadar katta bo'lgani yaxshi, chunki bu eritmaning normalligini aniq topishga imkon beradi.

Ko'rsatilgan talablarga javob beradigan moddalar boshlang'ich (standart) moddalar deb ataladi.

Standart ishchi eritmani tayyorlashni oksalat kislotasi misolida ko'rib chiqamiz.

Dastlab 250 ml hajmda oksalat kislotaning 0,1 n eritmasini tayyorlash uchun qancha miqdor kislotasi olinishi kerakligini aniqlaymiz:

$$\frac{m}{E} = \frac{V \cdot N}{1000}; \quad m = \frac{V \cdot N \cdot E}{1000}.$$

Bunda oksalat kislotaning gramm-ekvivalenti quyidagicha bo'ladi:

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{2} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ g};$$

$$m = \frac{250 \cdot 0,1 \cdot 63,04}{1000} = 1,575 \text{ g}.$$

Shuncha miqdor kislotasi analitik tarozida aniq tartib olinadi va uni voronka orqali 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga solib, kolbani

yarmigacha distillangan suv qo‘shiladi va aylanma harakat bilan erib ketguncha chayqatiladi. So‘ngra kolba belgisini ko‘z bilan bir xil balandlikda ushlab turib, suyuqlik meniskining pastki qismi kolbaning belgisiga tekkuncha suvni tomchilatib qo‘shiladi. Kolbani chayqatish yo‘li bilan uning ichidagi suyuqlik aralastiriladi. Shunday qilib, olingan tortimdan ($\approx 1,5757$ g) 250 ml hajmli o‘lchov kolbasida $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasi tayyorlanadi.

Tayyorlangan oksalat kislotaning titrini aniqlaymiz:

$$T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{H}_2\text{O}}{1000}.$$

Bunda:

$$N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{T_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \cdot 1000}{E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}};$$

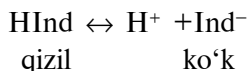
$$q_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{q_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

$q_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ — oksalat kislotaning olingan tortimi, g.;

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ — olingan tortim eritilgan suvning hajmi, ml.

INDIKATORLARNING ION NAZARIYASI

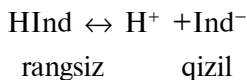
Bu nazariyaga asosan neytrallash usulining indikatorlari dissotsilanmagan molekulari va ionlari turli rangga ega bo‘lgan kuchsiz organik kislota yoki asoslardir. Indikatorlarning dissotsilanish tenglamasini, umuman, shunday yozish mumkin (lakmus uchun):



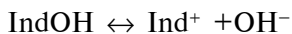
Lakmus suvda eriganda, uning dissotsilanmagan molekulari ionlari bilan birga eritmani oraliq rang, ya’ni binafsha rangga kiritadi. Agar lakmusning binafsha rangli eritmasiga bir tomchi kislota, masalan, HCl qo‘shilsa, yuqoridagi tenglamada ko‘rsatilgan muvozanat chapga siljiydi. Boshqacha aytganda, kiritilgan H^+ ionlari eritmadagi Ind^- — ionlarining ko‘p qismini dissotsilanmagan molekula HInd holida bog‘laydi va eritma qizaradi.

Aksincha, agar lakmus eritmasiga ishqor qo‘shilsa, uning OH^- ionlari indikatorning H^+ ionlarini dissotsilanmagan H_2O holdida bog‘laydi. Natijada indikatorning dissotsilanish muvozanati o‘ng tomonga, ya’ni eritmada Jnd^- ionlarining ko‘payish tomoniga siljiydi va eritma ko‘karadi.

Lakmusda HJnd molekulari ham, Jnd^- ionlari ham rangli bo‘ladi. Bunday indikator *ikki rangli indikator* deyiladi. Faqat bir holati rangli, ikkinchisi esa rangsiz bo‘lgan *bir rangli indikatorlar* ham bor. Ularga, masalan, kislotali eritmalarda rangsiz, ishqoriy eritmalarda esa qizil rangga ega bo‘lgan fenolftalein kiradi. Bu indikator kuchsiz kislota bo‘lib, kislotali eritmalarda uning dissotsilanmagan molekulari, ishqoriy eritmalarda esa ionlari ko‘p bo‘ladi. Ko‘rilayotgan nazariyaga asosan fenolftaleinning dissotsilanish jarayonini shunday yozish mumkin:



Indikatorlarning ion nazariyasiga binoan asos indikatorlar rangining o‘zgarishini ham xuddi shunday tushuntirish mumkin. Bunday indikatorlarning dissotsilanmagan molekularini JndOH , kationlarni esa Jnd^+ bilan belgilasak, indikatorning eritmada dissotsilanish sxemasini shunday ifodalash mumkin:



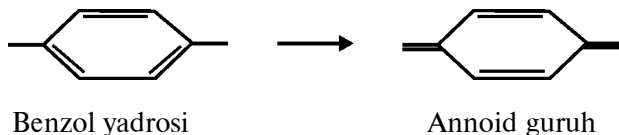
Eritmaga ishqor qo‘shilsa, indikatorning dissotsilanish muvozanati chapga siljiydi va eritma dissotsilanmagan molekula — JndOH rangiga kiradi. Kislota qo‘shilganda (ya’ni, OH^- ionlari bog‘lanadi), dissotsiatsiya muvozanati o‘ngga siljiydi va eritma Jnd^+ kationlari rangiga kiradi. Demak, indikatorlarning ion nazariyasi eritmaga H^+ yoki OH^- ionlari kiritilganda indikatorlar rangining o‘zgarish sabablarini sodda va yaqqol tushuntirib beradi. Bu nazariyaning afzalligi yana shundaki, u indikatorlar rangining o‘zgarishini miqdoriy jihatdan izohlab beradi.

Indikatorlarning xromofor va ion-xromofor nazariyasi. Yuqorida keltirilgan mulohazalar indikatorlar rangining o‘zgarishini to‘liq tushuntira olmaydi. Hozirgi zamon ion-xromofor nazariyasiga muvofiq indikatorlar molekulari tarkibida

xromofor (rang yoyuvchi) guruhlar va tarkibidagi atomlar orasida ketma-ket yoki oralab keladigan qo‘shbog‘lar bo‘ladi.

Xromoforlar jumlasiga $O = N - OH$ guruhiga aylana oladigan

I nitroguruh $O = N = O$ va ma‘lum sharoitda $= N - NH$ guruhga aylanadigan azoguruh $- N = N -$ kiradi. Xinoid guruh eng muhim xromofordir. Uning benzol yadrosidan hosil bo‘lishi:

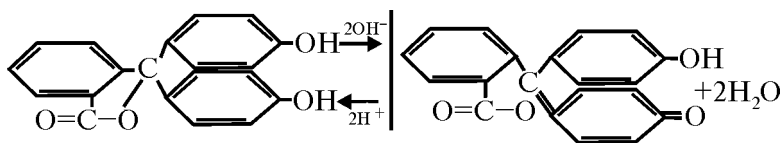


Xromofor nazariyaga asosan u (xromofor guruh), indikatorlar rangining o‘zgarishiga ko‘pincha sababchi bo‘ladi.

Bunda shuni aytish kerakki, birikmani biror rangga kiritmaydigan, xromoforlar bilan birga ishtirok etganda ularning ta‘sirini kuchaytiradigan boshqa guruhlar ham bor, ular auksoxromlar deyiladi. Eng muhim auksoxrom guruhlariga $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-OCH_3$, $-N(C_2H_5)_2$ radikallari kiradi. Xromofor nazariyasiga asosan indikator rangining o‘zgarishi izomer o‘zgarishga, ya‘ni molekula ichidagi atomlarning qayta guruhlanishiga asoslangan.

INDIKATORLAR RANGINING O‘ZGARISH SOHALARI

Analitik amalda eng ko‘p ishlatiladigan indikatorlardan fenolftaleinni ko‘rib chiqamiz. Fenolftalein kislotali bir rangli indikator bo‘lib, molekulasidagi uchta benzol halqalaridan biri xinoid guruhga aylanadi va eritmada muvozanat qaror topadi:



Eritma $pH > 8$ bo‘lganda, uning molekulasida xinoid guruh bo‘lmaydi. Shuning uchun bu sharoitda u rangsiz bo‘ladi. Agar fenolftaleinga ishqor ta‘sir qilinsa, $pH - 8 - 10$ da xinoid guruh paydo bo‘ladi va indikator qizil rangga kiradi.

Bitta rangli shakldan ikkinchisiga o'tish oralig'i pH qiymatining aniq o'zgarishi bilan sodir bo'ladi. Bu indikator rangining o'zgarish oralig'i deyiladi. Indikatorlarning dissotsilanish konstantasini bilsak, uning rang o'zgarish oralig'ini hisoblab topish mumkin:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (1)$$

tenglama (1) ni $[\text{H}^+]$ ga nisbatan yozsak:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

bu tenglamani $(-\lg)$ ga ko'paytirsak:

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{HInd}} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

va, nihoyat,

$$\text{pH} = \text{pK} + \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} \quad (2)$$

Bunda $\text{pK} = -\lg K$ indikatorning kuch ko'rsatkichi. Tenglama (2) indikatorlar nazariyasining asosiy tenglamasi bo'lib, indikatorning rangi bilan eritmaning pH qiymati orasidagi munosabatni ifodalaydi.

$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$ — nisbatning ikkala shakli ham turlicha rangga ega bo'ladi.

Ko'zimizning rang sezish qobiliyati cheklangandir; shu sababli indikatorning rangli shakllaridan birining konsentratsiyasi ikkinchi shaklinikidan 10 marta ko'p bo'lsa, eritmada ikkinchi shaklning borligini ko'zimiz sezmaydi. Shuning uchun istalgan indikatorning rangi pH ning har qanday o'zgarishida ham o'zgaravermay, balki pH ning ma'lum qiymatlari oralig'ida o'zgaradi va bu *indikator rangining o'zgarish oralig'i* deyiladi. Shunday qilib, indikator rangining o'zgarish oralig'i, odatda, uning pH qiymatidan u yoki bu tomonga bir birlikka suriladi, ya'ni, o'zgarish sohasi $\text{pH} = \text{pK} + 1$. Masalan, fenolftaleinning dissotsilanish konstantasi $K = 10^{-9}$ bo'lganligidan rang o'zgarish chegarasi $\text{pH} = 8 - 10$ oralig'ida bo'lishi kerak va haqiqatan ham shunday bo'ladi.

TITRLASH EGRI CHIZIQLARI

Kislota-asosli titrlashda indikatorlar nazariyasi bilan tanishib chiqdik. Titrlashda ekvivalentlik nuqtasidagi pH ning qiymati reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga, ularning konsentratsiyasiga bog‘liq. Aksari hollarda titrlash jarayonida hosil bo‘ladigan tuzning gidrolizlanishiga bog‘liq ravishda ekvivalentlik nuqtasi kislotali yoki ishqoriy muhitda ham bo‘ladi. Shuning uchun har qaysi holda shu titrlashning ekvivalentlik nuqtasi yaqinidagi yoki ekvivalentlik nuqtasining o‘zidagi pH qiymatida o‘z rangini o‘zgartiradigan indikator tanlash muhim ahamiyat kasb etadi.

Kislota-asosli titrlash jarayoni grafik shaklda ifodalanadi. Bu egri chiziq neytrallashning turli holatlarida, titrlanadigan modda eritmasiga kislota yoki asosning standart ishchi eritmasini qo‘shish jarayonida uning pH qiymati o‘zgarishini ifodalaydi va *titrlash egri chiziqlari* deb ataladi.

Titrlash egri chiziqlari titrlashning turli holatlarida eritmaning pH qiymati o‘zgarishini; neytrallash jarayoniga haroratning, o‘zaro ta’sir etuvchi moddalar konsentratsiyasining ta’sirini, titrlashning oxirgi nuqtasini ko‘rsatib, titrlash uchun indikator tanlashga imkon beradi.

Titrlashda egri chiziqning shakli titrlanadigan va standart ishchi eritmaning o‘zaro ta’sir xususiyati bilan aniqlanadi. Kislota-asosli titrlash turli xil egri chiziqlar bilan ifodalanishi mumkin.

Titrlash egri chiziqlarida ekvivalentlik nuqtasida va titrlash oxirida pH ning g‘oyat keskin o‘zgarishi («sakrash») kuzatiladi. Bunday keskin o‘zgarishda eritmaning rangi ham o‘zgaradi.

Titrlash egri chizig‘ining titrlashdan oldingi, ekvivalentlik nuqtasigacha, ekvivalentlik nuqtasidagi va ekvivalentlik nuqtasidan keyingi nuqtalari asosiy nuqtalar hisoblanadi.

Titrlashdan oldin titrlanadigan eritmaning pH qiymati uning konsentratsiyasiga, dissotsilanish konstantasiga yoki gidrolizlanish konstantasiga bog‘liq bo‘ladi.

Kuchli kislota yoki asos eritmalarining pH qiymati ularning konsentratsiyasiga deyarli teng bo‘ladi, chunki ular ionga to‘liq dissotsilangan. Titrlangandan keyin $[H^+]$ faqat titrlanmasdan qolgan kislota yoki asosning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘ladi, chunki hosil bo‘lgan tuz gidrolizlanmaydi va pH qiymatiga ta’sir qilmaydi.

Kuchsiz kislota yoki asos eritmasining pH qiymati eritmaning konsentratsiyasidan tashqari, uning dissotsilanish konstantasiga va gidrolizlanadigan tuzlar eritmalarining gidrolizlanish darajasiga bog‘liq bo‘ladi. Ekvivalentlik nuqtasida eritmaning muhiti pH hosil bo‘lgan tuzlarning xossasiga va ekvivalentlik nuqtasidan keyin qo‘shilgan reaktivning ortiqchasiga bog‘liq bo‘ladi.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. *Miqdoriy tahlilning mohiyati.*
2. *Miqdoriy tahlil necha xil usullarda amalga oshiriladi?*
3. *Gravimetrik tahlil usulining umumiy tasviri.*
4. *Gravimetriya usulida ishlatiluvchi asbob-uskunalar ta'rif bering.*
5. *Elektrogravimetriya usuli qanday amalga oshiriladi?*
6. *Modda miqdoriy tahlilga qanday tayyorlanadi?*
7. *Tortim miqdori qanday tanlanadi?*
8. *Gravimetrik tahlil natijalari qanday hisoblanadi?*
9. *Hajmiy tahlilning mohiyati.*
10. *Hajmiy tahlilga qo‘yiladigan talablar.*
11. *Titrimetrik tahlil usullarining tasnifi.*
12. *Titrimetrik tahlilda qanday reaksiyalar qo‘llaniladi?*
13. *Teskari, almashtirib titrlashga misollar keltirib, tushuntirib bering.*
14. *Titrimetrik tahlilda hisoblashlar qay usulda amalga oshiriladi?*
15. *Eritma konsentratsiyasi qanday ifodalanadi?*
16. *Standart eritmalarga qanday talablar qo‘yiladi?*
17. *Indikator deb nimaga aytiladi? Indikatorlarning ion nazariyasi.*
18. *Indikatorlar rangining o‘zgarish sohalari.*
19. *Indikatorlarning ion-xromofor nazariyasi.*
20. *Tahlilda titrlash egri chiziqlari deb nimaga aytiladi?*

X BOB.

FOTOMETRIK TAHLIL USULI

Fotometrik tahlil to'liqin uzunligi 180 dan 1100 *nm* gacha bo'lgan oraliqdagi elektromagnit nurlanishni tanlab yutilishiga asoslangan. Usul juda ham oddiy, tezkor, yuqori sezgirlikni o'z ichiga oladi, shuning uchun analitik laboratoriyalarda, amaliyotda juda keng foydalaniladi. Fotometrik tahlilda monoxromatik nurlanish ishlatilsa spektrofotometriya deyiladi. Bularda nurli parchalash uchun spektrda prizmalar, difraksion panjaralar va fotokolorimetrlardan foydalaniladi.

Nurlanishning yutilishi asosiy qonuni Buger, Lambert va Berlar tomonidan kashf qilingan. Bu qonun tekshirilayotgan eritmaning konsentratsiyasi bilan nur yutilish miqdori bog'liqligini o'rganadi. Ushbu birlashgan qonun quyidagi tenglik bilan ifodalanadi:

$$I_t = I_o \cdot 10^{-E \cdot C}$$

Bunda: I_t — 1 qalinlikdagi yutilayotgan moddaning qatlami orqali o'tadigan nurli energiya oqimi;

I_o — yutilayotgan moddaning tushayotgan nurli energiya oqimi;

E — yutilishni molyar proporsionallik koeffitsiyenti;

C — konsentratsiya;

l — yutilayotgan moddaning qalinligi.

Konsentratsiya C mol/litr, qatlam qalinligi santimetrlarda belgilanishi shart.

Logarifmik ko'rinishda yuqoridagi tenglik quyidagicha bo'ladi:

$$A = \lg (I_o / I_t) = \Sigma l \cdot C = D$$

Fotometrik tahlilda eritmadagi moddalarning rangiga qarab, u yoki bu elementning miqdorini kuzatish yoki fotoelementlar yordamida, ya'ni yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirish hisobiga aniqlanadi.

Fotometrik tahlil kolometrik va fotometrik usullarga bo'linadi. Fotometrik usulda moddalarning miqdorini tahlil qilish imkoniyatlari juda katta.

Bu usulda elementlar va moddalarni 20–50% konsentratsiyali miqdordan tortib, 103–105% konsentratsiyali miqdorgacha aniqlash mumkin.

Kolorometrik usulda fotoelementlar yordamida moddalarning va eritmalarining rangiga nisbatan konsentratsiyasini aniqlanadi.

Buger – Lambert – Ber qonuniga asosan:

1) idishdagi eritmadan o'tgan yorug'lik nurining intensivligini, unga tushayotgan nurning intensivligiga nisbati yorug'lik o'tkazuvchanlik J deyiladi;

2) eritmaning optik zichligi eritma tartibidagi moddalarning konsentratsiyasiga uzviy bog'liq.

MODDALARNI FOTOMETRIK ANIQLASH USULLARI.

Standart va aniqlanuvchi rangli eritmalarining optik zichliklarini taqqoslash usuli

Modda konsentratsiyasini aniqlash uchun tekshiriluvchi eritmadan ozroq olib, undan fotometrlash uchun rangli eritma tayyorlanadi va uning optik zichligi o'lchanadi. So'ngra shunga o'xshash yo'l bilan aniqlanuvchi moddaning ma'lum konsentratsiyali rangli uch-to'rtta standart eritmasi tayyorlanadi va shu kyuvetalarning o'zida ularning optik zichligi o'lchanadi.

Taqqoslovchi eritmalar optik zichliklarining qiymatlari aniqlanuvchi eritma uchun $A_X = \epsilon_\lambda \cdot C_X \cdot l_X$; standart eritma uchun $A_{st} = \epsilon_{\lambda st} \cdot C_{st} \cdot l_{st}$ bo'ladi. Tenglamalardan biri ikkinchisiga bo'linsa, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$A_X / A_{st} = \epsilon_\lambda \cdot C_X \cdot l_X / \epsilon_{\lambda st} \cdot C_{st} \cdot l_{st}$$

ni olamiz.

$$l_X = l_{st} \quad \text{va} \quad l_\lambda = \text{sonst}$$

bo'lgani sababli:

$$C_X = A_X C_{st} / A_{st}$$

Taqqoslash usulidan bir marotaba aniqlashlardagina foydalanish mumkin. U nur yutilishining asosiy qonuniga rioya qilishni talab etadi.

Darajalash grafik usuli

Buger – Lambert – Ber qonuniga binoan optik zichlik — konsentratsiya koordinatalaridagi grafik to‘g‘ri chiziqli bo‘lishi va to‘g‘ri chiziq koordinata boshidan o‘tishi kerak. Odatda darajalash grafigi kamida uchta nuqta bo‘yicha tuziladi. Bu tekshirishning ishonchli bo‘lishini aniq ta’minlaydi.

Darajalash grafik usulida modda miqdorini aniqlashda 5–8 xil turli konsentratsiyali standart eritmalar seriyasi tayyorlanadi. Standart eritmalar konsentratsiyalari oralig‘ini tanlashda shunga e’tibor berish kerakki, tayyorlanadigan eritma tekshiriluvchi eritma konsentratsiyalarining ehtimoliy o‘zgarish sohaslarini qamrab oladigan bo‘lishi va tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi darajalash egri chizig‘ining o‘rtalariga mos kelishi maqsadga muvofiqdir.

Qo‘shish usuli

Qo‘shish usuli taqqoslash usulining bir turidir. Eritma konsentratsiyasini bu usulda aniqlash tekshirilayotgan eritma bilan shu eritmaga aniqlanuvchi moddadan ma’lum miqdorda qo‘shilgan eritmaning optik zichliklarini taqqoslashga asoslangan. Usulning mohiyati quyidagidan iborat: avval tarkibida aniqlanuvchi komponent bor noma’lum konsentratsiyali C_x aniqlanuvchi tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi A_x aniqlanadi. So‘ngra tekshirilayotgan eritmaga aniqlanayotgan komponentdan ma’lum miqdorda C_{st} qo‘shiladi va optik zichlik A_{x+st} yana o‘lchanadi. Tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi:

$$A_x = \varepsilon C_x l \quad (1)$$

Standart qo‘shilgan tekshiriluvchi eritmaning zichligi esa:

$$A_{x+st} = \varepsilon l (C_x + C_{st}) \quad (2)$$

tenglama (1) va (2) ni bo‘lib, quyidagini olamiz:

$$\frac{A_x}{A_{x+st}} = \frac{C_x}{C_x + C_{st}}$$

yoki bundan

$$A_x(C_x + C_{st}) = A_{x+st} \cdot C_x$$

$$A_x \cdot C_{st} = A_{x+st} \cdot C_x - A_x \cdot C_x$$

yoki
$$A_x \cdot C_{st} = C_x \cdot (A_{x+st} - A_x); \quad C_x = C_{st} \frac{A_x}{A_{x+st} - A_x}$$

Qo‘shish usulidan, odatda, begona aralashmalarning xalaqit beruvchi ta‘sirini yo‘qotish, bir qator hollarda esa fotometrik aniqlash usulining to‘g‘riligini baholash uchun foydalaniladi. Bu usul rangli tekshiriluvchi va standart qo‘shilgan eritmalarni fotometrlashda bir xil sharoitlar yaratish imkonini beradi. Shuning uchun bu usuldan turli elementlarning kam miqdorini begona moddalarning katta miqdorlari ishtirokida aniqlash, tuz eritmalarini tahlil qilishda foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Differensial fotometrik usuli

To‘q rangli eritmalarni fotometrlashni differensial fotometriya usulida muvaffaqiyat bilan amalga oshirish mumkin. Usulning mohiyati shundan iboratki, rangli tekshiriluvchi va standart eritmalarning optik zichliklari yutishi nolga teng bo‘lgan toza erituvchilikiga nisbatan emas, balki elementning konsentratsiyasi tekshirilayotgan eritmanikiga yaqin bo‘lgan rangli eritmasiga nisbatan o‘lchanadi. Masalan, oddiy fotometriya ma‘lum konsentratsiyali tekshiriluvchi eritmadan o‘tgan yorug‘lik intensivligi I_x toza erituvchidan o‘tgan yorug‘lik intensivligi I_0 bilan taqqoslanadi. Bunday eritmaning yorug‘lik o‘tkazish koeffitsiyenti intensivliklar nisbatiga teng bo‘ladi:

$$T_x = I_x/I_0$$

Differensial fotometriya aniq fotometrik o‘lchashlarni o‘tkazishga yaroqli konsentratsiyalash sohasini anchagina kengaytiradi.

Ekstraksion fotometrik usullar

Tahlilda ekstraksion usullarda keng foydalaniladi. Bunda ekstraktdagi tekshiriluvchi komponentni fotometrik usulda ham, boshqa har xil usullarda ham (polyarografik, spektral va hokazo) aniqlash mumkin. Ekstraksion usullarning ba‘zi guruhlardan tekshirishni fotometrik usullarda yakunlash juda samarali bo‘ladi.

Va tekshirishning zaruriy tezligi hamda aniqligini ta'minlaydi. Ular ekstraksion fotometrik usullar deb ataladi. Ekstraksion fotometrik usullar aniqlanuvchi moddani ekstraksiyalab olib, so'ngra fotometrik usulda aniqlashga asoslangan. Bu usulda murakkab aralashmalarni tahlil qilishda, bir moddaning kam miqdorini boshqa moddalarning katta miqdorlari ishtirokida aniqlashda, asosiy komponentlar ishtirokida qo'shimchalarni aniqlashda, shuningdek, aralashmadagi qiziqtiruvchi elementni bevosita aniqlash qiyin bo'lgan hollarda foydalaniladi. Kam miqdordagi qo'shimchalar ekstraksiyalanganida ular ajralib chiqishidan tashqari konsentrlanadi. Tahlilning bu usulida aniqlanuvchi mikrokomponent suvda eruvchan, rangli birikmaga aylantiriladi, ekstraksiyalanadi va ekstrakt fotometrlandi. Modda miqdori darajalash grafigi usulida aniqlanadi. Bunda aniqlanuvchi komponentning rangli birikmasi suvda eruvchan bo'lishi shart emas.

Ekstraksion fotometrik usullarda metallarni aniqlash uchun turli xil ekstraksion tizimlardan foydalaniladi. Ular aniqlanuvchi komponentning kimyoviy tabiatiga, erigan moddalar tarkibiga va ekstraksiyalash sharoitiga bog'liq ravishda tanlanadi.

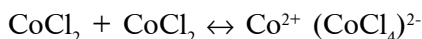
Fotometrik tahlil xatoliklari

Fotometriya bilan tahlil qilinganda xatoliklar quyidagi hollarda uchraydi.

Modda va eritma murakkab ranglarining bir-birlariga qo'shilib ketishidan hisob-kitoblar noto'g'ri chiqishi mumkin.

Ko'pgina rangli birikmalar konsentratsiyasida H^+ vodorod ionini sezuvchan bo'ladi. Shuning uchun ularning molyar konsentratsiyasi o'zgaradi.

Kompleks hosil qilish jarayoni juda ko'p hollarda fotometriyaning asosiy qonunidan chetga chiqishga olib keladi. Bunday jarayonlarda yutilishning molyar konsentratsiyasi o'zgaradi. Masalan:



Eritmasi yuqori konsentratsiyada ko'k rangda kompleks hosil qilinganda, pushti rangga kiradi.

Kalorimetrik tahlil paytidagi quyidagi xatolarga asosan odamning ko'zi sababchi bo'ladi. Ya'ni, moddalar yoki eritma bir rangdan ikkinchi rangga (o'xshash rangga) o'tganligini sezmasligi mumkin, buning uchun kuzatish oralig'idagi vaqt yetarli bo'lib, ko'zni dam oldirish kerak.

Fotometrik o'lchash texnikasi va asboblari

Eritmalar konsentratsiyasini fotometrik aniqlash usullari standart va tekshirilayotgan eritmalarning yorug'likni yutishi yoki o'tkazib yuborishini taqqoslashga asoslangan. Tekshirilayotgan eritma yorug'likning yutilish darajasi fotokolorimetrlar va spektrofotometrlar yordamida aniqlanadi. Standart va tekshirilayotgan rangli eritmalarning optik zichligini o'lchash doimo taqqoslash eritmasiga nisbatan olib boriladi. Taqqoslash eritmasi (nol eritma) sifatida tarkibida aniqlanuvchi ion bilan rangli birikma hosil qiluvchi reagentdan tashqari, barcha komponentlar bo'ladigan tekshiriluvchi eritmaning bir qismidan foydalanish mumkin.

Agar qo'shiluvchi reagent va taqqoslash eritmasining barcha boshqa komponentlari ham rangsiz bo'lsa va spektrning ko'rinuvchi qismidagi nurlarni yutmasa, taqqoslash eritmasi sifatida distillangan suvdan foydalanish mumkin.

Fotometrik o'lchash texnikasi va asboblariga quyidagilar kiradi:

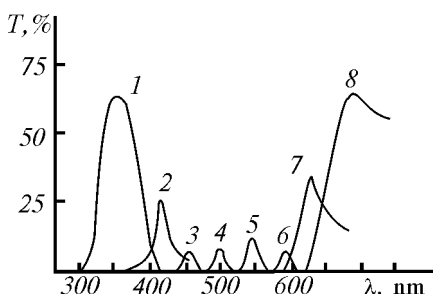
1. Fotokolorimetrlar.
2. Fotoelementlar.
3. Yorug'lik filtrlari.
4. Kyuveltar.

Fotokolorimetrlar

KFK, FEK-56M, FEK-56 tipdagi fotoelektrometrlarda 315–630 nm oralig'ida yorug'likni o'tkazish yoki optik zichligini o'lchashga va eritmadagi modda konsentratsiyasini fotometrik usullarda aniqlashga mo'ljallangan. Bu asboblarda emulsiyalar, suspenziyalar va kolloid eritmalarning o'tuvchi yorug'likni tarqatish intensivligini nisbiy o'lchash imkonini ham beradi.

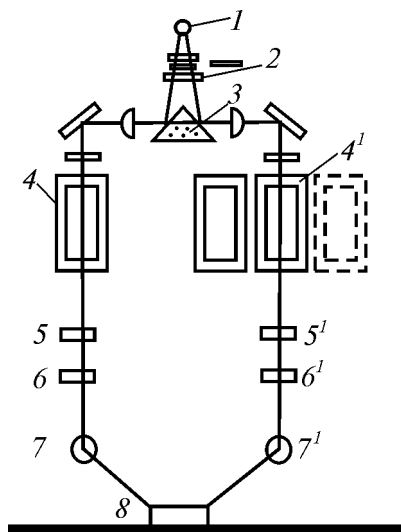
Barcha fotometrik asboblarda nurning 100% dan 5% gacha o'tkazilishini ($A = 0-1,3$) o'lchash mumkin, o'lchash shkalasining 5 dan 0,11 % gacha ($A = 1,3-3$) bo'lgan qismi taxminiy aniqlash uchun xizmat qiladi. Yorug'lik o'tkazishni o'lchashdagi asbobning mutloq xatoligi $T=1\%$ dan oshmaydi.

FEK-56 M asboblarda yorug'lik manbai sifatida cho'g'lanish lampasi pH-35 (8B-35 Vt) va quvvati 120 Vt li o'ta yuqori bosimli simob-kvars lampasi DRK-120 dan foydalaniladi, ular 315-630 nm oralig'ida ishlashga imkon beradi. Barcha asboblar tor polosali yorug'lik filtrlari bilan ta'minlangan, bu filtrlarning spektral tavsifi 6- rasmda keltirilgan.



6- rasm. Yorug'lik filtrlarining spektral tavsifi:

- 1 – 360 nm da maksimum;
- 2 – 415 nm da maksimum;
- 3 – 455 nm da maksimum;
- 4 – 500 nm da maksimum;
- 5 – 540 nm da maksimum;
- 6 – 580 nm da maksimum;
- 7 – 610 nm da maksimum;
- 8 – 660 nm da maksimum.



7- rasm. FEK -56M ning optik sxemasi.

KFK, FEK-56 va FEK-56M turidagi fotokolorimetrlarning optik sxemasi 7- rasmda keltirilgan.

Yorug'lik manbai (1) dan chiqqan yorug'lik oqimi yorug'lik tozalagichlari (2) dan o'tib, (3) prizмага tushadi. Unda oqim ikkita chap va o'ng tarmoqqa bo'linadi. So'ngra parallel oqimlar kyuvetlar 4-4', diafragmalar 5-6' dan o'tib, differensial sxema bo'yicha doimiy tok kuchaytirgichi orqali mikroampermetrga ulangan (7) fotoelementga tushadi.

O'ngdagi yorug'lik oqimi ketma-ket erituvchi (yoki taqqoslash eritmasi) solingan (4) kyuvetani yoki tekshiriluvchi eritmali 4'-kyuvetani kiritish mumkin. Yorug'likning o'ng oqimida joylashgan surilma (5) diafragma bilan fotoelementga tushuvchi yorug'lik oqimining qiymatini o'zgartiradi.

Fotoelementlar

Fotokolorimetriya va spektrometriyada rangli eritmaning yorug'likni yutish darajasi fotoelementlar vositasida aniqlanadi. Fotoelement kolorimetrlanuvchi eritma orqali o'tuvchi yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirib beradi. Fotoeffekt qonunlariga binoan hosil bo'luvchi fototokning kuch fotoelementga tushuvchi yorug'likning intensivligiga to'g'ri mutanosibdir:

$$i = k I.$$

Yorug'lik filtrlari

Fotometrik tahlilning aniqligini va sezgirligini oshirish uchun fotometrlanuvchi rangli eritmaga maksimal yutiluvchi nurlarning yutilishidan foydalaniladi. Spektrning barcha ko'rinuvchi sohasidan ma'lum to'lqin uzunligidagi nurlarni ajratib olish uchun yorug'lik oqimlarining yo'lga yutuvchi eritmalaridan oldin yorug'lik filtrlari deb ataluvchi yorug'likni tanlab yutuvchi moslamalar joylashtiriladi. Yorug'lik filtrlari kyuveta tomon yo'nalgan yorug'lik oqimi yo'lga joylashtirilgach, asosan rangli eritmaga yutiladigan nurlardan tashqari barchasini yutadi. Yorug'lik filtrlari sifatida rangli shaffof plyonkalar, shishalar, rangli suyuqliklar yoki interferensiyon yorug'lik filtrlaridan foydalaniladi. 3- jadvalda KFK, FEK-

56, FEK-56M asboblari ishlatiladigan yorug'lik filtrlarining tasnifi keltirilgan.

Yorug'lik filtrlarini qo'shimcha ranglar jadvalidan (4- jadval) foydalanib tanlash juda qulay.

KFK, FEK-56, FEK-56M asboblari ishlatiladigan yorug'lik filtrlari tasnifi.

3- jadval

Dastadagi tartib raqamlari	Yorug'lik filtrlari belgisi	Maksimal yorug'lik o'tkazishga mos to'lqin uzunligi, <i>nm</i>	Yorug'lik o'tkazish polosasi yarim kengligi, <i>nm</i>
1	1	315 ± 5	35 ± 15
2	2	364 ± 5	25 ± 10
3	3	400 ± 5	45 ± 10
4	4	440 ± 5	40 ± 10
5	5	490 ± 10	35 ± 10
6	6	540 ± 10	25 ± 10
7	7	572 ± 10	30 ± 10
8	8	590 ± 10	
9	9	630 ± 10	

Ko'shimcha ranglar jadvali

4- jadval

Aniqlanayotgan eritma rangi	To'lqin uzunligining yaqin sohasi, <i>nm</i>	Aniqlanayotgan eritma rangi	To'lqin uzunligining yaqin sohasi, <i>nm</i>
Binafsha	400 – 450	Sarg'ish-yashil	560 – 575 575
Ko'k	450 – 480	Sariq	– 590 590 –
Yashil-ko'kish	480 – 490	To'q sariq	625 625 – 750
Ko'k-yashil	490 – 500	Qizil	–
Yashil	500 – 560	To'q qizil	400 – 450
Sarg'ish-yashil	560 – 575 575	Binafsha	450 – 480
Sariq	– 590 590 –	Ko'k	480 – 490
To'q sariq	625 625 – 750	Yashil-ko'kish	490 – 500
Qizil		Ko'k-yashil	

Kyuvetlar

Kyuvet tuguni tuzilishi bo'yicha ancha murakkab asbob. Kyuvetlar intensivligi, jadalligi o'lchanayotgan nurni yaxshi o'tkazib yuboradigan materiallardan ishlanishi kerak. Bularga spektrning ko'zga ko'rinadigan sohasidagi nurlar uchun oyna, ultrabinafsha nurlar uchun kvarslar kiradi. Infraqizil nurlar bilan ishlaganda devorlari eritilgan kumush xloriddan tayyorlangan kyuvetlar qo'llaniladi. Kyuvetlar turli shakllarda bo'ladi: to'g'ri burchakli, silindrsimon, probirka ko'rinishida.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. *Fotometrik tahlil usuli qaysi hodisaga asoslanib vujudga kelgan?*
2. *Nur yutilishning asosiy qonuni kimlar tomonidan kashf etilgan?*
3. *Moddalarni aniqlashning qanday fotometrik usullari mavjud?*
4. *Optik zichlik nima?*
5. *Darajalash grafik usulini tushuntirib bering.*
6. *Qo'shish usuli qanday amalga oshiriladi?*
7. *Differensial fotometrik usul qanday eritmalar uchun qo'llaniladi?*
8. *Ekstraksion fotometrik usullar ahamiyatini tushuntirib bering.*
9. *Fotometrik tahlil xatoliklari qanday topiladi?*
10. *Yorug'lik filtrlari fotoelektrokolorimetrlarda qanday vazifani bajaradi?*

XI BOB.

XROMATOGRAFIK TAHLIL

Xromatografiya usulining umumiy xususiyatlari

Xromatografiya ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish usuli tarzida juda keng qo'llaniladi. Bu usul murakkab tarkibli suyuq va gazsimon aralashmalarni tahlil qilishning samarali usulidir. Bu usulda qattiq moddalar suyuq yoki gazsimon holatga o'tkazilgandan keyin tahlil qilinadi. Xromatografiya usuli faqat kimyoda va biologiyadagina emas, balki fan va texnikaning boshqa ko'pchilik sohalarida ham muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Gaz xromatograflari Venera (Zuhra) atmosferasiga tushirilgan asboblarda yaxshi ishladi. Tahlilning xromatografiya usuli ajratish va tekshirish usuli bo'libgina qolmay, u shuningdek, ilmiy tadqiqot usuli hamdir.

Xromatografiyaga rus botanik olimi M.S.Svetning tadqiqotlari va uning 1903- yilda bosib chiqarilgan «Adsorbsion hodisalarning yangi kategoriyasi va ularning biokimyoviy tahlilda qo'llanilishi» nomli maqolasi asos soldi.

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan. Bunda sorbsiya deganda gaz, bug' yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbsiya deyiladi. Desorbsiya tushunchasi umumiy bo'lib, u adsorbsiya (fazaning sirtiga yutilishi) va absorbsiya (fazaning hajmiga yutilishi)dan iborat.

Sorbsiyani ikki yo'l bilan – statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya – ikkala fazaning nisbiy harakatsiz holatida ro'y beruvchi sorbsion jarayon bo'lib, moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbsiya harakatchan faza harakatsiz fazaga nisbatan bir yo'nalishda siljiydigan desorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik ajratish usuli dinamik sorbsiya jarayoniga asoslangan.

Xromatografik usullarni klassifikatsiyalashning turli yo'llari bor:

1. Qo'zg'almas va harakatchan fazalarni fizik tabiatga qarab suyuqlik xromatografiyasiga (harakatchan faza suyuq bo'lganida) hamda gaz xromatografiyasiga (harakatchan faza gaz bo'lganida); suyuqlik xromatografiyasini, o'z navbatida, qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab, qattiq-suyuq fazali xromatografiga (QSX) (qo'zg'almas fazada qattiq modda) va suyuq fazali xromatografiga (SSX) (qo'zg'almas fazasi suyuqlik) ajratish mumkin. «Suyuqlik-suyuqlik» xromatografiyasi (SSX) ko'pincha taqsimlovchi xromatografiya deb yuritiladi.

Gaz xromatografiyasi qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab «gaz adsorbsion» (GAX) va «gaz-suyuqlik» xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo'linadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekulyar va xemosorbsion xromatografiyaga bo'linadi. Molekulyar xromatografiyada qo'zg'almas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari tabiati bo'yicha molekulalararo Van-der-Vaals deb ataluvchi kuchlardir. Xemosorbsion xromatografiyaga ion almashish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish) oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemosorbsion xromatografiyada tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab bo'ladi.

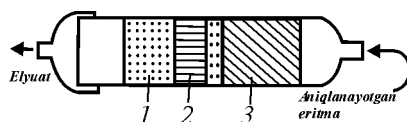
3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha, frantal ochiltirish (elyuat) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo'linadi. Tahlilda ko'pincha ochiltirish usuli qo'llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo'yicha kalonkali (payli) xromatografiya (qo'zg'almas faza payda joylashtirilgan) va yuza qog'oz xromatografiyasi hamda yupqa qatlamli xromatografillarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yupqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik tahlilning mohiyati quyidagilardan iborat. Ajratiladigan aralashmadan kolonkaga (sorbentning yupqa qatlamiga yoki qog'oz lentaga) ozgina, juda kichik hajmda (qo'zg'almas faza) solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadagi xromatografiyada esa namuna solingan joyda) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi

yutilmaydigan komponent kolonka bo‘ylab keyingi qatlamlarga (qog‘ozda dog‘ning chekkalari tomon) — yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o‘tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo‘ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to‘liq aralashmagan bo‘ladi. Aralashmani tarkibiy qismlariga to‘liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) lozim. Buning uchun xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda, aralash zonalar alohida zonalarga ajraladi, ularning har birida alohida modda bo‘ladi, keyin bu zonalar kolonka bo‘ylab aralashib ketadi (8- rasm). Bu holda qo‘zg‘almas va harakatchan fazalar orasida taqsimlatish koeffitsiyenti katta bo‘lgan moddalar kolonka bo‘ylab tezroq harakatlanadi va kolonka harakatchan faza bilan yetarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo‘lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning alohida komponentlari bo‘ladi. Ularni biror idishga yig‘ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin. Xromatografik kolonkaning uzunligi ajratish sharoitlarini tanlashda muhim ahamiyatga ega, chunki u kolonkaning samaradorligi va tanlovchanligiga, tahlilning davom etish muddatiga ta’sir ko‘rsatadi. Kolonkaning uzunligi ikki marta oshirilganda, tahlil vaqti ham ikki marta ortadi, ajratish mezoni esa kolonka uzunligining kvadrat ildizdan chiqarilgan qiymatiga mutanosib ravishda ko‘payadi. Xromatografik qurilmalarda ishlatiladigan kolonkalarining uzunligi 15–150 sm gacha (10 m gacha yetadiganlari ham bor), diametri 2 dan 12–15 mm gacha bo‘ladi.

Diametрни kamaytirishga to‘ldirish qiyinlashishi, detektor sezgirligining pasayishi halaqit beradi. Ortirishga esa harakatchan faza siljish tezligining kamayishi halaqit beradi.



8- rasm. Xromatografik kolonka:

1— adsorbent (yutuvchi modda); 2–3 — harakatchan (tekshirilayotgan) faza.

Kalta kolonkalar odatda to'g'ri yoki U simon shaklda tayyorlanadi. Ularning uzunligi 3–4 m dan ortiq bo'lganda, spiralsimon qilib tayyorlash tavsiya etiladi. Kolonkalar yupqa devorli shisha naylardan yoki zanglamaydigan po'latdan yasaladi. Shisha naylar ishlatish kolonkalarining sorbent bilan to'ldirishini ko'z bilan ko'rib nazorat qilish imkonini beradi. Kolonkalar adsorbent bilan bir tekisda va bir xil zichlikda to'ldirish muhim ahamiyatga ega. Shuning uchun adsorbent donachalari sferik shaklga hamda bir xil diametrga (10–20 mkm) ega bo'lishi kerak. Bunday donalar kolonkaning barcha hajmi bo'ylab bir tekis va zichroq joylashadi. Adsorbent kolonkada zich joylashganda, harakatchan faza va namuna ko'ndalang yo'nalishda yaxshi siljiydi, shuningdek, suyuqlik oqimining tezligi o'zgarmay, bir xilda saqlanib turadi.

Kolonkaga kiritiluvchi namunaning hajmi adsorbentning joylashish zichligiga va donachalarining o'lchamiga ham bog'liq. Donachalar o'lchamining kichrayishi va joylashtirish zichligi ortishi bilan namuna hajmi ortadi va odatda 1 dan 10 sm/s ni tashkil qiladi. Namuna kolonkaga dozator yordamida kiritiladi. Dozator namunani aniq miqdorda o'lchab olib, xromatografik kolonkaga kiritish uchun ishlatiladigan asbob. Dozatorga qo'yiladigan asosiy talablardan biri kiritiladigan namunalar o'lchamini va ularning kolonkaga kiritish sharoitlarini bir xilda saqlashdan iborat. Bundan tashqari kolonkaga namuna kiritish kolonka xromatografik qurilmasi boshqa qismlarning ishlash sharoitini keskin o'zgartirmasligi, dozatorning ichki yuzasi esa namunaga nisbatan adsorbsion va katalitik faol bo'lmasligi kerak.

Gazsimon va suyuq namunalar xromatografik kolonkaga, odatda, maxsus shprislar vositasida, kauchuk membranani (pardani) teshish yo'li bilan kiritiladi. Bunda gazsimon namunalar uchun gaz shprisleri va suyuq namunalar uchun mikroshprislar ishlatiladi. Mikroshprislar xromatografga mikrolitrning ulushlaridan tortib, o'nlab mikrolitrlar hajmida namunalar kiritishga imkon beradi. Ba'zan laboratoriya amaliyotida dozator sifatida tibbiyot shprislaridan foydalaniladi.

Qattiq holatdagi namunalar xromatografga ularni oldindan suyuqlikda eritish yo'li bilan kiritiladi yoki dozatorning o'zida bevosita qizdirilib, bug'latilgandan keyin kiritiladi.

Xromatografik kolonkaga to'ldiriladigan adsorbentga bir qator talablar qo'yiladi: ular zaruriy tanlovchanlikka, yetarli darajada mexanik pishiqlikka ega, tekshiriluvchi aralashma komponentlariga nisbatan kimyoviy inert va oson topiladigan bo'lishi kerak.

Adsorbentlarni tanlashda fazalarning agregat holatiga, xromatografiyalash usuliga va boshqa omillarga e'tibor beriladi.

Nazorat savollari va topshiriqlar

- 1. Xromatografik tahlil qanday eritmalar uchun qo'llaniladi?*
- 2. Xromatografik tahlil qaysi hodisaga asoslangan?*
- 3. Xromatografik usullarda tasniflashning necha xil usuli bor?*
- 4. Xromatografik tahlilning mohiyati nimalardan iborat?*
- 5. Xromatografik kolonka tuzilishini sxemaga qarab tushuntirib bering.*
- 6. Xromatografik kolonkaga kiruvchi namunaning hajmi nimalarga bog'liq?*

XII BOB. RENTGEN-SPEKTRAL TAHLIL

Rentgen-spektral tahlil nazariyasi

Rentgen-spektral tahlil — moddalarni rentgen nurlarini tarqatishga asoslangan tahlil usulidir.

Rentgen nurlari to‘lqin uzunligi 105–1022 nm bo‘lgan, ko‘zga ko‘rinmaydigan elektromagnit nurlanishdir. Rentgen nurlari ko‘rinuvchi yorug‘lik o‘ta olmaydigan ba‘zi xira materiallardan o‘tadi. Rentgen nurlari tez elektronlarning moddada tormozlanishida (uzluksiz spektr) va elektronlarning atomni tashqi elektron qobiqlaridan ichki qobiqlariga kvant o‘tishlarida (chiziqli spektr) chiqadi. Rentgen nurlarining manbalariga rentgen trubkalari, ba‘zi radioaktiv izotoplar, elektron tezlatgichlar va yig‘gichlar kiradi. Qabul qiluvchilariga fotoplyonka, lyuminissent ekranlar, yadro nurlari detektorlari kiradi.

Emission va absorpsion spektral tahlilda faqat tashqi valentli elektronlar energiyani tarqatadi (nurlaydi) va yutadi. Agar modda atomlari kuchli energetik ta‘sir qilishga olib kelinsa, elektronlar va ichki qobiqlar urishishi mumkin.

Atomda ichki elektronlarining biri yo‘qolsa, bo‘sh qolgan joyga uzoq masofadagi elektron spontanlik holatda keladi.

Spontanlik — o‘z-o‘zidan sodir bo‘lmoq, tashqi omillar emas, balki ichki sabablar tufayli o‘z-o‘zidan harakatlanishdir.

Har qanday bunday o‘tish alohida rentgen kvantlarining tarqalishi bilan yuz beradi.

$$h\nu = \Delta E ,$$

bunda: - Plank doimiysi, $6,62 \cdot 10^{-34}$ J/s teng;

ν — tarqalish chastotasi, C^{-1} ;

ΔE — yuqorigi va pastdagi darajadagi uyg‘otilgan atom energiyalari farqi.

Rentgen atom spektrlari alohida spektral liniyalardan tuzilgan. Alohida spektral liniyalar tavsiyaviy spektrlar deyiladi. To‘lqinlarning uzunligi diapazoni 0,01 pelometrda 10 nm gacha bo‘ladi.

Miqdoriy rentgeno-spektral tahlil kimyoviy elementlar rentgen spektrallari bilan farqlanadigan asosiy tavsiflariga asoslangan. Miqdoriy tahlilda spektrlar ma'nosi o'qiladi, ya'ni o'lgangan to'lginlarni uzunligiga qarab, alohida chiziqlarning qaysi elementga tegishli spektrligini aniqlanadi. Bu usul asosi namunadagi elementning miqdoriga xos spektr chiziqlarning jadalligiga mos bog'liqligida yotadi.

Rentgen-fluorescent tahlil kengroq qo'llaniladi. U ancha sodda va sezgirroq. Oldingi uslublarga qaraganda rentgeno-fluorescent tahlilda yuqori miqdordagi elementlarni aniqlash juda ham yuqori aniqlikda bo'ladi. Tahlil natijalari birikmalarning turiga bog'liq emas, qanday birikmada bo'lishidan qat'iy nazar, element yuqori aniqlikda o'lchanadi.

Rentgen-fluorescent tahlil, asosan, metallurgik mahsulotlarning tarkibini tezkor nazorat qilish uchun ishlatiladi, ya'ni shlakdagi, rangli metallar qotishmalaridagi, yuqori legirlangan po'latlardagi, rudadagi asosiy elementlarning tarkibini aniqlaydi.

Spektrlarning asl ma'nosini ochishda, hamma elementlarning chiziqlari to'lgin uzunliklari ortib (oshib) borish tartibida joylashgan 5- jadvaldan foydalaniladi.

5- jadval

Elementlarning rentgen-spektr chiziqlari

To'lgin uzunligi, 10^{-3}A	Aniqlanayotgan element va uning atom raqami	Chiziq (bildirish)	Spektor tartibi, n
537,97	75 Re	$K\beta_3$	3
538,06	66 Du	$K\alpha_1$	2
538,32	48 Cd	$K\alpha_2$	1
539,47	79 Au	$K\alpha_1$	3
539,92	45 Rh	$K\beta_{51}$	1
540,09	45 Rh	$K\beta_5^{11}$	1
542,10	92 U	$K\beta_2$	5
544,49	45 Rh	$K\beta_1$	1
545,00	62 Sm	$K\beta_1$	1
545,09	45 Rh	$K\beta_1$	1
546,50	62 Sm	$K\beta_3$	2
547,50	66 Du	$K\alpha_2$	2
548,13	77 W	$K\beta_5^1$	3

To‘lqin uzunliklarining standartlari

Aniqlanayotgan kukunsimon moddaga ma’lum modda qo‘shiladi. Bunda tanlab olingan ma’lum modda reaksiyaga kirishgan vaqtida, qayd qiluvchi asboblardan bilan noaniq chiziqlar yaqinida bo‘lgan chiziqlarni qo‘zg‘atadi. Ushbu noma’lum modda spektr chiziqlari yonida har doim ma’lum moddaning standart spektr chiziqlari bo‘lishi kerak.

Noma’lum moddalar spektrlarining asl ma’nolarini ochish, ularni qo‘zg‘atish va spektrlarni qayd qilish usullariga bog‘liq emas.

To‘lqin uzunligini o‘lchash

Aniqlanayotgan chiziq to‘lqin uzunligi quyidagi formuladan topiladi:

$$n\lambda_x = \lambda_{op} + I^l L_x;$$

$$\lambda_x = (\lambda_{op} + I^l L_x) / n.$$

Bunda: n – spektr tartibi;

λ_{op} – tayanch chiziqlaridan birining to‘lqin uzunligi;

I^l – tayanch chiziqlaridan hisoblanadigan teskari dispersiya;

L_x – tayanch chiziq λ_{op} va aniqlanadigan chiziq λ_x o‘rtasidagi masofa.

Chiziqlar o‘rtasidagi masofa bir qancha xatoliklar bilan o‘lchanadi, shuning uchun λ_x qiymati ham $\pm\Delta\lambda_x$ xatolikda o‘lchanadi.

To‘lqin uzunliklari bo‘yicha spektrda chiziqlarni topish

Nisbiy tayanch chiziqning vaziyati quyidagi formula bo‘yicha hisoblanadi:

$$L_x = \frac{n\lambda_x - \lambda_{rch}}{I^l}.$$

Bunda: n – spektrning chegaraviy tartibi;

λ_x – chiziq;

λ_x chiziq qayd qilinadigan spektrning chegaraviy tartibi (n),

rentgen trubkasidagi kuchlanishni V bilan ichki sath (m) ni qo'zg'atish energiyasi E_m ni bog'laydigan nisbatdan topiladi.

Chiziq jadalligi bo'yicha konsentratsiyani aniqlash. Yarim miqdoriy tahlil

Etallon namunalar yordamida tahlil usulining sezuvchanligi (S_o) avvaldan topiladi. Ya'ni, ma'lum bo'lishicha, eng jadal chiziq (K_λ yoki L_λ) ushbu asbob bilan uni aniqlash chegarasida ekanligi topildi. Ushbu chegaraviy jadallik, analitik chiziq jadalligi namuna spektrlarida taqqoslanadi. Ma'lum konsentratsiyadagi kvant hisoblagichlarini qo'llaganda impulslar (H_o) sanog'i va namuna spektrining chizig'i H_{pr} olinadi.

Bunda izlanayotgan konsentratsiya quyidagi formuladan topiladi:

$$C_x = C_o \frac{H_{pr}}{H_o}$$

Miqdoriy tahlil

Odatda tahlil xatoligining katta qismini namuna analitik chiziqlarining jadalligiga qarab ko'radigan xatolar tashkil qiladi. Bu xatolarni bartaraf etish uchun namunalarning tayyorlash usullarini o'zgartirib, kamaytirish mumkin.

Jadallik standartini va uni o'lchash usullariga bog'liq holda tahlilni quyidagi ikki usulga ajratish mumkin:

1. Tashqi standartlar usuli.
2. Ichki standartlar usuli.

Tashqi standartlar usulida aniqlanayotgan element chiziqlarining jadalligi, boshqa namuna spektridagi ushbu element chiziqlariga nisbatidan monitor yoki juft kanal usulida o'lchanadi.

Ichki standartlar usulida aniqlanayotgan element chiziqlarining jadalligi, ushbu namunada joylashgan standart chiziqlarining jadalligiga nisbatidan monitor yoki spektral asbobni qo'shni tirqishdan ajraladigan ikkala chiziqlarning jadalligini navbatma-navbat o'lchash usulida aniqlanadi.

Ichki standart usuli tahlil qilinayotgan namuna tarkibi keng chegaralarda o'zgargan hollardagina qo'llanadi. Bu usul

o'zgaruvchan to'ldirgichdan hosil bo'ladigan xatolarni kamaytirish imkoniyatini beradi. Lekin standartni kiritish namuna tayyorlashni qiyinlashtiradi va tashqi standart usuliga nisbatan tahlilga sarflanadigan vaqtni ko'paytiradi.

Nazorat savollari va topshiriqlar

- 1. Rentgen-spektral tahlil qanaqa hodisaga asosanib topilgan?*
- 2. Rentgen nurlari necha nanometr bo'lgan nurlanish hisoblanadi?*
- 3. Elektron qobiqlarda qanday tutishlar sodir bo'ladi?*
- 4. Xarakteristik spektrlar deb nimaga aytiladi?*
- 5. Rentgen-fluorissent tahlil metallurgiyada nima uchun kerak bo'ladi?*
- 6. To'liq uzunliklarining standartlari qanday tuziladi?*
- 7. Rentgen-spektral tahlilda to'liq uzunliklari qanday o'lchanadi?*
- 8. Rentgen-spektral tahlilda chiziq jadalligi bo'yicha konsentratsiya qanday aniqlanadi?*
- 9. Rentgen-spektral tahlilda tashqi va ichki standartlash qay yo'sinda olib boriladi?*

XIII BOB. KONDUKTOMETRIYA

Konduktometriya eritmalarning elektr o'tkazuvchanliklarini o'lchashga asoslangan. Agar modda eritmasiga ikkita elektrod (platina yoki boshqa inert materiallardan yasalgan) tushirib, ularga potentsiallar ayirmasi berilsa, eritma orqali elektr toki o'ta boshlaydi. Elektrolit eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi ionlarning elektr maydon ta'sirida harakatlanishiga bog'liq bo'ladi. Elektrolitlar eritmalarida elektr tokini ionlar uzatib beradi. Barcha boshqa tok o'tkazgichlardagi singari eritmalarda ham ma'lum qarshilik R va unga teskari kattalik elektr o'tkazuvchanlik L (om) bo'ladi, eritmaning qarshiligi R (om) ρ ga to'g'ri mutanosib va elektrodlar sathi S (sm^2) ga teskari mutanosib bo'ladi:

$$R = \rho l/SL = l/R$$

Bunda: ρ – solishtirma qarshilik (agar $l = 1 sm$, $S = 1 sm^2$ bo'lsa, unda $\rho = R$).

L – eritmaning elektr o'tkazuvchanligi, om .

Solishtirma qarshilik ko'ndalang kesim yuzasi $1 sm^2$ va balandligi $1 sm$ bo'lgan suyuqlik ustunining, ya'ni $1 sm^3$ eritmaning qarshiligidir. Solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan kattalik solishtirma elektr o'tkazuvchanlik H deb ataladi:

$$H = l/\rho, om^{-1} \cdot sm^{-1}$$

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik bir-biridan $1 sm$ masofada joylashgan va yuzasi $1 sm^2$ bo'lgan elektrodlar orasidagi $1 sm^3$ eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga to'g'ri keladi.

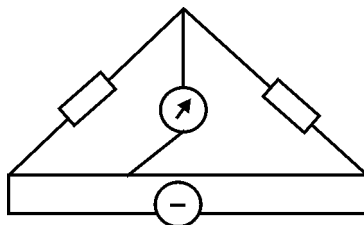
Elektrolitlarning elektr o'tkazuvchanliklarini erigan moddaning gramm-ekvivalentiga nisbatan qilish qulayroqdir. Shu sababli ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik tushunchasi kiritilgan.

Suyultirilgan eritmalarda solishtirma elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiya ortishi bilan ortib, ma'lum darajadagi yuqori konsentratsiyada maksimumga yetadi va so'ngra kamayadi.

Konduktometriklashlarning prinsipl sxemasi 9- rasmda keltirilgan.

Bu generatordan o'zgaruvchan tok bilan ta'minlanuvchi oddiy Uinston ko'priksidan iborat. Bunda doimiy tok ishlatib bo'lmaydi. Chunki u eritmaning elektrolizini sodir qiladi.

Shu bilan birga o'zgaruvchan tok ko'priksini ishlatish zanjirdagi o'lchov yacheykasi sig'imining eng katta qiymatiga erishilganda reaktiv qarshilik R_m paydo bo'lishiga olib keladi. Bu katta qarshilikka ega bo'lgan eritmalar bilan ishlaganda ayniqsa sezilarli bo'ladi. Suriluvchan kontakt — nol asbob tokni ko'rsatmaydigan



9- rasm. Uinston ko'pri.

(yoki minimal bo'lgan) holatga o'rnatiladi. Bunda yacheykaning qarshiligi R_x ni quyidagi formula orqali hisoblab topish mumkin:

Bunda: l_1 va l_2 — kompensatsiyalashda reaxord yelkasining uzunligi, ular R_1 (*av*) va R_2 (*vb*) qarshiliklarga mutanosib bo'ladi.

Ko'prikn ta'minlash uchun, odatda, ZG-1, ZG-10, ZG-33 turdagi tovush generatorlarida olingan taxminan 1000 Gs chastotali tokdan foydalaniladi. Etalon qarshilik RM sifatida R-517 M, R-58 turdagi qarshilik magazinlari ishlatiladi.

Nol asbob sifatida telefon, galvanometr yoki ossillograflardan foydalanish mumkin. Shu maqsadda INO-3 M turidagi ossillografik nol indikatori va boshqa moslamalardan keng foydalaniladi.

Sanoatda eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini aniqlash uchun kompleks asboblardan — o'zgaruvchan tok ko'priklari va kondutometr ishlab chiqariladi. Masalan, («Impuls — KL 1-2») konduktometri solishtirma elektr o'tkazuvchanlik birliklaridagi ko'rsatkichlarni hisoblashga asoslangan. Konduktometriyada bevosita konduktirlash va konduktometrik titrlash usullari mavjuddir.

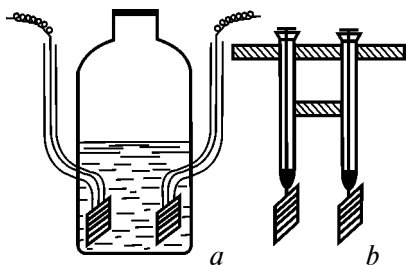
O'lchov yacheykalarining tuzilishi turli-tuman bo'ladi. Bevosita konduktometriyada, odatda, egib o'rnatilgan elektrodli yacheykalar ishlatiladi (10- a rasm).

Konduktometrik titrlash usullarida bu turdagi yacheykalar bilan bir qatorda, ko'pincha botirilma elektrodlardan (10- b rasm) ham foydalaniladi, ular titrlashni elektrod joylashtirish mumkin bo'lgan har qanday idishda ham o'tkazish imkonini beradi.

Eritmaning tajriba yo‘li bilan aniqlanuvchi qarshilik qiymati faqat elektrodning o‘lchami bilan ular orasidagi masofaga emas, balki ularning shakliga va bir-biriga nisbatan o‘rnatilishiga, eritma hajmiga va boshqa omillarga ham bog‘liq bo‘ladi, bu omillarni har doim ham aniq hisobga olib bo‘lmaydi, chunki eritmaning elektrodlar orasidagi hajmidan boshqa hajmi ham tok o‘tkazadi. Eritmaning haqiqiy elektr o‘tkazuvchanligi elektrodning shakliga va bir-biriga nisbatan o‘rnatilishiga bog‘liq bo‘lmay, faqat eritmaning konsentratsiyasiga, komponentlarning tabiatiga va haroratiga bog‘liq bo‘ladi. Eritmaning haqiqiy elektr o‘tkazuvchanligi H tajribada o‘lchangan elektr o‘tkazuvchanlik H' ga mutanosib bo‘ladi:

$$H = K \cdot H'$$

bunda K — idish konstantasi (doimiysi).



10- rasm. **Konduktometrik o‘lchashlarda ishlatiladigan yacheykalar:**

a— eritmaga botirilgan elektrodlar;
b— mahkamlangan elektrodlar yacheykasi.

Bu idishning juda muhim xarakteristikasidir. Uning qiymati elektrodlar sathiga, ular orasidagi masofaga, idish shakliga va tok o‘tkazuvchi eritma hajmiga bog‘liq. Idish konstantasi standart eritmalarning elektr o‘tkazuvchanligi asosida tajribada topiladi; eritmalar uchun qiymatlari harorat va konsentratsiyalarning keng sohasi uchun ma‘lum bo‘ladi. Odatda standart eritmalar sifatida kaliy xloridning suvdagi eritmaları ishlatiladi.

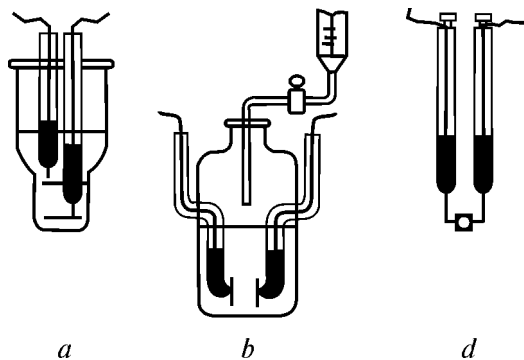
Konduktometrik usul asbob-uskunalar

Konduktometrik usulda ishlatiluvchi uskunalar quyidagi asosiy qismlardan tuzilgan:

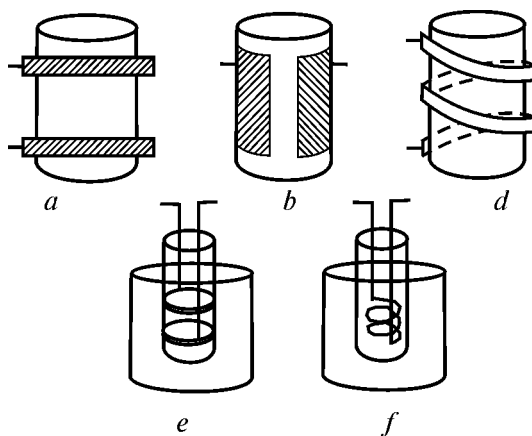
- yuqori chastotali tok manbai;
- o‘lchash bloki;

- tok ko‘rsatkich;
- titrlash uchun yacheyka.

Amaliyotda reoxordli ko‘prik (reoxordniy most) R-38 keng qo‘llaniladi. Ushbu asbob o‘zgaruvchan tokda ishlab, 220 yoki 127 voltli kuchlanishga ulanadi. Ko‘prik elektr o‘tkazuvchanlikni o‘lchash bilan birga, metall o‘tkazuvchilarning qarshiliklarini ham o‘lchash uchun qo‘llanadi.



11- rasm. **Konduktometrik tahlilda ishlatiladigan idishlar:**
a – konduktometrik o‘lchashlar uchun idish; *b*–konduktometrik titrlashlar uchun; *d* – texnik tahlil uchun yuklanadigan elektrod.



12- rasm. **Yuqori chastotali konduktometrik titrlash uchun idishlar:**
a, b, d – elektrodlar idishning tashqi tomoniga mahkamlangan;
e, f – elektrodlar maxsus probirkalarga solinib, idish ichiga mahkamlangan.

Konduktometrik o'lchashlar uchun maxsus idishlar qo'llaniladi. Bu maxsus idishlar konduktometrik tahlil turiga qarab tanlanadi. Masalan, konduktometrik o'lchashlar uchun idish 11- *a* rasmda, konduktometrik titrlashlar uchun idish 11- *b* rasmda, texnik tahlil uchun yuklanadigan elektrod 11- *d* rasmda tasvirlangan. 12- rasmda esa yuqori chastotali konduktometrik titrlash uchun idishlar tasvirlangan.

Bevosita konduktometrik titrlash

Bevosita konduktometriya usuli suyultirilgan va qisman konsentrlangan eritmalarda elektrolit konsentratsiyasi ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlik ham ortib borishiga asoslangan. Amalda eritma elektr o'tkazuvchanlik bilan elektrolit konsentratsiyasi bog'liqligi oldindan tuzilgan, darajalangan egri chiziqlardan foydalaniladi. Ionlar harakatchanligining qiymatlari bir-biriga ancha yaqin bo'lganligi sababli, konduktometrik o'lchashlar, asosan, eritmadagi ionlarning umumiy konsentratsiyasi haqida ma'lumotlarinigina beradi. Konduktometrik usulning uncha tanlovchan emasligi undan foydalanish sohalarini cheklab qo'yadi.

Bevosita konduktometriya usuli eritmalar konsentratsiyasini aniqlash uchun kam qo'llaniladi.

Bevosita konduktometrik titrlash dengiz, daryo va mineral suvlarning umumiy tuz tarkibini aniqlashda: shuningdek, analitik kimyo uchun ahamiyatli kattaliklar: elektrolitlarning dissotsiyalanish konstantalarini, kompleks birikmalarining tarkibi, barqarorlik konstantalari hamda kam eruvchan elektrolitlarning eruvchanligini aniqlashda foydalaniladi. Kam eruvchi to'liq dissotsiyalangan 1:1 tarkibdagi birikmaning to'yingan eritmasi konsentratsiyasini quyidagi formula orqali hisoblash mumkin:

$$S = \frac{1000H_{\text{to'y}}}{\lambda_0}.$$

Bunda: λ_0 – cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik;

H – kam eriydigan tuz to'yingan eritmasining solishtirma elektr o'tkazuvchanligi.

Elektr o'tkazuvchanlikni aniqlash sut, vino ichimliklar singari oziq-ovqat mahsulotlarining sifatini nazorat qilish usullaridan biridir. Bevosita konduktometriya organik erituvchilar, gazlar, qattiq tuzlar, qog'oz, don va to'qimachilik materiallarining namligini aniqlashda ham qo'llaniladi. Konduktometriya usuli bilan reaksiya ishtirokchilari yoki mahsulotlari ionlar bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar kinetikasini ham tekshirish mumkin.

Suyultirilgan eritmalarning elektr o'tkazuvchanligiga oid ma'lumotlar o'z vaqtida Arreniusning elektrolitik dissotsialanish nazariyasi uchun eksperimental asos bo'lib xizmat qildi.

Agar kuchsiz kislotasi HX ning suyultirilgan eritmasidagi konsentratsiyasi C_{HX}° bo'lib, $HX \leftrightarrow H^+ + X^-$ sxema bo'yicha dissotsiyalansa, uning dissotsiyalanish darajasini eritmaning elektr o'tkazuvchanligi orqali topish mumkin:

$$\alpha = [H^+] / C_{HX}^{\circ} = \lambda / \lambda_0.$$

Bunda: λ — ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning tajribada topilgan qiymati;

λ_0 — cheksiz suyultirishdagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik, uning qiymati jadval ma'lumotlaridan ionlar harakatchanligining yig'indisi sifatida hisoblab topiladi.

Kislotaning dissotsialanish konstantasi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblab chiqiladi:

$$K_{HX} = [H^+] \cdot [X^-] / [HX] = (\alpha^2 / 1 - \alpha) C_{HX}^{\circ} = [\lambda^2 / \lambda (\lambda_0 - \lambda)] C_{HX}^{\circ}$$

Konduktometrik titrlash

Tahlil qilish amaliyotida konduktometrik titrlash usuli keng tarqalgan. Bu usul eritmaning elektr o'tkazuvchanligi sezilarli o'zgaradigan yoki ekvivalentlik nuqtasidan keyin keskin o'zgaradigan (ko'pincha ortadigan) kimyoviy reaksiyalardan (kislotasi asosli titrlash, oksidlanish, qaytarilish, cho'ktirish, kompleks hosil qilish reaksiyalaridan) foydalanishga asoslangan.

Elektr o'tkazuvchanlikni bevosita o'lchash kimyoviy laboratoriyalarda yaxshi natija beradi. Masalan, distillangan suvni nozik kimyo deb ataluvchi sanoat va farmatsevtika korxonalaridagi issiqlik bug' qozonlarini texnik suv bilan ta'minlash uchun sifatini nazorat qilishda bu eng samarali usul hisoblanadi.

Konduktometrik datchiklar kimyo, to'qimachilik, oziq-ovqat sanoatlarining ba'zi tarmoqlarida, gidrometallurgiyada, ishlab chiqarishni avtomatlashtirilgan usulda nazorat qilishda muvaffaqiyat bilan qo'llaniladi. Po'lat va metallar tarkibidagi uglerodning oz miqdorini (10^{-2} — $10^{-3}\%$) aniqlashning konduktometrik usulidan foydalaniladi. Bu usul: a) namunadagi C ni kislorod oqimida CO_2 gacha yondirish; b) suvli eritmaga yuttirish; d) eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlashdan iborat.

Konduktometrik titrlashda elektrodlar botirilgan yacheykaga tahlil qilinadigan eritma solinadi. Yacheyka magnitli aralashtirgich ustiga o'rnatiladi va tegishli titrant bilan titrlanadi. Titrant bir xil miqdorda qo'shiladi. Uning har bir ulushi qo'shilgandan keyin eritmaning titrant hajmiga bog'liqlik grafigi tuziladi.

Titrant qo'shilganda eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'zgaradi. Ekvivalentlik nuqtasida titrlash egri chizig'i bukiladi. Konduktometrik titrlash egri chiziqlarning ko'rinishini aniqlanuvchi modda va titrant ionlarining harakatchanligiga bog'liq ravishda turlicha bo'ladi. Turli kuchdagi kislotalar va ularning aralashmalarini kuchli asos eritmasi bilan konduktometrik titrlash egri chiziqlari ham turlichadir. Egri chiziqning sinish nuqtasi orqali ekvivalentlik nuqtasini aniqlash mumkin.

Konduktometrik titrlashda titrlash egri chiziqlarida keskin sinish hosil qilish uchun suyulish effektini e'tiborga olish zarur. Yacheykada suyultirilgan eritmaning katta hajmini mikrobyuretkadagi konsentratlangan eritma bilan titrlash orqali suyulish effektini minimumga keltirish mumkin.

Titrant va erituvchini to'g'ri tanlash orqali titrlash uchun qulay sharoit yaratiladi, bunda titrlash egri chiziqlarida keskin sinish paydo bo'ladi va titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlashdagi xatolik kamayadi. Sezilarli elektr o'tkazuvchanlikka ega bo'lgan begona elektrodning eritmada bo'lishi aniqlashga xalaqit beradi va titrlash jarayonida elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishini deyarli aniqlab bo'lmaydi.

Konduktometrik titrlash usulini qisman yoki to'la avtomatlashtirish mumkin. Sanoatda oqimda titrlash uchun ishlatiladigan titrometrlarning barcha ishlari (namuna olish, erituvchi va reagentlarni qo'shish, aralashtirish, titrlash natijalarini qayd

qilish, tekshirilayotgan eritmani yacheykadan chiqarib tashlash va uni yuvish) avtomatlashtirilgan.

Laboratoriyada ishlatiluvchi dastgohlar, odatda, yarim avtomatlashtirilgan bo'ladi. Ulardan namuna olish, titrantni va titrlash natijalarini qayd qiluvchi moslamani ishga tushirish, yacheykadan eritmani chiqarish va uni yuvish ishlari qo'lda bajariladi.

Ushbu asboblar yordamida aniqlashda, odatda, titrantning topish tezligi o'zgarmaydi. Aniqlanuvchi modda konsentratsiyasi titrlashga sarflangan vaqt bo'yicha hisoblab topiladi, eritmaning elektr o'tkazuvchanligi o'zi yozar moslama yordamida qayd qilinadi.

Nazorat savollari va topshiriqlar

- 1. Konduktometriya eritmalarning nimasini o'lchashga asoslangan?*
- 2. Elektr o'tkazuvchanlik nimalarga bog'liq?*
- 3. Elektr qarshilik qaysi faktorlarga qarab o'zgaradi?*
- 4. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik nima?*
- 5. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik nimalarga bog'liq?*
- 6. Uinston ko'prigida qanday tok ishlatiladi?*
- 7. Eritmaning haqiqiy o'tkazuvchanligi nimaga teng?*
- 8. Konduktometrik usulda qanday asbob-uskunalar ishlatiladi?*
- 9. Bevosita konduktometriya usulini tushuntirib bering.*
- 10. Konduktometrik titrlash qanday amalga oshiriladi?*

XIV BOB. POTENSIOMETRIYA

Potensiometrik tahlil usuli o'tgan asrning oxirlarida Berendning potensiometrik titrlash haqidagi dastlabki axboroti va Nernst tomonidan ma'lum tenglama chiqarilgandan keyin paydo bo'ldi. Keyingi yillarda potensiometriyaning jadal rivojlanishi asosan har turli ionsektiv elektrodning paydo bo'lganligi (bu eritmadagi ko'pchilik ionlar konsentratsiyasini bevosita aniqlash imkonini beradi) va potensiometrik o'lchash asboblarining yaratilishi hamda sanoatda ko'plab ishlab chiqarilayotganligi bilan bog'liq. Potensiometrik tahlil usuli bevosita potensiometriya (ionometriya) va potensiometrik titrlash turlariga bo'linadi. Bevosita potensiometriya usulida Nernst tenglamasidan foydalanib; a) elektrod reaksiyasi ishtirokchisining faolligi yoki konsentratsiyasini; b) zanjirning tajribada o'lchangan EYUKi; d) tegishli elektrodning potensialini topishga asoslangan. Potensiometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasi shu nuqta yaqinida potensialning keskin o'zgarishi (sakarshi) orqali aniqlanadi. Potensiometrik tahlil usuli qaytar galvanik elementlarda tekshiriluvchi eritmaga botirilgan har xil ishorali elektrodlar orasida yuzaga keluvchi potensiallar ayirmasini o'lchashga asoslangan. Potensiometriyada, odatda, 2 elektroddan iborat galvanik element ishlatiladi. Bunda elektrodlar 1 ta eritmaning o'ziga botirilishi (ko'chmaydigan ionlar) yoki tarkibi har xil va oralarida suyuqlik kontakti bo'lgan 2 ta eritmaga botirilishi (ion ko'chadigan zanjir) mumkin. Potensial eritmadagi aniqlanuvchi ionlar faolligiga (konsentratsiyasiga) bog'liq bo'lgan elektrod indikator elektrod deyiladi.

Indikator elektrodning potensialini o'lchash uchun eritmaga potensial aniqlanuvchi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan 2 chi elektrod tushiriladi. Bunday elektrod taqqoslash elektrod yoki standart elektrod deyiladi. Indikator elektrodning

potensial shu elektrodga nisbatan aniqlanadi. Indikator va standart elektrodning bir necha turlari ishlatiladi. Potensiometriyada indikator elektrodning ikki asosiy sinfidan foydalaniladi:

1. Fazalari orasidagi chegaralarda elektronlar ishtirok etuvchi reaksiyalar sodir bo'ladigan elektrodlar. Bular elektron almashuvchi elektrodlar deyiladi.

2. Fazalari orasidagi chegaralarda ion almashinish reaksiyalari sodir bo'luvchi elektrodlar. Bular membranali yoki ion almashinuvchi, ionsektiv elektrodlar deyiladi.

Ionsektiv elektrodlar quyidagi guruhlariga bo'linadi:

- a) shisha elektrodlar;
- b) gamogen yoki geterogen membranali qattiq elektrodlar;
- d) suyuqlikli elektrodlar (ion assotsiatlari, metall holatlari yoki neytral ligandlar asosida);
- e) gazli elektrodlar;
- f) biologik moddalarning faolligini (konsentratsiyasini) aniqlash elektrodleri.

Indikator elektrod potentsiali Nernst tenglamasiga binoan aniqlanuvchi ionning konsentratsiyasiga (faolligiga) bog'liq.

Nernst tenglamasi:

$$E = E^{\circ} + (2,3 R T/n F) \lg C.$$

Bunda: R — gaz doimiysi 8,13 dj;

F — faradey soni 96500 k;

n — ion zaryadi;

$\lg C$ — eritmadagi metall ionlari konsentratsiyasining o'nli logarifmi;

T — mutloq harorat;

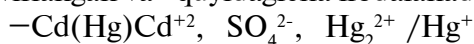
2,3 — natural logarifmga o'tkazish koeffitsiyenti.

Indikator elektrod quyidagi talablarga javob berishi kerak. Uning potentsiali tez barqaror bo'lishi va qayta o'lgachanda ham o'xshash natijalar berishi lozim. Ba'zan o'z tuzining eritmasiga botirilgan metall elektrod potentsiali tekshirilayotganda, indikator elektrod qaytar bo'lishi kerak. Elektrod ma'lum darajada kimyoviy barqaror bo'lishi va tekshiriluvchi eritmadagi boshqa komponentlar bilan reaksiyaga kirishmasligi kerak.

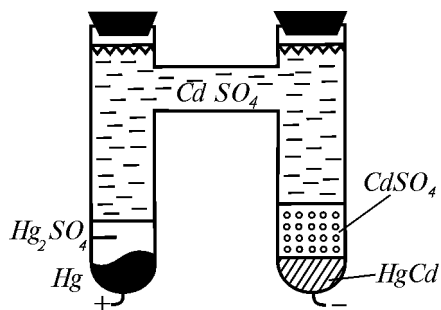
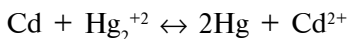
Standart galvanik elementlar

Potensiometriyada standart element sifatida Veston normal elementi ishlatiladi. Uning elektr yurituvchi kuchi ko'p yillar davomida o'zgarmas holda saqlanadi va u o'zgina harorat koeffitsiyentiga ega. Veston elementida musbat qutb simob elektrodi va manfiy qutb to'yingan kadmiy amalgamasi (12,5% kadmiy) elektrodi sifatida $\text{CdSO}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}$ va Hg_2SO_4 ga nisbatan to'yingan suvli eritma ishlatiladi. Eritmani to'yingan holatda tutib turish uchun elementga elektrolit bilan tutashib turadigan shu birikmalarning kristali kiritiladi.

Veston elementining elektrokimyoviy sxemasi 13- rasmda tasvirlangan va quyidagicha ifodalanadi:



Uning ishlash jarayonida quyidagi elektrokimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



13- rasm. Veston standart elementining sxemasi.

Veston elementining elektr yurituvchi kuchini quyidagi tenglamadan hisoblab topish mumkin:

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20),$$

bunda, t – xona harorati, °C.

Potensiallar

Diffuzion potensialli yoki suyuqlikning birikma potentsiali ikkita har xil elektrolit eritmalarining chegarasida yoki bitta elektrolitning turli konsentratsiyadagi eritmaları chegarasida vujudga keladi. Diffuzion potensialning vujudga kelishi kation va anionlar eritmalarining ajralish chegaralari bo'yicha notekis taqsimlanishi bilan bog'liq, chunki bu ionlar ajralish yuzasi orqali turlicha tezlikda diffuziyalanadi. Diffuziyalanish tezliklari orasidagi farq ionlar harakatchanligining turlicha bo'lishi yoki konsentratsiya gradiyenti natijasida yuzaga keladi. Eng oddiy hollarda, masalan, bir elektrolitning har xil konsentratsiyali eritmaları tutashtirilganda, agar ionlarning harakatchanligi va eritmalarining konsentratsiyalari ma'lum bo'lsa, diffuzion potensialni taxminan hisoblab topish mumkin. Ammo tahlil amaliyotida tekshiriluvchi eritmaning tarkibi ma'lum bo'ladi (aks holda tekshirishga hojat qolmaydi) va diffuzion potensialni nazariy jihatdan baholashga imkon bo'lmaydi.

Normal potensial tahlilning potentsiometrik usuli potentsiometrik elektrokimyoviy yacheyka EYUKning tekshirilayotgan eritmadagi aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga (faolligiga) bog'liqligidan foydalanishga asoslangan. Bunday bog'lanish Nerist tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^{\circ} + Q / n \lg a.$$

Bunda: E – yacheykaning o'lchanuvchan EYUKi;

E° – ayni haroratda o'zgarmas kattalik;

Q – $2,3 R T/F$;

R – gaz doimiysi;

T – mutlaq harorat;

F – Faradey doimiysi;

n – aniqlanuvchi moddaning bitta molekulasini (ioni) tomonidan birlashtirib olingan (+) yoki berilgan (-) elektronlar soni;

a – aniqlanuvchi moddaning (ionning) faolligi.

Bir qancha reaksiyalarning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari qiymati 6- jadvalda keltirilgan.

Normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallar

Reaksiya	E°, B	Reaksiya	E°, B
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0,41	$\text{Te}^{3+} + 2 e^- \rightarrow \text{Te}^+$	+1,25
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Te}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,1	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow$	
$\text{Sn}^{\text{IV}} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0,15	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,28
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+ 0,17	$\text{HCrO}_4^- + 7\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow$	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}^+ + (\text{CN})_6^{4-}$	+ 0,36	$\text{Cr}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,30
$\text{MnO}_4^- + e^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0,54	$\text{Au}^{3+} + 2 e^- \rightarrow \text{Au}^+$	+1,3
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,77	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow$	
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+ 0,91	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,67

Real potentsial. Oksidlanuvchi tizimdan tashqari reaksiya muhitiga ham bog‘liq bo‘lgan potentsial real oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi. Real potentsialning qiymati eritmadagi moddalarga bog‘liq bo‘lib, ko‘pchilik hollarda uni faqat tajriba bilan aniqlash mumkin. Real potentsiallarni bilish potentsiometrik titrlash vaqtida oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining yo‘nalishini aniqlash uchun zarur.

Kislotalar va kompleks hosil qiluvchi ligandlar ishtirokidagi bir qancha tizimlarning real potentsiallarining qiymati 7- jadvalda keltirilgan.

Bir qancha tizimlar real potentsiallarining qiymati

Tizim	Normal potentsial , B	Tizim	Normal potentsial, B
$\text{O}_2 + \text{V}^{3+}$	+0,31	H_2SO_4	+0,359
		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	+0,621
		$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$	+0,279

7-jadvalning davomi

Ti ^{IV} /Ti ³⁺	-0,04	H ₂ SO ₄	+0,100
		H ₂ SO ₄ +(NH ₄) ₂ SO ₄	+0,286
		H ₂ SO ₄ +NH ₄ F	-0,362
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0,77	H ₂ SO ₄	+0,516
		H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄	+0,462
		H ₂ SO ₄ +H ₂ C ₂ O ₄	+0,565
Mo ^{IV} /Mo ^V	+0,53	H ₂ SO ₄	+0,500
		H ₃ PO ₄	+0,747
		H ₂ C ₂ O ₄	+0,406
		H ₂ C ₄ H ₄ O ₆	

Normal elektrod potensial

Metall ioni konsentratsiyasi 1 n bo‘lgan eritmaga mazkur metall tushirilganda vujudga keladigan potensial normal elektrod potensial (E) deyiladi. Potensiallarni o‘lchashda normal vodorod potensial, standart elektrod qabul qilingandir.

Metallarning normal potensiallarini nazarda tutib, ular tartib bilan bir qatorga qo‘yilsa, vodorodning bir tomonida manfiy potensialga ega metallar, ikkinchi tomonda esa musbat potensialli metallar joylashgan bo‘ladi. Bu metallarning kuchlanish qatoridan iborat bo‘lib, faollik qatori deb ham ataladi. Normal potensiallarni aniqlab, metallarning faolligini bilib olsa bo‘ladi. Faol metallarning potensiallari manfiy bo‘lishi bilan tavsiflanadi. 8- jadvalda metallarning normal sharoitdagi (25°C) standart elektrod potensiallari keltirilgan. Normal potensiallar orqali normal elektrodlardan tashkil topgan turli galvanik elementlarning elektr yurituvchi kuchini hisoblab topish mumkin.

8- jadval

Normal potensiallar

Reaksiya	Normal potensial	Reaksiya	Normal potensial
Li - e → Li ⁺	-3,02	Pb+SO ₄ ²⁻ - 2e ⁻ → PbSO ₄	-0,36
K - e → K ⁺	-2,92	Ni - 2e ⁻ → Ni ⁺²	-0,25

$\text{Ca} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}^+$	-2,87	$\text{Pb} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{+2}$	-0,04
$\text{Na} - \text{e}^- \rightarrow \text{Na}^+$	-2,71	$\text{Fe} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+3}$	-0,00
$\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-2,35	$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$	+0,22
$\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{+2}$	-3,34	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,34
$\text{Ti} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{+2}$	-1,75	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Al} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{+3}$	-1,67	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0,77
$\text{Zn} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{+2}$	-0,76	$\text{Fe}^{+3} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	+0,80
$\text{Mn} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	-1,05	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+1,00
$\text{As} + 4\text{OH}^- - 3\text{e}^- \rightarrow \text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-1,44	$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$ $\text{Pt}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	+1,20
$\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	-0,68	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Zn} + \text{S}^2 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{ZnS}$	-0,44	$\text{Fe} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2-}$	+2,85
$\text{Cd} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}^{+2}$	-0,40	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	+3,03

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Potensiometrik tahlil qachon paydo bo'ldi?
2. Potensiometrik tahlil nechaga bo'linadi?
3. Nernst tenglamasidan foydalanib potensiometrik tahlilda nimalarni aniqlash mumkin?
4. Potensiometrik tahlilda qanday elektrodlardan foydalaniladi?
5. Ionselektiv elektrodlar necha guruhlariga bo'linadi?
6. Potensiometrik tahlilda qanday galvanik elementlar ishlatiladi?
7. Veston elementining boshqa elementlardan afzalligi nimalardan iborat?
8. Potensiallar deb nimaga aytiladi?
9. Normal elektrod potensial qanday topiladi?
10. Real potensial deb nimaga aytiladi?

XV BOB. LYUMINESSENT TAHLIL

Ayrim hollarda yutilgan atomli moddalar energiyasi nurli energiya tarzida ajraladi. Qizdirilgan jism ayrim to'liq uzunliklarida nurlanish o'tkazadi. Bir qancha moddalar lyuminessent deb nomlangan nurlanishda o'zidan nur o'tkazadi. Lyuminessent yorug'lik turli xil energiyalar ta'sirida yuzaga keltiriladi va buning bir necha sabablari mavjud. Lyuminessent tahlilning uyg'onish sabablariga ko'ra, bir necha xillari mavjud. Yorug'lik nurlari ta'sirida paydo bo'ladigan lyuminessent yorug'lik fotolyuminessentsiya deyiladi. Katod nurlari ta'sirida paydo bo'ladigan yorug'lik katod lyuminessentsiya, kimyoviy reaksiyalar hisobiga paydo bo'ladigan lyuminessent yorug'lik xemilyuminessentsiya deyiladi. Bundan tashqari lyuminessent nurlanishining boshqa tizimlari ham qo'llaniladi. Bularga diskret maydonlar nurlanishi (yorug'lik chiqarishi) va rekombinatsion yorug'lik chiqarish kiradi. Diskret maydonlar yorug'lik chiqarishi shunday hodisaki, bunda energiyaning yutilishi ham, nurlanishi ham bitta tizim ichida yuz beradi.

Rekombinatsion yorug'lik chiqarish shunday nurlanishki, bunda energiyani bir qismi zarrachalar yutsa, qolganlari nurlanadi. Bunda yutilayotgan zarrachalarning energiyasini nurlaydigan zarrachalarga berish yuz beradi.

Lyuminessent tahlilda moddaning konsentratsiyasini lyuminessentsiya jadvalligi (I_n), bo'yicha teshiriladi. Bu moddaning yutilishidagi nurni miqdoriga (I_n) va lyuminessentsiya chiqishi (V_2) bog'liq.

$$I_n = I_n X_R$$

Tahlil amalga oshirilayotganda lyuminessentsiyani chiqishiga ta'sir qiladigan omillar ishtirok etmasa, yanglish natijalar ham olish mumkin.

Miqdoriy tahlil uchun quyidagi bog‘liqlik ishlatiladi:

$$I_n = R I_0 \epsilon^{2,3} E l C$$

Bunda: I_L – lyuminessentsiya jadalligi;

I_0 – tushirilayotgan nur jadalligi;

R – proporsionallik koeffitsiyenti;

ϵ – yutilish molyar koeffitsiyenti ;

C – modda konsentratsiyasi, mol/l

l – kyuvetlar qalinligi;

E va l o‘zgarimas kattalik, I_0 – ni esa o‘zgarimas qilib, ushlab turish mumkin. Bunda:

$$I_n = k C$$

Lyuminessent tahlil juda yuqori sezgirlikka ega. Bu tahlil yordamida $\approx 10^{-10}$ – 10^{-11} moddani aniqlash mumkin. Lyuminessent tahlil, asosan, mikro-aralashmalar miqdorini yuqori tozalikdagi materiallarda tekshirish uchun ishlatiladi.

Lyuminessent tahlilning asosiy turlaridan biri fluoressent tahlildir.

Fluoressent tahlilda ishlatiladigan fluorometr asosiy asboblari yig‘indisiga yorug‘lik filtrlil yoritgich, kyuvetalar, diafragmalar kiradi.

Yoritgich vasifasida simob lampa ishlatiladi. Simob lampa shisha ballon ko‘rinishida bo‘lib, ikki elektroddan iborat. Shisha ballon ichi simob bug‘lari bilan to‘ldirilgan.

Sanoatda FM-1, FLYUM, FO-1 nusxadagi fluorometrlar ishlab chiqilgan.

Neorganik ionlarni fluoressent aniqlashda qo‘llaniladigan organik reagentlar uch reaksiyaga asoslangan:

1) nefluoressirlyadigan reagent qo‘llaganda, aniqlanayotgan kation ishtirokida fluoressentsiyaning paydo bo‘lishi;

2) mazkur kation ishtirokida reagent fluoressentikasi spektrlarining o‘zgarishi;

3) kation ishtirokida reagent fluoressentsiyani so‘ndirish.

Fluorescent tahlil uchun reagentlar

Reagent	Aniqlanadigan ion	Fluorassentsiya rangi	Aniqlanish sharoiti	Sezuvchanlik, mkg/ml
8-Oksixinolin		Fluorassentsiyalanmaydi	—	—
	Al	sarg'ish-yashil	pH=6,5–9,5	0,025
	Be	sarg'ish-yashil	pH=9,2	1,0
	Ga	sariq	pH=2,6	0,03
	In	sariq	pH=3,5–3,7	0,1
	Se	sarg'ish-yashil	pH=7,0	0,2
	V	Fluorassentsiyalanmaydi	pH=6,7–9,0	0,02
Salitsilaminofenol	Al	yashil	pH=5,8–6,0	0,0005
	Ga	yashil-sarg'ish	pH=4,0-5,0	0,15
	Ge	yashil-sarg'ish	pH=7,1	0,4
	In	yashil	pH=5,6	0,2
	Se	ko'kish-yashil	pH=6,2	0,2
Morin	Al	sarg'ish-yashil	pH=3,0-4,5	0,0005
	Be	sarg'ish-yashil	0,035n HCl	0,001
	Zr	yashil	2n HCl	0,001
	Th	yashil	pH=2,5-5,0	1,0
	Sn	sarg'ish-yashil	0,05n HCl –	0,05
Semikarbazion salitsil-aldegidi	Zn	ko'k	pH=6,2	0,2
	Sc	ko'kish-havorang	pH=5,6	0,01
	Ga	ko'kish-havorang	pH=3,4	0,02

Masalan, oksixinolin I ko'rinishdagi reaksiyani beradi, ya'ni reaktivni o'zi nefluoessirsent va fluoessentsiyada faqat u yoki bu kation ishtirokida sodir bo'ladi. Xuddi shunday reaksiyalarni benzoin, lyumogallin va boshqalar ham sodir etadi. Morin turli xil kationlar bilan II ko'rinish reaksiyalarini beradi, ya'ni turli xil kationlar ishtirokida morinni fluoessentsiyasini rangi va jadalligi o'zgaradi, ko'k-yashil rangdan tiniq yashil, sarg'ish-yashil yoki sariq rangga o'tadi. Xuddi shunday reaksiyalarni alizorin, rodalinal va boshqalar ham beradi.

Fluorescent tahlilda qo‘llaniladigan bir qancha organik reagentlar quyidagi 10- jadvalda keltirilgan:

10- jadval

Nitralizatsiya usuli uchun fluorescent indikatorlar

Indikator	O‘tish pH	Rangni o‘zgarishi
Bir rangli indikatorlar		
β-aftalin	2,8–4,4	rangsiz-binafsha
eritrozin	4,0–4,5	rangsiz-yashil
xinin	9,5–10,0	binafsha-rangsiz
Ikki rangli indikatorlar		
akridin	4,8–5,0	yashil-lilovaya
1,5-naftilaminsulfo-kislota	12,0–13,0	ko‘k-yashil

Bu 10- jadvaldan ko‘rinib turibdiki, u yoki bu organik reagentlar ko‘p hollarda neorganik ionlar bilan bir xil rang namoyon etadi. Faqat eritma pH ini rostlab va reaksiyani boshqa shartlarida, bir qancha sharoitlarda reaksiyalar fluoressentsiyani bir ion beradigan qilish mumkin, ya‘ni fluorescent aniqlash bir ion uchun o‘ziga xos (spesifik) bo‘ladi. Ftor ioni alyuminiy fluoressentsiyasini fluoressin va boshqa moddalar bilan so‘ndirishdan aniqlash mumkin. Bunda ftor ioni alyuminiy bilan mustahkam kompleks hosil qiladi. Alyuminiyning fluoressiraydigan birikmasini fluoressin bilan buzadi.

Bilvosita fluorescent tahlilda fluoressentsiya berilgan ionni yoki moddani aniqlash jarayonini kuzatganligini bildiradigan indikator vazifasini bajaradi.

Fluorescent indikatorlar hamma hajmli tahlillarda va nitralizatsiya usulida keng qo‘llanilib kelinmoqda (10- jadval).

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Lyuminessent tahlil moddalarda bo‘ladigan qaysi hodisaga asoslangan?
2. Rekombinatsion yorug‘lik qanday nurlanish?
3. Lyuminessent tahlilda lyuminessent jadalligi qanday topiladi?
4. Fluorescent tahlilda necha xil organik reagentlar ishlatiladi?
5. Organik reagentlar noorganik moddalarga o‘xshab rang hosil qiladimi?
6. Bilvosita fluorescent tahlilda ion yoki molekula qaysi vazifani bajaradi?

XVI BOB.

POLYAROGRAFIK TAHLIL USULI

Polyarografik tahlil usuli 1922- yilda chex olimi Ya.Geyrovskiy tomonidan ishlab chiqilgan va bu kashfiyoti uchun Nobel mukofoti bilan taqdirlangan edi. Polyarografiyaning rivojlanishiga rus olimi A.N.Furumnik katta hissa qo'shdi, u elektrod jarayonlari va qo'sh elektr quvvat nazariyasining asosiy qoidalarini ishlab chiqdi.

Polyarografik tahlil usuli maxsus asboblarda polyarografik amalga oshiriladi. Polyarografik tahlil elektrolizda hosil bo'ladigan elektr qaytarilayotgan yoki elektrooksidlanayotgan moddalarning volt-amper egri chiziqlarini o'rganishga asoslangan.

Polyarografik yacheyka tarkibida eritilgan modda bor. Elektrolit eritmasi (fon eritma) qo'yilgan (eritma) shisha idishdan iborat. Yacheykada simob elektrolit joylashtirilgan bo'ladi. Tomchi simob elektrod kapillyardan iborat bo'lib, u rezina naycha orqali simob solingan baloncha bilan tutashtirilgan bo'ladi. Kapillyardan chiqadigan simob diametri 1mm li osilib turuvchi tomchilar hosil qiladi va ular vaqti-vaqti bilan kapillyardan uzilib turadi. Simob tomchilari almashinib turishi natijasida, elektrod yuzasi doimo yangilanib turadi. Bu esa elektrod yuzasining tozaligini va qaytarilgan ionlar bilan ifloslanmasligini ta'minlaydi. Simob tomchi elektrodning yuzasi kichik bo'lib, elektro-kimyoviy qaytarilishda u orqali katta toklar o'tadi. Buning natijasida tomchi simobli elektrodning potentsiali elektrokimyoviy reaksiyani o'tkazish uchun zaruriy muvozanat potentsialidan farq qiladi. Bu hodisa elektrodning qutblanishi deyiladi va tahlil usulining nomi polyarografiya (qutblanishga asoslangan yozish usuli) ana shundan kelib chiqqan. Bu usul voltamperimetriya usuli ham deb ataladi. Katod sifatida tomuvchi simob; elektrod, anod sifatida esa deyarli qutblanmaydigan kalomel elektrod ishlatiluvchi tizimdagi elektrolizni ko'rib chiqamiz.

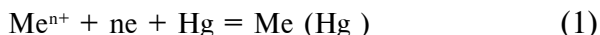
Bunday tizimda tashqi EYUK ning o'zgarishi batamom katod potentsialini o'zgartishga sarflanadi. Agar eritmada elektr toki

ta'sirida qaytariladigan moddalar bo'lmasa, tok kuchi I berilgan kuchlanishga E mutanosib bo'ladi (OM qonuni):

$$I = E / R$$

Bunda: R – qarshilik.

Tekshiruvchi kuchlanishlar sohasida simobli-elektrodda qaytariladigan moddalar ishtirokida tokning kuchlanishga bog'liqlik egri chizig'ining ko'rinishi keskin o'zgaradi. Qaytarilish potensialiga erishilgach, ionlar simob katodda zaryadsizlana boshlaydi va ko'pincha amalgama hosil bo'ladi:



Qaytar jarayon (1) sodir bo'ladigan simob katodning potentsiali Nerst tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}} C_M \gamma_M}{C_a \gamma_a}$$

Bunda: C_a – amalgamaning konsentratsiyasi;

γ_a – uning faollik koeffitsiyenti;

C_m – elektrod yaqinidagi qatlamda qaytariluvchi ionlar konsentratsiyasi (ion zaryadi ko'rsatilmagan);

γ_m – uning faollik koeffitsiyenti;

a_{Hg} – amalgamadagi simobning faolligi;

E^0 – elektrodning standart potentsiali.

Potensial qiymati kichik (AB qismi) ishchi mikroelektrodda elektrokimyoviy reaksiyani sodir qilish uchun yetarli bo'lmaganida, yacheyka orqali kichik tok o'tadi. Bu tok avvalo qo'shelekt qavatning zaryadlanish toki va eritmada tahlil qilinayotgan moddaga nisbatan elektrkimyoviy faolroq aralashmalar mavjudligi tufayli hosil bo'ladi.

Potensial oshganida, depolyarizator deb ataluvchi elektrkimyoviy faol modda elektrodda elektrkimyoviy reaksiyaga kirishadi va buning natijasida tok keskin oshadi (BC qismi). Bu tok Faradiy toki deyiladi. Potensial yanada ko'payganida, tok ma'lum eng yuqori (chegara) qiymatgacha oshadi va so'ngra o'zgarmay qoladi (CD qismi). Chegara tok potentsiallarning ushbu sohasida elektrod yaqinidagi qatlamdagi depolyarizatorning hammasi elektrokimyoviy reaksiya natijasida sarflanib bo'lgani tufayli vujudga keladi;

depolyarizator kamaygan qatlamga esa eritma hajmidan depolyarizator diffuziyalanib o'tadi. Bunday sharoitda diffuziya tezligi umumiy elektrokimyoviy jarayonning tezligini belgilaydi. Bunday tok diffuziya chegara toki deyiladi. Zanjirdagi tok kuchi i diffuziya tezligiga bog'liq bo'lib, u eritma massasidagi C_m va elektrod yaqinidagi qatlamdagi C_m^o konsentratsiyalar ayirmasiga mutanosib bo'ladi.

$$i = K_m (C_m^o - C_m).$$

Depolyarizatorning elektrodlar maydonida elektrostatik siljishni (migratsiyasini) yo'qotish va yacheykadagi qarshilikni kamaytirish uchun o'lchashlar fon deb ataluvchi kuchli elektrolitning mo'l miqdori ishtirokida olib boriladi. Indifferent fon elektrolit ko'p miqdorda ortiqcha bo'lganida ionlarning elektrod yaqinidagi qatlamga kelishining boshqa, nodiffuzion mexanizmlarining hissi juda kichik bo'ladi.

Bevosita polyarografiya

Bevosita polyarografiya usullari polyarografiya to'liqini tenglamasidan:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_D - i}{i} \quad (1)$$

va Ilkovich tenglamasidan bevosita foydalanishga asoslangan.

Yarim to'liqin potentsiali konsentratsiyasiga bog'liq emas va modda sifatining belgilovchisi hisoblanadi. Odatda yarim to'liqin

potentsiali grafik yo'l bilan aniqlanadi. Tenglama (1) $\lg \frac{i_D - i}{i} E$ ning chiziqli funksiyasi ekanligini ko'rsatadi. Demak, agar grafikka

E ning funksiyasi sifatida $\lg \frac{i_D - i}{i}$ ni qo'yilsa, u holda absissa

o'qini x^1 nuqtada, ya'ni $E = E_{1/2}$ bo'lganida, demak $\lg \frac{i_D - i}{i} = 0$ da kesib o'tuvchi to'g'ri chiziq hosil bo'ladi.

Yarim to'liqin potentsiali konsentratsiyaga bog'liq emas va moddaning sifatini belgilovchi hisoblanadi. Odatda yarim to'liqin potentsiali grafik yo'l bilan aniqlanadi.

Polyarografik tahlil turlari

1. Darajalash grafigi usuli.
2. Standartlar usuli.
3. Qo'shimchalar usuli.
4. O'zgaruvchan tok polyarografiyasi.
5. Differensial polyarografiya.
6. Ampermetrik titrlash.
7. Bevosita polyarografiya.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. *Polyagrafik tahlil kim tomonidan kashf qilingan?*
2. *Polyagrafik tahlil qaysi asboblarda olib boriladi?*
3. *Tashqi EYUK nimalarga sarflanadi?*
4. *Elektrodda qaytarilgan moddalar qanday o'zgaradi?*
5. *Om qonuniga ta'rif bering.*
6. *Depolyarizatorlar qanday moddalar?*
7. *Depolyarizatorlarda elektrostatik siljishni yo'qotish uchun nima qilish kerak?*
8. *Faradey toki nima?*
9. *Diffuzion chegara toki nima?*
10. *Bevosita polyagrafiyaga ta'rif bering.*
11. *Yarim to'lqin potentsiali nimalarga bog'liq?*
12. *Polyagrafik tahlil turlarini sanab bering.*

Foydalanilgan adabiyotlar

1. *M. S. Mirkomilova* «Analitik kimyo». T., «O‘zbekiston», 2003.
2. *V. N. Aleksyev* «Miqdoriy analiz». T., «O‘qituvchi», 1996.
3. *A. P. Крешков.* Основы аналитической химии. Том 1, 2, 3. М. «Химия», 1970.
4. *В. Д. Пономарев* «Аналитическая химия». Том 1, 2. М. «Высшая школа», 1982.
5. *www. У. Ф. Пиккеринг.* «Современная аналитическая химия». М. «Химия», 1979.
6. *www. СКУЧ Д.К., УЭСТД.* «Основы аналитической химии». Том 1, 2. М. «Мир». 1979.
7. *Г. А. Лейтинен, В. Е. Харрис.* «Количественный анализ». М. «Химия». 1979.

MUNDARIJA

Kirish	3
Analitik kimyo laboratoriyasida ishlash tartibi	4
I bob. Analitik kimyo, uning vazifalari va usullari	7
II bob. Sifat tahlilning asoslari	15
III bob. Tahlil turlari	27
IV bob. Kationlarning va anionlarning sifat analitik tasnifi	33
V bob. Elektrolit eritmalarining dissotsilanishi	38
VI bob. Suvning ionlanishi. Vodorod ko'rsatkich	45
VII bob. Bufer eritmalar	50
VIII bob. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari	68
IX bob. Miqdoriy tahlil. Miqdoriy tahlilning mohiyati va usullari	72
X bob. Fotometrik tahlil usuli	92
XI bob. Xromatografik tahlil. Xromatografiya usulining umumiy xususiyatlari	102
XII bob. Rentgen-spektral tahlil	107
XIII bob. Konduktometriya	112
XIV bob. Potensiometriya	120
XV bob. Lyuminessent tahlil	127
XVI bob. Polyarografik tahlil usuli	131
Foydalanilgan adabiyotlar	134

**Anvar Abdullayevich Yusupxodjayev,
Mavluda Abdullayevna Ziyayeva**

METALLURGIYADA ANALITIK NAZORAT

Kasb-hunar kollejlari uchun o'quv qo'llanma

*Muharrir **Ra'no Azimova**
Muqova musavviri **Uyg'un Solihov**
Badiiy muharrir **Shuhrat Odilov**
Texnik muharrir **Yelena Tolochko**
Musahhah **Mahmuda Usmonova***

Bosishga ruxsat etildi 27. 02. 2007. Bichimi 60×90^{1/16}. Tayms TAD garniturası. Shartli b.t. 8,5. Nashr b.t. 8,61. Shartnoma № 143—2006. 1000 nusxada. Buyurtma №

Cho'lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi. 100129, Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30-uy.

«TOSHKENT TEZKOR BOSMAXONASI» mas'uliyati cheklangan jamiyati bosmaxonasida chop etildi. Toshkent, Radialniy tor ko'cha, 10.