

В. П. ВАСИЛЬЕВ

АНАЛИТИК КИМЕ

(икки қисмли)

Гравиметрик ва титриметрик анализ
усуллари

*Олий ўқув юртларининг кимё-технология
мутахассислиги талабалари учун дарслик*

ТОШКЕНТ
«ЎЗБЕКИСТОН»

Муҳаррир — М. Одилова

Дарсликнинг биринчи қисмида гравиметрик ва титриметрик анализ усуллари баён этилган. Кислота — асосли ўзаро таъсирлашув, чуқутириш, комплекс ҳосил бўлиш ва эритмада борадиган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ҳамда бу реакциялар асосида қилинадиган анализ усуллари берилган. Бу усулларни амалиётга қўллаш, уларнинг ютуқлари, камчиликлари кўрсатилган.

Ҳар бир бобнинг охирида саволлар, масалалар ҳамда типавий масалаларнинг ечимлари келтирилган.

ISBN 5-640-02048-2

В 1707000000-28
М351(04)96 99

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 1999 й.

СУЗ БОШИ

Аналитик кимё бошқа фанлар катори йирик фанлардан бири ҳисобланади. Шу билан бир каторда аналитик кимё кундалик амалий ишлар билан ҳам чамбарчас боғлангандир. Чунки анализ маълумотлари бўлмаса ҳам ашёлар ёки маҳсулот таркибидаги асосий компонентлар ва қолдиқлар миқдори ҳақида маълумотлар олиш, металлургия, кимё, доришунослик ва бошқа саноат тармоқларининг технологик жараёнларини хато қилмай мохирона ривожлантириш ҳамда бошқариш мумкин бўлмайди. Иқтисодий ва бошқа зарур масалаларни ҳал қилишда кимёвий анализ натижалари талаб қилинади.

Ушбу дарслик олий ўқув юртлари кимё-технология институтларининг аналитик кимё дастури асосида тузилган ва унда мазкур фаннинг назарий асослари ҳозирги замон илғор ғояларини ҳисобга олган материалларни ўзига бириктирган ҳолда тузилган.

Дарслик икки қисмдан иборат. Биринчи қисмда классик миқдорий анализ усуллари — гравиметрик, титриметрик усуллари, иккинчи қисмида эса физик-кимёвий анализ усуллари баён этилган.

Дарсликнинг бошида аналитик изланишларнинг умумий схемаси келтирилган. Бу маълумот анализнинг айрим босқичлари қимматини белгилашга имкон берса, иккинчидан эса уни бутунлигича кўриб чиқиш имконини ҳам беради.

Классик усулларда бажариладиган анализнинг назарий асослари бир бўлимда умумлаштирилган, бунини эса бир бўлимга киритилди ва у методик жиҳатдан ўз қимматига эгадир. Чунки бирор назариянинг тутган ўрни кўп ҳолларда ҳар қандай анализ усули учун ҳам қўлланилаверади, аммо, уни тушунтириш эса эритмалар илмий назариясига эътиборни жалб қилади.

Дарсликнинг иккинчи қисми — физик-кимёвий анализ усулларига бағишланган. Унда турли анализ усулларини амалда қўллаш ва унинг имконияти, моҳияти ҳамда уни қўллаш чегаралари етарли даражада баён қилинган.

Дарсликнинг ҳар бир боби охирида масалалар ва машқлар келтирилган бўлиб, уни ўзлаштириш, материални мустақил таҳлил этишга имкон беради.

АНАЛИТИК КИМЁНИНГ АСОСИЙ БОСҚИЧЛАРИ, АҲАМИЯТИ ВА РИВОЖЛАНИШИ

1.1. Аналитик кимё фани ҳақида

Аналитик кимё модданинг кимёнинг таркиби, миқдори ва унинг тузилишини аниқлаш усуллари ҳақидаги фандир. Унинг вазифаси анализ усулларини ишлаб чиқиш, уларни амалда қўллаш ҳамда аналитик кимё усулларининг назарий асосларини кенг миқёсда ўрганишдан иборат. Бунга элементларнинг муайян шакллари ва бирикмаларининг турли шароитда мавжудлиги ҳамда агрегат ҳолати, координацион бирикмаларнинг барқарорлиги, уларнинг таркибини ўрганиш, модданинг оптик электрокимёвий ва бошқа характерлари, кимёвий реакция тезлигини ўрганиш, усулни метрологик характерлаш ва ҳоказолар киради. Асосан янгидан-янги принципиал анализ усулларини излаш ҳамда ҳозирги замон фани ва техника ютуқларини аналитик мақсадлари учун қўллашга муҳим ўрин берилади.

Амалий мақсадлар учун ҳар доим ҳам кимёвий анализни тўлиқ бажариш талаб қилинмайди. Кўпинча икки, уч ёки тўрт-беш компонент аниқланиб, уларнинг миқдори бўйича материал сифатида унинг технологик характери, фойдаланиш хусусиятлари ва ҳоказолар билан чегараланади.

Қўйилган мақсадга қараб анализ қилинувчи модда ҳоссаси ва хусусиятлари бўйича модда таркиби турлича ифодаланади. Модданинг кимёвий таркиби элемент масса улуши, уларнинг оксидлари ёки бошқа бирикмалари ҳамда намунадаги мавжуд бўлган реал кимёвий бирикма ҳолати, изотоплар миқдори ва ҳоказолар билан характерлаш мумкин. Қотишма ва унинг таркибини ташкил этган элементлар масса улуши (%) да ифодаланади: тоғ жинслари, минераллар ва ҳоказо. Бу элементлар кўпинча бирор бир моддада кўпроқ оксидга қайта ҳисобланади. Анализ қилинувчи элементларни фазали ёки модда қайси шаклда эканлигини билиш анализнинг энг мураккаб усули ҳисобланади. Бундан мақсад анализланувчи намунадаги бирор бир кимёвий модда қандай кўринишда ва қандай шаклда эканлигини аниқлашдан иборат. Органик би-

рикмаларнинг аналiziда ҳар бир элементни алоҳида аниқлаш (углерод, водород, азот ва ҳоказо) билан кўпинча молекуляр ва функционал анализ (кимёвий бирикма алоҳида, функционал группа ва ҳ.к. аниқланади) бажарилади.

Аналитик кимёнинг фундаментал назарий асосларини табиёт қонунлари, жумладан, Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни, модда массаси ва энергиянинг сақланиш қонунлари, модда таркибининг доимийлиги, массалар таъсири қонунлари ташкил этади. Аналитик кимё физика, органик, анорганик, физик ва коллоид кимё, электрокимё, кимёвий термодинамика, эритма назариялари, информатика назарияси ва бошқа кўпгина фанлар билан ҳамбарчас боғланган. Масалан, спектрал анализ усуллари физика назариялари асосида муваффақиятли ўсмоқда, ривожланмокда, электроаналитик усулларда эса электрокимёвий назария асослари ва эритмалар термодинамикасидан кенг фойдаланмокда. Ҳозирги замон аналитик кимёни координацияланган бирикмаларни ўрганиш, квант-кимёси усуллари ва модда тузилиши назариялари, кинетик реакциялар ва ҳоказоларсиз тасаввур этиш мумкин эмас. Бу фанларнинг муваффақият ва ютуқларидан фойдаланиш аналитик кимёни бойитади, унинг имкониятларини кенгайтиради ва янги мақсадларни ёйиш имконини беради. Шу билан бирга аналитик кимё бу фанларни ривожланишига халқ хўжалигининг бутун соҳаларини кенгайтириш, уларга янгидан янги анализ усуллари ҳамда уларни ривожланиш учун янги замонавий ютуқлар билан улкан ҳисса қўшади. Етарли миқёсда ютуқларга, масалан, физика ва каттик жисмлар кимёси, металлургия, катализаторларни ўрганиш ва кўпинча бошқа соҳаларда катта ютуқларга эришилган. Буларни бари анализ қилинувчи намунадаги қолдиқларни ички ва ташқи томонларида тарқалишининг локаль анализ усулини ривожланиши билан боғлиқдир. Кўпгина янги техникага асос солган тоза ва ўта тоза моддаларни олиш, тегишлича контрол қилиш усулларини излаб топмай, бажарилмайди. Аналитик кимёни бошқа фанлар таъсири-сиз уларнинг ривожланиши мумкин эмас.

Аналитик кимёни бошқа фанлар ҳамда халқ хўжалик тармоқлари билан боғланиши бу фаннинг муҳим томони ҳисобланади. Шуни ҳам кўрсатиш керакки, аналитик синтез ва анализ бир-бири билан мустаҳкам боғлангандир. Анализ тушунчаси одатда моддаларни майда заррачаларга ажратиш демакдир. Лекин кимёвий анализ кўпинча

синтез қилинган модданинг рангига ҳам эрувчанлигига кристалларининг ўзига хос шаклига эга бўлган кўпгина бирикмалар синтезига асосланган бўлади. Анализ ва синтез бирлиги ана шундан дарак берадики, синтез натижасини ҳар доим анализ билан текшириб борилади.

1.2. Аналитик кимёнинг аҳамияти

Аналитик кимё муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга. Деярли барча кимё конунларини аналитик кимё усуллари ёрдамида топилади. Турли материаллар, буюмлар, маъданлар, минераллар, ой тупроғи, узок сайёра ва бошқа осмоний жисмлари ҳамда уларнинг таркиблари аналитик кимё усуллари орқали аниқланган. Даврий системадаги бир катор элементлар (аргон, германий ва бошқалар) ҳам аниқ аналитик кимё усуллари орқали топилган.

Масалан, минерал таркибидаги янги элементнинг топилишига тўртки бўлган сабаблардан бири уни анализ қилинганда натижанинг «паст»лигидадир. Ўз даврининг буюк аналитик олими Фрайберг тоғ жинслари академиги К. Винклер (1985) аргиродит маъданини тўлиқ анализ қилади ва уни таркибий қисмлари массасининг йиғиндиси 100 га нисбатан 5—7 % кам эканлигини ҳамда минерал таркибидаги номаълум қисмни излаб аниқлади. Бу изланиш муваффақиятларга олиб келди, 1886 йил янги элемент топилди ва Винклер таклифи билан унга германий деб ном берилди (унинг борлиги ҳақида Д. И. Менделеев 1971 йилда айтган эди).

Бирор бир ҳозирги замон кимёвий изланиши, ҳоҳ у янги модда синтези бўлсин, ҳоҳ янги технологик схема ишлаб чиқилмасин, ишлаб чиқаришни интенсификациялаш ёки маҳсулот сифатини ошириш бўлмасин барибир аналитик кимё усуллари кўлламасдан туриб амалга ошириб бўлмайди.

Материаллар анализи кўпгина технологик жараёнларда ишлаб чиқариш соҳаларини кузатиб боришда ва амалга оширишда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, металлургия саноатида металл эритишни текшириб туриш ёки иш жараёнида нохушликка олиб келувчи баъзи бир қолдиқни гидрометаллургик ишлаб чиқаришдан тўлиқ ажратиб олиш муҳим аҳамиятга эга. Аналитик кимё геология, геохимё, қишлоқ хўжалиги, фармацевтика, лок-бўёқчилик, нефт-кимё саноати ва кўпгина халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Тупрок, ўғит ва ҳоказоларни анализ қилмасдан туриб қишлоқ хўжалигини ишлаб чиқаришини жадаллаштириб бўлмайди. Айниқса тупрок таркибида микроэлементлар микдорини анализ қилиш ва ҳосилни ошириш учун етишмайдиган компонентларни асослаб беришда алоҳида аҳамиятга эга.

Аналитик кимё атроф-муҳитни муҳофаза қилиш, ташландик ресурслар ҳолатини ўрганиш, ер ости сувлар таркиби ва ҳоказоларни ўрганиш билан боғлиқдир. Қўпчилик теварак атроф-муҳитнинг ифлосланиш даражасини кузатиш ва уни текшириб туриш учун махсус умумдават хизмат қилиш жамияти тузилган. Бу жамият атмосфера ифлослиги, тупрок, денгиз ва чучук сувларнинг таркибини, ифлосланиш даражасини кузатиб боради. Ҳаво, чўкинди (ёмғир, қор)лар ҳам текширилади. Тупрок, ҳаво ва сувларнинг тозалик сифати мезони йўл қўйилган концентрацияси (ЙКК) ҳисобланади.

Аналитик кимё атом энергиясида қўлланиладиган янги техник ресурслар, ракета қурилиш ва иссиқликка чидамли қотишмалар тайёрлаш, электроника ва яримўтказгич материаллар тайёрлаш саноат тармоқларидаги ютуқларга эришишда ҳам катта ҳисса қўшган. Аналитик кимё фақатгина бу соҳани самарали анализ усуллари билан таъминлабгина қолмай, балки кўпгина янги технологик жараёнларни ишлаб чиқаришга ҳам асос солди.

1.3. Аналитик кимё ривожланишининг асосий босқичлари

Аналитик кимёдаги кўпгина усуллар ва уларнинг услублари қадим замонлардан маълум эди. Бу аввало, асбобсозлик санъати ёки қуруқ анализ усули билан пробиркада анализ қилиш, яъни намунани эритмай ва эритма ишлатмай бажариладиган жараёнлардир. Пробиркани анализ қилиш йўли билан асл металлнинг тозалигини назорат қилиб, уларнинг қотишма, маъдан ва ҳоказолар таркибидаги микдорини аниқлаб берганлар. Пробиркали анализ бажариш техникаси нодир металлларни лаборатория шароитида ишлаб чиқариш жараёни бўйича натижа олишдан кўра анча устун бўлди. Бу усуллар кўҳна Миср ва Юнонистонда Киев Русида қўлланилган. Ўша вақтларда эритмада борадиган реакцияларнинг амалий аҳамияти унчалик катта эмас эди.

XVII аср ўрталарида саноатнинг турли тармоқларидаги ишлаб чиқаришнинг ривожланиши янги анализ ва

изланишлар талаб қилди, чунки пробиркали анализ энди кимёвий ва кўпгина бошқа саноат талабларини кондиролмай қолган эди. Ҳаётда XVII аср ўрталарида аналитик кимё туғилди ва кимё фани фан сифатида шаклланди. Минерал, маъдан ва бошқа моддалар таркибининг аниқлашда жуда катта қизиқиш пайдо бўлди ва шу вақтда кимёвий анализ кимё фанидаги илмий тадқиқотнинг асосий усули бўлиб қолди. Бойл (1627—1691) кимёвий анализ ҳақида умумий тушунчаларни ишлаб чиқди. У замонавий сифат анализини «ҳўл усули» йўли билан, яъни эритма билан ишлаш реакцияларини, ҳаётда маълум бўлган сифат анализининг бир нечта янги реакциясини (аммиак, хлор ва бошқаларга), кислота ва асосни аниқлашда лакмусни қўллади ва бошқа муҳим янгиликларни тақлиф этди.

М. В. Ломоносов (1711—1765) биринчи бўлиб кимёвий анализда тарозини муттасил қўллаш бошлади. У 1756 йилда тажриба усули билан табиат қонунларидан бири — модда массасининг сақланиш қонунини қайд этди. Бу микдор анализининг асоси бўлиб, барча фанлар учун муҳим аҳамиятга эга бўлди. М. В. Ломоносов кимёвий анализ ва изланиш йўллари ишлаб чиқди. Булар ҳозирги вақтда ҳам ўз моҳиятини йўқотгани йўқ. М. В. Ломоносовни аналитик кимё соҳасидаги хизматларидан, газ анализининг асосини яратиб, кристалларининг шакли бўйича сифат анализини бажаришда микроскопни қўллашнинг энг муҳим ютуқлари ҳисобланади. Кейинчалик бу микрокристаллоскопик анализга асос солди, рефрактометр ва бошқа асбобларни лойиҳалашга олиб келди. М. В. Ломоносов ўз изланишлари ҳамда аналитик кимё технологиясидаги изланишлар асосида қилинган ишларини умумлаштириб янги «Первые основания металлургии и рудных дел» (1703) китобини ёзди. Бу аналитик кимё ва металлургия ҳамда маъдан соҳаларини ривожланишига катта ҳисса қўшди.

Кимёвий анализнинг аниқ усулларини қўллаш, кўпгина табиий моддалар технологик жараёнини қайта ишлаш, маҳсулот таркибининг аниқлаш ва бир қатор кимёнинг асосий қонунларини топиш имконини берди. А. Л. Лавуазье (1743—1794) ҳаво, сув ва бошқа моддалар таркибининг аниқлаш ва ёнишнинг кислород назариясини кашф этди. Аналитик маълумотларга асосланиб Д. Дальтон (1766—1844) моддаларнинг атом назариясини ривожлантирди ва таркибнинг доимийлик, қаррари нисбатлар қонунларини

кашф этди. Ж. Г. Гей-Люссак (1778—1850) ва А. Авогадро (1776—1856) газ қонунларини тартибга солдилар. Аналитик кимё янги усуллар билан бойиди, ривожланди ва қайтадан янгиланди. Т. Е. Ловиц (1756—1804) XVIII аср охирида М. В. Ломоносов ғояларини кенгайтириб микрокристаллоскопик анализ — тузларни кристалл шакллари-га қараб сифат анализ усулини яратди. М. В. Севергин (1765—1826) эритма ранги интенсивлигини модда концентрациясига боғлиқ бўлган калориметрик анализни таклиф этди. Ж. Л. Гей-Люссак титриметрик анализ усулини ишлаб чиқди. Бу анализ гравиметрик усули билан бирга аналитик кимёнинг классик асосини ташкил қилди ва ҳозирги вақтга қадар у ўз моҳиятини сақлаб келмоқда.

В. М. Севергиннинг аналитик кимёнинг ривожланиши-га қўшган энг йирик ҳиссаси, кимёвий анализ соҳасидаги бир қатор қўлланмалари, айниқса асосий ишларидан бири «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801) ҳисобланади.

XVIII аср охири ва XIX аср бошларида бир қатор олимлар: Т. У. Бергман (1735—1784), Л. Ж. Тенар (1777—1857), К. К. Клаус (1796—1864) ва бошқаларнинг меҳнатлари асосида систематик сифат анализи яратилди. Бу методга асосан махсус схема асосида умумий реагент таъсирида эритмадан маълум бир группа элементлари чўктирилди ва шу группадан ҳар бир элемент алоҳида аниқланди. Бу ишни К. Р. Фрезениус (1818—1871) ниҳоя-сига етказди, сифат ва миқдор анализидан дарслик яратди, шунингдек биринчи бўлиб аналитик кимё журна-лига асос солди.

Шу билан бир вақтда И. Я. Берцелиус (1779—1848) ва Ю. Либих (1803—1873) лар томонидан органик бирикма таркибидаги асосий элементлар — С, Н, N ва бошқаларни анализ қилиш усуллари ривожлантирилди ва такомиллаштирилди. Титриметрик анализ сезиларли дара-жада ўса бошлади ва бунга йодометрия, перманганометрия усуллари қўшилди. 1859—1860 йилларда Р. В. Бун-зен (1811—1899) ва Г. Р. Кирхгоф (1824—1887) муҳим янгиликлар яратди. Улар спектрал анализни таклиф этдилар. Кейинчалик у аналитик кимёнинг асосий усулла-ридан бири бўлиб қолди ва ҳозирги вақтга қадар узлуксиз ривожланиб келмоқда.

Д. И. Менделеев ва Н. А. Меншуткинлар ташаббуси билан 1868 йил Петербург университети қошида Рус кимё

жамияти ташкил этилди ва у 1869 йилдан бошлаб ўз журнаlines чикара бошлади. Кимёвий илмий жамиятнинг тузилиши ҳамда журналнинг чиқарилиши замонавий кимёни, жумладан аналитик кимёнинг ўсишига самарали хисса қўшди.

Н. С. Курнаков (1860—1941) яратган «таркиб-хосса» диаграммасини ўрганишга бағишланган асари физик-кимё анализи соҳасининг махсус бўлими бўлиб қолди. Физик-кимё анализ усули мураккаб системаларнинг таркиби ва хоссаларини, система хусусияти ва моддани кристалл ёки ион кўринишда ажратиб олмасдан туриб, унинг таркибини ўрганиш, топиш ва аниклашга имкон беради.

Аналитик кимёнинг ривожланишида органик моддалар билан ҳосил қилинган металл комплексли бирикмаларни ўрганиш катта ва муҳим аҳамиятга эга бўлди. Бундай изланишлар натижасида Л. Н. Чугаев (1873—1922) 1905 йилда никель учун диметилглиоксимни реактив сифатида тавсия этди. Диметилглиоксим ўзининг аналитик характеристикаси билан ҳозирги замон аналитик кимёсида энг муҳим реактив бўлиб қолди ҳамда дунё бўйича Чугаев реактиви деб танилди. Органик реактивларни аорганик анализларда қўлланилиши аналитиклар учун олдинроқ таниш эди. М. А. Ильинский (1856—1941) α -нитроза- β -нафтолни кобальт иони учун реактив сифатида таклиф этди. Илгари 1885 йил Л. А. Чугаев бу соҳада муттасил изланишлар олиб борган эди. Органик реактивларнинг қўлланилиши аналитик кимё имкониятларини анча кенгайтирди.

1903 йил М. С. Цвет (1872—1919) ўз хоссалари билан бир-биринга яқин моддаларнинг адсорбция ва бошка бир катор хусусиятларига асосланиб, хроматографик анализ усули билан уларни ажратишни таклиф этди. Усулнинг устунлиги ва аҳамияти уни яратилишидан бир неча ўн йиллар кейинроқ баҳоланди.

Кейинчалик Н. Н. Бекетов (1827—1911) нинг кимёвий реакцияларда мувозанат ва К. М. Гульберг (1836—1902) ҳамда П. Вааге (1833—1900) ларнинг массалар таъсири қонуни, аналитик кимё назарияларининг ривожланиши билан боғлиқ бўлди. 1887 йили С. Аррениуснинг (1859—1927) электролитик диссоциланиш назарияси вужудга келиши аналитик кимёгар учун кимёвий йўналишини миқдорий жиҳатдан бошқаришда ундаи самарали фойдаланишга имконият яратди. Кимёвий термодинамика бу имкониятни олдинроқ ривожлантир-

ган эди. В. Оствальд (1853—1932) 1894 йилларда чоп этилган «Научные основы аналитической химии в элементарном изложении» номли монографияси ҳам муҳим роль ўйнади. Аналитик кимёнинг оксидланиш-қайтарилиш усуллари Л. В. Писаржевский (1874—1938) ва Н. А. Шилов (1872—1930)ларнинг оксидланиш қайтарилиши жараёнларининг электрон назарияларига асос солди ва уни ривожланишида катта ҳисса қўшди.

XX асрнинг 20- йилларида Н. В. Герлах (1924) таклиф этган гомологик чизиклар жуфти усулини қўллаш туфайли микдорий эмиссион спектраль-анализи жадал тараккий эта бошлади. Айни усул бўйича аникланаётган элемент спектраль чизиклари аналитик сигнал сифатида қабул қилинди. 1945 йилда спектраль чизиклар интенсивлигини ўлчаш учун электрофотометр усули қўлланилди. Ундан бир канча вақт олдинроқ электрофотометрик йўл билан эритмани ўрганиш ва анализ қилувчи электрофотометрлар қайта қўриб чиқилди. Алангали фотометр усули сезиларли даражада ривожлани ва ҳозирги вақтда муҳим амалий аҳамиятга эга бўлиб қолди.

1925 йилда Я. Гейровский (1890—1967) полярографик анализ усулини яратди. Шу усул учун 1959 йилда Нобел мукофотига сазовор бўлди. Шу йилларда хроматографик, радиокимёвий ва бир қатор бошқа анализ усуллари ривожланди ва такомиллаштирилди. 1950 йилдан бошлаб Уолш таклиф этган атом-абсорбцион спектроскопик усул ривожлана бошлади.

Улуғ Ватан Уруши йиллари аналитик кимёнинг ўсиши, ривожланиши асосан мудофаа ишларини бажариш билан боғлиқ бўлган. Бу вақтда Н. А. Тананаев металл ва қотишмаларни қириндисиз анализ усулини яратди. Айни усул бўйича текширилаётган намунага бир томчи кислота томизилади ва эритма анализ қилинади. Реактив сарфланиши жуда оз бўлиб, ўша вақтда анализ жараёнидаги реактив ва маҳсулот етишмаслиги усулнинг моҳиятини оширади.

Илмий техника ривожланиши натижасида янги саноат тармоқлари вужудга келади. Айниқса, атом энергиясини ўзлаштириш ракета қурилиши ва космик базасини ўрганиш, уни кенгайтириш, ярим ўтказгичлар техникаси, янги материаллар ва улар композициясини очиш ва хоказолар муҳим аҳамиятга эга бўлади. Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва бошқа экология соҳаларини қузатиб боришда ҳам сезиларли даражада аҳамиятга эга

бўлади. Биокимё, микроэлементлар ролини, ўсимлик ҳаёти ва ген урчишини очиб беришдаги ютуқларни кўрсатмай илож йўқ.

Саноат, фан ва халқ хўжалик тармоқларини ривожланиши аналитик кимёнинг такомиллашган анализ усуллари-ни топиш, излашни талаб қилди. Модда таркибидаги $10^{-6} \dots 10^{-7}$ ва ундан ҳам оз бўлган қолдиқларнинг миқдорини аниқлаб бериш талаб қилинади. Масалан, ракета техникасида материаллар таркибидаги таъқиқланган деб аталувчи (Cd, Pb ва б.) қўшилмалар $10^{-5} \%$ дан кўп эмас, атом техникасида қурилма сифатида ишлатиладиган цирконий таркибидаги гафний миқдори 0,01 % дан кам бўлиши, ярим ўтказгич материаллари эса $10^{-10} \%$ ортик бўлиши керак экан. Маълумки, германий элементининг ярим ўтказувчанлик хоссалари, унинг юкори тозаликдаги нусхаси олингандан кейингина билиб олинди. Цирконий саноатда фойдали материал сифатида яроксиз деб ҳисобланган, чунки унинг ўзи тезгина радиоактивланиб қолар, гарчи назарий ҳисоблашда асосан бунинг бўлиши мумкин эмас бўлса ҳам, кейинчалик аниқланиши-ча нурланган циркон эмас, балки оддий цирконий йўлдоши гафний эканлиги аниқланди. Ҳозирги вақтда цирконийни гафний қўшилмасиз ажратиб олишга ўрганилди ва атом саноатида самарали қўлланилмоқда.

Кўпгина саноат тармоқларида $10^{-6} \%$ ва ундан оз миқдорини аниқлаш одат тусига кириб қолди. Чунки шу миқдордаги қўшилмаларни бўлиши ҳам махсулот сифати даражасини кўрсатадиган бўлиб қолди, бундай мураккаб вазифаларни бажаришда янги тақсимлаш ва аниқлаш усуллари билан ҳал қилинди. Экстракция, хроматографик, оптик ва электрокимёвий усуллар энг муҳим амалий аҳамиятга эга бўлиб қолди. Кейинги вақтларда атом-абсорбцион, спектроскопия, рентген-флуоресценция ва резонанс, кинетик анализ ва бир қатор бошқа усуллар тез суръатлар билан ривожланмоқда. Замонавий аналитик кимё янги ҳислатларга эга бўлиб, у анча тезкор, аниқ автоматлашган, моддани парчаламай ва ажратмай анализ қилиш йўлларига ўтиб олди.

1.4. Аналитик кимё усуллари

Аналитик кимё усуллари турли конун-қоидаларга асосан қуйидаги синфларга бўлиниши мумкин.

Анализда қўлланадиган моддалар массасига боғлиқ

бўлган усуллар билан синфларга ажратиш ҳам мумкин. Макроусулда анализ учун 0,1 г ва ундан ортиқ модда талаб қилинади, ярим микроусулларда 0,1...0,01 г модда, микроусулда 0,01...10—3 г модда, ультра-микроусулда 10^{-6} г модда ва субмикроусулда эса 10^{-9} г гача модда керак бўлади. Модда микдори 10^{-3} ва ундан кам бўлган усуллардан биологик-намуналар юқори радиоактив, кучли заҳарли препаратлар ва хоказоларни анализ қилишда фойдаланилади. Бу усулларда анализ бажаришнинг техникаси мураккаблашади: аналитик операцияларни махсус манипулятор ва кўпинча микроскоп ёрдамида олиб борилади.

Аналитик кимёда ажратиш ва аниқлаш усуллари мавжуд. Ажратиш усулининг асосий вазифаси анализга ҳалақит берувчи компонентларни ажратиб олиш ёки аниқланувчи компонентни микдорий жиҳатдан аниқлашгача яроқли шаклга ўтказишдан иборат. Лекин кўпинча керакли компонент ажратиб олинмай, тўғридан-тўғри намунадан топилади. Баъзи ҳолларда, ажратиш ва аниқлаш усуллари ўзаро шунчалик мустаҳкам боғланганлиги учун, улар бир бутун усулни ташкил қилади. Газли хроматография бундай усуллар вакили ҳисобланади. Хроматографиялаш жараёнида аралашма компонентларга ажратилади ва унинг микдори аниқланади. Бундай усулларни баъзан гибридланиш деб ҳам аталади, бунда ажратиш ва аниқлашни ўзига хос боғланишларини кўрсатиб ўтиш керак.

Модда асосини ифодаловчи хусусиятига қараб унинг микдори аниқлашни синфларга ажратиш мумкин. Агар чўкма массаси ўлчанса уни гравиметрик, агар эритма рангининг интенсивлиги аниқланса фотометрик ёки спектрофотометрик, агар ЭЮК катталиги бўйича бўлса потенциометрик усул дейилади.

Кўпинча аниқлаш усулларни кимёвий ва физик-кимёвий ва баъзан физикавий анализ усулига ажратилади. Кимёвий ёки классик анализ усулига гравиметрик ва титриметрик анализлар қиради. Физикавий ва физик-кимёвий анализ усулларида модданинг эмиссион спектроскопиясида спектраль чизиқлардек интенсивлиги, полярографияда диффузланган ток катталиги ва бошқалар кузатилади ҳамда ўлчанади. Физик-кимёвий анализ усулларининг ҳар хил бўлиши материя ҳаракати ва модданинг турли шаклда бўла олишидадир.

Аналитик усулларнинг бошқа синфлари ҳам мавжуд.

дир. Баъзан синфларга ажратишда модданинг бутун бир синфини аниқлашга тўғри келади: металллар анализи, газ ва сувнинг анализи, силикатлар анализи, органик бирикмаларнинг элементар анализи ва ҳоказо. Кўпинча анализнинг номи унинг йўналиш мақсадини белгилайди: суд иши бўйича анализ, ишлаб чиқариш бўйича анализ, арбитраж анализлар ва ҳоказолар. Шу каби яна аналитик кимёнинг махсус бўлимлари бўлиб, улар фазавий анализ, унинг вазифаси, гетероген системанинг айрим фазани ёки бутун бир модданинг анализ вазифаси намунадаги маълум бир кимёвий бирикмани, масалан оксидларни аниқлашга асосланган бўлади. Ҳозирги замон аналитик кимё усулларига оптик, электрик ва бошқа ўлчов асбоблари, шу жумладан, автомат-ускуналар (турли анализ қилувчи, титрловчи ва шу кабилар) ҳамда бошқарувчи аппаратларни қўллаш характерли ҳисобланади. Кимёвий анализларда математик усулларни қўллаш ҳам сезиларли миқёсда ўсмоқда. Анализни стандартлаш ва унификациялаш усуллари, уларни қонунлаштириш ҳам катта аҳамиятга эга. Энг аниқ ишончли усулларни тегишли ГОСТ, ТУ, инструкция ва бошқа маҳсулот ёки материал сифатини кўрсатувчи, белгиловчи махсус ҳужжатлар асосида стандартлаб бериш катта аҳамиятга эга бўлади.

1.5. Аналитик кимё ва Д. И. Менделеев даврий қонуни

Д. И. Менделеев кашф этган даврий қонун элементларнинг нисбий атом массаси, хоссалари ва уларнинг бирикмалари асосида, аналитик кимё усуллари ёрдамида очилган эди. Айни қонун баъзи бир ҳали топилмаган элементлар уларнинг бирикмаларини ажратиш, бўлиш ва аниқлаш ҳамда кўпгина кимёвий аналитик ва бошқа масалаларни ечиш ҳолларини олдиндан белгилаб берган. Турли натижаларга асосан олинган бошқа анализ натижалари асосида Менделеев томонидан яратилган элементлар даврий системаси сезиларли даражада тўлдирилди ва тузатилди.

Г. Мозли (1887—1915) ишлари, даврий қонун асосида атом массаси эмас, балки тартиб номерига тенг бўлган элемент ядросидаги мусбат заряд ҳисобланишини кўрсатади. Даврий қонун асосида ва Г. Мозли ишлари ҳали кашф этилмаган элемент масалаларини ҳал қилди. Масалан, водород ва гелий ёки натрий ва магний ораллиғида янги элемент бўлиши мумкин эмаслиги аниқланди. Даврий қонуннинг кашф этилиши ва унинг кейинчалик ривожланиши изланувчиларни янги элементларни топишдагина факат узоқ ва фойдаси бўлмаган хуружлардан қутқарди,

балки топилмаган янги элементлар сонини ва даврий системасидаги тартиб номерини топишга имкон берди. Лекин тартиб номери ҳақидаги билим элементни даврий системадаги маълум гуруҳга жойлашга асос бўла олмайди. Бу масала атом тузилишининг электрон назарияси ёрдамида ҳал қилинди. Бу назариянинг қўлланиши, масалан, ҳали топилмаган 72- номерли элемент, лантаноидлар эмас, балки цирконий аналоги бўлиши керак эди. Ҳақиқатдан ҳам 72- элемент (гафний) узок вақт натижасиз изланган лантаноидлардан эмас, балки 1923 йил цирконий бирикмасидан топилган. Даврий конун кашф этилгандан 70 йил кейин ҳам элементлар жадвалида урангача 43,61,85 ва 87 номерли тўрт катак бўш турган. Бу элементлар — технеций, прометий, астатий ва францийлар радиоактивий усулларни ўзлаштирилгандан кейин топилиди. Айни элементларнинг микроикдорда ажратилиши, Д. И. Менделеев элементлар даврий системасидаги тутган ўрнига қараб уларга тегишли кимёвий аналитик хоссалари олдиндан башорат қилинди.

Ҳозирги вақтда даврий система бўйича элементлар ва уларнинг бирикмаларининг хоссаларини ўзгартириш асосида кўп сонли қонуниятлар қарор топди. Бу кислота — асосли, оксидланиш-қайтарилиш ва бошқа кўпгина аналитик кимё аҳамиятига эга бўлган хоссалардир. Масалан, вертикал қатордаги оксидларнинг юқоридан пастга қараб ортишининг асосий характери аниқ кўрсатилган. Д. И. Менделеев даврий қонуни, масалан, комплекс бирикмалар барқарорлиги ҳақида жуда катта маълумотларни системалаштиришга, янги комплексларнинг борлиги ва уларнинг барқарорлигини баҳолашга имкон беради.

Д. И. Менделеевнинг кўрсатишича элемент ва улар хоссаларини нафақат тўлдирилган гуруҳда ёки даврдагина эмас, балки диагональ бўйича ҳаракат қилганда ўхшашлик борлиги топилиди. А. Е. Ферсман, даврий система бўйича ўнг томонга қараб горизонтал ҳаракат қилинса, ионлар радиуси камаяди ва юқоридан пастга қараб кўпаяди, у ҳолда диагоналар тахминан бир хил катталиқдаги, аммо турли валентли ионларни бириктиради, деб ёзади. Шунга асосан, диагоналарда учрайдиган ионлар бирикмадан бир-бирининг ўрнини алмаштириши мумкин, деган хулосага келди. Бу хулоса аналитик кимё учун, айниқса чўкиш ва кристалланиш масалаларини ҳал қилишда жуда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, Eu^{2+} (ион радиуси 0,124 нм) BaSO_4 билан (барий иони радиуси 0,143 нм) чўкиндисидан ва бундан европийни ажратиб олишда қўлланиш мумкинлиги аниқланди. Даврий система марказидаги элементларни И. П. Алимарин ўрганиб, ҳақиқатдан ҳам аналоглар фақатгина горизонталдаги Zr—Nb—Mo ёки Hf—Ta—W ларда кузатилмай, балки диагональ бўйича Ti—Nb—W да ҳам кузатилишини кўрсатиб берди. Элементларнинг аналитик кимё хоссаларининг ўхшашлигини манфий ва мусбат томонлари ҳам бўлади. Бирикмадаги хоссалари бўйича бир-бирига яқин бўлган элементларни аниқлаш аналитика соҳасининг мураккаб вазифаси ҳисобланади. Бу, айнан уларни аналитик кимё хусусиятларининг яқинлигидан бўлади. Масалан, спектрофотометрик усулда ниобийни титониант билан аниқлашга Mo , W , Ti ва бошқа элементлар ҳалақит берса, уни водород пероксид билан аниқлашда эса Ti

ва W халакит беради. Анализ учун бундай аралашмаларнинг хоссаларида унча катта фарк қилмайдиган моддалардан фойдаланилади.

Даврий системанинг қўшни қаторларида элементларнинг аналитик-кимёвий хоссаларида ўхшашлик бўлиши янги анализ усулини топиш ва ишлаб чиқишга имкон беради. Масалан, МО (V) тиоцианат билан рангли реакция бериши маълум эди. Даврий системадаги Nb(V) қўшни элемент каби тиоцианат билан бирикма беришини кутиш мумкин эди. Тажиба йўли бунга оклади ва тиоцианат усули билан ниобийни фотометрик аниқлаш усули ишлаб чиқилди. Бу усул ҳозирги даврда ҳам кенг қўлланилмоқда. Шунга ўхшаш мисолларни тантал ва протактиний ҳамда кўпгина бошқа элементларда учратиш мумкин. Даврий қонунга биноан шунга ўхшаш хоссалар, факатгина айнан кислота-асосли бирикми, комплекс ҳосил қилиш, чўктириш ва ҳоказоларда намоён бўлмай, балки кимёвий-аналитик аҳамиятга эга бўлган жараёнларда ҳам намоён бўлади. Уларнинг турли эритувчилар билан экстракцияланиши, хроматографик колонкаларда бўлиши аҳамиятли ҳисобланади.

Ҳозирги замон фанида муҳим аҳамиятга эга бўлган трансурани элементларини синтез қилиш ва унинг хоссаларини ўрганиш соҳаларида ҳам аналитик кимё ўзининг катта ҳиссасини қўшди. Трансурани элементларининг кимёвий хоссаларини олдиндан айтиб бериш, даврий системанинг эски системасига нисбатан анча мураккаб бўлди. Чунки янги элементларни гуруҳларга тақсимланиши ҳақида ҳеч қандай маълумот йўқ эди. Кейинчалик янада чуқурлашди, бунга сабаб, трансурани элементлар синтезига торий, протактиний ва уранлар даврий системани IV, V ва VI гуруҳларига гафний, тантал ва вольфрам кирар эди. Дастлабки биринчи трансурани элемент № 93 ренийнинг аналогига қаторига киритилиши, ҳато натижага олиб келди. Нептуний (№ 93) ва плутоний (№ 94) ларнинг кимёвий хоссалари, уларни рений ва осмийга эмас, балки уранга яқинлигини кўрсатади. Трансурани элементлари лантаноидлар аналогига эканлиги исботланди, чунки улар 5f қават билан тўлдирилган ва бинобарин Д. И. Менделеев даврий системаси еттинчи ва олтинчи гуруҳ элементларининг тузилиши, бир-бирига ўхшайди. Тартиб номери 90—103 бўлган актиноидлар 58—71 номерли лантаноидлардан кейин жойлашган. Актиниоид ва лантаноидлар ўзаро ўхшашлиги ион алмашиши хоссалари бўйича жуда ҳам яққол фойдаланади. Уч

валентли актиноид ва лантаноидларни хроматографик белгилари айнан ўхшаш эди. Ион алмашилиш усули ва маълум конуният ёрдамида барча транс кюри актиноидлари топилди. Ана шу усул асосида ҳаммаси бўлиб 17 атом синтез қилинган 101- менделевий элементини топиш ва шу асосида унинг кимёвий табиатини тасдиқлаш антика ҳисобланади. Актиниоид ва лантаноид хоссалари ўхшашлиги экстракция, биргалашиб чиқиш ва баъзи бир бошқа жараёнларда ҳам намоён бўлади. Лантаноидларни ажратишга мўлжалланган экстракция усули актиноидларни ажратиш олишга ҳам яроқли бўлиб чиқди.

Аналитик усулларга асосланган хусусиятлар билан Д. И. Менделеев даврий системасидаги элемент ўрнига қараб ҳам бошқа кўпгина хоссалар намоён қилинди. Гарчанд даврий система, нейтрал атомлар хоссалари асосида тузилган бўлса ҳам, у мураккаб системаларга, жумладан кўп атомлар ва эритмадаги комплекс ионлар ва газлар, турли агрегат ҳолатдаги координацияланган бирикмалар ва ҳоказоларга ҳам самарали ҳисобланади. Аммо бундай системалар учун аналитик хоссалар билан даврий конун орасидаги боғланиш анча мураккаб характерга эга бўлади, айрим ҳолларда у турли физикавий факторлар билан ниқобланади. Бундай факторларга ҳарорат, муҳит ва бошқа кимёвий соҳалар қиради. Шунини таъкидлаш керакки, кўпчилик элементлар (S, N, Mn, Cl, Br ва бошқалар) эритмада ҳар хил таркибли ионларни ҳосил қилади, бу эса кўпинча аналитик хусусиятларни даврий конун билан боғлашни қийинлаштиради. Шунга қарамай, даврий конун материалларни системалашда янги анализ усуллари излашда ва уларнинг хоссаларини олдиндан айтиб беришнинг мустақкам асосчиси бўлиб қолди.

1.6. Аналитик анализнинг умумий схемаси

Истаган анализни бажаришда қуйидаги асосий босқичларни кўрсатиш мумкин: 1) Саралаш ва намуналарни ўртача ҳолга келтириш ҳамда намуна тортимини олиш; 2) эритиш, парчалаш намуналари; 3) Таксимлаш (аниқланувчи компонентни ажратиш) ва концентрлаш (концентрациясини ошириш); 4) Микдорини ўлчаш; 5) Анализ натижасини ҳисоблаш.

Бу ҳолатлар ҳар доим ҳам бир усулда қўлланавермайди. Айрим вақтларда намуналарни эритиш ёки компонентларни олдиндан ажратиш ва бўлиш зарур бўла-

вермайди. Бундай боскичлар масалан, металллар ва котишмаларни эмиссион спектроскопик ёки баъзи бир радиометрик усулларида анализ қилиш вақтида зарур бўлмайди.

Аналитик аниқлашнинг умумий схемасига усулни танлаш ва анализ йўлини асослаб бериш каби боскичларни киритишга ҳам амал қилиш керак бўлади. Аммо, бир-бирига мос келмайдиган кўпгина талаблар бу масалаларни умумлаштириб ҳал қилиш имкониятига тўсқинлик қилади. Анализ усулини танлаш кўп ҳолларда намунадаги аниқланувчи компонентни тахминий миқдори ҳамда ундаги қолдиққа боғлиқ бўлади. Шу билан бирга аниқлашдаги хатоликнинг катталиги, анализ бажариш тезлиги (вакти) керакли ускуналарнинг бўлиши ва бир қатор бошқа факторларни ҳам ҳисобга олишга боғлиқ бўлади.

Усулларни танлаш анализнинг аниқлик талаби, бажариш тезлиги ва тежамкорликка эътибор бериш керак.

Намунани ўртача ҳолга келтириш ва тўртиб олиш. Кўпинча ишлаб чиқариш муассасаларида кимёвий анализга келтирилган хом ашёни, масалан, қандайдир маъданлар, қўшимча материаллар, ёнилғи ва ҳоказоларни ўртача таркибли ҳолга келтириш талаб қилинади. Анализ учун лабораторияга келтирилган намуна ҳақиқатан ҳам анализ қилинувчи материалнинг ўртача таркибини қайд қиладиган ишончли бўлиши керак. Анализ кенг маънода фақат анализга олинган модда таркибини, яъни намунанинг бошланғич туб моҳиятини ва таркибини ташкил қилган граммлар миқдори ёки грамм улушини кўрсатади. Газсимон ёки суюқ моддалардан ана шундай намуна олиш эса нисбатан қийин эмас, чунки улар одатда гомоген ҳолда бўлади. Айниқса, анализ қилинувчи материал қаттиқ ҳолда, йирик бўлақлар ёки ҳар хил катталиқда бўлса, у ҳолда бундай операцияларни бажариш анча мураккаб бўлади. Бундай катта ҳажмдаги анализ қилинувчи намунадан ишончли намуна олиш учун йўл қўйилган хатоликни энг оз миқдорга келтиришга мўлжалланган усуллар ишлаб чиқарилган. Бу усуллар қонун бўйича махсус аналитик ГОСТга ёки намуна олиш учун алоҳида кўрсатмани ўз ичига олади. Бундай материаллардан ишончли намуна олишнинг кенг тарқалган йўлларида бири бир хил таркибли моддани анализ қилинувчи материалнинг турли узлуксиз тартибда олиш ҳисобланади.

Лабораторияга келтирилган ишончли намуна нисбатан

катта массага эга бўлади. Уни махсус тегирмонда ёки бошқа йўл билан майдаланади, ҳамда квартования усули билан намуна олувчи автоматдан фойдаланиб ўртача намуна олинади. Намунани саралаш вақтида уни квадрат ҳолида ёйилади ва диагональ кўринишда тўрт учбурчакка бўлинади. Иккита қарама-қарши томони ташлаб юборилади, бошқа икки бўлаги эса бирлаштирилади, майдаланади ва қайтадан квадрат ҳолга, яъни тўрт қисмга бўлинади ва икки қарама-қарши томони ташлаб юборилади. Шундай қилиб, материалнинг кўринишига қараб бир неча ўн граммдан 1 килограммгача бўлган ўртача намуна майдаланади, эланади ва оғзи шлифли зич идишга солинади. Намунани анализга олишдан олдин уни бир қисми ағат ҳовончада қайта майдаланади. Металл ҳолдаги нусхадан намуна олишда ундан станокда ун ёки қиринди ҳосил қилинади ва ҳоказо. Анализ олишнинг яна бошқа усуллари ҳам бор.

Ўртача намуна олишга алоҳида аҳамият бериш керак, агар улар тасодифий таркибли намунадан иборат бўлса, у ҳолда анализ натижаси ўз қийматини йўқотади. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендални «Анорганик анализ бўйича амалий қўлланма» фундаментал китоби ва бошқаларнинг тасдиқланишича анализга олинadиган модда нусхаси баъзан анализни бажаришга нисбатан энг муҳим операция ҳисобланади. Масалан, бошланғич хомашё компоненти ҳақида нотўғри ёки тўлиқ бўлмаган ахборот намунани нотўғри олиш ҳисобига олинган натижалар хато технологик жараёнлар бирмунча қийинчиликлар туғдириши мумкин.

Тайёрланган ўртача нусхадан одатда аналитик тарозида анализ учун аниқ тортим олинади. Унинг учун намунадаги аниқланувчи модда миқдори ва миқдорий анализга қўлланиладиган усулнинг ҳам характерини ҳисобга олиш керак. Жараён масалан, гравиметрик усулда бажариш керак бўлса, анализга олинadиган намунани шундай ҳисоблаш керакки, чўғлатилган чўкма массаси 0,05..0,3 г оралиғида бўлсин. Массаси камайтирилса, тортиш вақтида йўл қўйилган нисбий хатолик ҳам сезиларли миқёсда ортади, чўкма массасининг катта бўлишини ҳисобга олинмаса, анализни бажариш вақти чўзилиши мумкин. Тайёрланган аналитик натижаларни қайд қилишда тортим массаси ёки одатда уни ҳисоблаш йўли кўрсатилади. Одатда, ҳавода қурилган, гигроскопик бўлмаган намуналарни тортиш унчалик эҳтиёткорлик-

ни талаб қилмайди. Тортиш вақтида модда гигроскопик бўлса, намунани олиш чоралари аналитик ёзувларда қайд қилинади.

Намунани парчалаш (очиш), эритиш. Бундай операцияни бажаришда намунанинг барча компонентларини эритма ҳолига айлантиришга ҳаракат қилинади ва киздириш ёки эритиш билан боғлиқ бўлган операцияларда унинг йўқолишига йўл қўймаслик керак. Қаттик модда тортимини эритиш учун кўпинча кум ёки сув ҳаммомида киздириш йўли билан минерал кислоталарда ишланади. Кўпинча кислоталар аралашмаси, масалан, подшо ароғи (концентрланган нитрат ва хлорид кислоталар аралашмаси) ёки кислотани оксидловчи билан (водород пероксид, бром) ёки (камдан-кам) кислоталарни қайтарувчилар билан аралашмаси қўлланилади. Агар намунадаги асосий компонентлар тахминан маълум бўлса, эритувчи тайёрлаш осонлашади. Кўпчилик сульфидли маъданлар хлорид кислотада киздириш билан ишланади, сўнг нитрат ва хлорид кислотада яна янги порция қўшилади. Намунани парчалашни сульфат кислотада иситиш билан тугатилади. Маъдан таркибидаги қўрғошин, мис ва бошқа металлларни аниқлашда шу усулдан фойдаланилади. Агарда олтингурт аниқланиши керак бўлса, у ҳолда намуна тутовчи нитрат кислота билан, айрим вақтда сульфидни сульфатга-ча оксидлаш учун бром қўшиб ишланади. Бунда олтингуртни водород сульфид ҳолда йўқолишига йўл қўймаслик керак.

Сурьма, арсен, германий ва бошқа баъзи бир элементларни аниқлашда намунани дастлабки хлорид кислота билан ишлашдан воз кечиш керак, умуман хлорид кислотали эритмани иситиш керак эмас. Агар бу элементларни иситмасдан бажариш мумкин бўлмаса, у ҳолда тескари советгич орқали хлоридлар учувчанлигининг олди олинади ва хатоликка йўл қўйилмайди.

Эритишда кислоталарни қайтарувчилик хоссасидан камдан-кам фойдаланилади. Бунга характерли мисол килиб пиролюзит MnO_2 ва бошқа оксидланган маъданларни хлорид кислотада эритиш ҳисобланади. Шундай вақтларда пиролюзит тортими эркин хлорид ажралиб бўлгунга қадар хлорид кислота билан ишланади.

Намуна таркибида органик моддалар ва энг асосийси табиий чиқиндиларнинг бўлиши кўпинча аноорганик моддалар анализини қийинлаштиради. Чунки органик моддалар аникланаётган полимер билан комплекслар ҳосил қилиши

мумкин, булар эса чўкма вужудга келишига қаршилиқ кўрсатиши ёки бошқа аналитик усуллар самарасини камаййтириши мумкин. Шундай қилиб, анализни олиб бориш учун намунадаги органик жисмларни бутунлай парчалаш керак бўлади. Парчалаш «Қурук» ёки «Ҳўл» усул орқали олиб борилади. «Қурук» усулга намуна юкори ҳароратдаги газ алангасида, ёки муфель печида, найсимон печдан токли кислородда ёки қисилган «бомбада» парчалашлар қиради. «Ҳўл» усул билан намуна узок вақтгача концентрланган нитрат кислота ёки нитрат кислотанинг сульфат кислота билан аралашмаси, баъзида оксидловчи (хлорат, перманганат ва бошқа)лар билан парчаланadi.

Баъзи бир материалларни, масалан, турли тоғ жинслари, алангага чидамли ва ҳоказо. Моддаларни парчалаш учун эритувчи билан ишлаш етарли бўлмайди. Бундай ҳолларда намунани аниқлашда турли эритувчилар билан қиздириб суюлтирилади. Эритувчилар сифатида ишқорий металл бирикмалари — уларнинг карбонатлари, боратлари, пероксидлари ва бошқалар (ишқорли қиздириш) ёки гидрофосфатлар, пиросульфатлар ва ҳоказолар (кислотали қиздириш) ишлатилади. Қиздириб суюлтиришда одатда, анализ қилинувчи модда парчаланиб кўпинча компонентлар ҳаво кислороди билан оксидланади ҳам. Оксидлаш таъсирини кучайтириш учун баъзан унга нитратлар, хлоратлар ёки бошқа оксидловчилар қўшилади. Қиздириб суюклантирилгандан кейинги масса сувда ёки суюлтирилган минерал кислоталарда осонгина эрийди.

Эритувчини танлаш анализ қилинадиган модда таркибига ҳам боғлиқ. Силикат, фосфат ва бошқа оксидланган минераллар одатда, натрий карбонат ёки натрий, калий карбонат аралашмалари билан суюлтирилади. Танталат, ниобатлар ёки кўпгина бошқа оксидларни пиросульфатлар билан суюлтирилади ва ҳоказо. Бошқа эритувчилар ҳам қўлланилади. Баъзан қўрғошн оксиди ёки карбонатлари, асосли висмут нитрат, борат кислоталари билан ҳам суюлтириш самарали натижа беради ва ҳоказо. Баъзида намунани очиш учун мураккаб усуллардан ҳам фойдаланилади; дастлаб олинган намунани қиздириш йўли билан кислотали усулда ишланади, сўнгра эримай қолган қолдик тегишли эритувчи билан қиздириб суюлтирилади.

Ажратиш. Ажратиш усули аниқланадиган ва ҳалакит берувчи модда хоссаси, ҳамда анализ учун, яъни гравиметрик, титриметрик ёки бирор бошқа усулларни

танлашга ҳам боғлиқ. Амалий ишларда кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллардан фойдаланиб ажратилади. Кимёвий усулга модда эрувчанлигининг ҳар хил бўлишига қараб чўктириш усули, физикавий усулга — ҳайдаш, сублиматлаш, суёқлантириш, физик-кимёвий усулга — экстракция, ион алмашиниш, хроматография ва бошқа усуллар киради. Кейинчалик бу усуллар анча тўлиқроқ кўриб чиқилади.

Микдорий ўлчаш. Микдорий ўлчашда аналитик сигнал интенсивлиги, яъни анализ қилинувчи модда компонент микдори билан унинг хоссасини ўзаро боғлиқлиги аниқланади. Гравиметрик анализда аналитик сигнал интенсивлиги қуритилган ёки чўғлатилган чўкма массаси, титриметрик анализда реакцияга сарфланган эритма ҳажми, фотометрик усулда — эритма рангининг интенсивлиги, (оптик зичлик) ва ҳоказо ҳисобланади. Намунадаги компонент микдори тенглама бўйича ҳисобланади. Боғланиш тенгламасидан олинган натижа орқали намунадаги анализ қилинувчи элемент микдори қуйидаги тенглама бўйича ўлчанади:

$$P=f(c)$$

бунда P — аналитик сигнал интенсивлиги; c — концентрация.

Функционал боғлиқнинг кўриниши асосан аналитик сигнал хусусияти билан аниқланади. Боғлиқлик чизикли, логарифмли ва ҳоказо кўринишларда ҳам бўлиши мумкин. Боғлиқлик тенгламаси сифатида назарий асосланган нисбат ва эмпирик усулда топилган сигнал интенсивлиги билан концентрация оралиғидаги боғлиқлик ишлатилиши мумкин.

Анализ натижаларини ҳисоблаш. Бу анализнинг охириги босқичи ҳисобланади. Анализ натижаларини ҳисоблаш унча мураккаб бўлмаган формулалардан фойдаланишга асосланади, одатда у катъий муайян қийинчиликлар келтирмайди. Шунга қарамай, бу босқич жуда ҳам эҳтиёткорликка катта эътибор беришни талаб қилади; ҳисоблашларда йўл қўйилган хатолик анализни эътиборсиз ва нотўғри бажариш худди шундай нотўғри натижага олиб келади.

Кейинги бобларда бу масалани анча тўлиқ кўриб ўтилади.

Кимёвий реакциялар, жумладан, гравиметрик, титрометрик ва кўпинча, физик-кимёвий анализ усуллари эритмада боради. Бу реакция кислота — асосли, бирикиш, комплекс ҳосил бўлиш, кам эрувчи бирикмаларни чўктириш ва ҳоказолардир. Асосан реакция йўналишини бошқариш қонунияти кимёвий (гравиметрик ва титрометрик) ва баъзи бир физик-кимёвий анализ усулларининг назарий қисмини ташкил этади. Шу сабабли аналитик кимёнинг назарий асосини изоҳлаш, эритмадаги жараёни кўриб чиқишдан бошланади.

Оптик ва бошқа физик-кимё анализ усулларининг назарий асослари кейинроқ кўриб ўтилади.

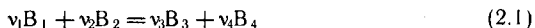
2- б о б

ЭРИТМАДАГИ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

2.1. Асосий тушунчалар

Ҳар бир кимёвий реакцияни икки нуктаи назардан: термодинамик ва кинетик бўйича характерланади. Термодинамика нуктаи назардан реакция мувозанатда бўлиши билан характерланади, бундай системада айни ҳарорат ва бошқа ташки шароит доимийлигида реакцияда иштирок этувчи компонентларнинг мувозанат концентрациялари қарор топади. Кинетика — кимёвий реакция йўналиши тезлигини характерлайди. Унинг тезлиги мувозанат ҳолатига яқин бўлади. Аналитик кимёдаги кўпчилик реакциялар эритмада катта тезлик билан боради ва кимёвий мувозанат тезда қарор топади.

Кимёвий реакция тенгламасини умумий ҳолда қуйидаги кўринишда келтириш мумкин:



бунда, ν — стехиометрик коэффициент; B_1 ва B_2 — бошланғич маҳсулот; B_3 ва B_4 — реакция маҳсулоти.

Эриган модда билан эритувчи ўзаро таъсирлашуви жараёнида мувозанат ҳолатга келса, у ҳолда эритмада мувозанат концентрация қарор топади. Ўзгармас ҳарорат ва босимда вақт ўтиши билан мувозанат концентрацияси узок вақтгача ўзгармайди. Модданинг мувозанатли концентрацияси унинг умумий ва бошланғич концентрациясигача, ҳамда кимёвий реакция йўналиши учун сарфланган модда ёки мувозанати қарор топгунга қадар бўлган реакцияга боғлиқ бўлади. Модданинг эритмадаги умумий концентрацияси, одатда c^0 , мувозанат концентрация c ёки кўпинча мувозанат концентрация симболи сифатида модда формуласини билдирувчи квадрат қавс [] дан фойдаланилади ва бу модда формуласини ифодалайди. Агар, масалан, c_B^0 — В модданинг бошланғич концентрацияси бўлса, у ҳолда унинг мувозанат концентрацияси c_B ёки В бўлади. Эритмадаги В модданинг барча шакллари ўртасида мувозанат қарор топади. Барча мувозанат шакллар йиғиндиси эритмадаги В модданинг умумий концентрациясига тенг бўлади. Масалан, H_2S эритмасида мувозанат эритмадаги H_2S молекуласи ҳамда HS^- ва S^{2-} ионлари ўртасида қарор топади. Бинобарин:

$$c_{H_2S}^0 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2.2)$$

Бундай (2.2) типли нисбатларни материал баланс тенгламаси дейилади. Шу каби эритмада шартли электронейтраллик кузатилади:

$$\sum c_i z_i = 0$$

Унда c_i — ион концентрацияси; z_i — унинг заряди.

Эритилган модда концентрацияси турли бирликда ифодаланиши мумкин: бир литр эритмадаги (моль/л), 1 литр эритмада эриган модданинг граммлар сони (г/л), 100 г эритмадаги эриган модданинг граммлар сони (масса улуши ёки процент миқдори) ва ҳ.к. Модда миқдорининг асосий бирлиги СИ моль ҳисобланади.

Моль — 0,012 кг углерод-12 таркибида бўлган реал ёки шартли атом заррачалар миқдоридир.

Реал заррача деганда атом, ион, молекула, радикал электронлар ва ҳоказоларни ҳамда шартли заррача деганда — масалан, $1/2 H_2SO_4$ $1/5 KMnO_4$ ва ҳоказоларни тушунмоқ керак. Модда миқдорини моль бирлик билан

ифодалашда унинг қандай заррача эканлиги аниқ кўрсатилиши керак.

Моляр концентрация $c(X)$ — модда микдори (X) мольни эритма ҳажмига нисбатидир. СИ бўйича асосий бирлик моляр концентрация моль/м³, амалда тавсия этиладиган бирлик эса моль/дм³ ёки моль/л ҳисобланади.

«Моляр концентрация» термини истаган заррача концентрациясига тадбиқ этилади, масалан, молекула моляр концентрацияси, ионлар моляр концентрацияси ва ҳоказо. Масалан, $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, $c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. «Молярлик» терминини ишлатиш тавсия этилмайди. Аммо «молярлик» термини сакланиб қолади.

Реакция (2.1) ни термодинамик характерлаш мувозанат константи ҳисобланади:

$$K^0 = \frac{a_{B_3}^{v_3} a_{B_4}^{v_4}}{a_{B_1}^{v_1} a_{B_2}^{v_2}} \quad (2.3)$$

бунда, a — реакцияда катнашувчиларнинг а к т и в л и г и.

Ўзгармас ҳарорат ва босимда мувозанат константаси доимий бўлиб, реакцияга иштирок этувчи компонентлар концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Бинобарин, мувозанат константаси сон қиймати қанча катта бўлса, кимёвий реакция мувозанати шунча ўнгга қўп силжиган бўлади, яъни реакция маҳсулоти ҳосил бўлиш томонига силжийди.

Активлик модда концентрацияси (C) билан қуйидагича боғланади.

$$a = \gamma c, \quad (2.4)$$

унда γ — активлик коэффиценти.

(2.4) ҳисобга олган ҳолда (2.3) тенгламанинг кўриниши:

$$K^0 = \frac{c_{B_3}^{v_3} c_{B_4}^{v_4}}{c_{B_1}^{v_1} c_{B_2}^{v_2}} \cdot \frac{\gamma_{B_3}^{v_3} \gamma_{B_4}^{v_4}}{\gamma_{B_1}^{v_1} \gamma_{B_2}^{v_2}} = K_1 \frac{\gamma_{B_3}^{v_3} \gamma_{B_4}^{v_4}}{\gamma_{B_1}^{v_1} \gamma_{B_2}^{v_2}} = K \Pi_\gamma \quad (2.5)$$

бунда Π_γ оркали активлик коэффицентининг кўпайтмаси ифодаланган.

$$K^0 = \frac{c_{B_3}^{v_3} c_{B_4}^{v_4}}{c_{B_1}^{v_1} c_{B_2}^{v_2}}$$

К — катталик концентрацион ёки стехиометрик мувозанат константаси бўлиб, мувозанат константаси ифодасига активлик эмас, балки моль/л билан белгиланган модда концентрацияси киришини эътиборга олинади.

Активлик коэффициенти γ реал эритмалар идеаллигини, яъни уларнинг хоссаларини идеал эритма хоссасидан четга чиқишини очиб беради ва характерлайди. Эриган модда концентрацияси камайиши билан унинг активлик коэффициенти бирга яқинлашади ва жуда суюлтирилган эритмаларда $\gamma=1$ га тенг бўлади.

$$a=c. \quad C \rightarrow 0 \text{ бўлади.}$$

Активлик коэффициентларини назарий ҳисоблаш реал эритма хоссаларини идеалдан четга чиқишини кўрсатувчи табиий кучларни очиб ташлашга асосланган. Ионларни активлик коэффициентини ҳисоблаш учун Дебай-Хюккел назарияси қўлланилади. Бу назария бўйича ион эритмада зарядланган заррача ҳолда бўлиб, асосан унинг атрофини қарама-қарши зарядланган ионлар атмосфери асраган бўлиб электростатик (кулонов) характерга эга деб қаралади. Активлик коэффициенти ион заряди ва *ионлар атмосфера* параметрига, яъни унинг ўлчами ва зичлигига боғлиқ бўлади. Ионлар атмосфера параметри эритма ион кучи J билан аниқланади. Бу эритмадаги мавжуд бўлган барча ионлар концентрациясининг заряд кўпайтмаси йиғиндиси ярмига тенг:

$$J = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (2.6)$$

Бу назарияга асосан активлик коэффициентини ҳисоблаш ифодаси олинган. Суюлтирилган эритмаларда ($J \ll \ll 10^{-3}$) ион активлик коэффициенти Дебайнинг тўйинган қонуни бўйича ҳисобланади:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 J^{1/2} \quad (2.7)$$

унда, A — назарий ҳисобланган катталик;

У ҳарорат, эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлиги ва унинг баъзи бир бошқа хоссаларига боғлиқ бўлади. Сувли эритмаларда ва 25°C да $A=0,50\%$, ўртача концентрацияли эритмаларда ($J=0,5\ldots 0,8$) ион активлик коэффициент Дебай-Хюккел назариясига асосланган Де вис т е н г л а м а с и бўйича ҳисобланиши мумкин:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0,21 \right) \quad (2.8)$$

(2.8) тенгламанинг камчиликларидан бири шундан иборатки, тенгламага биноан электролит бўлмаган моддаларни активлик коэффициенти ион кучларининг барча қийматларида ҳам (агар $z_i^2=0$ бўлса у ҳолда $\lg \gamma = = O B a \gamma = 1$) бирга тенг бўлади, бу электролитлар таъсирида электронейтрал моддалар эрувчанлигининг ўзгаришига олиб келади. Аммо кўпчилик аналитик кимёвий ҳисоблашларда бу муҳим аҳамиятга эга эмас, чунки нозлектролитлар активлик коэффициенти одатда бирга тенг деб қабул қилинади. Суюлтирилган эритмалар учун бу катъий бажарилади.

(2.3) тенглама орқали аниқланувчи термодинамик мувозанат константаси эритма концентрацияси ёки унда бирор бир бошқа эриган модда бўлишига боғлиқ бўлмайди. Агар (2.5) ифодасидаги активлик коэффициенти кўпайтмаси P_γ доимий бўлиб қолса, у ҳолда концентрацион мувозанат константа K ҳам доимий бўлиб қолади, гарчанд унинг сон қиймати K^0 катталигига тўғри келмаса ҳам. Чунки активлик коэффициенти кўпайтмаси бирга тўғри келмаслиги ҳам мумкин. Активлик коэффициенти эритма ион кучига боғлиқ бўлади, шу сабабли ўзгармас ион кучи бўлганда концентрланган мувозанат константа ҳам ўзгармас бўлиб қолади. Бу муҳим амалий аҳамиятга эга, чунки электролит эритмаларининг мувозанати таъсирланувчи заррачалар активлиги эмас, балки концентрациялари бўйича ҳисоблашга имкон беради.

Концентрацион ва термодинамик мувозанат константани бир-бирига боғловчи ва ион кучини ҳисобга олувчи тенглама (2.5) ни логарифмлаб ҳамда олинган натижани (2.8) ифода билан бирга қўшиш натижасида олиш мумкин:

$$\lg K^0 = \lg K + v_3 \lg v_3 + v_4 \lg v_4 - v_1 \lg v_1 - v_2 \lg v_2 \quad (2.9)$$

(2.9) ифодани тенглама (2.8) га қўямиз ва бироз ихчамлаштиргандан сўнг қуйидаги:

$$\lg K^0 = \lg K + A (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2 - v_1 z_1^2 - v_2 z_2^2) \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,21 \right) \quad (2.10)$$

тенгламага олинади.

(Бунда γ ва z лар B_n индекс ўрнига соддалаштириш учун n индекси қўйилган).

Биринчи кавсдаги ифодани $\Delta v z^2$ билан белгилаймиз:

$$\Delta v z^2 = (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2 - v_1 z_1^2 - v_2 z_2^2)$$

ва уни (2.10) тенглама қўямиз:

$$\lg K^0 = \lg K - A \Delta v z^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,21 \right)$$

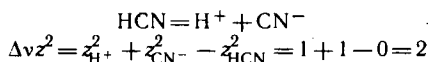
ёки

$$\lg K = \lg K^0 + A \Delta v z^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,21 \right) \quad (2.11)$$

(2.11) тенглама ион кучини концентрацион мувозанат константаси характериға кўпайтма $\Delta v z^2$ таъсири билан аниқланишини кўрсатади. $\Delta v z^2 > 0$ бўлганда ион кучи ортиши билан мувозанат константаси ҳам ортади, $\Delta v z^2 < 0$ да эса камаяди, ҳамда $\Delta v z^2 = 0$ да эса ион кучиға боғлиқ бўлмай қолади.

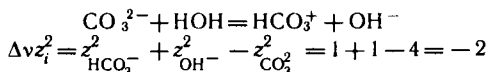
Бир нечта мисолларни кўриб чиқамиз:

1. Кучсиз кислоталарнинг диссоциланиши



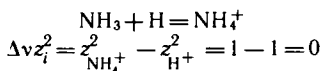
Кислотанинг диссоциланиш константаси ион кучининг ортиши билан кўпаяди. Кислота кучининг электролитлар иштирокида ортиши туз эффекти* деган ном олди.

2. Кучсиз асоснинг диссоциланиши:



Бу жараённинг мувозанат константаси ион кучининг ортиши билан камаяди.

3. Кучсиз асоснинг протонланиши:



Изозаряд деб аталувчи реакция ($\Delta v z^2 = 0$) нинг мувозанат константаси ион кучиға реакция константи $\Delta v z^2 \neq 0$ га нисбатан анча кам боғлиқ бўлади.

* «Туз эффекти» терминини кенгрок қўллаш имкони бор. Бу термин реакция катнашчиларининг активлик коэффициентини бирдан фарк қилиш эффектини эътиборға олиш кераклигини кўрсатади (кислота кучини ортиши, кам эрувчи бирикмаларнинг эрувчанлигини ортиши ва х.к.)

Реал электролит эритмалар мувозанатини ҳисоблашга қатъиян ёндошишни, фақат ион кучи катталигини эмас, балки ион кучини яратувчи ёки ушлаб турувчи электролитлар табиатини ҳам эътиборга олиш кераклигини кўрсатади. Буларни фон берувчи ёки ушлаб турувчи ёки айрим ҳолда индефферент ёки бегона электролитлар деб аталади. Айниқса электролит фони ион кучини бирдан катта бўлгандаги ораликда эритма мувозанат ҳолатига сезиларли таъсир қилади. Ионларнинг кучлари жуда ҳам катта аҳамиятга эга бўлган ҳолатлари, бу дарсликда кўрилмайди.

Эритмада аналитик реакция йўналишлари кўпинча мураккаблашиб, бир ёки бир неча асосий жараён иштирокчилари реакцияда иштирок этувчилар билан таъсирлашади. Бу катионни буфер эритма компоненти билан, кучсиз кислота анионини протон билан ва ҳ.к. бирикиш реакциялари бўлиши мумкин. Бундай ҳолда эритма мувозанатини ҳисоблаш учун шартли мувозанат константалари деб аталувчи катталикдан фойдаланиш қулай, унга қандайдир компонент концентрациясини ёки эритма компонентини, масалан, рН доимийлиги боғлиқлигини қайд қилмоқ керак. Шартли мувозанат константаси концентрацион ёки термодинамик муносабатлар билан боғланган. Шартли мувозанат константасини амалда қўллашни кейинчалик кўрилади.

2.2. Мувозанат константаларнинг ҳароратга боғлиқлиги

Мувозанат константага ҳароратнинг таъсирини умумий ҳолда аниқ ва қатъий термодинамик муносабат асосида ёзиш мумкин. Мувозанат константанинг ҳароратга боғлиқлиги «изобар» тенглама асосида ифодаланади. (изобар номи дифференциаллашда босимни доимийлик шароитини кўрсатади):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.12)$$

бунда $\ln K$ — мувозанат константа K нинг натурал логарифми; ΔH — энтальпиянинг реакция натижасида ўзгариши (реакция иссиқлик эффекти); R — универсал газ доимийлиги; T — мутлоқ ҳарорат. Эндотермик реакция учун ΔH мусбат, экзотермик реакция учун эса манфий бўлади.

(2.12) тенглама реакциянинг иссиқлик эффекти белгисига қараб, мувозанат константасининг ортиши ёки камайиши мумкинлигини кўрсатади. Мувозанат константасининг ҳароратга боғлиқлиги экстримум, яъни ҳарорат кўтарилиши билан маълум даражагача ортиши ёки камайиши мумкинлигини кўрсатади, сўнгра орқага қараб ўзгара бошлайди. Масалан, чумоли кислотанинг диссоциланиши $24,4^{\circ}\text{C}$ да максимал бўлса сирка кислота $22,5^{\circ}\text{C}$ да диссоциланади. Ҳарорат ортиши билан сувнинг диссоциланиши фақат $238,8^{\circ}\text{C}$ гача ортади, ундан кейин камая бошлайди.

2.3. Мувозанат константаси ва Гиббснинг стандарт энергия ўзгариши

Мувозанат константаси кимёвий реакцияларни фундаментал термодинамик характер берувчиси ҳисобланади. У, асосан термодинамика функциясидан бири бўлган — Гиббс энергияси билан оддий муносабатда боғланган:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (2.13)$$

унда ΔG^0 — Гиббснинг стандарт энергия ўзгариши.

Гиббс энергиясининг камайиши кимёвий реакцияни ҳаракатлантирувчи кучи ҳисобланади.

ΔG^0 катталики термодинамик маълумотлар асосида қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаш мумкин:

$$\Delta C^0 = \sum \Delta_i C_{\text{р-я маҳсулоти}}^0 - \sum \Delta_i G_{\text{бошланғич маҳсулот}}^0$$

унда $\sum \Delta_i G_{\text{реакция маҳсулоти}}^0$ бўлган модданинг Гиббс стандарт энергияси йиғиндиси; $\sum \Delta_i G_{\text{бошл. мах-т}}^0$ — бошланғич маҳсулот моддалар учун Гиббснинг стандарт энергия йиғиндиси, ҳар икки ҳолатда йиғинди стехиометрик коэффициентини ҳисобга олган ҳолда бажарилиши керак.

(2.13) ва (2.14) тенгламаларни бирга ечишда $\Delta_i G^0$ маълум бўлганда у мувозанат константаларининг логарифминини беради. Турли моддаларнинг ҳосил бўлишида Гиббснинг стандарт энергия ҳақидаги маълумотлари термодинамика маълумотларида берилади.

2.4. Эритмада кимёвий реакция тезлиги

Вакт бирлиги ичида реакция йўналиши билан модда концентрациясининг ўзгариши кимёвий реакция тезлиги дейилади, ёки аниқроғи, ўзгармас ҳарорат ва босимда модда концентрациясининг вақтга қараб ўзгаришига айтилади.

Масалан, реакция тезлиги

$$A + B = AB \quad (2.15)$$

Вакт бирлиги ичида модда концентрациясининг ортишини қуйидагича ифодалаш мумкин, ёки:

$$v = \frac{dC_{AB}}{dt}$$

Кимёвий реакция тезлигини ўрганадиган кимё фанининг бўлимини кимёвий кинетика ёки кинетик кимёвий реакция дейилади. Кинетик тенглама кимёвий реакция тезлигини реакцияга киришаётган моддалар концентрациялари билан боғлайди. (2.15) реакция учун кинетик тенглама қуйидаги қўринишга эга:

$$\frac{d[AB]}{dt} = k C_A C_B \quad (2.16)$$

(2.16) тенгламадаги K қўпайтма — кимёвий реакциянинг тезлик константаси дейилади. Бу катталик ҳар бир модда концентрацияси бирга тенг бўлгандаги реакция тезлигини характерлайди. Кинетик тенгламада модда концентрацияси баъзи бир даражада бўлиши мумкин. Кинетик тенгламага кирадиган реакцияга киришаётган моддалар концентрацияларининг даража кўрсаткич йиғиндиси реакция тартиби дейилади. Қўпинча эритмада реакция биринчи ёки иккинчи тартибга эга бўлади. Агар барча реагент концентрацияларида кимёвий реакция тезлиги доимий бўлиб қолса, бу жараён нуль тартибли реакция деб аталади.

Кимёвий реакция йўналиш тезликлари жуда катта фарқланади: биринчи тартиб реакция тезлик константаси 10^{-7} дан 10^{-8} с^{-1} гача, иккинчи тартиб 10^{-7} дан $10^{-11} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ оралиғида бўлади. Баъзи бир реакциялар секундни бир неча улушида (масалан, кучли кислотани кучли асос билан нейтралланиши), баъзи оксидланиш-қайтарилиш реакциялари эса фақат бир неча соат ёки ундан ҳам кўп вақт ичида тугайди.

Харорат кўтарилиши билан реакция тезлиги ҳам ортади. Аррениус эмпирик қондасига биноан харорат ҳар ўн даража ортганда, реакция тезлиги 2—4 марта ортар экан. Тезлик константасини хароратга боғлиқлиги Аррениус тенгламаси билан ифодаланади:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

бунда, e — натурал логарифм асоси; E — активланиш энергияси; A — тебраниш фактори ёки предэкспонент ёки частотали фактор реакцияга киришадиган зарраларнинг ўзаро урилиш сони билан боғлиқдир.

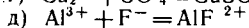
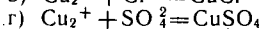
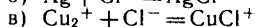
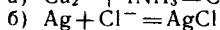
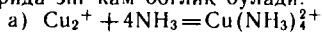
Реакция тезлиги эритмадаги катализаторлар, ингибиторлар ва моддаларнинг таъсир даражасига боғлиқ. Катализаторлар маълумки, кимёвий реакция тезлигини оширади, ингибиторлар уни камайтиради ва промоторлар активликни ёки катализатор танланувчанлигини оширади. Бу эффектларнинг ҳаммаси аналитик кимё мақсадларида фойдаланилади.

Саволлар

1. Қандай катталиклар (ионланиш константаси, эритма кислоталиги, диссоциланиш даражаси) сон қиймати ўзгаради ва қайси томонга қайси бири ўзгармай қолади: а) CH_3COOH ; б) HCl ; в) KCl ; г) NH_3 ?

2. Концентрацион (стехиометрик) ва термодинамиклар қандай мувозанат константа факторларга боғлиқ бўлади: а) реакцияда қатнашувчилар концентрацияси; б) эритмага реакция маҳсулотларидан қўшилса; в) эритманинг ион қучи; г) харорат?

3. Қайси реакцияда мувозанат константаси ион қучига энг кўп ва қай бирида энг кам боғлиқ бўлади:



Масалалар

1. Тенг ҳажмли 1М HCl ва 0,5 М NaOH аралашмасидан ҳосил бўлган эритма ион қучини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,50.

2. 100 мл сувда 0,12 г натрий метали эритилганда ҳосил бўлган. Эритманинг ион қучини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,052.

КИСЛОТА-АСОСЛАРНИНГ ЎЗARO TAЪCИPЛAШУB PEAKЦИЯЛAPИ

3.1. Бренстед-Лаурининг кислота-асосли протолитик назарияси

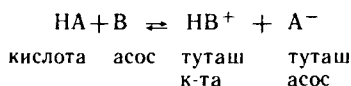
«Кислота» ва «асос» ҳақидаги тушунчалар, кимёнинг асосий масалаларидан бири бўлиб қолсада, кимё фанининг ривожланиши жараёнида сезиларли даражада ўзгарди. Аррениус-Оствальд назарияси бўйича кислота электронейтрал модда бўлиб, сувда эриганда водород иони H^+ ни, асос эса OH^- — ионини ҳосил қилиш билан диссоциланти. Аммо, Аррениус-Оствальдни кислота-асослар ҳақидаги тушунчасини кўпчилик сувли ва сувсиз эритмаларга қўллаш мумкин бўлмади. Масалан, бензинни HCl ли эритмасида ҳеч қандай ионни, шу жумладан, водород ионларини ҳам топиш мумкин бўлмади, айни эритмадан металллар газсимон водород ажратиш билан эриса, кислота-асосли индикаторлар эса ўз рангини, кислота таъсир этилгандек, ўзгаради, яъни водород ионлари бўлмаса ҳам эритмалар кислота хоссасини намоён қилди ва ҳоказо. Баъзи бир бирикмаларнинг сувли эритмаларини қўллашда ҳам Аррениус-Оствальд назариясининг камчилиги сезилиб қолди. Масалан, кучсиз кислоталарнинг тузлари (Na_2CO_3 , KCN , Na_3PO_4 ва ҳоказо) сувли эритмада асос хоссасини, кўп негизли кислоталарнинг нордон тузлари (NaH_2PO_4 , $KHSO_4$ ва бошқалар) кислота хоссаларини ташкил қилди.

Бренстед-Лоурининг протолитик назарияси кислота ва асосларнинг умумлаштирган назарияси бўлиб қолди (1923).

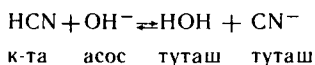
Протолитик назария бўйича кислота деб бошқа моддага протон бериш хоссасига эга бўлган, асос эса — протон қабул қилувчи моддаларга айтилади.

Бундай таърифлаш натижасида кислота деб номланувчи моддаларнинг кўлами анча кенгайди. Кислоталар каторига NH_4^+ , $HSO_4^-HCO_3^-$ заррачалари, асосларга эса — CO_3^{2-} , $P_2O_4^{4-}$ ва бошқалар қўшилди. Бу назария бўйича барча кислота — асосларнинг бирикиши кислотадан асосга протонни ўтиш жараёни ҳисобланади. Натижада, яъни

заррача жуфти ҳосил бўлиб, у заррачадан бири протон бериш ва иккинчиси — бириктириш хусусиятига эга бўлади. Шундай қилиб, кислота туташ асос билан, асос эса туташ кислота билан мувозанатда бўлар экан:



Масалан:



Бирикма, ҳам кислота ҳам асос хоссасига эга бўлса, уни амфипрот ёки амфолитлар дейилади. Масалан, сув амфолит ҳисобланади, чунки у протон қабул қилиши ва уни бериши мумкин. Шунга ўхшаш бир қатор кўп негизли кислоталарнинг босқичли диссоциланиш маҳсулотлари масалан, HPO_4^{2-} , HC_2O_4^- ва ҳ.к. киради. Улар протон олади ва протон беради.

Протолитик назариянинг муҳим аҳамияти шундаки, кислота-асос ўртасидаги бирикишида эритувчиларнинг таъсирини ҳисобга олишдир. Кислота HA нинг solv эритувчида диссоциланишини қуйидагича кўрсатиш мумкин.



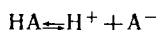
Уни диссоциланиш константаси

$$K_{\text{HASolv}} = \frac{a_{\text{HSolv}^+} a_{\text{ASolv}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{Solv}}}$$

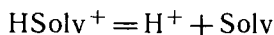
Кислотани одатдаги ионланиш константидан бўлинувчи маҳражидаги a_{solv} кўпайтма билан фарқланади. Турли кислоталарни бир хил эритувчида кўрилса, айни кўпайтма ҳамма системаларда бир хил бўлиб қолади, шу сабабли уни одатда константага қўшадилар. Аммо, кузатишлар натижасида кислота турли эритувчиларда диссоциланганида эритувчининг активлиги мустақил қийматга эга бўлади.

(3.1) тенгламанинг мувозанат ҳолати кислота HA ни протон бериш хусусияти ва уни эритувчидан қабул қилиш хусусиятига боғлиқ. Бундай HA ва Solv хоссаларини характерлаш учун чексиз катталиқдаги гипотетик муҳит диэлектрик ўтказувчанлик танлаб олинди. HA

кислотани протон ажратиш хусусияти қуйидаги схема бўйича ифодаланади:



бу муҳитда K ионланиш константи ҳамда ва HSolv^+ ни кислотани ионланиш моҳияти K_{HSolv^+} диссоциланиши константи билан



характерланади. K_{HA} ва K_{HSolv} — гипотетик константани кислотанинг шахсан кислоталилиги дейилади.

Кислотанинг мувозанат константаси (3.1) бўйича:

$$K_{\text{HASolv}} = \frac{a_{\text{HSolv}^+} a_{\text{ASolv}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{Solv}}} = \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} f_{\text{Solv}}, \quad (3.2)$$

бунда, f_{Solv} — айни эритувчи Solv учун гипотетик муҳитдан чексиз диэлектрик ўтказувчан катталикка ўтишни ҳисобга олинади.

(3.2) ни логарифмланса ва f_{Solv} ни назарий ифодасини қўйилса асосий протолитик назария тенгламасини оламиз:

$$\lg K_{\text{HASolv}} = \lg \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}^+}} + \frac{e^2 N_A}{4,6RT\varepsilon} \frac{2z_{\text{HA}} - 1}{r_{\text{A}^-} - \frac{2z_{\text{HSolv}^+} - 1}{r_{\text{Solv}}}} \quad (3.3)$$

бунда, e — электрон заряди; N_A — Авогадро доимийлиги; R — универсал газ доимийлиги; T — ҳарорат; ε — диэлектрик ўтказувчанлик; z — заррача заряди; r — унинг радиуси.

Агар бошланғич HA кислота зарядсиз бўлса (масалан, HF — сувли эритмада), у ҳолда $z_{\text{HA}} = 0$; $z_{\text{HSolv}^+} = 1$ бўлади ва (3.3) тенглама (3.4) га ўтади.

$$\lg K_{\text{HASolv}} = \lg \frac{K_{\text{HA}}}{K_{\text{HSolv}}} + \frac{e^2 N_A}{4,6RT\varepsilon} \left(-\frac{1}{r_{\text{A}^-}} - \frac{1}{r_{\text{Solv}}} \right) \quad (3.4)$$

Тахминан $r_{\text{A}^-} = r_{\text{Solv}}$ тенг деб олинса, у нисбат қуйидаги қўринишга эга бўлади:

$$pK_{\text{HSolv}} = A + \frac{B}{e} \quad (3.5)$$

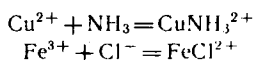
бунда, A ва B лар константалардир.

Кислота pK си билан эритувчи диэлектрик ўтказувчанлигини тесқари қиймати ўртасидаги боғлиқлик Бренстед-Лоури назариялари пайдо бўлишига қадар,

тажриба асосида аниқланган бўлиб, Каблуков — Нернст Томсен коидаси деб аталар эди. Кўп ҳолларда тенглама (3.5) дан четланиш назариясининг пухта эмаслиги, кимёвий бирикмалар ўзига хос хусусиятларининг ҳисобга олинмаслигидандир. pK ни $1/\epsilon$ га чизикли боғлиқлиги одатда кимёвий табиати бир-бирига яқин бўлган эритувчидагина (масалан спиртлар каторида) сақланади. Шунингдек кислота ва асосларни бошқа назариялари, Льюиснинг электрон назарияси, Усанович назарияси ва бошқалар ишлаб чиқилган. Кислота-асосли бириқиш реакциясининг ривожланишини амалий томонларига А. И. Шатенштейн, Н. А. Измайлов ва бошқа замондош олимлар ўз ҳиссаларини қўшдилар.

3.2. Льюиснинг электрон назарияси. Усанович назарияси ва бошқа назариялари

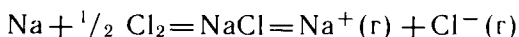
Льюиснинг кислота ва асос ҳақидаги электрон назарияси протон ҳукмронлигини инкор қилади. У заррачани электрон тузилишига асосланади ва водород бўлиши албатта кислота эканлик белгиси деган хулосани четлатади. Льюис бўйича ташқи қобиғи электрон билан тўлдирилмаган заррача кислота, заррачада электрон жуфти бўлса асос бўлади. Шундай қилиб, Льюис бўйича кислота (адабиётларда кўпинча қискартириб L-кислоталар деб аталади) электрон жуфтини акцептор, асослар эса — донорлар бўлиб иштирок этади. Асосларни электрон жуфти ҳосил бўлиш принципи кислота — асосли бириқиш реакциясини оксидланиш-қайтарилиш реакциясидан фарқ қилади. Унда оксидловчи қайтарувчидан электронни тўлиқ қабул қилиб олади. Албатта протон ҳам Льюис назарияси бўйича кислота бўлиб қолади, чунки у электронлар акцептор ҳисобланади. Льюис бўйича кислоталарга металл катионлари Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^{+} ва бошқалар, ҳамда BF_3 , SO_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$ ва ҳоказо типли молекулалар ҳам киради. Кўпчилик реакцияларни Льюис назарияси бўйича кислота-асосли бириқиш реакциялари деб аташ мумкин. Шунга ўхшаш, координацион бирикма ҳосил бўлишини ҳам шу типга киритиш мумкин, масалан:



Моддаларнинг баъзи бир хусусиятларини бир хил

талкин килишга имкон бергани учун электрон назария кислота ва асос тушунчасини жуда ҳам кенгайтирди. Шунга карамай бу назариянинг ҳам камчиликлари бор. Льюис назариясининг асоси эътирозларидан бири шундан иборатки, бунда моддани кислота ёки асос деб қараш учун уларни ҳосил бўлиш механизmidан фойдаланилади. Бу кислота ёки асос классификациясини кимёвий боғланиш табиати билан мустаҳкам боғлиқ бўлишига олиб келди.

Льюис назариясидан кўра Усанович назарияси умумий характерга эга. У истаган катионни, шу жумладан протонни ва бошқа электромусбат заррачаларини бериш ва истаган анионларни бириктириб олиш хусусиятига эга бўлган моддаларни кислота деб аташни таклиф этди. Асосларни эса анионлар ёки бошқа электромусбат заррачалар, жумладан электронлар ҳамда, протон бириктириш хусусиятига эга бўлган моддалардир. Берилаётган таърифга электроннинг қўшилиши оксидланиш-кайтарилиш реакциялари, кислота-асосли реакцияларнинг бир хусусий ҳолати деган тушунчага олиб келди ва эътирозларга сабаб бўлди. Масалан, Усанович назарияси бўйича натрий металининг газсимон хлор билан бирикиши ҳам кислота-асосли реакция ҳисобланади:



Бу назария бўйича натрий асос ҳисобланади, чунки электрманфий заррача-электрон беради, лекин шу билан бир вақтда у электрмусбат заррача катион — Na^+ ни ҳосил қилади ва шу сабабли кислота ҳисобланиши керак.

3.3. Эритувчиларнинг кислота — асосли ва баъзи бир бошқа хусусиятлари

Д. И. Менделеевнинг эритмалар кимёвий назарияси реакция йўналишида фақатгина эритувчиларни муҳит деб карамай, балки кимёвий жараёнларда бевосита иштирок этувчи деб ҳам қаралди. Эритувчи — реакция йўналишидаги муҳит бўлиб, одатда диэлектрик ўтказувчанлиги билан характерланади. Кислота-асосли бирикишда эритувчини протонга нисбатан донор-акцептор хоссалари билан характерлаш мумкин. Албатта, бу хоссаларнинг ўзига ҳослигини ва унинг табиатини чегараламайди. Чунки яна унинг ўзига хос бирикиш хусусиятлари ҳам бордир.

Эритувчиларни донор-акцептор хоссалари бўйича синфларга бўлишда одатда уларни протонли ва протонсизларга ажратилади. Протонли эритувчилар протонга нисбатан донор-акцепторлик хоссаларига эга бўлади, яъни протон олиши ва бериши ҳам мумкин ва шу тариқа кислота-асосли бирикиш жараёнида иштирок этади. А протон-эритувчилар кислота-асосли хосса намоён қилмайди ва эриган модда билан протолитик мувозанатда бўлмайди. Бу хусусият маълум даражада шартли бўлиб қолади, чунки эриган модда табиати катта аҳамиятга эгадир. Одатда протонсиз хисобланадиган бензол натрий амиднинг аммиакли эритмасида кислотали хоссани намоён этади. Лекин жуда муҳим бўлган кўпгина аналитик системалар учун бу классификация ўзини оқламоқда.

Протонли эритувчиларни кислотали, асосли ва амфотер эритувчиларга бўлинади. Кислотали эритувчилар учун протон-донорлик хусусият, асосли эритувчилар учун протон-акцепторли хусусият, амфотерлар учун эса ҳар иккала хусусиятга эга бўладилар.

Кислотали эритувчилар протон беришга мойиллиги билан характерланади. Бу гуруҳ эритувчиларга сувсиз чумоли кислота, сирка, хлорли сирка, фторли сирка, сульфат, фосфат ва бошқа кислоталар, гликолар ва ҳоказолар кирази. Аммо биронта эритувчини протоноген группасига киритиш эритувчи протонни бириктира олмайди, деган сўз эмас. Протоген эритувчиларда протон бериш мойиллиги уни қабул қилишга нисбатан анча устун бўлади. Масалан, ана шундай типик протоген эритувчи CH_3COOH эса H_2SO_4 га нисбатан асос хоссасини намоён қилади, яъни сульфат кислотадан протон бириктириб олади. Сирка кислота ва бошқа протоген эритувчилар амфотер эритувчилардан протон донорли хоссаларни протон-акцепторлик хусусиятидан жуда ҳам устун бўлиши билан амфотер эритувчилардан фаркланади.

Асосли эритувчилар яққол асосли характер билан ифодаланади, яъни протон бириктиришга мойил. Типик протофил эритувчилар вакиллари — NH_3 , NH_2OH , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{NH}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, HCONH_2 , CH_3CONH_2 ва бошқалар хисобланади. Бироқ асосли эритувчилар анча кучли протонга мойил бўлган ўз шеригига протон бериши мумкин. Протофил эритувчилар ўзларининг протон олишга муайянлиги билан амфотер эритувчилардан фаркланади.

Амфотер эритувчилари кучсиз кислота-асосли хоссага

эга, яъни улар протогенларга нисбатан анча кучсиз кислоталар ва протофилларга нисбатан кучсиз асос ҳисобланади. Амфотер эритувчиларга сув, спиртлар, кетонлар ва бошқалар киради. Амфотер ва протоген ёки протофил эритувчилар ўртасида кескин фарқлаш кийин. Чунки кислота асосли бирикиш характери ва жараён йўналишига кислота-асосли хоссасига бирикувчи партнер ҳам маълум даражада таъсир қилади.

Апротон эритувчиларда протон-донорли ёки протон-акцепторли хосса хусусияти яққол ифодаланмайди. Уларда диэлектрик ўтказувчанлик унча катта эмас ва электр дипол момент жуда кичик ёки нолга тенг бўлади. Апротон эритувчиларда эриган моддалар сезиларли миқёсда ионланмайди. Бундай эритувчиларга бензол, хлороформ, углерод IV хлорид, углерод сульфид, циклогексан ва бошқалар киради.

Апротонли эритувчиларга қутбли ёки диполяр апротонли эритувчилар ҳам киради. Бу гуруҳ эритувчиларда диэлектрик ўтказувчанлик жуда юқори ($\epsilon > 15$) ва электродиполь момент ($7 \cdot 10^{-30}$ Кл. м ва ундан катта) бўлади. Уларга ацетон, нитрометан, диметилсульфоксид ва бошқалар киради. Бу эритувчиларда кислота-асосли хосса кучсиз ифодаланган, бироқ уларни ҳаммаси кучли қутблангандир. Диполяр апротонли эритувчилар аналитик кимёда қўлланиши билан бирга кинетика, катализ, электрокимёвий ва турли соҳаларни текширишда ҳам кенг қўлланилади. Улар реакция йўналишига энг қулай шароит яратиб беради.

Эритилган моддани кислота-асосли хоссаси бўйича тенглаштирувчи ва дифференцияланувчи эритувчиларига бўлинади. Тенглаштирувчи эритмаларда баъзи бир кислота, асос ва бошқа электролитлар кучи тахминан бир хил, дифференциялашда эса — ҳар хил бўлиб қолади. Тенглаштирувчи эритувчиларда электролитларни тенглаштириш кучлари умумий характерга эга бўлади. Масалан, тенглаштирувчи эритувчиларда ҳамма кислоталар кучли ёки ҳаммаси кучсиз бўлиб қолади, дейиш мумкин эмас. Қўпчилик минерал кислоталар — хлорат, бромид кислота, нитрат кислота ва бошқалар сувли эритмада худди кислотани сув билан бирикиш маҳсулоти каби H_3O^+ ҳосил қилиб, сувли эритмаларда тўлиқ диссоциланади. Сув кислоталар кучини тенглаштирувчи бўлиб таъсир қилади.

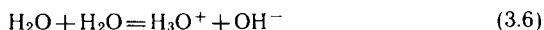
Протонли эритувчининг донор — акцепторли хоссаси канча кучли ифодаланса, кенг микёсдаги кислоталарнинг тенглаштирувчи таъсири шунча кўп бўлади. Масалан, сувга нисбатан анча кучли протофил хоссага эга бўлган суюк аммиак фақатгина кучли кислоталаргагина эмас, балки кучсиз кислоталар учун ҳам тенглаштирувчи ҳисобланади. Протоген эритувчиларни асосларга нисбатан тенглаштирувчи таъсири ҳам шунга ўхшаш тушунтирилади.

Дифференцияловчи эритувчиларда кислота, асос ва бошқа электролитларнинг кучи етарлича бир-биридан фарқ килувчи бўлади. Сувли эритмаларда тўлиқ диссоциланган кўпгина кислота ва асослар дифференцияловчи эритувчиларда кучи бўйича фаркланади. Масалан сувсиз сирка кислота ва бошқа кучсиз протонлар акцепторлари кучли кислоталарга нисбатан дифференцияловчи самарага эга бўлади. Дифференцияловчи эритувчи тушунчаси мутлак ҳисобланмайди, чунки бир гуруҳ моддалар учун эритувчи дифференцияловчи бўлса, бошқалари учун эса тенглаштирувчи бўлиши мумкин. Масалан, суюк аммиак кучли асосга нисбатан дифференцияловчи эритма ҳисобланади, кислоталарга нисбатан тенглаштирувчи ҳисобланади. Янада универсал дифференцияловчи самарага дипольяр апротон эритувчилар эга бўлиб, унинг таъсирида кислота ва асос кучлари ўзгаради.

Кўпчилик эритмалар кислота-асосли хусусиятларидан ташқари турли хоссаларга ҳам эга бўлиб, улар аналитик кимё учун муҳим аҳамиятга эгадир. Эритувчиларнинг кўпгина қисми эриган модданинг заррачалари билан координацион боғланиш ҳосил қилади. Бундай моддалар боғловчи эритувчилар дейилади. Уларни донор ва **акцепторларга** ажратадилар. Донорлилар акцепторлар билан, акцепторлилар эса уларни донор билан координационланган электрон жуфтни ҳосил қилади. Кўпчилик дипольяр акцепторли эритувчилар — катионларни тезда сольватлаб, донорли хоссасини намоён қилади. Акцепторли эритувчилар — протолитик эритувчилар бўлиб, анионлар билан шиддатли ўзаро реакцияга киришади. Бу тасниф ҳам қатъий эмас, чунки бириктиш шароитига ва шериғига қараб, эритувчи донорли ҳамда, акцепторли хоссасини ҳам намоён қилиши мумкин.

3.4. Автопротолиз

Электр ўтказувчанлик ва бошқа усуллар билан амфипрот эритувчиларнинг оз микдорда диссоцилланиши исботланган. Масалан, сув куйидаги схема бўйича диссоцилланади:



Унинг мувозанат константасини

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

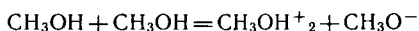
холда ёзиш мумкин ёки

$$K a_{\text{H}_2\text{O}}^2 = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

Айни ҳароратда эритувчи активлиги доимий бўлганлиги сабабли, $K a_{\text{H}_2\text{O}}^2$ кўпайтма ҳам доимий бўлиб қолади. Бу сувнинг ионли кўпайтмаси. Одатда у $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ёки K_w холда белгиланади.

$$K_w = a_{\text{H}_3\text{O}^+} a_{\text{OH}^-}$$

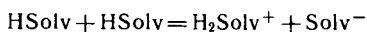
Бошқа мисол тариқасида, метанолни автопротолизини келтириш мумкин:



$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} a_{\text{CH}_3\text{O}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{OH}}^2}, \quad (3.7)$$

бундан $K a_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 = K_{\text{CH}_3\text{OH}} = a_{\text{CH}_3\text{OH}_2^+} a_{\text{CH}_3\text{O}^-}$

(3.6) ёки (3.7) типдаги жараёнлар автопротолиз реакциялари, унинг мувозанат константаси эса автопротолиз константаси дейилади. Амфипрот HSolv эритувчилар учун автопротолиз реакция умумий кўринишда куйидагича ёзилади:



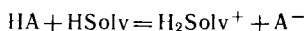
Бундан кўриниб турибдики, автопротолиз реакцияларида битта молекула эритувчи кислота бўлиб, бошқаси эса асос бўлиб иштирок этмокда. Шу сабабли HSolv ва Solv^- билан бир каторда HSolv ва H_2Solv^+ ҳар бир кислота ва асоснинг туташ жуфти бўлиб келмокда. H_2Solv лион ионлари, Solv^- эса лиат-ион деб аталади. Автопротолиз

константаси лион ва лиат ионларнинг активлик кўпайтмаси қуйидагича ифода этилади:

$$K_{\text{HSolv}} = a_{\text{H}_2\text{Solv}} + a_{\text{Solv}}^- \quad (3.8)$$

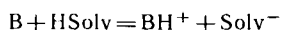
Автопротолиз константалари эритувчининг энг муҳим термодинамик характеристикаси ҳисобланади. У ҳам диссоциланиш константаси каби ҳарорат ва эритманинг ион кучига боғлиқдир. Автопротолиз константа кўрсаткичи $pK_{\text{HSolv}} = -\lg K_{\text{HSolv}}$ айни эритувчидаги кислоталик шкаласи катталигини кўрсатади. Агар кислоталик ораликни, $a_{\text{H}_2\text{Solv}} = 1$ дан $a_{\text{Solv}}^- = 1$ гача олинса, у ҳолда pH интервал қиймат «О» дан $p = K_{\text{HSolv}}$ гача бўлади, яъни у сув учун 14,00, метанол учун 17,31, сирка кислота учун эса 12,22 га тенг бўлади ва ҳоказо.

Протолитик мувозанат константаси



$$K_{\text{HA}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{Solv}} + a_{\text{A}}}{a_{\text{HA}}} = K_{\text{HASolv}} a_{\text{HSolv}} \quad (3.9)$$

одатда кислоталик константаси дейилади.

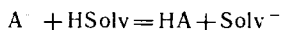


Мувозанат константаси асослилик константаси дейилади.

$$K_{\text{B}}^{\text{a}} = \frac{a_{\text{BH}^+} + a_{\text{Solv}}^-}{a_{\text{B}}} = K_{\text{BHSolv}} a_{\text{HSolv}} \quad (3.10)$$

Бундан кўриниб турибдики, кислоталик ва асослилик константага эритувчининг активлиги ҳам кирар экан.

Агар В асос ўрнига НА кучсиз кислотанинг A^- аниони бирикса, у ҳолда протолитик мувозанат қуйидаги кўринишга эга бўлади:



Унинг мувозанат константаси

$$K_{\text{A}}^{\text{b}} = \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{Solv}}^-}{a_{\text{A}^-}} = K_{\text{AHSolv}} a_{\text{HSolv}} \quad (3.11)$$

ни ҳам А нинг асосли константаси ёки А нинг асосий диссоциланиш константаси дейилади. (3.9) ва (3.11) ларни кўпайтирилса ва (3.8) ни эътиборга олинса, муҳим нисбатлар олинади:

$$K_{\text{HA}} K_{\text{A}}^{\text{b}} = K_{\text{HSolv}} \quad (3.12)$$

НА кислотанинг сувли эритмаси учун унинг кўриниши

$$K_{\text{HA}} K_{\text{A}}^{\text{b}} = K_{\text{W}} \quad (3.13)$$

холда бўлади,

Масалан, сувли эритмада $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ туташ жуфти учун,

$$K_{\text{NH}_4^+} + K_{\text{NH}_3}^{\text{b}} = K_{\text{W}},$$

$$K_{\text{NH}_3}^{\text{b}} = \frac{a_{\text{NH}_4^+} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{NH}_3}}$$

Замонавий жадвалларда ионланиш константаси одатда фақат K_{HA} катталиги учун берилади. (3.12) тенглама K_{A}^{b} нинг катталигини олиш имконини беради.

Сув ва бошқа эритувчиларни автопротолизи кенг ҳарорат оралиғида ўрганилган. Сувни ионланиш жараёни эндотермикдир, ($\Delta H_{\text{W}} = 56070$ Ж/моль) шу сабабли (2.12) тенгламага биноан ҳарорат ортиши билан K_{W} ҳам ортади. (2.12) тенгламани интегралланса ва ΔH киймати кўйилса сувни ионланишини ҳароратга боғлиқлик тенгламаси $\lg K_{\text{W}}$ ни беради.

$$\lg K_{\text{W}} = 6,083 - 0,01706T - \frac{4471}{T}$$

Бу ҳар хил ҳароратлар учун сувнинг ион кўпайтмасининг қуйидаги кийматлари топилган:

Ҳарорат, °C	0	10	20	30	50	80
K_{W}	$1,1 \cdot 10^{-15}$	$2,9 \cdot 10^{-15}$	$6,8 \cdot 10^{-15}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$	$5,4 \cdot 10^{-14}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$

Бундан кўришиб турибдики сувнинг ион кўпайтмаси температура кўтарилиши билан анча сезиларли даражада ортар экан.

Соддалаштириш учун гидратланган водород иони H_3O^+ билан эмас, балки H^+ символда белгиланди ва сувни ионланиш схемаси соддарок қилиб ёзилади:



ва

$$a_{\text{H}^+} + a_{\text{OH}^-} = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{OH}^-} = K_{\text{W}} \quad (3.15)$$

Тенглама (3.8) ва (3.14) сув ионланганда бир хил

миқдорда H^+ ва OH^- ионлари ҳосил бўлишини кўрсатади, яъни тоза сувда

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} \text{ бўлади.}$$

Хона ҳароратида

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-14}} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Сувнинг ион кўпайтмаси ифодасидан кўринадики, ҳар қандай сувли эритма ҳар доим H^+ ва OH^- ионларини ўзида тутати, чунки уларнинг концентрация кўпайтмалари (активлиги) жуда ҳам кичик бўлади, аммо маълум катталиққа эга бўлади. Масалан, хона ҳароратида 0.1 М NaOH да водород ионлари концентрацияси:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л;}$$

1,0 М HCl да OH ионлар концентрациясида эса

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л га}$$

тенг бўлади.

Эритманинг кислоталик хоссасини ифодалаш учун водород кўрсаткич, яъни pH қабул қилинди. У водород ионлари активлиги ўнламчи логарифм манфий ишорасига тенг:

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (3.16)$$

Тахминий ҳисоблашларда (3.16) тенгламадаги водород активлиги ўрнига уларнинг концентрацияси қўйилади.

Қатъиян ёндошганда шуни кўрсатиш керак, ўлчамликка эга бўлган катталиқ логарифмланмайди ва (3.16) тенгламадаги логарифм белгиси асосида водороднинг нисбий активлиги (a_{H^+}) ёки водород ионларининг айнан эритмадаги активлиги (a_{H^+}) ни унинг стандарт эритмасидаги активлиги ($a_{H^+}^\circ$) га бўлган нисбати ётади:

$$pH = -\lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^\circ} = -\lg a_{H^+},$$

Тақрибий ҳисоблашлар учун активлик ўрнига концентрация қўйилади:

$$pH = -\lg \frac{c_{H^+}}{c_{H^+}^\circ} = -\lg c_{H^+},$$

бунда c_{H^+} ва c_{H^+} — берилган ва стандарт эритмадаги водород ионларининг моляр концентрациялари; c_{H^+} — нисбий концентрация.

Стандарт эритмадаги водород ионлари концентрацияси бирга тенг бўлгани учун нисбий активлик a_{H^+} айни эритмадаги водород ионлари активлик сонига тенг, демак pH ни ҳисоблаш учун уни логарифмласа бўлар экан. Стандарт эритма моляр концентрацияси ҳам бирга тенг, шу сабабли айни эритмадаги нисбий концентрация моляр концентрацияга тўғри келади. Демак, унча катта бўлмаган моляр концентрацияли эритманинг тахминий pH ини ҳисоблашда у катталигининг логарифминини олиш мумкин экан. Бундай ёндашишни логарифмлашда ҳар доим эътиборга олиш керак бўлади.

Кўпинча ўнлик логарифмни манфий (рамзи) сифатида «р» ҳарфидан фойдаланилади.

$$pX = -\lg X$$

Масалан, $pK_w = -\lg K_w$, бунда, K_w — сувнинг ион кўпайтмаси, $pAg = -\lg a_{Ag^+}$, агар a_{Ag^+} кумуш ионининг активлиги бўлса, у ҳолда $pK = -\lg K$ бўлади. Бунда K -ионланиш константаси ва х.к. Агар тенглама (3.15) ни логарифмланса ва белгисини тескари ишораланса,

$$pH + pOH = pK_w$$

ёки хона ҳароратида $pH + pOH = 14,0$ га тенг бўлади. Шунга ўхшаш (3.10) тенгламани ҳам қайта ўзгартириб

$$pH = pOH = 1/2 \cdot 14,0 = 7,0$$

ҳосил қилинади.

$[H^+] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л ёки $pH = 7,0$ шартли белги хона шароитида эритма нейтрал эканини характерлайди. Кислотали эритмаларда $[H^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л ва $pH < 7,0$, ишқорий эса $[H^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л ва $pH > 7,0$ бўлади.

Ҳароратнинг ортиши билан сувнинг ионланиш жараёнининг ошиши ҳисобига нейтрал эритмада pH бироз камаяди. Масалан, ҳарорат $80^\circ C$ бўлса, нейтрал эритмада водород ионларининг концентрацияси:

$$[H^+] = \sqrt{K_w} = 2,5 \cdot 10^{-13} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л, яъни } pH = 6,3$$

га тенг. Айни ҳароратда сувли эритманинг нейтраллиги шартли равишда H^+ ва OH^- концентрациялари (ёки аникроғи активлик)ни ўзаро тенглигидадир.

3.5. Сувли эритмаларда кислота ва асос мувозанатлари

Эритманинг кислоталилиги кимёвий реакция йўналишига таъсир этувчи асосий омиллардан бири ҳисобланади.

Шу сабабли кислота ва асос эритмаларини ўрганиш ва мувозанатини ҳисоблаш муҳим аҳамиятга эга. Кучли кислота ва асослар ҳар қандай концентрацияли эритмада ҳам амалда тўлиқ диссоциланади, кучсиз кислота ва асослар эса қисман диссоциланади. Ўртача кучга эга бўлган кислота ва асослар ҳар иккисининг оралиғидан ўрин олади.

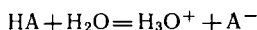
Эритмада кислота-асослар бирикиши тез боради. Бу типдаги реакция тезликлари катта бўлгани учун, анализ вақтида қийинчилик туғдирмайди.

3.5.1. Бир негизли кислота ва асослар

Сувли эритмада барча галоген водородли кислоталар (перхлорит, нитрат ва HF дан бошқа) кучли кислота ҳисобланади. Кучли, кислоталарни сувли эритмаларида протолитик реакция $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ бутунлай ўнг томонга силжийди. Кучли кислота тўлиқ ионланганлиги сабабли эритмада водород ионлари кислота концентрациясига ($c_{\text{H}^+} = c_{\text{HA}}$) тенг бўлади, бу кислота анионлари эса эритма кислоталигига боғлиқ бўлмайди. Масалан, 0,1 М HCl да водород ионлари концентрацияси 0,1 ва $\text{pH} = 1,0$ га тенг бўлади. HCl да водород ионлари концентрацияси 0,1 ва $\text{pH} = 1,0$ га тенг бўлади.

Ишқорий ва ишқорийлар металлари гидроксидларининг $[\text{NaOH}, \text{KOH}, \text{Ba}(\text{OH})_2 \text{ ва х.к.}]$ сувли эритмалари кучли ишқорлар ҳисобланади. Улар ҳам тўлиқ диссоциланиши сабабли, NaOH каби кучли асос эритмасида OH^- ионлари концентрацияси ишқор концентрациясига ($c_{\text{OH}^-} = c_{\text{мон}}$ бунда M — ишқорий металл) тенг бўлади.

Кучсиз кислота ва асослар сувли эритмада қисман диссоциланади. Сувли эритмада HA кучсиз кислота мувозанати



ёки уни анча соддалашган шакли:



ҳолда ёзилади.

(3.17) да иштирок этувчи ҳар бир заррача гидратланган ҳолда бўлади. Одатда ёзишни соддалаштириш учун таъсир этувчи заррача гидрат қобиғи қоида бўйича ёзилмайди.

Тенглама (3.17) даги мувозанат диссоциланиш кон-

стантаси билан характерланади.

$$K_{\text{HA}}^{\circ} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} = K_{\text{HA}} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{A}^-}}{\gamma_{\text{HA}}} \quad (3.18)$$

Биринчи яқинлашишда $K_{\text{HA}}^{\circ} = K_{\text{HA}}$ деб қабул қиламиз ва (3.17) жараёни бўйича мувозанатдаги концентрацияни ҳисоблаймиз: Агар H^+ ионлари концентрациясини x билан ва унга тенг бўлган анионлар концентрациясини A^- десак, у ҳолда диссоциланмаган HA кислотасининг мувозанатдаги концентрацияси $(c_{\text{HA}}^{\circ} - x)$ бўлади, бу ерда c_{HA}° — кислотанинг умумий концентрацияси. (3.18) тенгламага x ва $(c_{\text{HA}}^{\circ} - x)$ қийматларини қўйсак:

$$K_{\text{HA}} = \frac{x x}{(c_{\text{HA}}^{\circ} - x)} \quad (3.19)$$

ва квадрат тенгламани x га нисбатан ечсак:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = -\frac{K_{\text{HA}}}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_{\text{HA}}}{2}\right)^2 + K_{\text{HA}} c_{\text{HA}}^{\circ}} \quad (3.20)$$

Агар $x \ll c_{\text{HA}}^{\circ}$ бўлса, у ҳолда $c_{\text{HA}}^{\circ} - x = c_{\text{HA}}^{\circ}$ бўлади ва тенглама (3.19) ни ечиш соддалашади:

$$x = [\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \sqrt{K c_{\text{HA}}^{\circ}} \quad (3.21)$$

ёки логарифмик шаклда:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{HA}} - 1/2 \lg c_{\text{HA}}^{\circ} \quad (3.22)$$

Амалдаги ҳисоблашларда (3.21) тахминий тенглама қўп ишлатилади. (3.21) тенглама бўйича 0,1 М CH_3COOH нинг водород ионлари концентрацияси

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \text{ моль/л га тенг.}$$

Бунда $\text{pH} = -\lg 1,32 \cdot 10^{-3} = -(3,11)$, яъни $\text{pH} = 2,89$ га тўғри келади. Ҳисоблаш: $c_{\text{HA}}^{\circ} - x = c_{\text{HA}}^{\circ}$ деб олиш тўғри эканлигини кўрсатди. Ҳақиқатан ҳам $0,1 - 1,32 \cdot 10^{-3} \approx 0,1$ ва бу 1,5% дан кам хатоликда бўлади. Йўл қўйилган $K_{\text{HA}}^{\circ} = K_{\text{HA}}$ ни 0,1 М CH_3COOH учун монанд эканлигини баҳолаш учун (2,6) формула бўйича эритманинг ион кучини ва ионланишнинг концентрацион константаси $K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ни (2.11) тенглама бўйича ҳисоблаймиз:

$$J = 1/2(c_{\text{H}^+} + Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{A}^-} - Z_{\text{A}^-}^2) = 1/2(1,32 \cdot 10^{-3} + 1,32 \cdot 10^{-3} - 1,32 \cdot 10^{-3}) =$$

$$pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76 - 2 \cdot 0,509 \left(\frac{\sqrt{1,32 \cdot 10^{-3}}}{1 + \sqrt{1,32 \cdot 10^{-3}}} - 0,2 \cdot 1,32 \cdot 10^{-3} \right) = 4,74$$

ёки

$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,82 \cdot 10^{-5}$ бўлиб, $1,74 \cdot 10^{-5}$ га жуда ҳам яқин келади.

Айни константадан фойдаланиб, водород ионлар концентрациясини ҳисоблаш,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,82 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ м о л ь / л } \quad \text{ёки}$$

$p\text{H} = 2,87$ га олиб келади. Бу натижа амалда олдингига тўғри келади, яъни йўл қўйилган $K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ ни ҳақ эканини кўрсатади. Шунини кўрсатиб ўтиш керакки, бир асосли кислоталарнинг ион кучи самараси унча катта эмас. Чунки (2.11) тенгламага киритилган заряд квадрати $\Delta v z_i^2$ кичик.

Кислоталарни ионланиш даражаси (α) ни қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин.

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{c_{\text{HA}}} = \frac{\sqrt{K_{\text{HA}} c_{\text{HA}}}}{c_{\text{HA}}} = \sqrt{\frac{K_{\text{HA}}}{c_{\text{HA}}}}$$

0,1 М CH_3COOH нинг ионланиш даражаси

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,85 \cdot 10^{-5}}{0,1}} = 1,36 \cdot 10^{-2}, \quad \text{ёки } 1,36\% \quad \text{ни ташкил}$$

этади: Аммо $c_{\text{HA}}^0 - c_{\text{H}^+} \simeq c_{\text{HA}}^0$ деб қабул қилиш ҳар доим ҳам ўзини оқлайвермайди, чунки ё унда кислота эритмаси жуда суюлтирилган, ёки ионланиш константаси қиймати жуда ҳам катта бўлса, бу вақтда (3.20) формула бўйича квадрат тенглама ечиш керак.

Аммо $[\text{H}^+]$ ни ҳам иккинчи яқинлаштириш формуласи бўйича ечиш мумкин:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}}(c_{\text{HA}}^0 - [\text{H}^+])} \quad (3.23)$$

у (3.19) тенгламадан ҳеч қандай ўзгартишсиз келиб чиқади. Биринчи яқинлаштиришда $[\text{H}^+]$ катталиги (3.21) бўйича топилади, сўнгра (3.23) бўйича $[\text{H}^+]$ ни ҳисобланади ва яна (3.23) га $[\text{H}^+]$ сифатида қўйилади. Аниқ натижа олиш учун икки марта яқинлаштириш етарли бўлади.

Мисол сифатида 0,005 М CH_2ClCOOH ни водород ионлар концентрациясини ҳисоблаймиз. (3.21) тенглама бўйича

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-3}} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

бўлади. Натижа айни ҳолда йўл қўйилган $c^0 \cdot [\text{H}] \approx c^0$ жуда ҳам қўпол эканини кўрсатди, чунки кислотанинг бошланғич концентрацияси ионланиш натижасида ярмидан кўпроқ камайиб кетди. Олинган натижа $2,7 \cdot 10^{-3}$ ни (3.23) тенгламани ечиш учун фойдаланамиз:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} (5,0 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-3})} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Айни қийматни тенглама (3.23) га қўйсақ

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,4 \cdot 10^{-3} \cdot (5,0 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-3})} = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

(3.21) тенгламани аниқ ечилганда $[\text{H}^+] = 2,03 \cdot 10^{-3}$ моль/л келиб чиқиши топилди, бу эса амалда тахминий ҳисоблашдан фарқ қилмайди.

Баъзи мувозанатни (3.21) тенглама билан ҳисобланганда водород ионлар концентрациясини ҳақиқий қиймати келиб чиқмаслиги мумкин. Масалан, ҳисоблаш йўли билан олинган водород ионлари концентрацияси, олинган бир негизли кислота эритма концентрациясидан юқори бўлиб қолиши мумкин. Масалан, 0,01 М дихлорсирка кислота мувозанатини ҳисоблаганда

$$(K = 5,0 \cdot 10^{-2}) : [\text{H}^+] = \sqrt{5,0 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}} = 2,2 \cdot 10^{-2}$$

моль/л келиб чиқади. Натижани тўғри эмаслиги йўл қўйилган $c_{\text{HA}}^0 - [\text{H}^+] = c_{\text{HA}}^0$ ни хатто биринчи яқинлашишда ҳам мутлақо яроксизлигини кўрсатади. Масалан, ионлар мувозанатини ҳисоблашнинг умумий қоидаларидан бирининг иллюстрацияси ҳисобланади. Бунда номаълум катталиқ X айни система учун ҳамма мувозанат қийматларини энг кичигидир. $[\text{H}^+]$ қийматини $x = [\text{H}^+]$ ва $c_{\text{HA}}^0 - [\text{H}^+] \approx c_{\text{HA}}^0$ мувозанат шарти бўйича олинган физик катталиқ тўғри эмаслиги, ионланмаган кислота молекуласининг концентрацияси, ҳақиқатан ҳам водород ионлари концентрациясига нисбатан анча кичик эканини кўрсатмоқда. Қоидага биноан энг кичик концентрацияни $x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}]$ ва $[\text{H}^+] = c^0 - x$ деб белгилаймиз.

Бу концентрацияни кислотанинг ионланиш константаси ифодасига қўямиз:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{CHCl}_2\text{COO}^-]}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]} = \frac{(c^0 - x)^2}{x} = 5,0 \cdot 10^{-2} \quad (3.24)$$

$$c^2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ ва } c^0 - x = c \text{ дан } 5,0 \cdot 10^{-2} \frac{(1 \cdot 10^{-2})^2}{x} \text{ олинади, бун-}$$

$$\text{дан, } x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Айни концентрацияни аниқлаш учун (3.24) тенгламани қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$x = [\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(c^0 - x^1)^2}{K_1}$$

ва олинган қийматни $2,0 \cdot 10^{-3}$ ни x сифатида фойдаланамиз:

$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

ҳисоблашни яна X оркали олинган қиймат бўйича такрорлаймиз:

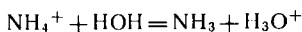
$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

ва ниҳоят

$$[\text{CHCl}_2\text{COOH}] = \frac{(1,0 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-3})^2}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Натижа, иккинчи марта яқинлаштириш бўйича ҳисоблашда мувозанат концентрацияси етарлича аниқ қиймат олинганини кўрсатди.

Шунга ўхшаш зарядга эга бўлган кислота эритмасидаги масалан, NH_4^+ эритмасидаги рН ҳисобланади. Аммоний тузларининг сувли эритмасида мувозанат қарор топади.

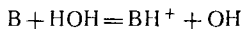


Водород ионлар концентрацияси, масалан $0,1\text{M}$ аммоний хлорид NH_4Cl да (3.21) тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} \cdot C_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5,77 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10} = 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

ва $\text{pH} = 5,12$.

Шунга ўхшаш йўл билан кучсиз асос эритмасидаги мувозанатни ҳисоблаш мумкин. Кучсиз асос В эритмада мувозанатда бўлади.



Бу асоснинг ионланиш константасини характерлайди.

$$K_B^a = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{OH}^-}}{a_B}$$

Тенглама (3.20) ва (3.21) ни келтириб чиқаришда, тегишли муҳокама қилиш билан кучсиз асос эритмасидаги OH^- ионлар концентрациясини ҳам ҳисоблаш тенгламасини олиш мумкин. Буни кучсиз кислота эритмаларининг водород ионлар концентрациясини H^+ ҳисоблаш каби олиб борилади:

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = -\frac{K_B^a}{2} + \sqrt{\left(-\frac{K_B^a}{2}\right)^2 + K_B^a c_B} \quad (3.25)$$

Агар $[\text{OH}^-] \ll c_B$ бўлса, у ҳолда $c_B - [\text{OH}^-] \simeq c_B$ ва (3.25) тенглама эса, қуйидаги кўринишга ўтади.

$$[\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] = \sqrt{K_B^a c_B} \quad (3.26)$$

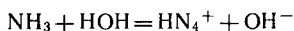
Бу эритмада водород ионлар концентрациясини қуйидаги муносабатлар бўйича топиш мумкин.

$$[\text{H}^+] = \frac{K_W}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_W}{\sqrt{K_B^a c_B}} \quad (3.27)$$

ва (3.13) ни ҳисобга олиб,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot K_{\text{HA}}}{c_B^0}} \quad (3.28) \text{ ни оламир. (3.28)}$$

Шундай қилиб, сувли эритмада NH_3 мувозанатини схема орқали тасаввур қилинади.



ва OH^- ионлар концентрацияси, $0,010\text{M}$ NH_3 ни (3.26) тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-3} \cdot 0,10} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Бу эритмада

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 5,68 \cdot 10^{-10}}{0,10}} = 7,6 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л}$$

(3.27) ва (3.28) ҳамда (3.21) ва (3.23) тенгламалар

зарядга эга бўлган асослар учун ҳам тўғри келади. Масалан, 0,10М CH_3COONa водород концентрацияси (3.28) тенглама бўйича

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 1,74 \cdot 10^{-51}}{0,10}} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}$$

га тенг бўлади.

Кимёвий анализ, шароитига қараб эритма кўпинча кучли ва кучсиз кислоталар ёки кучли ва кучсиз асос аралашмаларидан иборат бўлади. 0,10М CH_3COONa ни 0,05М HCl иштирокидаги эритмада водород ва ацетат ионлари концентрацияларини ҳисоблаймиз. Сирка кислота ионланишидан вужудга келган водород ионлари концентрациясини « x » билан белгилаймиз. Айни жараён бўйича ҳосил бўлган CH_3COO ҳам x бўлади. Аммо, эритмада тўлиқ диссоциланувчи 0,05М HCl ҳам бор, шунинг учун эритмадаги водород ионлар мувозанат концентрацияси $x + 0,05\text{М}$, диссоциланмаган сирка кислота молекуласи эса $0,1 - x$ бўлади. Сирка кислота мувозанат концентрациясини унинг диссоциланиш константаси тенгламасига қўямиз».

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x + 0,05)x}{0,10 - x} = 1,74 \cdot 10^{-5} \quad (3.29)$$

Бу квадрат тенгламани ечиш ҳеч қандай қийинчилик туғдирмайди, лекин ихчамлаштириш мумкин. Аввалги ҳисоблар 0,1М CH_3COOH да водород ионлари концентрацияси катталиги 10^{-3} моль/л тартибда эканлигини кўрсатган эди. Шу сабабли йўл қўйилган $x \ll 0,05$ ва $0,05 + x \simeq 0,05$ ҳамда $0,1 - x \simeq 0,1$ лар тўлиқ тасдиқланган ҳисобланади. Бундай йўл қўйилган тенгламалар асосида (3.29) тенглама ўрнига.

$$\frac{0,05x}{0,10} = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

бундан

$$x = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

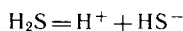
Фарқлар катта бўлмаганидан, яъни кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасида водород ионлари концентрацияси амалда кучли кислота концентрацияси билан аниқланади. Эритмага кучли кислота киритилиши ацетат ион концентрациясининг бирдан камайишига олиб келади. Шундай қилиб, эритма кислоталилигини ўзгартириш билан кучсиз кислота аниони концентрациясини кенг

ораликда тартибга солиб туриш мумкин экан. Аналитик кимё машғулотида бундай имкониятдан кўпинча фойдаланилади.

Шунга ўхшаш йўл билан кучли асосни кучсиз асос аралашмасидаги ОН ионлари концентрациясини бутунлай кучли асос концентрацияси бўйича аниқлаш мумкинлигини кўрсатиш мумкин.

3.5.2. Кўп негизли кислота ва асослар

Кўп негизли кислоталар босқич билан диссоциланиди ва ҳар бир босқич ўзининг диссоциланиш мувозанат константаси билан характерланади. Масалан, сульфид кислотанинг биринчи босқич диссоциланишида



биринчи диссоциланиш константаси билан характерланади:

$$K_1^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} = K_1 \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HS}^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (3.30)$$

Иккинчи босқич ионланиш схемаси



кўринишга эга бўлади:

Бу босқичдаги диссоциланиш константаси сульфид кислотани иккинчи босқич диссоциланиш константаси ёки HS^- кислотанинг диссоциланиш константаси дейилади.

$$K_2^0 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{HS}^-}} = K_2 \frac{\gamma_{\text{H}^+} \gamma_{\text{S}^{2-}}}{\gamma_{\text{HS}^-}} \quad (3.32)$$

(3.30) ва (3.32) ларни ўзаро кўпайтириб олиш мумкин.

$$K_1 = K_1^0 K_2^0 \text{ ва } K = K_1 K_2$$

Сульфид кислотанинг босқичли диссоциланиш константалари 25°C да олти бирликка фаркланади:

$K_1^0 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ ва $K_2^0 = 1,3 \cdot 10^{-13}$. Диссоциланиш константасидаги ўзаро муносабат ва H_2S эритмасидаги водород ионлар концентрациясини ҳисоблашда K_1 ни бироз устунлиги, фақат биринчи босқич диссоциланиши билан чегараланиши мумкин. Ҳамда (3.21) тенгламадан фойда-

ланса бўлади. Биринчи яқинлаштиришда $K_1^0 = K_1, K_2^0 = K_2$ деб олиб шу асосида ҳисоблашни олиб борамиз. $0,1\text{M H}_2\text{S}$ ни водород ионлари концентрацияси

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 c_{\text{H}_2\text{S}}} = \sqrt{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 0,1} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

ёки рН 4,0 га тенг бўлади.

Агар, (3.31) схема бўйича ҳосил бўлган сульфид-ионлари концентрацияси x бўлса, у ҳолда эритмадаги водород ионлари концентрацияси иккинчи босқични ҳисобга олганда, $1,0 \cdot 10^{-4} + x$, гидросульфид ион концентрацияси эса $[\text{HS}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} - x$ га тенг бўлади. Бу мувозанат концентрациясини мувозанат тенгламага кўямиз:

$$\frac{(1,0 \cdot 10^{-4} + x)x}{1,0 \cdot 10^{-4} - x} = 1,3 \cdot 10^{-13}$$

бундан

$$x = [\text{S}^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

Олинган натижа умуман сульфид кислотанинг иккинчи босқич диссоциланиши анча оз бўлиб, биринчи босқич диссоциланишга нисбатан жуда ҳам кичиклигини кўрсатмоқда.

Диссоциланиш константалари нисбатан анча юқори ва жуда ҳам яқин бўлган кислота эритмаларини кетма-кет яқинлаштириш усули бўйича (3.23) типли тенгламадан фойдаланиб ҳисобланади.

$0,15\text{M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни босқичли диссоциланиш маҳсулот концентрациясини топамиз, унинг ионланиш константаси: $K_1^0 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ ва $K_2^0 = 5,4 \cdot 10^{-5}$ ни ташкил этади. $K_1^0 = K_1$ ва $K_2^0 = K_2$ деб қабул қилиб, ҳамда биринчи яқинлаштиришда иккинчи босқичли диссоциланишни ҳисобга олмаймиз. Биринчи босқич диссоциланишдан ҳосил бўлган ионлар мувозанат концентрациясини x деб белгилаймиз:

$$X = [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \text{ ва } [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 - x$$

Бу концентрацияни биринчи диссоциланиш константаси ифодасига кўямиз:

$$\frac{x^2}{0,15 - x} = 5,6 \cdot 10^{-2}$$

Агар $x \ll 0,15$ бўлса, у ҳолда $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,15 - x \approx 0,15$ ва $x = [\text{H}^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,15} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ бўлади. Олинган катта-

ликни (3.23) тенгламага қўямиз:

$$[H^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2}(0,15 - 9,2 \cdot 10^{-2})} = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Янгидан қўйилса,

$$[H^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2}(0,15 - 5,7 \cdot 10^{-2})} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

олинади. $[H^+]$ ни ҳақиқий концентрацияси $5,7 \cdot 10^{-2} < [H^+] < 7,2 \cdot 10^{-2}$ оралиқда бўлади. Айниқса ўртача арифметик сифатида қабул қилиш эҳтимолдан ҳоли эмас:

$$[H^+] = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2}(0,15 - 6,5 \cdot 10^{-2})} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Айни натижа билан чегараланса ҳам бўлар эди, чунки кейинги яқинлаштириш $[H^+] = 6,9 \cdot 10^{-2}$ дан фаркли бўлиб, 5 % да кичик бўлади.

Кислотанинг иккинчи босқичдаги диссоциланиши бўйича. $[H^+] = [HC_2O_4^-]$ тенглигини ҳисобга олган ҳолда, $C_2O_4^{2-}$ концентрациясини кислотани стехиометрик тенгламадан биринчи босқичини бўйича топамиз:

$$5,4 \cdot 10^{-5} = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} [C_2O_4^{2-}]}{7,2 \cdot 10^{-2}}$$

ундан

$$[C_2O_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л қиймат кислотани иккинчи босқич диссоциланишидан ҳосил бўлган водород ионлар концентрациясига тенг бўлади. Демак, айни ҳолда водород ионлари концентрациясини ҳисоблашда кислотанинг биринчи босқич диссоциланишини эътиборга олса бўлар экан.

Анализ вақтида кислота — асосга ҳарактерли реагент киритиб, қўпинча эритма кислоталигини ўзгартириш мумкин. Шу сабабли оксалат кислотани босқичли диссоциланишидаги маҳсулот концентрациясига эритма кислота-лилиги қандай таъсир қилишини кўриб чиқамиз:



Материал баланс тенграмаси айни схема бўйича қуйидаги кўринишга эга бўлади,

$$c_{H_2C_2O_4}^0 = [H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}]$$

Агар (3.33) ва (3.34) лардаги бирор катнашувчи компонентни моляр улуши x_x бўлса, у ҳолда шак-шубҳасиз:

$$x_{H_2C_2O_4} + x_{HC_2O_4^-} + x_{C_2O_4^{2-}} = 1$$

ва шунга ўхшаш

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] &= x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0; \\ [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0; \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 \end{aligned} \quad (3.35)$$

Кислота диссоциланишида катнашувчиларнинг моляр улуши қуйидаги муносабатда ифодаланади:

$$x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}; \quad (3.36)$$

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}; \quad (3.37)$$

$$x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad (3.38)$$

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ ва $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ концентрацияларини; $K_1^0 = K_1$ ва $K_2^0 = K_2$ эканини ҳисобга олиб, (3.33) ва (3.34) ифодаларидан:

$$\begin{aligned} [\text{HC}_2\text{O}_4^-] &= K_1 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]} \downarrow \\ [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] &= K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} = K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned}$$

Бу ифодаларни (3.36) — (3.38) га қўйиб, бироз ўзгартириш билан оламиз:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + K_1 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]} + K_1 K_2 \frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2}} = \\ &= \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \end{aligned} \quad (3.39)$$

$$\begin{aligned} x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} &= \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{\frac{[\text{H}^+] [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1} + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]}} = \\ &= \frac{K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$x_{\text{C}_2\text{O}_4^-} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{\frac{[\text{H}^+]^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_2} + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (3.41)$$

Бу тенгламаларда махраж бир хил бўлганлиги сабабли ҳисоблашни анча соддалаштиради. (3.39) — (3.41) тенгламалар рН ва оксалат кислота концентрациясига боғлиқ бўлмаган ионланиш константаси маълум бўлса, у ҳолда эритмадаги ҳар бир заррачанинг концентрация улушини ҳисоблаш имконини беради. Сўнгра истаган заррача концентрацияси x ни тенглама (3.35) орқали топиш мумкин. Айни формуладан фойдаланиб эритмадаги оксалат кислотанинг ҳар бир заррача улушини $\text{pH}=1,0$ да ҳисоблаймиз:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} &= \frac{(0,1)^2}{(0,1)^2 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-4}} = \\ &= \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 0,64; \\ x_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 0,36; \\ x_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}}{1,56 \cdot 10^{-2}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

Турли хил рН да эритмадаги оксалат кислота мувозанатининг ҳисоблаш натижалари 3.1- расмда график асосида келтирилган. Эритмадаги $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг ионланмаган молекула моль улуши рН ортиши билан бетўхтов камая боради, яъни $\text{pH}=0$ бўлганда 0,95, $\text{pH}=2,0$ бўлганда 0,15 гача ва $\text{pH}=5,0$ да 10^{-5} катталиқ тартибида ўзгариши кўриниб туради. Оксалат-ионлар — $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ улуши рН ортиши билан ортади, яъни $\text{pH}=1,0$ да $1 \cdot 10^{-4}$ гача $\text{pH}=4$ да 0,35 гача ва $\text{pH}=7,0$ да $x=1,0$ гача ортади, сўнгра эса амалда деярли ўзгармайди. Гидрооксалат HC_2O_4^- ионларининг улуши рН ортиши билан, 0,0 дан бошлаб $\text{pH} \sim 3$ да максимумдан ўтади. HC_2O_4^- улуши максимумга етганда водород ионлари концентрациясини топиш учун (3.40) ни

$[H^+]$ бўйича дифференци-
ялаймиз ва кўпайтмани
нолга тенглаштирамиз:

$$\frac{dx_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{d[H^+]} = \frac{K_1([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)}{([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)^2} - \frac{(2[H^+] + K_1)K_1[H^+]}{([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)^2} = 0$$

бундан

$$[H^+]_{x=\max} = \sqrt{K_1K_2} \quad (3.42)$$

Тенглама (3.42) га окса-
лат кислотанинг константа
кийматини кўямиз.

$$[H^+]_{x=\max} = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л ёки } \text{pH} = 2,76$$

Шу билан бирга, аини pH катталигида эритмадаги HC_2O_4^- ион улуши барча pH даги улушга нисбатан максимал кийматга эга бўлади. HC_2O_4^- ни максимал улушининг ҳисоблаш ифодасини олиш учун (3.42) тенгламадаги $[H^+]_{x=\max}$ ни (3.40) формулага кўямиз ва бироз ихчам-лаштирилгандан сўнг,

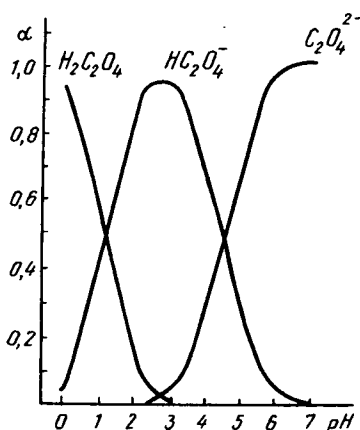
$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^- (\max)} = \frac{\sqrt{K_1/K_2}}{2 + \sqrt{K_1/K_2}} \quad (3.43)$$

топамиз.

Оксалат кислота учун (3.43) оркали ҳисоблаш қуйида-
ги натижани беради:

$$x_{\text{HC}_2\text{O}_4^- (\max)} = \frac{\sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} / 5,4 \cdot 10^{-5}}}{2 + \sqrt{5,6 \cdot 10^{-2} / 5,4 \cdot 10^{-5}}}$$

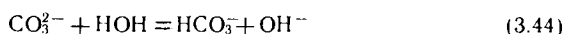
яъни $\text{pH} = 2,76$ да HC_2O_4^- ионларининг эритмада йиғилиши максимал бўлиб, унинг улуши $\text{pH} = 0,94$ ни ташкил этади. Расм- 3.1. да исталган pH ни тахминан 0,0 дан 6,0 (эритма-



3.1- расм. Оксалат кислота эрит-
маларидаги мувозанат диа-
граммаси

да) оралиғида оксалат кислота эритмада сезиларли микдорда (5 % дан кам эмас) бир вактнинг ўзида икки заррача бўлишини кўрсатапти. Яъни $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ва HC_2O_4^- ёки HC_2O_4^- ва $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ бўлишини кўрсатапти.

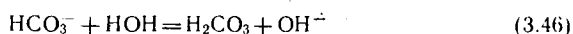
Келтириб чиқарилган тенглама кўп протонли асосларнинг эритмадаги мувозанатини ҳисоблашга ҳам яроқлидир. Кўп негизли кучсиз кислота анионлари тутган эритма мувозанатини ҳисоблаш катта аҳамиятга эга. Протолитик назария бўйича анионлар асослар туркумига киради, чунки улар протон бириктириши мумкин. Масалан, ишқорий металл карбонатларида протолитик бирикиш куйидаги схема бўйича боради:



Протолитик назарияга биноан айни мувозанат константини карбонат ионини асосий ионланиш константи (илгари бу тушунчани гидролиз константи дейилар эди) деб аталади:

$$K_{\text{CO}_3^{2-}}^{(b)} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{K_w^0}{K_{2(\text{H}_2\text{CO}_3)}^0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \quad (3.45)$$

Кўп негизли кислота анионларининг протолитик таъсирланиши босқич билан боради. (3.44) тенглама бўйича ҳосил бўлган гидрокарбонат иони HCO_3^- кейинчалик сув билан бирикади:



$$K_{\text{HCO}_3^-}^{(b)} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{K_w^0}{K_{1(\text{H}_2\text{CO}_3)}^0} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,5 \cdot 10^{-7}} = 2,2 \cdot 10^{-8} \quad (3.47)$$

$K_{\text{HCO}_3^-}^{(b)}$ константани гидрокарбонат-ионни асосий ионланиш константаси деб аташ мумкин. Бундан, $K_{\text{CO}_3^{2-}}^{(b)} \gg K_{\text{HCO}_3^-}^{(b)}$ эканлиги кўриниб турибди. Диссоцила-
нишининг иккинчи босқичи биринчисига нисбатан жуда оз микёсда бирикар экан, шу сабабли ишқорий металл карбонатларининг иккинчи босқичли бирикишини эътиборга олмаса ҳам бўлади.

Мисол тариқасида, 0,25М Na_2CO_3 ни OH^- ионлар концентрацияси ва pH ни ҳисоблаймиз. Унинг мувозанати (3.44) ва (3.46) схемада ёзилган. Агар OH^- ионлари мувозанат концентрацияси x бўлса, у ҳолда

$[\text{HCO}_3^-] = x$ ва $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,25 \pm x$ бўлади. Мувоzanат концентрацияни $K_{(3.45)}^0 = K_{(3.45)}$ деб, (3.45) тенгламага қўямиз:

$$\frac{x^2}{0,25 - x} = 2,1 \cdot 10^{-4}$$

ва ундан

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] = \sqrt{2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,25} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Айни эритмадаги водород ионлари концентрациясини (3.15) тенглама бўйича ҳисоблаймиз:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,2 \cdot 10^{-4}} = 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л ёки } \text{pH} = -(\overline{12},14) = 11,86$$

Тегишли мувоzanат концентрация қийматини киритиб, иккинчи босқич бирикиш мувоzanатини (3.47) тенглама ёрдамида ҳисоблаш мумкин.

Баъзи бир амфолит моддалар эритмалари протонлар бириктириш ва беришга хос хусусиятларига (HC_2O_4^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} ва бошқа ионлар) эга. Масалан, HC_2O_4^- ион (3.34) схема бўйича ионланиши билан бирга протон акцептори бўлиб ҳам катнашади:



HC_2O_4^- — ионнинг ҳар икки мувоzanатда катнашиши стехиометрик муносабат бўйича мувоzanат концентрацияга бир томонлама баҳо беришда қийинчилик туғдиради. Шу сабабли эритманинг электронейтраллик шароити:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (3.48)$$

ва тенгламанинг материал баланси бўйича ҳисоблаймиз:

$$c_{\text{NaHC}_2\text{O}_4}^0 = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (3.49)$$

Натрий ионлари концентрацияси тузнинг бошланғич концентрациясига тенг, шу сабабли (3.48) тенглама ўрнига қуйидагича ёзиш мумкин:

$$c_{\text{NaH}_2\text{CO}_4}^0 + [\text{H}^+] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad (3.50)$$

(3.50) тенгламадан (3.49) ни ажратиб оламиз:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] - [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

ёки (3.15), (3.33) ва (3.34) лардаги мувозанат константаларни ҳисобга олиб:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + K_2 \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+] [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1} \quad (3.51)$$

(3.51) ни унча мураккаб бўлмаган усулда қайта ўзгартирилса, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади.

$$[\text{H}^+]^2 \left(1 + \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1} \right) = K_w + K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-],$$

буни ечилса,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 (K_w + K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-])}{K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}} \quad (3.52)$$

Бунда унча суюлтирилмаган эритмалардаги кўпайтма $K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ ни K_w дан ортиб кетишини ҳисобга олиб, бу мураккаб, қатъий тенгламани бироз соддалаштириш мумкин. Шу сабабли унча муҳим бўлмаган хатолик, яъни $K_1 (K_w + K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-]) \simeq K_1 K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ деб қабул қилиб, (3.52) ўрнига тахминий қиймат,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}} \text{ ёзилади} \quad (3.53)$$

Бунда иккита чегараланган ҳолатни кўриш мумкин:

1. Ўртача ва юқори концентрацияли эритмаларда $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \gg K_1$ бинобарин,

$$K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \simeq [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \quad (3.54)$$

(3.53) дан олинади,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad (3.55)$$

ёки

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} \quad (3.56)$$

2. Жуда ҳам суюқ эритмаларда $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] \ll K_1$, шу сабабли

$$K_1 + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = K_1$$

ва бинобарин,

$$[H^+] = \sqrt{K_2 [HC_2O_4^-]}$$

Оддий шароитда анализ деярли ҳар доим (3.54) шарти бўйича амалга оширилади, шу сабабли (3.55) тенгламадан кўпинча ҳисоблашда фойдаланилади. Эритмада $NaHA$ типли амфолит тутган ўртача ва юкори концентрацияли эритмаларда, pH концентрацияга боғлиқ бўлмайди. (3.53) тенглама таркибига кирувчи HA^- анионни кетма-кет яқинлашиш усули бўйича топилади. Бунда биринчи яқинлашиш кабул қилиниб, мувозанат концентрацияси бошланғич концентрацияга тенг бўлади:

$$[HC_2O_4^-] = c_{NaHC_2O_4}^b$$

0,15 М $NaHC_2O_4$ ни ўртача концентрацияли эритма қаторига киритиш мумкин. Бу эритмада (3.56) ни яқинлашиш формуласи:

$$pH = \frac{1,25 + 4,27}{2} = 2,76$$

Буни жуда аниқ (3.53) формула бўйича ҳисоблаш

$$[H^+] = \sqrt{\frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15}{5,6 \cdot 10^{-2} + 0,15}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

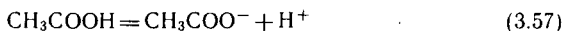
ёки $pH = 2,82$ ни беради, бу эса тахминий ҳисоблаш натижасига жуда ҳам яқиндир.

3.6. Буфер эритмалар

Кўпгина кимёвий реакциялар маълум кислотали муҳитдагина исталган томонга йўналади ва pH ни ўзгариши кўпинча реакция йўналишини ўзгаришига ва янги маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келади, эритманинг кислоталилиги кимёвий реакция натижасида ўзгариши мумкин, шу сабабли pH ни маълум бир катталиқда ушлаб туриш, кўпинча уни йўналишини ҳал қилувчи шартларидан бири ҳисобланади. pH ни маълум катталиқда ушлаб туриш эса, одатда буфер эритмалар ёрдамида олиб борилади. Буфер эритма кислотанинг туташ асос билан аралашмасидан иборатдир. Бундай аралашмага оз микдорда кучли кислота ёки кучли асос киритилиши билан pH деярли ўзгармайди ёки жуда оз ўзгаради. Буфер эритмалар

суюлтирилса ҳам рН деярли ўзгармайди.

Аналитик кимёда кўп қўлланиладиган ацетатли буфер бўлиб, унинг таркибига сирка кислота ва унинг тузи киради. Ацетатли буфер эритма мувозанатини қуйдагича ёзиш мумкин:



Бундай буфер системанинг таъсири, унда водород ионига ҳам, гидроксид ионига ҳам «қарши таъсир» борлигига боғлиқ. Ацетатли буферга кучли кислота қўшилганда (3.57) даги мувозанат бир оз чапга, кучли асос киритилганда эса — ўнгга силжийди. Эритмада етарли микдорда сирка кислота ва натрий ацетат бўлгани учун рН нинг ўзгариши сезиларли даражада бўлмайди.

Фикримизни исботи учун унча қийин бўлмаган қуйдаги ҳисоблашни келтирамиз. Таркибда 0,1М CH_3COOH ва 0,1М CH_3COONa бор бўлган буфер эритмага 100,0 мл га 1,0 мл HCl ёки 1 мл 1,0 М NaOH қўшилганда, рН нинг қандай ўзгаришини топамиз. Аввало берилган концентрацияли бошланғич эритма рН ни ҳисоблаймиз. Агар x — водород ионлари концентрацияси ($x = [\text{H}^+]$ бўлса), у ҳолда $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1 - x$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,1 + x$ бўлади. Бу ифодани сирка кислотанинг диссоциацияш мувозанат константасига қўямиз. $1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,1+x)}{(0,1-x)}$ ва ундан

$x = [\text{H}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л ёки рН=4,76 эканини топамиз.

Айни эритмага 1,0 мл 1,0 М HCl қўшилганда (3.57) мувозанат чапга силжийди ва CH_3COO^- концентрацияси 0,01 моль/л га камаяди, CH_3COOH кислота концентрацияси эса шунча кийматга ортади. Мувозанат концентрацияси қуйдагича бўлади.

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

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

бунда, x — водород ионларини мувозанатдаги концентрацияси, 0,01 эса — HCl нинг 100,0 мл гача суюлтирилгандаги концентрацияси. Бу кийматларни сирка кислота ионланиш константаси тенгламасига қўйилса:

$$1,74 \cdot 10^{-5} = \frac{x(0,09+x)}{0,11-x}, \text{ бундан } x = [\text{H}^+] = 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

ёки рН=4,67.

Бундан кўриниб турибдики, 100,0 мл буфер эритмага 1,0 мл 1,0 М HCl қўшилганда уни рН 0,1 дан кичик бирликка ўзгарди (яъни 4,76 ўрнига 4,74 бўлди).

Энди буфер эритмага 1,0 мл 1,0М NaOH қўшилганда рН қандай ўзгаришини кўриб ўтамиз. Ишқор NaOH эритмасини 100,0 мл гача суюлтириш ҳисобига OH^- ионлар концентрацияси 0,01 М га камаяди. Буфер эритмага NaOH қўшилган вақтда реакция натижасида сирка кислота концентрацияси шунча кийматга камаяди ва CH_3COO^- ионлар концентрацияси эса ортади ва эритмада қуйдаги мувозанатдаги концентрация таркиб топади:

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

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

бунда, x — водород ионларнинг мувозанатдаги концентрацияси.

Бу кийматларни сирка кислота ионланиш константасига қўйсак,

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

бундан эса

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

Хисоблаш шуни кўрсатадики, 100,0 мл буфер эритмага 1,0 мл 1,0 М NaOH қўшганда, уни $\text{pH} = 0,1$ дан ҳам кичик бирликка (4,76 дан 4,85 гача) ўзгарар экан. Буфер эритма pH кийматини доимий ҳолда ушлаб туради, кислота таъсирида ҳам, ишкор таъсирида ҳам pH киймати ўзгармайди.

Буфер эритмадаги кучсиз кислота анионининг концентрациясини кўпинча туз концентрацияси, яъни $\text{CH}_3\text{COO}^- = c_s$ кучсиз кислотанинг умумий концентрациясини эса, унинг мувозанатдаги концентрацияси, яъни $\text{CH}_3\text{COOH} = c_A$ га тенглаштириш мумкин. У вақтда кислотанинг диссоциланиш константаси куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$K = \frac{[\text{H}^+]c_s}{c_A} \text{ ва } [\text{H}^+] = K \frac{c_A}{c_s} \quad (3.58)$$

(3.58) тенгламани логарифмлаб, куйидагини ҳосил қиламиз:

$$\lg [\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{c_A}{c_s}$$

Ёки қарама-қарши ишораси қўйилса:

$$\text{pH} = \text{p}K + \lg \frac{c_s}{c_A} \quad (3.59)$$

Агар буфер эритма таркиби маълум бўлса (3.59) тенглама энг осон (оддий) йўл билан pH ни ҳисоблаш ёки аксинча айни pH ни таъминловчи эритма таркибини топиш имконини беради.

Бирок CH_3COO^- ва H^+ ёки CH_3COOH ва H^+ лар ўлчамли бўлса, у ҳолда йўл қўйилган тенглик $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_s$ ёки $[\text{CH}_3\text{COOH}] \simeq c_A$

ўзини оклай олмайди. Бундай ҳолларда ҳисоблаш вақтида анча аниқ формуладан фойдаланишга тўғри келади:

$$[H^+] = K \frac{c_A - [H^+]}{c_s + [H^+]}$$

ёки

$$pH = pK + \lg \frac{c_s + [H^+]}{c_A - [H^+]} \quad (3.60)$$

кислотанинг диссоциланиш константасидан осон.

(3.60) квадрат тенгламани оддий алгебра усули билан ёки яна соддарок килиб кетма-кет яқинлаштириш формула бўйича ечиш мумкин. Биринчи марта яқинлаштиришда водород ионлар концентрациясини (3.58) формула бўйича топилади, сўнгра (3.60) формула оркали ойдинлаштирилади.

(3.59) формуладан буфер эритма рН нафакат шахсий компонентлар концентрацияси билангина эмас, балки бу концентрацияларнинг нисбати билан аниқланади. Шу сабабли эритма суюлтирилганда рН амалда ўзгармайди.

Буфер эритманинг рН ни доимий саклаш хусусияти унинг буфер сифими билан аниқланади. У рН ни бир бирликка ўзгартириш учун 1 л буфер эритмага қўйилган модда моль кучли кислота ёки кучли асос микдори билан характерланади. Буфер сифими л нинг математик ифодаси:

$$\pi = \frac{dx}{dpH} \quad (3.61)$$

бунда dx — буфер эритма таркибидаги компонент концентрациясини ўзгартириш учун қўшилган кучли кислота ёки асосга тегишли концентрация, яъни агар кучли кислота қўшилса, у ҳолда $dx = dc_{HA} = -dc_A$ бўлади, агар кучли асос бўлса, у ҳолда $dx = dc_A = -dc_{HA}$ га тенг бўлади, бу нисбатлар, кучли кислота ёки кучли асос қўшилганда буфер эритманинг ҳар икки компонентида ўзгариш вужудга келади, яъни бирининг концентрацияси ортади, иккинчисиники камайд.

Агар кучли асос қўшилса, у ҳолда (3.61) ўрнига қуйидагини ёзиш мумкин:

$$\pi = \frac{dc_A}{dpH}$$

Буфер эритма концентрациялари йиғиндисини C десак:

$$c = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

ва бунга кислота ионланиш константа, ифодасидан, $[\text{HA}]$ ни қўямиз,

$$c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{K_{\text{HA}}} + [\text{A}^-] \quad (3.62)$$

(3.62) тенгламадан,

$$[\text{A}^-] = \frac{cK_{\text{HA}}}{K_{\text{HA}} + [\text{H}^+]} \text{ бўлади} \quad (3.63)$$

тенглама (3.63) ни pH бўйича дифференцияласак:

$$\frac{d[\text{A}^-]}{d\text{pH}} = \pi = 2,303 \frac{K_{\text{HA}}c[\text{H}^+]}{(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+])^2} \quad (3.64)$$

Бундан буфер эритманинг сигими, айти берилган pH да, буфер эритма компонентлар концентрацияси йиғиндисига тўғри пропорционал эканлиги кўриниб турибди, берилган концентрацияли эритмадан эса буфер сигими pH га боғлиқ бўлади.

Масалан, $\text{pH}=4,50$ бўлган ацетат буфер эритмада

$$\pi_{\text{pH}=4,50} = 2,303 \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 3,16 \cdot 10^{-5} c}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 3,16 \cdot 10^{-5})^2} = 0,53 c.$$

Агар $c=1,0$ М бўлса, у ҳолда эритма pH нини бир бирликка ўзгариши учун 1 л га 0,53 моль NaOH талаб қилинар экан. Агар $C=0,10$ М бўлса, у ҳолда 0,53 моль NaOH керак бўлади. $\text{pH}=4,00$ га тенг бўлган ацетатли буфер эритмани буфер сигими

$$\pi_{\text{pH}=4,00} = 2,303 \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1,00 \cdot 10^{-4}}{(1,75 \cdot 10^{-5} + 1,00 \cdot 10^{-4})^2} + 0,29 c \text{ га тенг бўлади.}$$

яъни $\text{pH}=4,5$ бўлган эритмага нисбатан деярли икки марта камайд.

(3.64) ни дифференцияланса ва нулга тенглаштирилса, буфер сигими максимал қийматга эга бўлган эритманинг таркибини топиш мумкин.

$$\begin{aligned} \frac{d^2[\text{A}^-]}{d(\text{pH})^2} &= \frac{d\pi}{d\text{pH}} = -2,303 \times \\ &\times 2,303 \frac{K_{\text{HA}}c[\text{H}^+](K_{\text{HA}} + [\text{H}^+])^2 - 2(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+])[\text{H}^+] K_{\text{HA}}c[\text{H}^+]}{(K_{\text{HA}} + [\text{H}^+])^4} = 0 \end{aligned}$$

бундан

$$[H^+] = K_{HA} \text{ ни ҳосил қиламиз} \quad (3.65)$$

(3.58) тенгламага асосан агар ҳар икки буфер эритма компонентлари концентрацияси ўзаро тенг бўлса, (3.65) билан боғланишни амалга оширилади ва бу буфер сигимининг шартли максимал қиймати бўлади. (3.65) тенгламани (3.64) га қўйсак, (3.65) ни қаноатлантирувчи буфер эритма сигимининг максимал қийматини ҳисоблаш учун ўзаро боғланишларни оламиз:

$$\pi_{\max} = 2,303 \frac{c}{4} = 0,58 \text{ сек}$$

Келтирилган ҳисоблардан эритма таркиби қанча қўп тавсия этилган бўлса (3.65) нисбатдан эритманинг буфер сигими шунча кичик четланиш бўлишини кўрсатади. Компонентлар 10:1 нисбатда бўлса, ацетат буфер сигими 0,19 с бўлса, 20:1 нисбатда эса факат — 0,010 с ни ташкил этади. Шундай қилиб, нисбатан анча кичик рН оралиғида буферлик хусусият намоён бўлар экан. Унинг ўзгариш нуктаси рК нинг қийматига яқинроқ бўлади. Одатда буфер эритма компонентларининг концентрация нисбати c_A/c_S ёки c_B/c_S лар 10:1 дан 1:10 оралиғида бўлади, бу икки рН бирлигига тўғри келади, яъни буфер қиймати оралиғида бўлади:

$$pH = pK + 1$$

рН қиймати ҳар хил бўлган буфер эритмаларни тайёрлаш маълумотномалардан топиш мумкин.

3.7. Кислота — асосли индикаторлар

Кислота — асосли индикаторлар эритма рН га қараб ўз рангини ўзгартиради. Маълумки, лакмус кислотали муҳитда қизил, ишқорда-қўқ рангга бўялган. Метилоранж кислотали муҳитда қизил, ишқорда эса сарик рангга эга. Кислота-асосли индикаторлар кимёвий табиати бўйича кучсиз органик кислота ёки органик асосдан иборат бўлиб, эритмада қисман диссоциланади:



бунда, $HInd$ — диссоциланмаган индикатор молекуласи; Ind^- — индикатор аниони.

Оствальднинг ион назарияси бўйича, индикаторни

диссоциланмаган молекуласи HInd ва Ind^- аниони ҳар хил рангга эга бўлади. Эритма pH ўзгариши билан индикатор ранг ўзгариши диссоциланиш мувозанатининг (3.66) силжиши билан боғлиқдир. Водород ионлар концентрациясининг ортиши билан (3.66) мувозанат чапга силжийди, эритма HInd рангини олади. Кислоталиликнинг камайиши билан Ind^- концентрацияси ортади, ва эритма ранги ўзгаради. Агар индикатор формасидан бири (HInd ёки Ind^-) рангсиз бўлса, уни бир тусли индикатор дейилади ва икки туслидан фарқ қилади, чунки уни ҳар икки шакли ҳам рангли бўлади. Бир тусли индикаторларда (масалан, фенолфталейн) pH ўзгариши билан эритма рангсизланади ёки ранг пайдо бўлади.

Мувозанат (3.66) массалар таъсири қонунига бўйсунади ва миқдор K_{HInd}^0 индикатор диссоциланиш константаси билан характерланади:

$$K_{\text{HInd}}^0 = \frac{a_{\text{H}} + a_{\text{Ind}^-}}{a_{\text{HInd}}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \frac{\gamma_{\text{H}^+} + \gamma_{\text{Ind}^-}}{\gamma_{\text{HInd}}}$$

Шу мақсадда кўп қўлланиладиган индикаторлардан бири — метилоранжни кўриб чиқамиз. Уни кислотали шакли — HInd қизил рангга эга, ишқорийси — Ind^- эса сарик. Индикаторни концентрацион диссоциланиш константасини, қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (3.67)$$

(3.67) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (3.68)$$

(3.68) нисбатлар водород ионлари концентрацияси ортиши билан бўлинма $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ камайишини кўрсатади, шу сабабли сарик ранг интенсивлиги камайди, агар эритманинг кислоталилиги камайтирилса, у ҳолда $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ ортади ва сарик ранг интенсивлиги ҳам ортади. (3.68) тенглама логарифмланса,

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad \text{га ўтади} \quad (3.69)$$

Рангли эритмада бошқа рангдаги бирикма заррачаларининг умумий сони 10 % дан кам бўлмаса, яъни $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ нисбатлар 1/10 дан

10/1 оралиғида бўлса, инсон кўз билан кўриш имкониятига эга бўлади. Бошқача қилиб айтганда, $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \geq 10$ бўлса, инсон кўзига тоза сарик, $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \leq 0,1$ да фақат тоза кизил — ранг қабул қилинади. Оралик $10 \geq [\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \geq 0,1$ бўлса, метилоранж эритмаси тўқ сарик рангга эга бўлади.

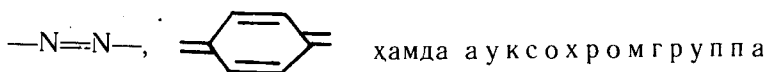
Ўз рангини ўзгартира оладиган рН оралиғи индикаторнинг ўтиш оралиғи дейилади.

Уни топиш учун $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ нисбатни 10 ва 0,1 га тенг деб олиб (3.69) тенгламага қўямиз:

$$\Delta \text{pH} = \text{pK}_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \text{pK}_{\text{HInd}} \pm 1 \quad (3.70)$$

Тенглама (3.70) индикатор ўтиш оралиғи тахминан икки рН бирликка тенг эканлигини кўрсатади. Индикатор ўтиш оралиғи бўлган рН оралиғи pK_{HInd} билан аниқланади. Агар $\text{pK}_{\text{HInd}} < 7$ бўлса, ўтиш оралиғи интервали кислотали, агар $\text{pK}_{\text{HInd}} > 7$ бўлса, ишқорий зонада бўлади. (3.70) нисбатлар тахминий ҳисобланади, чунки инсон кўзининг спектрал сезгирлиги ва индикаторни кислотали ва ишқорий форма интенсивлигини ҳисобга олмайди. Метилоранжда $\text{pK}_{\text{HInd}} = 3,46$ дир. Метилоранжни ранг ўзгариши $\text{pH} = 2,46$ дан $4,46$ гача бўлиши (3.70) формуладан келиб чиқади. Бу индикаторнинг ранг ўтиши интервали $\text{pH} = 3,1 \dots 4,4$ оралиғида бўлиши таржибаларда кузатишган. Кўп негизли кислоталардаги индикаторларда бир нечта ўтиш интервали бўлади. Масалан, икки негизли тимол кўки $\text{pK}_{1(\text{H}_2\text{Ind})} = 1,65$ ва $\text{pK}_{2(\text{H}_2\text{Ind})} = 9,20$, шу сабабли уни икки ўтиш интервали бўлади. Биринчи ўтиш интервали кислотали ($\Delta \text{pH} = 1,2 \dots 2,8$), иккинчиси — ишқорий ($\Delta \text{pH} = 8,0 \dots 9,6$) зонада бўлади.

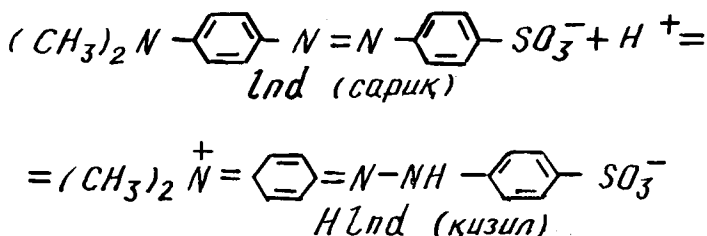
Индикатор ранг ўзгариши унинг молекула тузилиши билан боғлиқ. Хромофор назарияси бўйича модда ранги уни молекуласидаги хромофор деб аталувчи NO_2 ,



бўлишига боғлиқ. Бу назария бўйича протон бириктири ёки ажратиши индикатор молекуласида ўзгаришни вужудга келтиради, натижада янги ёки олдин бор бўлган хромофор группани йўқолишига олиб келади. Шу сабабли индикатор ранги ўзгаради. Квантмеханик назарияси билан изоҳланганда, индикатор ранг ўзгариши унга про-

тон бирикканда электрон зичлигини тақсимлаш жараёни билан тушунтирилади.

Эритмада рН ўзгариши билан метилоранж тузилишининг ўзгаришини қуйидаги схема асосида тасвирлаш мумкин.



Бир нечта индикаторларни аралашмасидан, кенг интервалли рН оралиғида ўз рангини ўзгартувчи ва бу интервалда рН ни аниқлашга имкон берувчи универсал индикатор деб аталувчи модда олинади.

Кислота-асосли индикатор сифатида кучсиз органик асослар ҳам бўлиши мумкин. Агарда В — индикатор молекуласи бўлса, у ҳолда уни протон билан бирикиш схемаси қуйидагича бўлади:



Бу реакция (3.71) протонланиш константаси K_B^0 ни характерлайди:

$$K_B^0 = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$

В ва BH^+ заррачалари ҳар хил рангга эга. Кислотали индикаторлар учун маълум бўлган тушунча ва мулоҳазалар ўтиш интервали ва бошқа характеристикаларнинг ҳаммаси асос индикаторлар учун ҳам ўз кучини сақлайди.

Индикатор диссоциланиш константасига унинг ўтиш интервали, рН ўзгариш оралиғи, спектрал ва бошқа кўпгина хоссаларига ташки факторлар: ҳарорат, нейтрал электролитларнинг бўлиши, сувсиз эритувчилар, коллоидлар ва ҳоказолар таъсир этади. Индикаторли эритмада бегона нейтрал электролитларни бўлиши туз эффектини беради. (2.11) тенглама индикаторнинг ионланган шакли заряди канча юқори бўлса, ($HInd^{z^+}$ ёки Ind^{z^-}) туз эффекти шунча сезиларли бўлади, яъни индикатор концентрацион ионланиш константаси ортиши ва ўтиш

интервалининг силжишига олиб келади. Биполярцвиттер-ионларда бу эффектнинг фарқи катта эмас. Индикаторнинг ранг ўзгариши кўпинча индикатор диссоциланиш константасини силжиши билан тушунтирилади, электролит қўшилиши фақат индикатор диссоциланишигагина эмас, балки эритмадаги кучсиз кислотага ҳам боғлиқ. Эритмада нейтрал тузларнинг бўлиши, кўпинча, индикатор рангининг интенсивлигини камайишига олиб келади.

Индикаторни ўтиш оралиғи ва чегараси ҳароратга ҳам боғлиқ. Масалан, уй ҳароратида метилоранжни ўтиш интервали $pH=3,1...4,4$, $100^{\circ}C$ да — $2,5...3,7$ оралиғида бўлади. Бу ерда ҳароратни ўзгариши индикатор диссоциланиш константаси, K_w ва эритмадаги бошқа кучсиз кислоталарни диссоциланиш константасини таъсир этишидир. Шуни ҳам таъкидлаш керакки, бир катор сульфогта-леин ва бошқа баъзи бир $HInd$ типли индикаторларнинг сезгирликларига ҳароратни таъсири унча катта эмас ва эритмада уларни турли ҳароратларда ҳеч қандай тузатиш киритмасдан қўллаш ҳам мумкин.

3.8. Гамметнинг кислоталилик функцияси

Л. Гаммет кучли кислоталарнинг кислоталилик хусусиятларини характерлашда, рангли кислота-асосли индикаторлар ёрдамида, тажрибада аниқланган асосли индикаторнинг кислота функцияси — H_0 тушунчасидан фойдаланишни таклиф этди. Асосли-индикатор протонланган шаклни диссоциланиш константаси ифодасидан

$$K_B^0 = \frac{a_{H^+} a_B}{a_{BH^+}} = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \frac{\gamma_{H^+} \gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$

бундан

$$\lg a_{H^+} = \lg K_B^0 + \lg \frac{a_{BH^+}}{a_B} = \lg K_B^0 + \lg \frac{[BH^+]}{[B]} + \lg \frac{\gamma_{BH^+}}{\gamma_B}$$

ёки

$$pH = pK_B^0 + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \quad (3.72)$$

катталиқ

$$H_0 = pK_B^0 + \lg \frac{[B]}{[BH^+]} \quad (3.73)$$

Агар индикаторнинг ранги ҳар иккала эритмада бир хил бўлса, иккала эритманинг кислоталилиги тенг деб олиншини таклиф этди ва тенглама (3.73) қийматини Гаммет кислоталилик функцияси деб атади. Бундай типдаги ўлчам билан номлаш, эритма кислота ҳолати, албатта, индикатор ўтиш интервал зонасида, яъни $[B]/[BH^+]$ нисбатлар 10 билан 0,1 оралиғида қолиши зарур. Амалда кислоталиликни аниқлашда индикаторлар тўпламидан фойдаланилади. Но катталигини аниқлаш танланган индикаторга боғлиқ бўлмаслиги керак. (3.72) ва (3.73) тенгламалар такқосланса:

$$pH = H_0 + \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}}$$

ёки

$$H_0 = pH - \lg \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} \quad (3.74)$$

бўлади.

Гаммет функцияси H_0 эриган модда концентрацияси билан активлик орасидаги фарқ ҳисобга олинмаса, суюлтирилган эритмаларда pH га яқин бўлади. Лекин концентрланган эритмаларда H_0 ва pH орасидаги фарқ анча сезиларли бўлиб, (3.74) тенгламанинг ўнг томони бу ҳолда нулга тенг бўлмайди.

3.9. Кислота-асосли мувозанат ион кучи ва ҳароратнинг таъсири

Кучсиз кислота эритмасига нейтрал электролитларнинг туз эффектини вужудга келтиришини, у кучсиз кислотани концентрланган диссоциланиш константаси ортиши ҳақида кириш қисмида айtilган эди. Бир негизли кислоталарни ўртача ион кучига эга бўлган қийматида унинг эффекти унча катта бўлмайди ва кўпинча уни эътиборга олинмайди. Кўп негизли кислоталарнинг ионланиш маҳсулотида икки зарядли ионлар бўлади, шу сабабли (2.11) тенгламага асосан ион кучини эффекти ҳам ортади. Тақрибий ҳисоблашларда активлик коэффиценти кўпинча ҳисобга олинмасада, бу ҳолни доимо назарда тутиш керак. Ион кучи эффектини ҳисобга олиш уни такқослаш,

масалан, кислота кучлари комплекслар баркарорлиги ва ҳ. к. ларда албатта зарур. Зарурий киёслаш шартларини айнан бир хил электролит яратган ион кучлари баробар бўлган шароитда кўриб чиқиш керак.

Кислота ва асосларнинг диссоциланиш константаларини ҳароратга боғлиқлигини умумий ҳолда (2.12) тенглама орқали ифодаланади. Диссоциланишнинг иссиқлик эффекти қанча кичик бўлса, диссоциланиш константаси ҳам ҳароратга қараб, шунча кам ўзгаради. Тахминий интеграллашдан сўнг, унинг сон қийматини (2.12) тенгламага қўйиб қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\Delta H = 170 \Delta pK (20 - 30^\circ) \quad (3.75)$$

Бу тенглама (3.75) ҳарорат 10° ўзгарганда иссиқлик эффекти 5 кЖ/моль pK ни $0,03$ га ўзгаришига тўғри келишини кўрсатади. Сувли эритмалардаги кўпчилик кучсиз кислота ва асосларнинг ионланиш иссиқлик эффекти — $12,0$ дан $12,0 \text{ кЖ/моль}$ оралиғида бўлади. Бу тахминан ҳарорат 10° С ошганда pK ўзгариши $0,071$ га тўғри келади. Бу унча катта бўлмаган қиймат бўлгани учун кўпчилик аналитик кимё ҳисобларида кислота ва асос мувозанатига ҳароратни таъсири ҳисобга олинмайди. Энг кўп ҳароратнинг таъсири, (3.44) типли сувни ионларга ажралиши билан боғлиқ бўлган жараён бўла олар экан. $\text{НОН} = \text{Н}^+ + \text{ОН}^-$ жараёни эндотермик ($\Delta H = 56,1 \text{ кЖ/моль}$). Шу сабабли бундай жараёнларда ҳароратни ортиши билан мувозанат константаси сезиларли даражада кўпаяди. Диссоциланиш константаси ҳароратга қараб кўпинча бир хил ўзгармайди.

Кўп ҳолларда ҳароратнинг ортиши билан диссоциланиш константаси олдин ортади, сўнгга камаяди. Кислоталар диссоциланишининг иссиқлик эффекти бир хил эмас, шунинг учун ҳароратга қараб, турли кислоталарнинг диссоциланиш константаси ҳар хил характерга эга ва pK орқали характерланувчи кислота кучлари, ҳарорат билан бир хилда ўзгармайди. Кўпинча, бир кислота 25°С да бошқасига нисбатан анча кучли бўлса, 70°С да анча кучсиз бўлиб қолади. Бу ҳар қандай қонуниятни диссоциланиш константаси ион кучи ҳамда pK ни ҳароратга боғлиқлигини эътиборга олиш кераклигини кўрсатади.

3.10. Кислота-асос ўзаро таъсирлашув реакциясининг мувозанат константаси.

Гиббс стандарт энергиясининг ўзгариши

Хар қандай кимёвий жараён термодинамик мувозанат константаси Гиббснинг стандарт энергия ўзгариши (2.13) тенглама билан боғлиқ. Мисол тариқасида (3.44) тенгламанинг мувозанат константасини ҳисоблаймиз. Бунда реакция қатнашчилари $\Delta_f G_{298,15}^0$ ҳисобланади. Бу жараёнда (2.14) тенгламага биноан, Гиббс стандарт энергиясининг ўзгариши,

$\Delta G_{(3.44)}^0 = \Delta_f G^0 (\text{HCO}_3^- \text{ эр-ма, H}_2\text{O, станд с, ионланмаган 298,15K}) + \Delta_f G^0 (\text{OH}^+, \text{ эр-ма, H}_2\text{O, станд с, 298,15K}) - \Delta_f G^0 (\text{CO}_3, \text{ эр-ма, H}_2\text{O, станд с, 298,15K}) - \Delta_f G^0 (\text{H}_2\text{O суёқ, 298,15 K})$ га тенг бўлади. Айни тенгламага маълумотномада берилган қийматларни қўйсак, $\Delta G_{3.44}^0 = -586,56 - 157,32 - (-527,60 - (-237,23)) = 20,95 \text{ кЖ/моль}$. (2.13) тенглама бўйича мувозанат константаси

$$\lg K_{(3.44)} = \frac{20950}{2,303 \cdot 8,319 \cdot 298,15} = -3,67 \text{ ёки } -4,33,$$

у $K = 2,1 \cdot 10^4$ га тўғри келади.

?

Саволлар

1. Бренстенд-Баури протолитик назарияси бўйича қуйидаги бирикмалар сувли эритмасида қайси бири кислота ва қайси бири асос бўлади: HClO_4 , NH_3 , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 , S^{2-} , HS^- , NH_4^+ , CH_3COO^- ?

2. 25°C да сувнинг ион қўлайтмаси K_w нимага тенг бўлади?

3. Агар дистилланган сув CO_2 билан тўйинтирилса, pH ортадими, камаядими ёки ўзгармай қоладими? Агар 0,1 M HCl M NaOH лар CO_2 билан тўйинтирилса pH қандай ўзгаради?

4. Агар қуйидаги эритмалар 5 марта суюлтирилса, pH ўзгарадими, камаядими ёки доимий қоладими?

а) 0,1 M HCl;	д) 0,1 M NH_3Cl ;	и) 0,1 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$
б) 0,1 M NaOH;	е) 0,1 M NaH_2PO_4 ;	к) 0,1 M $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$?
в) 0,1 M Na_2CO_3 ;	ж) 0,1 M H_3PO_4 ;	
г) 0,1 M NaHCO_3 ;	з) 0,1 NaHC_2O_4 ;	

5. Эритмалар 10 марта суюлтирилса pH ортадими, камаядими ёки ўзгармай қоладими?

а) 1 M NH_3 ; б) 0,1 M $\text{NH}_3 + 0,1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$; в) 0,005 M $\text{NH}_3 + 0,005 \text{ M NH}_4\text{Cl}$; г) 0,1 M CH_3COOH ; д) 0,1 M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$; е) 0,005 M $\text{CH}_3\text{COOH} + 0,005 \text{ M CH}_3\text{COONa}$;

6. Қуйидаги тузлар сувли эритмада қандай реакция: кислота, нейтрал ёки ишқорий беради.

- а) KNO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; NiCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$;
 б) CH_3COONa , NaCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BiCl_3 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$;
 в) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CaCl_2 , KCl , Na_3PO_4 ?

7. Туз эритмаларини pH и кандай ҳисобланади:



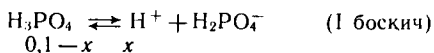
8. Қуйидаги индикаторлар: а) метилфиолет, б) лакмус, в) метилоранж, г) бромтимол кўки, д) фенолфталеин индикаторларнинг ранги ўзгарадими ёки донмийлигича қоладими?



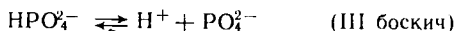
Масалалар

1. 0,1 М H_3PO_4 ни боскичли диссоциланиш маҳсулот концентрациясини ҳамда айни эритмадаги H_3PO_4 нинг диссоциланиш даражасини ҳисобланг.

Фосфат кислотанинг боскичли диссоциланиши:



$$0,1 - x \quad x$$



қуйидаги диссоциланиш константаси билан характерланади:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,1 \cdot 10^{-3};$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8};$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

K_1 ва K_2 катталиклари тахминан 10^5 марта фарк қилади, шунинг учун H_3PO_4 диссоциланишини ҳисобга олиб, водород ионлар концентрациясини фақат биринчи боскич бўйича ҳисоблаш мумкин. Бундай йўл қўйишлар агар кўп негизли кислотанинг K_1 қиймати K_2 дан тахминан 1000 ва ундан кўп марта ортгандагина муҳим аҳамиятга эга бўлмайди. Фосфат кислотанинг тенгламада мувозанат концентрацияси I боскич бўйича кўрсатилган. Мувозанат концентрациясини K_1 ифодасига қўямиз.

$$K_1 = \frac{x^2}{0,1 - x} = 7,1 \cdot 10^{-3}$$

ёки

$$x^2 + 7,1 \cdot 10^{-3}x - 7,1 \cdot 10^{-4} = 0$$

Квадрат тенгламани ечиб қуйидагини ҳосил қилинади:

$$x = [\text{H}^+] = -\frac{7,1 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\frac{(-7,1 \cdot 10^{-3})^2}{4} + 7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1}} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Агар кислота жуда кучсиз бўлса, у холда $[H^+] \ll c_{HA}^0$ ва $c_{HA}^0 - [H^+]c_{HA}^0$ бўлади. Бундай эритмаларда H^+ ионлар концентрациясини қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$[H^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA}^0}$$

Бундай йўл қўйишлар $pK \geq 4,0$ типли кислоталар учун ($c_{HA}^0 \geq K_{HA}$ шарт билан) ўзини тўлиқ оқлайди. Амалда H_3PO_4 ионлар концентрациясини H_3PO_4 диссоциланишининг босқичи бўйича аниқланади. Демак,

$$[H_2PO_4^-] = [H^+] = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

K_2 ва K_3 кийматлари бир-бирдан 10^5 марта фарқ қилади, шу сабабли фақат кислотанинг II босқич диссоциланишини ҳисобга олиб: HPO_4^{2-} ионлар концентрациясини топамиз:

$$[HPO_4^{2-}] = K_2 \frac{[H_2PO_4^-]}{[H^+]} = K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

Кучсиз кислота H_2A ни II босқич диссоциланишдан ҳосил бўлган анион концентрацияси сон жиҳатдан K_2 , яъни $[A^{2-}] = K_2^{H_2A}$ га тенг бўлади. Бу ҳол бир қатор кўп негизли кислоталар учун умумий ҳисобланади: H_2S , H_2CO_3 , $H_2C_2O_4$, H_3PO_4 ва бошқалар.

H^+ ва HPO_4^{2-} ионлар концентрациясини билган ҳолда PO_4^{3-} иони концентрациясини ҳисоблаймиз:

$$[PO_4^{3-}] = K_3 \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = \frac{5,0 \cdot 10^{-13} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = 1,3 \cdot 10^{-18} \text{ моль/л}$$

Мувозанат концентрацияси бўйича H_3PO_4 ни ионланиш маҳсулоти бўйича α H_3PO_4 ни ионланиш даражасини ҳар уч босқичи учун топамиз:

$$\alpha_1 = \frac{[H_2PO_4^-]}{c_{H_3PO_4}^0} = \frac{2,3 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 0,23 \text{ ёки } 23 \%$$

$$\alpha_2 = \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{6,2 \cdot 10^{-8}}{2,3 \cdot 10^{-2}} = 2,7 \cdot 10^{-6}, \text{ ёки } 2,7 \cdot 10^{-4} \%$$

$$\alpha_3 = \frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-18}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,2 \cdot 10^{-11}, \text{ ёки } 1,1 \cdot 10^{-9} \%$$

Эритмадаги $[H^+] \ll c_{HA}^0$ α киймати тенглама бўйича аниқланиши мумкин:

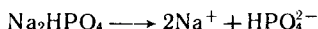
$$\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{c_{HA}^0} = \sqrt{\frac{K_{HA}c_{HA}^0}{c_{HA}^0}} = \sqrt{\frac{K_{HA}}{c_{HA}^0}}$$

Бундан

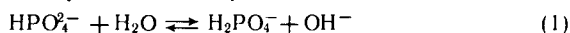
$$K_{\text{HA}} = \alpha_{\text{HA}}^2 C_{\text{HA}}^0$$

2. 0,1 М Na_2HPO_4 нинг рНи нимага тенг?

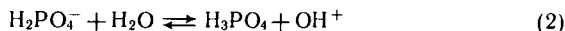
Сувли эритмада Na_2HPO_4 тузи амалда тўлик диссоциланади:



HPO_4^{2-} иони сув молекуласи билан бирикади:



ва сўнггра



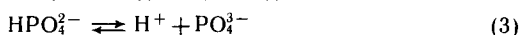
Мувозанат константаси ёзиб, уларнинг сон қийматларини топамиз

$$K_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] [\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_{\text{ш}}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{6,2 \cdot 10^{-8}} = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4] [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{\text{ш}}}{K_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,1 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-12}$$

$K_1 \sim 10^5$ марта K_2 дан катта, шу сабабли (2) схема бўйича бирикишни хисобга олмас ҳам бўлади.

Бундан ташқари HPO_4^{2-} иони диссоциланади:



Бу жараён учун

$$K_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

Реакция (3) бўйича ҳосил бўлган водород иони: $[\text{H}^+] = [\text{PO}_4^{3-}]$ (1) реакцияда ҳосил бўлган OH^- ионларини боғлайди: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ Шунинг учун эритмадаги Na_2HPO_4 нинг водород ионлари мувозанат концентрацияси, уларни фарқи бўйича аниқланади.

$$[\text{H}^+] = [\text{PO}_4^{3-}] - [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (4)$$

ёки

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] - [\text{PO}_4^{3-}]$$

H_2PO_4^- ва PO_4^{3-} ионлар концентрацияларини (1) ва (3) мувозанат константалари орқали ифодалаймиз:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{K_{\text{ш}}}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]} \quad (5)$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = K_{\text{HPO}_4^{2-}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

Сувнинг ион кўпайтмасидан, $\frac{K_{\Psi}}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}^+]$ келиб чиқади, у ҳолда (5) тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}} \quad (7)$$

(4) тенгламага (6) ва (7) тенгламадаги PO_4^{3-} ҳамда H_2PO_4^- концентрацияларини қўямиз:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HPO}_4^{2-}} \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} - [\text{HPO}_4^{2-}] \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}$$

куйидагини ҳосил қиламиз:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{HPO}_4^{2-}} - K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - [\text{HPO}_4^{2-}]}{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + [\text{HPO}_4^{2-}]}} \quad (8)$$

Бунда $K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 6.2 \cdot 10^{-8}$ га тенг ва у $[\text{HPO}_4^{2-}]$ га нисбатан анча кичик, чунки HPO_4^{2-} концентрацияси амалда Na_2HPO_4 ни бошланғич концентрациясига тенг, яъни 0,1 моль/л. Шунинг учун

$$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + [\text{HPO}_4^{2-}] \approx [\text{HPO}_4^{2-}]$$

ва (8) тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} K_{\text{HPO}_4^{2-}} [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} K_{\text{HPO}_4^{2-}}}$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + \text{p}K_{\text{HPO}_4^{2-}})$$

Ана шу формула билан 0,1 М Na_2HPO_4 нинг pH ини ҳисоблаймиз.

$$\text{pH} = 1/2 (7,21 + 12,30) = 9,76$$

Худди шунга ўхшаш эритмада NaH_2PO_4 тузининг pHи куйидаги формула бўйича ҳисобланишини кўрсатиш мумкин:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{\text{H}_3\text{PO}_4} + \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-})$$

Эритмада истаган МНА типли нордон туз pHи куйидаги формула билан ҳисобланади:

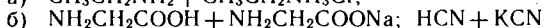
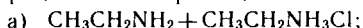
$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$$

M_2HA таркиб

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_2 + \text{p}K_3)$$

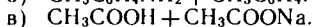
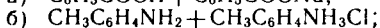
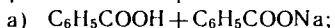
формула бўйича ҳисобланади.

3. Таркибида $pH=10,0$ бўлган буфер эритма компонентлари концентрация нисбатларини ҳисобланг:



Жавоб: а) 0,159; б) 0,589; в) 0,200.

4. Таркибида $pH=5,0$ бўлган буфер эритма компонентлари концентрация нисбатларини ҳисобланг.



Жавоб: а) 0,159; б) 3,55; в) 0,575

5. Эритма pH ни ҳисобланг ва таққосланг: а) 0,1 М HCl ва 0,1 М CH_3COOH ; б) 5 % ли HCl ва 5 % CH_3COOH эритмалари, в) таркибида 7 г/л HCl ва 7 г/л CH_3COOH бўлган эритмалар.

Жавоб: а) 1,00 ва 2,88; б) 0,14 ва 2,42; в) 0,72 ва 2,85

6. $HCOO^-$, H^+ ион концентрациялари ва pH ни ҳисобланг;

а) 0,03 М, $HCOOH$; б) 5 % ли $HCOOH$ эритмасида.

Жавоб: а) $[H^+] = [HCOO^-] = 2,24 \cdot 10^{-3}$, $pH=2,65$

б) $[H^+] = [HCOO^-] = 1,39 \cdot 10^{-2}$, $pH=1,86$.

7. OH^- , H^+ ион концентрациялари ва pH ни ҳисобланг:

а) 0,01 М NH_2OH ; б) 0,1 % NH_2OH эритмасида

Жавоб: а) $[OH^-] = 9,43 \cdot 10^{-6}$; $[H^+] = 1,06 \cdot 1,06 \cdot 10^{-9}$; $pH=8,97$;

б) $[OH^-] = 1,64 \cdot 10^{-5}$; $[H^+] = 6,10 \cdot 10^{-10}$, $pH=9,21$

8. 0,2 М H_2SO_4 ни H^+ , HSO_4^- ва SO_4^{2-} ион концентрацияларини ҳисобланг.

Жавоб: $[H^+] = 0,2102$; $[HSO_4^-] = 0,1898$; $[SO_4^{2-}] = 0,0102$.

9. 0,001 М салицилат кислотдаги водород ва салицилат ионлар концентрациясини ҳисобланг:

Жавоб: $[H^+] = 6,34 \cdot 10^{-4}$; $[Sal^{2-}] = 2,6 \cdot 10^{-11}$.

10. 0,2 М H_3PO_4 даги HPO_4^{2-} ва PO_4^{3-} ион концентрацияларини ҳисобланг.

Жавоб: $[HPO_4^{2-}] = 6,20 \cdot 10^{-8}$; $[PO_4^{3-}] = 9,04 \cdot 10^{-19}$

11. CH_3COOH қайси концентрацияда 30 % диссоциланади;

Жавоб: $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

12. CH_3COOH эритмасида водород H лар концентрацияси 10^{-4} моль/л ни ташкил қилади. Кислота концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $5,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

13. Эритма $pH=3,0$ бўлган $HCOOH$ концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $6,55 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

14. 0,1 М CH_3COOH да H^+ ионлар концентрацияси $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л ни ташкил этади. Кислота константаси диссоциланиш даражасини ҳисобланг.

Жавоб: $K = 1,71 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 1,3$ %.

15. Агар эритма молярлиги 2,57 ва $pH=0,04$ бўлса, $HCOOH$ ни диссоциланиш константасини ҳисобланг.

Жавоб: $1,94 \cdot 10^{-4}$.

16. Агар 0,46 % ли эритмада 4,2 % $HCOOH$ диссоциланган бўлса, унинг диссоциланиш константасини ҳисобланг.

Жавоб: $1,84 \cdot 10^{-4}$

17. Агар 0,3 М NH_3 эритмада унинг диссоциланиш даражаси 0,77% ни ташикл этса, унинг диссоциланиш константасини ҳисобланг. *Жавоб:* $1,79 \cdot 10^{-5}$.

18. Агар 100,0 мл 0,2 М CH_3COOH эритмага 30,0 мл 0,3 М CH_3COONa қўшилса, рН ва диссоциланиш даражаси қандай ўзгаради?

Жавоб: $\text{pH}=2,73$; $\alpha=0,94\%$ ва $\text{pH}=4,42$; $\alpha=0,025\%$.

19. 25 мл 0,2 М CH_3COOH ва 15 мл 0,1 М CH_3COONa аралашмасидан ҳосил бўлган эритмадаги H^+ , OH^- ионлар концентрацияси ва рН ни ҳисобланг. *Жавоб:* $\text{pH}=4,24$.

20. Қуйидаги аралаштирилган эритмалар рНини ҳисобланг.

а) 50 мл 0,1 М KH_2PO_4 ва 25 мл 0,2 М K_2HPO_4

б) 70 мл 0,2 М KH_2Cit^* ва 30 мл 0,1 М K_2HCit

в) 30 мл 0,2 М KH_2PO_4 ва 10 мл 0,1 М HCl

г) 210 мл 0,1 М Na_2CO_3 ва 90 мл 0,1 М HCl

д) 50 мл 0,15 М K_2HPO_4 ва 45 мл 0,3 М HCl

е) 30 мл 0,1 М KH_2PO_4 ва 25 мл 0,2 М KOH .

Жавоб: а) 7,21; б) 3,99; в) 2,85; г) 10,4Е; д) 1,54; е) 12,60

21. 100,0 мл сувда 0,34 г комплексон III $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{**}$ эритилди ва 10,0 мл 0,05 М HNO_3 қўшилди. Эритма рНини ҳисобланг. *Жавоб:* 2,67.

22. 100,0 мл сувда 0,34 г комплексон III эритилди ва 10,0 мл 0,05 М NaOH қўшилди. Эритма рНини ҳисобланг.

Жавоб: 6,16.

23. Қуйидаги аралаштиришдан олинган эритма рНини ҳисобланг:

а) 20,0 мл 0,02 М комплексон III ва 30,0 мл 0,01 М HCl ;

б) 40,0 мл 0,02 М комплексон III ва 10 мл 0,01 М NaOH .

Жавоб: а) 2,19, б) 5,42.

24. $\text{pH}=10,5$ эритма ҳосил қилиш учун 50,0 мл 0,1 М Na_2CO_3 га 0,2 М HCl дан қанча ҳажм қўшиш керак? *Жавоб:* 10,0 мл.

25. 40,0 мл 0,1 М K_3PO_4 эритма $\text{pH}=12,0$ бўлиши учун 0,1 М HCl дан қанча ҳажм қўшиш керак? *Жавоб:* 26,7 мл.

26. 30,0 мл 0,02 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ эритма $\text{pH}=2,0$ бўлиши учун 0,1 М HNO_3 дан қанча ҳажм қўшиш керак?

Жавоб: 9,0 мл.

27. 30,0 мл 0,02 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ эритма $\text{pH}=10,0$ бўлиши учун қанча ҳажм 0,1 М NaOH қўшиш керак?

Жавоб: 2,1 мл.

28. 70,0 мл 0,01 М HNO_3 эритма $\text{pH}=3,0$ бўлиши учун қанча масса $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритиш керак? *Жавоб:* 0,82 г.

29. 40,0 мл 0,01 М NaOH эритма $\text{pH}=5,5$ бўлиши учун қанча ҳажм $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритиш керак? *Жавоб:* 0,83

30. 0,5 л эритмада 4,1 г CH_3COONa бор. рНини ҳисобланг.

Жавоб: 8,88.

31. Тенг ҳажмли 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ва 0,2 М NaOH аралаштирилди. Эритма рНини ҳисобланг.

Жавоб: 8,48.

* Cit^- — лимон кислота аниони

** Y^{4-} — этилендиаминтетра сирка кислота аниони

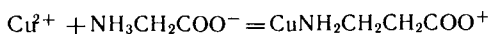
КОМПЛЕКС ҲОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

4.1. Комплекс бирикмаларнинг асосий характеристикалари

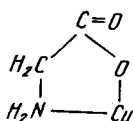
Комплекс бирикмалар марказий ион (атом) M ва уни ўраб олган лигандлардан тузилган. Айни бирикмаларнинг тузилиши физик-кимёвий ҳамда бошқа хоссаларининг ўзига хос мураккаблиги, комплекс (ёки координацион) бирикмалар ҳақидаги бир катор тушунча ва аниқлашларни пайдо бўлишига олиб келади. Лекин умумий жиҳатдан қабул қилинган янгича аниқ бир таъриф беришга эришилган эмас. Комплекс бирикма деб, икки ва ундан ортиқ заррачалардан ҳосил бўлган ва эритмада мустақил тура олиш хусусиятига эга бўлган заррача (заррачанинг бири металл иони бўлади) ларни тасаввур этамиз. Келтирилган таъриф унча аниқ бўлмаса ҳам, лекин у айни группа бирикмаларининг муҳим хусусиятларидан бирини ифодалайди.

Марказий ион билан бевосита боғланган атомлар ёки атом группасини кўрсатувчи сонга координацион сон дейилади ва у координацион бирикмаларнинг муҳим характерли хусусиятларидан бирини ифодалайди. Кўпинча тўрт ва олти, камдан-кам икки координацион сонлар учрайди. Координацион сонлар уч, беш ҳамда олтидан юқори бўлган бирикмалари жуда ҳам кам учрайди.

Лигандларни дентатлик ҳолати (лиганд латинча *dentatus* сўзидан олинган бўлиб тишли, демакдир) яъни марказий ион атрофидан маълум сондаги координацион ўрин эгаллаши билан характерланади. Моно — ёки бир дентатли лигандлар (OH^- , F^- , NH_3 ва бошқ.) бир марказий ион, би — ёки икки дентатли (этилендиамин, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ва бошқ.) икки ўрин эгаллайдилар ва ҳ. к. Беш, олти ва ундан юқори дентатли лигандлар ҳам мавжуд, аммо улар марказий ион ҳажми чегараланган бўлгани сабабли ҳар доим қўлланавермайди. Кўп дентатли лигандлар металл иони билан таъмирланганда одатда ёпиқ циклга эга бўлган координацияли бирикмалар ҳосил килади. Масалан, қуйидаги таъсирланиш реакцияси



да ҳосил бўлган бирикма битта беш аъзоли цикл ўзида тутади.



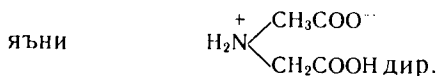
Айрим ҳолларда координацион бирикма молекуласида икки, уч ва ундан ортиқ сонга эга бўлган цикллар ҳам бўлади.

Беш ёки олти аъзо тутган циклли координацион бирикмаларни барқарорлик хусусиятини ортиб боришини Л. А. Чугаев ҳам сезган ва уни цикллар қоида сифатида номлади асарига умумлаштирган. Кейинчалик бир ёки бир нечта циклга эга бўлган координацион бирикмаларни хелатлилар (chelate — инглизча қисқичсимон сўздан олинган) ёки оддийгина хелатлар деб атадилар.

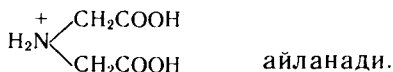
Бундай терминлашда кўп дентатли ҳолатлар ўзифода сифатида топди. Бунда координацион бирикма ҳосил бўлишида металл иони мустаҳкам ёпишиб олади. Ҳозирги замон аналитик кимёда катта аҳамиятга эга бўлган металл ионларини комплексонлар билан берган бирикмалари ҳолатларга типик мисол бўла олади.

Комплексонлар деб, полиаминополикарбон кислотага айтилади, ва уларнинг энг оддий вакили аминодисирка

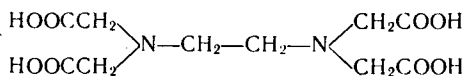
кислота ҳисобланади. Сувли эритмада улар бетаин структурага эга, яъни **биполяр** ҳолда мавжуд бўла олади. Бошқача айтганда, цвиттер-ионлари бўлиб, у қарама-қарши заряд ташувчи бўлади,



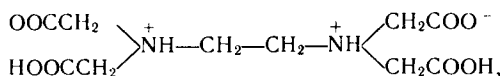
Кислотали эритмада карбоксил группа ҳам протонланади ва бимоляр цвиттер-ион оддий бир зарядли ионга



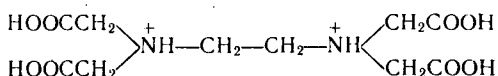
Комплекслардан этилендиаминтетрасирка кислота ЭДТА, ёки комплексон II кенг миқёсда маълум бўлган вакилларида ҳисобланади:



у иминодисирка каби эритмада цвиттер-ион ҳолда мавжуд бўлади, яъни



У кислотали муҳитга ўтганда олти негизли кислота катионига айланади.



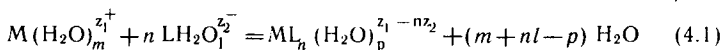
ЭДТА нинг икки натрийли тузи комплексон III ёки трилон Б ном билан ҳам маълумдир ва б.

Комплексонларнинг эритмадаги мувозанати анча мураккаб характерга эга. Одатда уларни ҳисоблашда (3.39—3.41) тенгламадаги нисбатлардан фойдаланилади. Ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, рН нинг истаган катталигида 0,5 дан 0,3 оралиғида эритмадан бир вақтнинг ўзида 3—4 заррача сезиларли миқёсда мавжуд бўлиб, уларни ҳар бирининг улуши 50 % дан ортмас экан. Яна гетероатомли (олтингугурт, кислород ва бошқалар) комплексонлар ҳам маълум. Карбоксил группадан бошқа кислота группаларидан алкилфосфон, алкиларсон, оксигруппа ва ҳ. к. комплексонлар ҳам бор.

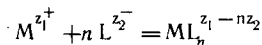
Комплексонлар аҳамияти жуда ҳам каттадир. Комплексонларнинг пайдо бўлиши унинг келажагига ҳамда аналитик кимё соҳасида ҳар томонлама қўллаш учун имконият яратиб берди. Янги анализ усуллари ишлаб чиқилди ва қўпчилик мураккаб аналитик муаммоларни осонликча ечиш йўллари топилди. Комплексонлар ёрдамида 60 дан қўп элемент аниқланган бўлиши мумкин. Ҳозирги вақтда аналитик кимё бўлимларидан деярли биронтаси ҳам комплексонларни қўлламай четлаб ўтиши мумкин эмас. Қўпчилик халқ хўжалиги соҳаларида ҳам комплексонлар самарали қўлланилади.

4.2. Координацион бирикма эритмаларида мувозанат

Сувли эритмаларда ионлар гидратланган (сувсиз эритмада сольватланган бўлгани учун комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакция тенгламаси қуйидаги кўринишга эга бўлади.

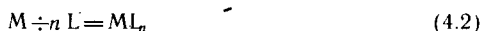


Аммо, (4.1) схема жуда ҳам катта-кўпол, уни соддалаштириш учун комплекс ҳосил бўлиш реакциясини одатда анча оддийроқ кўринишда ёзилади:



Бунда реакция қатнашувчилари гидратланган (сольватланган) деб қаралади.

Оддийроқ ёзиш мақсадида ионлар зарядини ташлаб юборилса, у ҳолда эритмада комплекс ҳосил бўлишининг оддий схемасини ёзишимиз мумкин:

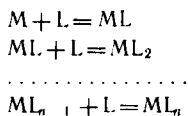


Лиганд сифатида факатгина ионлар эмас, балки нейтрал молекулалар (аммиак, аминлар, тиомочевина ва б.) ҳам бўлиши мумкин.

Комплекс ҳосил бўлиш реакция мувозанат константаси (4.2) ни комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константаси деб аталади.

$$\beta_n^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_M a_L^n} \quad (4.3)$$

Комплекс бирикма ҳосил бўлиш ва диссоциланиш жараёни ҳақиқатдан ҳам босқич билан боради:



Тегишли мувозанат константаси

$$x^0 = \frac{a_{ML_n}}{a_{ML_{n-1}} a_L}$$

босқичли барқарорлик константаси дейилади. Уни умумий ёки барқарорлик константаси йиғиндисини ифодалаган фарқи 4.3*. тенгламада берилган. Босқичли барқарорлик константаси умумий константа билан оддий боғланишда бўлади:

$$\beta_n^0 = x_1^0 x_2^0 \dots x_{n-1}^0 x_n^0$$

Энг оддий М комплекс, масалан, NiNH_3^{2+} умумий ва босқичли барқарорлик константаси тушунчаси бир-бирига тўғри келади:

$$\text{Ni}^{2+} + \text{NH}_3 = \text{NiNH}_3$$

$$\beta_1^0 = \kappa_1^0 = \frac{a_{\text{NiNH}_3^{2+}}}{a_{\text{Ni}^{2+}} a_{\text{NH}_3}}$$

Заррача активлигини унинг концентрацияси (2.4) ора-сидаги боғлиқлигини ҳисобга олиб, (4.3) тенгламани ёзиш мумкин:

$$\beta_n^0 = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] [\text{L}]^n} \frac{\gamma_{\text{ML}_n}}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{L}}^n} = \beta_n \frac{\gamma_{\text{ML}_n}}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{L}}^n}$$

бунда β_n — концентрацион барқарорлик константаси

$$\beta = \frac{\text{ML}_n}{[\text{M}] [\text{L}]^n} \text{ га тенг} \quad (4.5)$$

Активлик коэффициенти эритма ион кучига боғлиқлиги (2.8) тенглама орқали берилади. (4.4) тенгламани логарифмлаб ва уни (2.8) тенглама билан бирлаштирилса,

$$\lg \beta_n = \lg \beta_n^0 + \Delta v z_i^2 A \left(\frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0,2 J \right) \text{ олинади} \quad (4.6)$$

бунда β_n^0 ва β_{1n} лар тенглиги термодинамик ва концентрацион кўпайтмалар; А — Дебай-Хюккел (сувли эритма учун $25^\circ \text{ A} = 0,509$) назарияси бўйича ҳисобланган коэффициент;

$$\Delta v z_i^2 = z_{\text{ML}_n}^2 - z_{\text{ML}}^2 - n z_{\text{L}}^2; \quad J — \text{ион кучи.}$$

* Барқарорлик константа катталигини тескари ишораси, бека-рорлик константаси дейилади:

$$K_n^0 = \frac{1}{\beta_n^0} = \frac{a_{\text{M}} a_{\text{L}}^n}{a_{\text{ML}_n}}$$

ҳамда унга тегишни босқичли барқарорлик константани ҳисоблашга имкон беради.

$$K_n^0 = \frac{1}{\kappa_n^0} = \frac{a_{\text{ML}_{n-1}} a_{\text{L}}}{a_{\text{ML}_n}}$$

Таъсирланувчи заррача заряди қанча катта бўлса, ион кучи эффекти ҳам шунча кучли бўлади. (4.6) тенглама ион кучи 0,7...0,8 оралиғида бўлган эритмалар учун чегараланган. Ион кучи қиймати қанча катта бўлса, ион кучини ортиши билан барқарорлик константаси ҳам ортади.

Доимий ион кучига эга бўлган эритмаларда концентрацион барқарорлик константалари ўзларининг доимийлигини саклайди, бу эса эритмаларда тўғридан-тўғри мувозанат концентрацияларини ҳисоблашга имкон беради.

Барқарорлик константасини топиш учун одатда, тажриба натижаси бўйича осон ҳисобланувчи ва барқарорлик константаси билан оддий математик боғланишда бўлган махсус функцияни қўлланилади. Я. Бьеррум таклиф этган «ҳосил бўлиш функцияси» $\bar{n}$ жуда ҳам кенг таркалди:

$$\bar{n} = \frac{c_L^0 - [L]}{c_M^0}$$

бунда c_L^0 ва c_M^0 лар лиганд ва комплекс ҳосил қилувчи металл (марказий ион) га тегишли умумий концентрация; $[L]$ эса лиганднинг мувозанат концентрацияси.

Ҳосил бўлиш функцияси $\bar{n}$ комплекс ёки комплекслар билан боғланган лиганд концентрациясини комплекс ҳосил қилувчи металл ионининг концентрацияга нисбатини тасвирлайди. Ҳосил бўлиш функциясининг физик маъноси ўзига хос ўртача координатсион сон ҳисобланади ва у нулдан фарқланиши мумкин. Эритмада комплекс ҳосил бўлмаса, ($c_L^0 = L$) дан максимал тўйинган координатсион сон қийматигача ўзгариши мумкин.

Ҳосил бўлиш функциясини барқарорлик константа билан боғликлигини қуйидаги мулоҳаза бўйича қарор топтириш мумкин. Комплекс $ML, \dots, ML_2, \dots, ML_n$ лар билан боғланган лиганд концентрацияси

$$c_L^0 - [L] = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]$$

га тенг бўлади ёки, (4.5) ни ҳисобга олган ҳолда:

$$c_L^0 - [L] = \beta_1 [M] [L] + 2\beta_2 [M] [L]^2 + \dots + n\beta_n [M] [L]^n \quad (4.7)$$

Металлнинг умумий концентрациясини қараш мумкин:

$$c_M^0 = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

ёки (4.5) ни ҳисобга олиб:

$$c_M^0 = [M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2 + \dots + \beta_n [M] [L]^n \quad (4.8)$$

(4.7) ни (4.8) га бўлинса,

$$n = \frac{c_L^0 - [L]}{c_M^0} = \frac{\beta_1 [L] + 2\beta_2 [L]^2 + \dots + n\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \text{ олинади.}$$

Баркарорлик константани ҳосил бўлиш функцияси бўйича ва бошқа тажриба натижалари бўйича ҳисоблаш-ни бир нечта усули мавжуд. Кейинги вақтларда кенг тарқалган статистик принципга асосланган машинада ҳисоблаш усули ҳақиқатга яқин аниқ усул ҳисобланади.

Баъзи бир саволларни ечишда айни комплекс M улуши-ни топиш масаласи, яъни уни нисбий концентрациясини аниқлаш вужудга келди:

$$x_{ML_n} = \frac{[ML_n]}{c_M^0}$$

$$x_{ML_n} = \frac{\beta_n [M] [L]^n}{c_M^0} \quad (4.9)$$

(4.8) тенгламани (4.9) га қўйилса,

$$x_{ML_n} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} \text{ олинади} \quad (4.10)$$

x_{ML_n} катталиги $x_{ML_n} = 0$ дан $[ML_n] = 0$ бўлганда, яъни айни комплекс бўлмаганда), то $x_{ML_n} = 1$ (бошқа $[ML_n] = c_M^0$ комплекс йўқ бўлганда) гача ўзгариши мумкин.

Мисол тариқасида, 0,5 М $HClO_4$ иштирокида ҳамда Hg^{2+} ионлар гидролизини олдини олиш ва берилган ион кучини таъминловчи қийматга эга бўлган таркибда $1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Hg(ClO_4)_2$ ва 0,020 моль/л $NaCl$ тутган эритмадаги босқичли комплекс ҳосил бўлиш маҳсулотининг микдорини ҳисоблаймиз.

Эритмада хлоридли комплекс $HgCl^+$, $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ ва $HgCl_4^{2-}$ лар ҳосил бўлади, уларни айни шароитда баркарорлик мувозанати $\beta_{HgCl^+} = 5,50 \cdot 10^6$, $\beta_{HgCl_2} = 1,66 \cdot 10^{13}$, $\beta_{HgCl_3^-} = -1,48 \cdot 10^{14}$, $\beta_{HgCl_4^{2-}} = 1,45 \cdot 10^{15}$ га тенг. Эритмадаги хлорид-ионлар мувозанат-концентрация-си, айни ионларнинг умумий концентрациясига яқин бўлади, яъни $[Cl^-] = 0,020$ моль/л, чунки Hg^{2+} ион концентрацияси анча кичик.

Хар бир комплекс улушини (4.10) тенглама бўйича ҳисоблаймиз:

$$x_{\text{HgCl}^+} = \frac{5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2}}{1 + 5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14}}$$

$$\frac{(2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} (2,0 \cdot 10^{-2})^4}{(2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 1,37 \cdot 10^{-5};$$

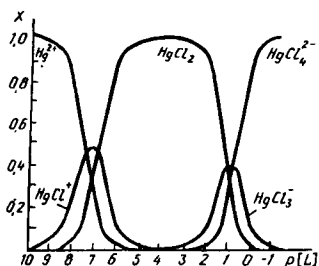
$$x_{\text{HgCl}_2} = \frac{1,66 \cdot 10^{13} (2,0 \cdot 10^{-2})^2}{1 + 5,50 \cdot 10^6 \cdot 2,0 \cdot 10^{-2} + 1,66 \cdot 10^{13} \cdot (2,0 \cdot 10^{-2})^2 + 1,48 \cdot 10^{14}}$$

$$\frac{(2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} (2,0 \cdot 10^{-2})^4}{(2,0 \cdot 10^{-2})^3 + 1,45 \cdot 10^{15} (2,0 \cdot 10^{-2})^4} = 0,8246;$$

$$x_{\text{HgCl}_2^-} = 0,1466; \quad x_{\text{HgCl}_4^{2-}} = 0,0288;$$

Шунга ўхшаш усул билан хлоридларни бошқа концентрацияларида ҳам комплексларнинг моляр улуши ҳисобланади. Ҳисоблаш натижалари график кўринишда $x_{\text{ML}} = f[\lg [L]]$ берилди. Шундай қилиб, мувозанат диаграммаси ёки комплекс шакллариининг бўлиниш диаграммаси ҳосил қилинади.

Симоб хлорид эритмасининг комплекс мувозанатининг диаграммаси 4.1-расмда келтирилган. Бундан HgCl_2 комплекси катта қисми эгаллаши кўриниб турибди. Комплекс HgCl^+ ва HgCl_3^- ларнинг максимал улуши 40...50% га етади ва уларнинг мавжуд бўла олиш соҳаси эса унча катта эмас. Хлориднинг мувозанат концентрацияси 1,0 М ва ундан юқори бўлса, у ҳолда эритмада HgCl_4^{2-} комплекс мавжуд бўлади.



4.1-расм. Симоб (II) хлорид комплекслари эритмаларидаги мувозанат диаграммаси

4.3. Баркарорлик константалари ва Гиббснинг стандарт энергиясининг ўзгариши

Баркарорлик константаси β^0 , лиганд ва марказий атом координацион бирикма ҳосил бўлишида Гиббснинг стандарт энергиясининг ўзгариши билан боғланган, унинг тенгламаси

$$\Delta G^0 = -RT \ln \beta^0 \quad (4.11)$$

ΔG^0 катталиги Гиббснинг стандарт энергияси оркали ҳар бир комплекс ҳосил бўлиш реакциялари иштирокида (2.14) типли тенглама ёрдами билан ҳисоблаш мумкин. Сўнгра, (4.11) нисбатлари бўйича барқарорлик константасини ҳисоблаш мумкин.

Масалан, реакцияда Гиббснинг стандарт энергия ўзгариши,



298,15 К да

ΔG^0 (4.12) $= \Delta fG^0$ (HgCl_2) эритма, H_2O , станд. с, диссоциланмаган, 298,15 К) $-\Delta fG^0$ (Hg^{2+} эритма, H_2O , станд. с, 298,15 К) $-2\Delta fG^0$ (Cl^- , эритма, H_2O , станд. с., 298,15 К) га тенг бўлади (4.13)

Маълумотномада берилгани бўйича топамиз:

ΔfG^0 (HgCl_2 эритма, H_2O станд. с, гип. диссоциланмаган 298,15 К) $= -177,23$ кЖ/моль;

ΔfG^0 (Hg^{2+} эритма, H_2O , станд. с. 298,15 К) $= 164,68$ кЖ/моль;

ΔfG^0 (Cl^- , эритма, H_2O , станд. с. 298,15 К) $= -131,26$ кЖ/моль.

Бу қийматларни (4.13) тенгламага қўямиз:

$\Delta G^0_{(4.12)} = -177,23 - 164,68 - 2(-131,26) = -79,39$ кЖ/моль. (4.11) тенглама бўйича HgCl_2 ни барқарорлик константа логарифминини топамиз:

$$\begin{aligned} \lg \beta^0_{\text{HgCl}_2} &= \frac{79390}{2,303} = \frac{79390}{2,303 \cdot 8,313 \cdot 298,15} = \\ &= \frac{79390}{5707,93} = 13,91 \end{aligned}$$

4.4. Эритмадаги координацион бирикма мувозанатига ҳароратнинг таъсири

(2.12) тенгламага биноан барқарорлик константасини ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\frac{d \ln \beta}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (4.14)$$

бунда ΔH — комплекс ҳосил бўлиш реакциясида энтальпиянинг ёки иссиқлик эффекти ўзгариши.

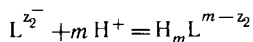
(4.14) тенгламадан координацион бирикмаларнинг барқарорлик константаси экзотермик реакциялар йўналишида ҳароратнинг ортиши билан камайиши, эндотермикларда эса ортиши кўриняпти. Кўпчилик муҳим координацион бирикмаларнинг ҳосил бўлиш иссиқлик эффекти 10,0..15,0 кЖ/моль дан ортмайди, бундай ҳарорат 10°C га ошганда барқарорлик константаси ўзгаришинини 0,1 логарифмланган бирликдан катта бўлмаслигини кўрсатади. Кўпчилик ҳолларда бундай ўзгаришларни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Кўпчилик аминлар ва бошқа, нейтрал

лигандлардан комплекслар ҳосил бўлиши экзотермик реакция билан боради, уни иссиқлик эффекти жуда катта (40 кЖ/моль ва ундан юқори) бўлади. Бундай система-ларга ҳароратли тузатиш киритилиши, уларда амалий кизиқиш уйғотиши мумкин.

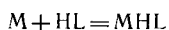
Кўпчилик координатсион бирикмаларнинг барқарорлик константларини ҳароратга боғлиқлиги, эгилган парабола кўринишига эга, яъни ҳарорат таъсири фақат барқарорлик константаси билан чегараланиб қолмайди. Комплекс ҳосил бўлиш мувозанати, деярли ҳар доим кислота асосли бириқиш мувозанати билан мураккаблашади. Бундай реакцияларни мувозанат константаси ҳамда (2.12) тенглама ёки (2.14) га бўйсунди ва истаган реакциянинг йиғиндиси билан тўлиқ бориши, реакция эндотермик бўлганда ҳароратнинг ортиши билан ортади, реакция экзотермик бўлса, у ҳолда камаяди. Бундан ташқари, ҳароратнинг ортиши янги кимёвий жараёнларнинг йўналишига олиб келиши мумкин, баъзи бир лигандларни парчаланиши ёки ҳаво кислороди билан оксидланиши ёки комплекс ҳосил қилувчилар, полифосфатларни гидролизи ва ҳ. к. лар бўлиши мумкин.

4.5. Шартли барқарорлик константалари

Реал шароитларда координатсион бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакцияси жуда ҳам камдан-кам ҳолларда (4.1) схема бўйича йўналади. Бунга сабаб марказий ион M ёки L лиганднинг pH га ҳамда эритма таркибига боғлиқлиги туфайли эритмада жуда кўп хилдаги шаклларни мавжуд бўлишидир. Кўпгина лигандлар (кучсиз кислота анионлари, аминлар ва ҳ. к.) протонга мойиллиги анча кучли бўлиб, эритмада протонланиши мумкин:



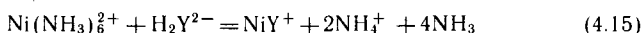
Бу реакциялар натижасида лиганд L^{z-} нинг мувозанат концентрацияси камаяди. Айни бир вақтда, металл ионининг гидролизини олдини олиш учун кўпинча кислота-ли муҳит зарур бўлади. Реал шароитда протонланган заррача HL , H_2L ва ҳ. к. лар ҳам лиганд сифатида киришиши мумкин:



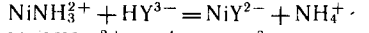
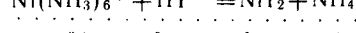
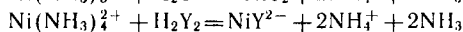
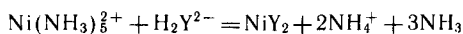
Бу умумий кўринишни мураккаблаштиради.

Асосий компонентлар билан бирга эритмага киритилган бир катор лигандлар, масалан, буфер аралашма компонентлари ҳам бўлиши мумкин. Бундай системаларда конкуренцияланувчи мувозанат вужудга келади, ёки турли лигандлар билан комплекслар ҳосил қилади, буни ҳам эътиборга олиш керак бўлади. Эритмада кўп сондаги мувозанатни ҳисобга олиш, математик аппаратни қўллашни анча мураккаблаштиради ва одатда ЭХМ ни қўллашни талаб қилади.

Агар, масалан, аммиакли никель нитрат эритмасига ЭДТА (H_2Y^{2-}) ни сувли эритмаси қўшилса, у ҳолда уларнинг энг оддий бирикш схемасини қуйидаги тенглама бўйича караш мумкин.



Бу схемани яна чуқурроқ каралса, эритмада аммиакли комплекс ва лигандларнинг босқичли мувозанатини ҳисобга олиш керак бўлади. Айни ҳолда битта (4.15) тенглама ўрнига яна бир нечтаси пайдо бўлади:



Айни вақтда ҳар бир ҳолатни ҳисобга олиб, кимёвий реакция ва материал баланси тенгламаларини ёзиб сўнгра системани кўп номаълумли тенглама билан ечилади. Бу жуда қийин ва машаққатли бўлиб ҳар доим ҳам зарур бўлавермайди.

Қўпгина аналитик кимё масалаларида кимёвий мувозанатни мураккаб йўллар билан ҳисоблаш шарт эмас. Қўпинча фақат биргина лиганд билангина координацион бирикма концентрациясини ёки қандайдир концентрация йиғиндисини ҳисоблаш керак бўлади. Бундай ҳисоблашлар Г. Шварценбах томонидан киритилган, сиртдан ёки шартли барқарорлик константаси ёрдамида осонгина бажарилади. Айни ҳолда никелни этилендиаминтетраацетат комплекси аммиакли муҳитда қуйидаги қўринишга эга бўлади.

$$\beta^1_{\text{NiY}^{2-}} = \frac{[\text{NiY}^{2-}]}{[\text{Ni}^{2+}]^1 [\text{Y}^{4-}]^1} \quad (4.16)$$

унда $[\text{Ni}^{2+}]^1$ ва $[\text{Y}^{4-}]$ лар Ni^{2+} ва Y^{4-} ва боғланмаган NiY^{2-} ҳамда эритмада бўлган бошқа шакллар мувозанат концентрация йиғиндиларидир.

Эритмадаги Ni^{2+} билан боғланмаган NiY^{2+} ни мувозанат концентрациялари йиғиндиси айни вақтда тенг бўлади:

$$[\text{Ni}^{2+}]' = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiNH}_3^+] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + \dots + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \quad (4.17)$$

Тенглама (4.17) ни $[\text{Ni}^{2+}]$ га бўламиз:

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]'}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \frac{[\text{NiNH}_3^+]}{[\text{Ni}^{2+}]} + \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} + \dots + \frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} \quad (4.18)$$

Аммо

$$\frac{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = \beta_n [\text{NH}_3]^n \quad (4.19)$$

Тенглама (4.19) ни (4.18) га қўйилса

$$\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Ni}^{2+}]} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_6 [\text{NH}_3]^6 = \alpha_{\text{NiNH}_3} \quad (4.20)$$

α_{NiNH_3} катталиги ёки умумий шаклда, қўшимча реакция коэффициенти ёки α -коэффицент дейилади. Агар қўшимча реакция йўқ бўлса, у ҳолда $[\text{L}] = 0$ ва $[\text{M}]^1 = [\text{M}]$ бўлади.

Худди шунга ўхшаш протон билан бирикувчи лигандни қўшимча реакция коэффициенти топилади. Y^{4-} ионларнинг мувозанат концентрация йиғиндиси яъни комплекс NiY^{2-} га боғланмаган заррача қуйидагига тенг бўлади:

$$[\text{Y}^{4-}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] = [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

Айни катталикни $[\text{Y}^{4-}]$ га бўлсак:

$$\frac{[\text{Y}^{4-}]^1}{[\text{Y}^{4-}]} = 1 + \frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} + \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{[\text{Y}^{4-}]} + \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]} \quad (4.21)$$

Тенглама (4.21) нинг ўнг томонини кислота ионланиш константаси ва водород ионларининг мувозанат концентрацияси билан ифодалаш мумкин:

$$\frac{[\text{HY}^{3-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_4}; \quad \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_3 K_4} \quad \text{ва ҳоказо}$$

Айни катталикларни (4.21) тенгламага қўйсақ лиганд қўшимча реакция коэффицентини топамиз:

$$\frac{[Y^{4-}]'}{[Y^{4-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_4} + \frac{[H^+]^2}{K_3K_4} + \frac{[H^+]^3}{K_2K_3K_4} + \frac{[H^+]^4}{K_1K_2K_3K_4} = \alpha_{Y[H^+]} \quad (4.22)$$

(4.20) ва (4.22) ифодаларни (4.16) га қўямиз:

$$\beta_{NiY^{2-}}^1 = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]\alpha_{NiNH_3}[Y^{4-}]\alpha_{Y[H^+]}} = \frac{\beta_{NiY^{2-}}}{\alpha_{NiNH_3}\alpha_{Y[H^+]}} \quad (4.23)$$

(4.23) нисбатларни шартли барқарорлик констант $\beta_{NiY^{2-}}^1$ ни $\beta_{NiY^{2-}}$ концентрацион ва қўшимча реакция коэффицентини билан боғлаймиз.

Кайд қилинган рН ва қўшимча лигандни доимий концентрацияси, айни вақтда NH_3 шартли барқарорлик константаси доимий қийматга эга ҳисобланади.

Қўшимча реакция коэффицентини канча катта бўлса шартли мувозанат константа шунча кичик бўлади, ва бинобарин, айни шароитда, NiY^{2-} концентрацияси шунча кичик бўлади.

Шартли барқарорлик константа амалда катта аҳамиятга эга, чунки кайд қилинган рН ва қўшимча лиганд реакциясида улар доимий бўлиб, улар билан бошқа ҳисоблашлар каби оддий мувозанат константи ҳисоблашда фойдаланиш мумкин.

Шу билан бирга шартли константани ҳисоблашдан фойдаланиш учун анча меҳнат талаб қилинади, чунки қўшимча реакция коэффицентини олдиндан ҳисоблаш ва жадвалга киритиш мумкин.

4.6. Эритмада комплекс ҳосил бўлиш реакция тезликлари

Реагент концентрацияси, ҳарорат, эритувчи ва система ни мустиқил хоссасига боғлиқлигига қараб комплекс ҳосил бўлиш тезлиги жуда ҳам кенг ораликда ўзгаради. Қўпчилик аорганик ва органик лигандлар билан комплекслар ҳосил бўлиш реакцияси ва диссоциланиш жуда ҳам тез боради. Булар л о б и л ь к о м п л е к с л а р деб аталади. Бундай комплексга мис тузлари билан аммиакнинг аралашииидан осонликча ҳосил қилинадиган мис тетрамин $Cu(NH_3)_4^{2+}$ мисол бўла олади, унга кислота қўшилса тезда парчланади.

Ички сфера жуда ҳам секин бирикадиган ёки умуман таъсирланмайдиган комплекс бирикмалар инерт комплекслар деб аталади. Масалан, $\text{Co}(\text{NN}_3)_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ва бошқалар инерт комплекслар ҳисобланади. Булар хатто кучли кислотали эритмада ҳам парчаланмайди. Комплексларни беқарор ва инертга бўлиш шартлидир, чунки бу группа ўртасида катъий далиллар билан чегара қўйиш мумкин эмас.

Таубе бўйича 0,1 М эритмада иштирок этаётган реакция уй ҳароратида 1 минут ичида тугалланса, беқарор комплекс бирикма дейилади. Аммо бундай критерий қўйиш ихтиёрий бўлиб қолади.

Анализни олиб боришда секинлик билан комплекс ҳосил бўлиши кўпчилик ҳолда унча фойдали эмас, чунки анализ вақтини чўзади ёки мураккабланишига олиб келади. Аммо руҳни чўктиришда $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ни инерт бўлиши ижобий факт ҳисобланади, чунки ферроцианидни парчаламай чўкма ҳосил бўлишга олиб келади.

Реакция тезлигига ҳароратнинг таъсири Аррениус тенгламаси оркали берилади: $k = A_n e^{-E/RT}$, бунда k — тезлик константаси. E — активлаштириш энергияси.

Ҳароратнинг ортиши билан комплекс ҳосил бўлиш тезлиги ҳам кучаяди.

Саволлар

1. Координацион бирикма ML_n учун барқарорлик константа ифодасини ёзинг. У ҳарорат, комплекс бирикма концентрацияси ва эритма ион кучига боғлиқ бўладими?

2. Қайси эритмада никель ионлари концентрацияси кўпроқ ва қайсинисида камроқ:

а) 0,1 М NiSO_4 ; б) 0,1 М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$; в) 0,1 М $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ ни 1 моль/л NH_3 тутган эритмасида?

3. Чўкмаларни эриш реакциялари бўйича эритмадаги мувозанат. Константасини ҳисоблаш формулаларини келтириб чиқаринг: а) AgCl NH_3 да; б) AgBr $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в) Ag JKCN да; г) Ag_2CrO_4 NH_3 да; д) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ NH_3 да; е) HgS KI да; ж) Ag_3PO_4 NH_3 да; з) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ NaOH да.

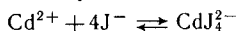
4. Бирикиш реакциялар йўналиши ўзгарадими, ҳисоблаш йўли билан кўрсатинг:

- а) 0,1 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ва 0,5 М NH_3 ни 1,0 М KCN иштирокида;
- б) 0,1 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ва 0,5 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни 1,0 М KCN иштирокида;
- в) 0,1 М CuSO_4 ва 0,1 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни 1,0 М NH_3 иштирокида;
- г) 0,1 М NiSO_4 ва 0,2 М Na_2S ни 1,0 М NH_3 иштирокида;
- д) 0,1 М AlCl_3 ва 0,1 М Na_3PO_4 ни 1,0 М KF иштирокида;
- е) 0,1 М BiCl_3 ва 0,3 М KCl ни 1,0 М KI иштирокида;

5. Нима учун HgS концентранган хлорид ва нитрат кислотада эримайди, лекин зар сувида яхши эрийди?

1. Таркибида 0,1 моль $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ва 2 моль KI бўлган 1 л эритмадаги Cd^{2+} ионлари концентрациясини ҳисобланг.

Кўрсатилган шароитда Cd^{2+} ионларининг ҳажми амалда CdJ_4^{2-} комплекс ионларига боғланади. Бу комплексни ҳосил бўлиш мувозанати,



барқарорлик константаси билан характерланади:

$$\beta_{\text{CdJ}_4^{2-}} = \frac{[\text{CdJ}_4^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{J}^-]^4} = 1,26 \cdot 10^6$$

Лиганд анча ортикча бўлганда ва барқарорлик константа етарли миқдорда катта бўлса, $[\text{CdJ}_4^{2-}] = C_{\text{Cd}^{2+}} = 0,1$ моль/л, $[\text{J}^-] = c_{\text{J}^-}^0 - 4c_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 2 - 4 \cdot 0,1 = 1,6$ моль/л деб қабул қилиш мумкин.

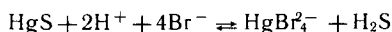
Кадмийни аква-ион мувозанат концентрациясини қуйидаги формула бўйича ҳисоблайдилар.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cd}^{2+}}^0}{\beta_{\text{CdJ}_4^{2-}} (c_{\text{J}^-}^0 - 4c_{\text{Cd}^{2+}}^0)^4} = \frac{0,1}{1,26 \cdot 10^6 \cdot (1,6)^4} = 1,21 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ эритмасига KI қўшиш билан Cd^{2+} концентрацияси 0,1 М дан $1,21 \cdot 10^{-8}$ моль/л га камаяди.

2. Симоб (II) сульфид HgS ни эрувчанлигини (моль/л) 1 HBr да ҳисобланг.

Эриш реакция тенгламасига биноан



Мувозанат константасини топамиз:

$$K = \frac{[\text{HgBr}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+][\text{Br}^-]^4} \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}]} = \frac{\beta_{\text{HgS}} \beta_{\text{HgBr}_4^{2-}}}{K_{1,2}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-52} \cdot 1,0 \cdot 10^{21}}{2,5 \cdot 10^{-20}} = 6,4 \cdot 10^{-12}.$$

Мувозанат концентрацияни мувозанат константа ифодасига қўямиз:

$$K = \frac{x^2}{(1-2x)^2(1-4x)^4} = 6,4 \cdot 10^{-12}$$

K ни қиймати жуда ҳам кичик, шу сабабли $1-2x \approx 1$ ва $1-4x \approx 1$ моль/л бўлади. Бундан, $x^2 = 6,4 \cdot 10^{-12}$ ва $x = 2,53 \cdot 10^{-6}$ моль/л га тенг бўлади.

3. 1 М $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ ни босқичли диссоцилани-

шидан ҳосил бўлган маҳсулотнинг мувозанат концентрациясини ҳисобланг.

Сувли эритмада $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$ амалда $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ва ClO_4^- ларга тўла диссоциланади, шу сабабли

$$c_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2}^0 = 1 \text{ моль/л};$$

$$c_{\text{ClO}_4^-}^0 = 2c_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2}^0 = 2 \text{ моль/л}$$

Комплекс ион $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ босқич билан диссоциланади, ҳисоблаш учун рухнинг аммиаки комплексининг барқарорлик константасидан фойдаланамиз:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = 1,52 \cdot 10^2; \quad \beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = 5,5 \cdot 10^6;$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = 2,69 \cdot 10^4; \quad \beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,0 \cdot 10^8;$$

Унга заррача моляр улуши ифодасини киритамиз, яъни: $\alpha_{\text{Zn}^{2+}}$;

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}}; \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}}; \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} \text{ ва } \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}}.$$

Ионлар мувозанатини кўриб чиқиш вақтида

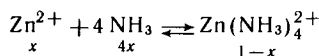
$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{1}{D}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_1 [\text{NH}_3]}{D}, \quad \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = \frac{\beta_2 [\text{NH}_3]^2}{D},$$

$$\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = \frac{\beta_3 [\text{NH}_3]^3}{D} \text{ ва } \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = \frac{\beta_4 [\text{NH}_3]^4}{D}.$$

бундан

$$D = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2 + \beta_3 [\text{NH}_3]^3 + \beta_4 [\text{NH}_3]^4$$

Ҳар бир заррачанинг моляр улушини ҳисоблаш учун, айни эритмадаги NH_3 мувозанат концентрациясини билиш шарт. Уни ҳисоблашда кетма-кетлик, яқинлашишдан фойдаланамиз. Биринчи яқинлашишда ҳосил бўлиш мувозанат константаси йиғиндисига асосланиб, NH_3 мувозанат концентрациясини ҳисоблаймиз:



$1-x \approx 1$ моль/л ни эътиборга олиб,

$$x = \sqrt[5]{\frac{1}{5,0 \cdot 10^8 \cdot 4^4}} = \sqrt[5]{7,8 \cdot 10^{-12}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Демак, $[\text{NH}_3] = 4(6,0 \cdot 10^{-3}) = 2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л ва $D = 262,0$ бўлади..

Ундан $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1/262,0 = 3,82 \cdot 10^{-3}$;

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} &= 3,65/262,0 = 1,39 \cdot 10^{-2}; \\ \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} &= 15,5/262,0 = 5,92 \cdot 10^{-2}; \\ \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} &= 76,0/262,0 = 2,90 \cdot 10^{-1}; \\ \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} &= 165,9/262,0 = 6,33 \cdot 10^{-1}.\end{aligned}$$

NH_3 бўйича текшириш (контрол) балансини тузамиз:

Комплекс $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ га киради: $6,33 \cdot 10^{-1} \cdot 1,4 = 2,532$ моль/л.
 Комплекс $\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ га киради: $2,90 \cdot 10^{-1} \cdot 1,3 = 0,870$ моль/л.
 Комплекс $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ га киради: $5,92 \cdot 10^{-2} \cdot 1,2 = 0,118$ моль/л.
 Комплекс $\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}$ га киради: $1,39 \cdot 10^{-2} \cdot 1,1 = 0,014$ моль/л.

Ҳаммаси бўлиб комплексга 3,534 моль/л NH_3 бириккан бўлади.

Бинобарин, боғланмаган аммиак $4,000 - 3,534 = 0,466$ моль/л дир. Айни NH_3 ни мувозанат концентрацияси ҳисобда берилгандан сезиларли даражада ($2,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) фарқланади. Масалани, кейинги ечишда, изчиллик билан яқинлашиш усули бўйича топширик ва ҳисоблаш билан топилган қийматлар бир-бирига ўхшасин. Топширикда $\text{NH}_3 = 0,1$ моль/л бўлсин. Айни аммиакнинг концентрациясида $D = 55,785$, $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1,79 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} = 2,73 \cdot 10^{-4}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} = 4,82 \cdot 10^{-3}$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} = 0,099$, $\alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} = 0,896$ бўлади.

Комплексга боғланган NH_3 концентрацияси, $(0,896 \cdot 1,4) + (0,099 \cdot 1,3) + (0,005 \cdot 1,2) = 3,891$ моль/л ни ташкил қилади, NH_3 нинг мувозанат концентрацияси эса $4,000 - 3,891 = 0,109$ моль/л га тенг, амалда, бу ҳисоблашлар берилган ва аниқланган лиганд концентрациялари 0,1 моль/лга тўғри келади. Кейинги яқинлашиш қийматидан фойдаланиб 1 М $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2$ ни барча заррачаларининг мувозанат концентрациясини аниқлаймиз:

$$[\text{NH}_3] = 1,09 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}^{2+}} + c^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2} = 1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

$$\begin{aligned}[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] &= \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}} + c^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2} = \\ &2,73 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 2,73 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] &= \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}} + c^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2} = \\ &4,82 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 4,82 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.\end{aligned}$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}} + c^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2} = 0,099 \cdot 1 = 0,099 \text{ моль/л}.$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = \alpha_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}} + c^0_{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4] (\text{ClO}_4)_2} = 0,896 \cdot 1 = 0,896 \text{ моль/л}.$$

Агар лиганд концентрацияси марказий ион концентрациясидан анча ортиб кетса, у ҳолда, мувозанат концентрация ва лиганднинг умумий концентрациялари бир-бирига яқин бўлиб қолади, шу сабабли яқинлаштириш усулига эҳтиёж қолмайди. Бундай вaқтда, В нинг формуласига лиганднинг умумий концентрацияси қўйилади.

4. Таркибида 0,1 моль/л $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ ва 0,5 моль/л NH_3 бўлган эритмадаги комплекс ҳосил қилувчи ион концентрациясини ҳисобланг.
 Жавоб: $2,36 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

5. Таркибида 0,01 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ва 0,08 моль/л KI бўлган эритмадаги Hg^{2+} концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $5,78 \cdot 10^{-27}$ моль/л.

6. Таркибида 0,02 моль/л $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ва 1 моль/л NH_3 бўлган эритмадаги Cd^{2+} концентрациясини ҳисобланг.

7. 0,2 М NiSO_4 га тенг ҳажмда 2 М NH_3 кўшилди. Агар эритмада $\text{pi}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплекс ионлари ҳосил бўлган бўлса, Ni^{2+} концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $2,62 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

8. 1 литр эритма таркибида 0,1 моль CuSO_4 ва 2,4 моль NH_3 бор. Агар $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплекс ион ҳосил бўлган деб олинса, эритмадаги Cu^{2+} ионлар концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $5,83 \cdot 10^{-15}$ моль/л.

9. Таркибида 0,05 моль/л $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ва 0,4 моль/л бўлган эритмадаги Hg^{2+} концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $1,88 \cdot 10^{-14}$ моль/л.

10. 0,6 М $\text{K}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$ эритмасига концентрацияси 0,005 моль/л бўлгунча цианид-ионлари кўшилди. Эритмадаги Cu^{2+} концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $2,41 \cdot 10^{-24}$ моль/л.

11. Таркибида 25,96 г/л CoCl_2 бўлган эритмага, концентрацияси 2,8 моль/л аммиакдан тенг ҳажмда кўшилди. Агар эритмада $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ комплекс ион ҳосил бўлган деб ҳисобланса, эритмадаги эркин Co^{2+} ион концентрациясини ҳисобланг.

Жавоб: $8,51 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

12. Комплекс ионлари $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ҳосил бўлиш ҳисобига эритмадаги Hg^{2+} концентрациясини 10^{-11} моль/л гача камайтириш учун 1 литр $5 \cdot 10^{-5}$ м $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ га қанча микдорда NH_4SCN кўшиш керак бўлади?

Жавоб: $4,37 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

13. Бирикмаларни 1 М NH_3 даги эрувчанлигини ҳисобланг: а) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ б) AgBr . Жавоб: а) $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $2,98 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

14. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ни 1 М NaOH даги эрувчанлигини (моль/л) ҳисобланг.

Жавоб: 0,909 моль/л.

15. Таркибида 0,05 моль/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{ClO}_4$ бўлган эритмадаги Ag^+ , AgNH_2^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$, NH_3 ларни мувозанат концентрацияларини ҳисобланг.

16. Таркибида 0,05 моль/л $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ва 0,2 моль/л $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ бўлган эритмадаги Mg^{2+} , MgC_2O_4 , $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ларни мувозанат концентрацияларини ҳисобланг. Жавоб: $1,62 \cdot 10^{-4}$; $6,10 \cdot 10^{-3}$; $4,37 \cdot 10^{-2}$; 0,106 моль/л.

17. 0,1267 г FeCl_2 ни 10 мл 2 М HCl да эритилди, Fe^{2+} , FeCl^+ , FeCl_2 , Cl^- ионларининг мувозанат концентрацияларини ҳисобланг. Жавоб: $6,20 \cdot 10^{-3}$; $2,90 \cdot 10^{-2}$; $6,48 \cdot 10^{-2}$, 2,04 моль/л.

ҚИЙИН ЭРУВЧАН БИРИКМАЛАРНИНГ ЧЎҚИШИ ВА ЭРИШИ

5.1. Эрувчанлик кўпайтмаси

Қийин эрувчан бирикма M_pX_q ўзининг тўйинган эритмасида тўла диссоциланади:*

$$M_pX_q(\kappa) = pM_{(3)} + qX_{(3)}$$

Мувозанат константаси микдорий жиҳатдан характерланиши мумкин:

$$K^\circ = \frac{a_M^p a_X^q}{a_{M_pX_q}}$$

Каттик бирикма активлиги доимий бўлади, шу сабабли у константага киритилган бўлади:

$$K^\circ a_{M_pX_q} = a_M^p a_X^q = \Delta K^\circ \quad (5.2)$$

Шу усул билан олинган мувозанат константа эрувчанлик кўпайтмаси дейилади ва ΔK° деб белгиланади (**ИЮПАК** тавсияси бўйича эрувчанлик кўпайтма K_s° деб ёзилади).

Мухими шундаки, эрувчанлик кўпайтмаси факат тўйинган эритманигина эмас, балки эритмадаги чўкма — эритма системасининг мувозанат ҳолатини ҳам характерлайди. Айрим вақтларда ΔK° катталигини термодинамик эрувчанлик кўпайтмаси ёки активлик кўпайтмаси деб ҳам аталади. Шу билан мувозанат константаси таркибига ионлар концентрацияси эмас, балки активлик киришини кўрсатади.

Активлик билан унинг концентрация орасидаги боғланиш (2.4) ни ҳисобга олиб, (5.2) ни қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\Delta K^\circ = a_M^p a_X^q = [M]^p [X]^q \gamma_M^p \gamma_X^q$$

$[M]^p [X]^q = \Delta K$ катталикни концентрланган эрувчанлик кўпайтмаси дейилади. Айни қиймат-

* Соддалаштиринг учун ион заряди тушириб қолдирилган.

ни ион кучига боғлиқлиги (2.11) тенглама оркали берилади:

$$\lg \Delta K = \lg \Delta K^{\circ} + \Delta \gamma Z_i^2 A \cdot \frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0,21 \quad (5.3)$$

бунда

$$\Delta \gamma Z_i^2 = P Z_M^2 + q Z_x^2 \quad (5.4)$$

Ион кучлари нолга тенг бўлса ΔK ва ΔK° қийматлари бир-бирига тўғри келади.

Ион кучи доимий (констант) бўлса, тўйинган эритма — чўкма системасини жуда ҳам аниқ ҳисоблашларда ΔK қийматидан фойдаланиши мумкин. Тахминий ҳисоблашларда эса кўпчинча $\Delta K = \Delta K^{\circ}$ деб тенглаштирилади ва жадвалдаги ΔK° катталигидан фойдаланилади.

Қийин эрувчан $M_p X_q$ бирикмани эрувчанлик кўпайтмаси унинг эрувчанлиги билан оддий нисбатларда боғланган бўлади. Тўйинган эритма (5.1) бўйича $M_p X_q$ бирикмани эрувчанлиги S моль/л ни ташкил этади ва бу эритмадаги ионлар концентрацияси тенг бўлади: $[M] = pS$ ва $[X] = qS$. Бу қийматни эрувчанлик кўпайтма ифодасига қўямиз. Бунда $\Delta K^{\circ} = \Delta K$ деб оламиз:

$$\Delta K = [pS]^p [qS]^q = p^{\circ} q^{\circ} S^{p+q} \quad (5.5)$$

$$\text{Бундан } S = \sqrt[p+q]{\frac{\Delta K}{p^p q^q}} \text{ бўлади.} \quad (5.6)$$

(5.5) ва (5.6) тенгламалар эрувчанлик бўйича ΔK ни, ва аксинча, агар ΔK маълум бўлса, эрувчанликни ҳисоблаш имкониятини беради.

Масалан, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ учун:

$$\begin{aligned} \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_4 &\rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \\ \Delta K^{\circ} &= a_{\text{Ag}}^2 + a_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-11} \end{aligned}$$

(5.6) тенглама бўйича эрувчанликни топиш мумкин:

$$S = \sqrt[3]{\frac{3,5 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Эрувчанлик кўпайтмага ва бинобарин кам эрувчан бирикмаларнинг эрувчанлигига ион кучини таъсири (5.3) тенглама оркали берилади.

(5.4) тенглама бўйича ҳисобланувчи $\Delta \gamma Z_i^2$ катталиги

ионли бирикмаларнинг эриш жараёни учун доимо мусбат бўлади ва (5.3) тенгламага мувофик кучи ортиши билан кийин эрувчан бирикма эрувчанлиги ҳамда унинг ЭК си ҳам ортиб боради.

Мисол тарикасида, (5.3) тенглама бўйича $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни эрувчанлик кўпайтмаси ва ундан кейин эса ион кучи 0,6 бўлганда эрувчанлигини ҳисоблаймиз:

$$\lg \text{ЭК} = -10,46 + (2 \cdot 1^2 + 1 \cdot 2^2) 0,509 \left(\frac{0,6^{1/2}}{1 + 0,6^{1/2}} - 0,2 \cdot 0,6 \right) = -9,49;$$

$$S = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{4}} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Кўриниб турибдики, ион кучи 0,6 бўлган эритмада $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни эрувчанлик кўпайтмаси ион кучи ноль бўлганига нисбатан тахминан бир бирликка, тузнинг эрувчанлиги эса 2 мартадан кўпроқ ортар экан.

Ҳосил қилинган кам эрувчи бирикмада ионлар заряди канча катта бўлса, ион кучининг ортиши билан ЭК ҳам шунча кўпаяди.

5.1.1 Эрувчанлик кўпайтмаси ва чўктиришда гиббс стандарт энергиясининг ўзгариши

Эрувчанлик кўпайтмаси эриш жараёнининг мувозанат константаси ҳисобланади. Чўкма ҳосил бўлиш жараёни эриш жараёнига карама-каршидир, шу сабабли, чўктириш жараёнининг константаси эрувчанлик кўпайтмаси қийматига тескари, яъни $1/\text{ЭК}^\circ$ га тенг бўлади.

Чўкма ҳосил бўлишида Гиббс стандарт энергиясининг ўзгариши кам эрувчан бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси билан (2.13) тенгламага ўхшаш боғлиқдир:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \frac{1}{\text{ЭК}^\circ} = RT \ln \text{ЭК}^\circ$$

ΔG° катталигини (2.14) тенглама орқали ҳамда термодинамик билдиргичдаги маълумотлар бўйича ҳисоблаш мумкин ва ундан кейин эса эрувчанлик кўпайтмасини топса бўлади:

$$\lg \text{ЭК}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2,303RT}$$

5.1.2. Чўкма ҳосил бўлиш шартлари

Тўйинган эритманинг тегишли даражасидаги ионлар активликлари (концентрациялари) кўпайтмасини ўзгармас сақлаб туриш хоссасини эрувчанлик кўпайтмаси коидаси дейилади.

Эрувчанлик кўпайтмаси коидасига биноан ионлар активлик (концентрация) кўпайтмасини тегишли даражага оширилгандаги киймати айни ҳароратда жадвалдаги ЭК кийматидан катта бўлмаслиги керак. Агар активлик (концентрация) ни тегишли даражага оширган кўпайтма киймати ЭК дан ортиб кетса, у ҳолда чўкма ҳосил бўлиши керак ва эритмадаги ионлар концентрациялари ЭК кийматини қаноатлантиргунча камайиши керак. *Шундай қилиб, чўкма ҳосил бўлиш шарти, айни эритмада чўкма ЭК сини жадвалда берилган ЭК * кийматидан катта бўлиши ҳисобланар экан.*

Эрувчанлик кўпайтма коидасидан фойдаланиб, чўкма ҳосил бўлиши ва уни эриши ҳамда эритмада бошқа реакцияларни йўналиш шароитларини назарий жиҳатдан исботлаб бериш мумкин экан.

Берилган концентрацияси, масалан, тенг ҳажмли 0,02 М BaCl_2 ва Na_2SO_4 аралаштирилганда чўкма ҳосил бўлиш ё бўлмаслигини олдиндин билиш мумкин. Эритмалар аралаштирилгандан сўнг унинг суюлиши ҳисобига ҳар бир ион концентрацияси икки марта камайди ва у $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,01$ моль/л ни ташкил этади. Айни кўпайтмадан $1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} = 10 \cdot 10^{-4}$ бўлади. Бу киймат жадвалда берилган $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$ сонга нисбатан анча катта, шу сабабли 0,02 м BaCl_2 ва Na_2SO_4 эритмалари аралаштирилганда BaSO_4 чўкмаси ҳосил бўлади.

ЭК коидасига биноан, агар ЭК таркибига кирувчи бир ион концентрацияси (активлиги) оширилса, у ҳолда бошқа ион концентрацияси (активлиги) камайди, ва аксинча, агар бир ион концентрация (активлик) си камайса, у ҳолда бошқаси ортади.

Бу бир исмли ионларни таъсири бўлиб, кўпчилик микдор анализда чўкмани тўлиқ ҳосил бўлиши ва уларни ажратишда аналитик кимё соҳасида кенг микёсда қўлланади.

Натрий оксалат концентрацияси 0,2 моль/л бўлган эритмада бир исмли оксалат иони $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ чўкма эрувчанлигига таъсир этишни ҳисоблаймиз. 0,2 М $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг ион кучи 0,6 га тенг. Айни ион кучида $\text{ЭК}_{\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ киймати $3,2 \cdot 10^{-10}$ ни ташкил этади. Мувозанат концентрация

* Ўта тўйинган эритма бу ерда қўрилмайди.

белгисини киритиб, уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси ифодасига қўямиз:

$$[Ag^+] \cdot x \cdot [C_2O_4^{2-}] = 0,2 + 1/2x;$$

$$\text{ЭК} = [Ag^+]^2 [C_2O_4^{2-}] = x^2 (0,2 + 1/2x).$$

Лекин, ҳисоблаш олдидан $x \ll 0,2$ М эканлигини, бинобарин $0,2 + 1/2x \approx 0,2$ эканини эътиборга оламиз. ЭК қондасидан:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{3,2 \cdot 10^{-10}}{0,2}} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

0,2 М $Na_2C_2O_4$ иштирокида $Ag_2C_2O_4$ нинг эрувчанлиги, айни ион кучидан бир исмли ион бўлмаган эрувчанликка нисбатан 10 марта камаяди.

Бир исмли ионлар кучига нисбатан, эрувчанликка анча сезиларли таъсир қилишини кўрсатиб ўтиш мумкин.

Эрувчанлик кўпайтмаси қондаси айни чўкувчи ионни концентрация қиймати берилган бўлса, чўктирувчи ионнинг концентрациясини ҳисоблаш имконини беради.

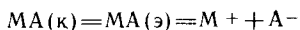
Эритмада Ba^{2+} ионлари концентрацияси қандай бўлганда Si^{4-} ион концентрацияси $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л га камайишини топайлик. ЭК қондасига биноан:

$$[Ba^{2+}] = \frac{\text{ЭК}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-6}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Яъни, агар $[Ba^{2+}] \geq 1,1 \cdot 10^{-4}$ бўлса, у ҳолда $[SO_4^{2-}] \leq 10^{-6}$ бўлар экан. Айни мисол бир исмли ионларни эрувчанликка қандай таъсир этишини яна бир марта яққол кўрсатяпти.

5.13 Қийин эрувчан бирикмаларнинг тўлиқ диссоциланмаган вақтдаги эрувчанлик кўпайтмалари

Агар оз эрувчан бирикма тўлиқ диссоциланмаса, у ҳолда эритмада ионлар билан бир вақтда унинг тўлиқ диссоциланмаган маҳсулоти ва кўпинча кам эрувчан модда молекуласи ҳам бўлади. Бу асосан анорганик ионларни органик реагентлар билан оксихинолин, диметилглиоксим ва ҳ.к.) ҳосил бўлган бирикмалари ҳамда кўпчилик сульфидлар, баъзи бир галогенлар ва бошқа бирикмалар учун характерли ҳисобланади. Тўлиқ ионланмаган модда МА эрувчанлиги, қуйидаги схема бўйича йўналади:



бинобарин $M +$ ва A^- ионлари ҳам каттик фаза билан

мувозанатда бўлади. Айни схемага биноан S_{MA} ни эрувчанлиги

$$S_{MA} = [MA] + [M+] = [MA] + [A-]$$

ёки

$$S_{MA} = [MA] + \frac{\mathcal{E}K_{MA}}{[A-]} [MA] + \frac{\mathcal{E}K}{[M-]} \quad \text{га (5.7)}$$

тенг бўлади.

Агар β_{MA} — MA ни барқарорлик константаси бўлса, у ҳолда

$$[MA] = \beta_{MA} [M+] [A-] = \beta_{MA} \mathcal{E}K_{MA} \quad (5.8)$$

Бу нисбатни (5.7) га қўйиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\begin{aligned} S_{MA} &= \beta_{MA} \mathcal{E}K_{MA} + \frac{\mathcal{E}K_{MA}}{[A-]} = \\ &= \beta_{MA} \mathcal{E}K_{MA} + \frac{\mathcal{E}K_{MA}}{[M+]} \end{aligned} \quad (5.9)$$

(5.9) тенглама тўла ионланмаган MA бирикма эрувчанлиги $\mathcal{E}K_{MA}$ кўпайтмасидан кичик бўлмаслигини кўрсатади.

Эритмада бир исмли ион концентрациясининг ошиши билан MA бирикмасининг эрувчанлиги, бу катталиққа худди қуйи чегара каби интилади. Масалан, $AgCl$ нинг қуйи эрувчанлик чегараси:

$$\begin{aligned} S_{AgCl} &= \beta_{AgCl} \mathcal{E}K_{AgCl} = 1,1 \cdot 10^3 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} = \\ &= 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

ни ташкил қилади.

Кучли кислотадан ҳосил бўлган қийин эрувчан бирикманинг тўйинган эритмадаги диссоциланмай қолган молекула концентрацияси, одатда унча катта бўлмай, балки бирикманинг умумий эрувчанлиги 2—3 % дан ортмайди. Аммо органик чўктирувчи ва баъзи бир бошқа моддалар билан берган бирикмалар эрувчанлиги чўктирувчи микдори унча ортикча бўлмаса ҳам, эрувчанлиги деярли ҳар доим уни диссоциланмаган молекула концентрацияси орқали аниқланади.

Маълумки, Fe^{3+} ни 8-оксихинолин билан қийин эрувчан бирикмасининг (FeL_3 , бунда L — 8-оксихинолин аниони $\mathcal{E}K = 3,1 \cdot 10^{44}$ ва FeL_3 ни барқарорлик константаси $8,0 \cdot 10^{36}$ ни ташкил этади... Бундан (5.8) тенглама бўйича

$[\text{FeL}_3] = 3,1 \cdot 10^{-44} \cdot 8,0 \cdot 10^{36} = 2,5 \cdot 10^7$ моль/л. Бинобарин, ҳар қандай тўйинган эритмада $\text{ЭК}_{\text{FeL}_3} = 3,1 \cdot 10^{-44}$ бўлса ҳам $S_{\text{FeL}_3} \geq 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л бўлади.

5.2. Шартли эрувчанлик кўпайтмаси

Қийин эрувчан бирикма ионлари турли реакцияларда иштирок этадиган бўлса, амалда қўллаш кўпинча мураккаблашади. Кучсиз кислота анионлари (PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ва ҳ.к.) ва бир қатор катионлар (Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} ва ҳ.к.) кислота — асосли бирикиш реакциясига киришиши мумкин. Бунда катионлар эритмадаги анион ёки лигандлар билан бирикиб координацион бирикма ҳосил қилиши, эритмада қийин эрувчан бирикма тўлиқ диссоциланмаслиги мумкин. Бундай жараёнлар натижасида (6.5) кўринишдаги ионлар концентрациялари билан туз эрувчанлиги орасидаги оддий боғланишлар бузилади.

Бундай система мувозанатини ҳисоблашда шартли эрувчанлик кўпайтмаси ЭК дан фойдаланса ҳам бўлади.

Шартли эрувчанлик кўпайтма деб. эритмада таркиб топган кам эрувчи бирикманинг барча катионлар концентрациялари йиғиндиси ани бирикмадаги барча анион формулаларининг ионлар концентрацияси йиғиндилари кўпайтмасига тенг. Шу билан бирга ион концентрация унинг стехиометрик коэффициентига тенг бўлиши керак.

Шартли $\text{ЭК}'$ унинг ҳақиқий нисбатлари билан боғланган

$$\text{ЭК}' = \text{ЭК} \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{X}} \quad (5.10)$$

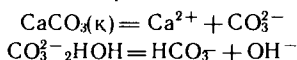
бунда, α — коэффициенти (ёки қўшимча реакция коэффициенти) комплекс шаклда реакция коэффицентини ҳисоблашда қандай ўзгарган бўлса, шундай усул билан ҳисоблаш мумкин бўлган.

Аммо, гомоген система реакция йўналишида реагент концентрациялари йиғиндиси ҳар вақт доимий бўлиб қолади ва қўшимча реакция йўналишида чўкма эрувчанлиги ошса, яъни эриган модда умумий концентрация йиғиндисини оширса, у ҳолда ҳисоблаш анча мураккаблашади.

Бунинг сабабларидан бири, яъни (5.5) тенгламани ҳар хил ҳисоблаш ишларига бевосита қўллашни қийин ҳолга келтириш, қийин эрувчан бирикма ионларини сув билан ўзаро протолитик таъсирланиши ҳисобланади.

Масалан, CaCO_3 ни эрувчанлик кўпайтмасини ҳисоблашда, камида

икки жараёни хисобга олиш керак.



Ca^{2+} ионини сув билан протолитик таъсирланиши унча кўп бўлмайди ва уни эътиборга олмаса ҳам бўлади. Шунга ўхшаш HCO_3^- сув билан протолитик бирикиш ҳам эътиборга олинади. S_{CaCO_3} нинг эрувчанлиги

$$S_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$$

га тенг бўлади:

$$\text{Бирок } \text{ЭК}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}]^2, \text{ чунки } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}].$$

(5.11) реакциянинг мувозанат константаси $2,1 \cdot 10^{-4}$ га тенглиги илгари кўрсатилган эди. Сувда CaCO_3 ни эрувчанлиги жуда оз бўлганлиги сабабли ($1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (5.11) жараёндаги ионлар мувозанат концентрацияси (3.25) тенглама бўйича квадрат тенглама формуласи билан ечилади:

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-] &= -1,05 \cdot 10^{-4} + \\ + \sqrt{(-1,05 \cdot 10^{-4})^2 + 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 1,15 \cdot 10^{-4}} &= 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}\end{aligned}$$

Бундан

$$[\text{CO}_3^{2-}] = S - [\text{HCO}_3^-] = 1,15 \cdot 10^{-4} - 8,2 \cdot 10^{-5} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

CaCO_3 нинг эрувчанлик кўпайтмаси:

$$\text{ЭК}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} = 3,80 \cdot 10^{-9}$$

га тенг бўлади.

Айни берилган қиймат билан ҳатто ЭК билан (5.10) боғлиқ бўлган шартли эрувчанлик кўпайтма (CaCO_3) ЭК' ни ҳам ҳисоблаш мумкин. Карбонат ионининг α -коэффициенти (4.22) тенглама билан ҳисобланади.

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \quad (5.12)$$

Унда K_1 ва K_2 лар H_2CO_3 нинг босқичли диссоциланиш константаси. Бундан H^+ ни топамиз:

$$[\text{H}^+] = \frac{1,00 \cdot 10^{-14}}{8,20 \cdot 10^{-5}} = 1,22 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$$

ва ўни (5.12) тенгламага қўйсам:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + \frac{1,22 \cdot 10^{-10}}{4,80 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,22 \cdot 10^{-10})^2}{4,80 \cdot 10^{-11} \cdot 4,5 \cdot 10^{-7}} = 3,54.$$

CaCO_3 нинг шартли эрувчанлик кўпайтмаси,

$$\text{ЭК}' = \text{ЭК} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 3,80 \cdot 10^{-9} \cdot 3,54 = 1,35 \cdot 10^{-8}$$

га тенг.

У эрувчанлик билан оддий нисбатда боғланган бўлади,

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{ЭК}'_{\text{CaCO}_3}} \quad (5.13)$$

(5.13) тенглама бўйича CaCO_3 нинг сувда эрувчанлиги осонгина ҳисобланади

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-8}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

табиийки, бу олдин келтирилган натижага тўғри келади.

ЭК' ни афзалликларидан яна бири бу катталикнинг энг оддий шакли билан рН нинг ҳар хил қийматларидаги бирикманинг эрувчанлигидир. α -коэффициентининг анча мураккаб ҳисоблашларини кенг рН оралиғида олдиндан бажариш ва ундан жадвал тузиб кейинги турли ҳисоблашларда фойдаланилади.

5.3. Қийин эрувчи бирикмаларнинг эриши

Эрувчанлик кўпайтма коидасига биноан кам эрувчи бирикмаларнинг эриш шароитини белгилаш қийин эмас.

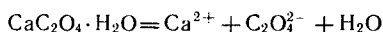
! Бирикмани эриши, яъни қаттик моддани эритмага ўтиши токи ионлар концентрациясини даражага кўтарилган кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмага тенг бўлмагунча давом этаверади.

ЭК қиймати қарор топганда, гарчи эритмадаги ионлар билан чўкма устидаги динамик мувозанат характери сақланса ҳам, эритмада ионлар концентрациясини ортиши тўхтайди. Агар чўкма билан динамик мувозанатда бўлган бундай эритмага, катион билан ёки анион билан ҳар иккаласи билан бирикиш хусусиятига эга бўлган реагент қўшилса, у ҳолда таъсирланиш натижасида кам эрувчан модда ионларининг мувозанат концентрациялари камаёди. Эритмада эрувчанлик кўпайтмасининг каноатлантирувчи ионлар концентрациясини таъминлаш учун, бир оз микдор модда чўкмадан эритмага ўтиши керак. Эриш жараёни ё чўкма тўлиқ эригунча ёки эрувчанлик кўпайтмани каноатлантирувчи концентрация қарор топгунча кислота, комплекс ҳосил қилувчи модда, оксидловчи ва ҳоказолардан фойдаланилади.

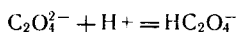
5.3.1. Кучли кислоталар таъсирида эритиш

Кучли кислотани кучсиз кислота аниони (X) билан таъсирланиши қуйидаги схема бўйича боради: $H^+ + X^- = HX$, бунинг натижасида эритмада X^- анион концентрациялари камаёди. Агар X^- кам эрувчан туз аниони бўлса, у ҳолда мувозанатни ўнгга силжиши натижасида чўкма эрий бошлайди. Масалан: кальций

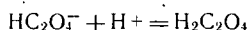
оксалатни тўйинган эритмасидаги мувозанат



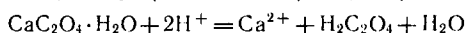
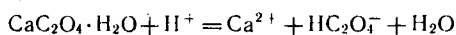
эритмага кучли кислота киритилиши натижасида HC_2O_4^- ионлари ҳосил бўлиш ҳисобига мувозанат ўнгга силжийди:



кейинчалик кислота концентрациясини ошириш билан эритмада оксалат кислота молекуласи пайдо бўлади:



Бу жараён натижасида $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионлар мувозанат концентрацияси камаяди ва янги микдорда кальций оксалат моддаси чўкмадан эритмага ўтиши керак. Шундай қилиб, кучли кислота таъсирида кальций оксалатнинг эришини қуйидаги тенглама бўйича кўриш мумкин:



Тузнинг эрувчанлиги

$$S = [\text{Ca}^{2+}] \quad (5.14)$$

га тенг бўлади ёки

$$S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

Оксалат кислота концентрацияси ва унинг босқичли диссоциланиш маҳсулотини кислотанинг ионланиш константаси ва кальций оксалатни эрувчанлик кўпайтмаси билан ифодалаймиз:

$$S = \frac{\text{ЭК}}{[\text{Ca}^{2+}]} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right)$$

Тенглама (5.14) ни (5.15) га кўямиз ва баъзи бир соддалаштиришдан кейин, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$S = \sqrt{\text{ЭК} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} \right)} \quad (5.16)$$

Масалан, 0,1 моль HCl да эрувчанлик:

$$S = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9} \left(1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} \right)} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

га тенг.

(4.22), (5.10) ва (5.15) тенгламаларни таккосланса, (5.16) тенгламада илдиз остидаги ифода CaC_2O_4 ни шартли эрувчанлик кўпайтмаси эканлигини кўрсатади, чунки $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионининг α -коэффициенти қуйидаги кўри-нишга эга

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2}. \quad (5.17)$$

(5.17) тенгламадан $[\text{H}^+] = 0,1$ бўлганда,

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1 + \frac{0,1}{5,4 \cdot 10^{-5}} + \frac{(0,1)^2}{5,6 \cdot 10^{-25} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5}} = 5,16 \cdot 10^3$$

олинади. Тенглама (5.10) оркали шартли эрувчанлик кўпайтмани топмиз:

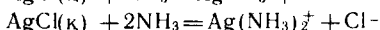
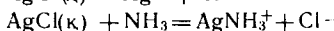
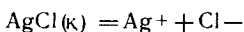
$$\text{ЭК}' = \text{ЭК}_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2,3 \cdot 10^{-9} \cdot 5,16 \cdot 10^3 = 1,19 \cdot 10^{-5}$$

ва ундан кейин эса туз эрувчанлигини топамиз:

$$S = \sqrt{\text{ЭК}'} = \sqrt{1,19 \cdot 10^{-5}} = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

5.3. 2. Комплекс ҳосил бўлиш ҳисобиغا чўкмани эриши

Комплекс ҳосил бўлиш жараёни кам эрувчан бирикмаларнинг тўйинган эритмадаги ионлар мувозанат концентрациясини камайишига олиб келади. Бу эритма — чўкма системасидаги мувозанатни силжитади, шу билан бирга чўкмани эришига сабаб бўлади. Масалан, AgCl тўйинган эритмасига NH_3 ни қўшилса кумушнинг аммиакли комплекслари AgNH_3^+ ва $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ҳосил бўлади. Шундай қилиб AgCl ни тўйинган эритмасида NH_3 иштирокида мувозанат ҳосил бўлиб, эритмада AgCl тўлик ионланган деб ҳисобланади:*



AgCl нинг NH_3 эритмасидаги эрувчанлигини умумий ҳолда қуйидагича тасаввур этиш мумкин:

$$S = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \quad (5.18)$$

* Эритмада AgCl тўла диссоциланган деб ҳисобланади.

ва

$$S = [\text{Cl}^-] \quad (5.19)$$

(5.18) тенгламанинг ўнг томонини эрувчанлик кўпайтмаси, барқарорлик константаси ва аммиакли мувозанат концентрацияси орқали ифодаланса

$$S \Rightarrow \frac{EK}{[\text{Cl}^-]} (1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)$$

бўлади.

Бунга (5.19) тенгламани кўйиб ва бир оз (ўзгартириб) соддалаштириб, кўйидагини ҳосил қиламиз:

$$S = \sqrt{EK(1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2)} \quad (5.20)$$

0,1 М NH_3 да AgCl нинг эрувчанлиги:

$$S = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10} [1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,7 \cdot 10^7 (0,1)^2]} = \\ = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л га тенг.}$$

(4.22), (5.10) ва (5.20) тенгламаларни такқосланса, (5.20) даги радикал остидаги ифода AgCl ни шартли эрувчанлик эканлигини кўрсатади, чунки Ag^+ ионининг α -коэффициенти кўйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + \beta_1 [\text{NH}_3] + \beta_2 [\text{NH}_3]^2$$

$[\text{NH}_3] = 0,1$ моль/л бўлганда α -коэффициент:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 1 + 2,1 \cdot 10^3 \cdot 0,1 + 1,7 \cdot 10^7 (0,1)^2 = 1,7 \cdot 10^5$$

га тенг бўлади.

AgCl ни шартли эрувчанлик кўпайтмасини (5.10) тенглама орқали ҳисоблаймиз:

$$EK' = EK \alpha_{\text{Ag}^+} = 1,78 \cdot 10^{-10} \cdot 1,7 \cdot 10^5 = 3,0 \cdot 10^{-5}$$

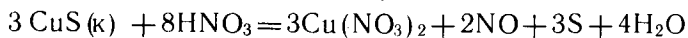
Бундан AgCl ни 0,1 М NH_3 даги эрувчанлиги:

$$S = \sqrt{EK'} = \sqrt{3,0 \cdot 10^{-5}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

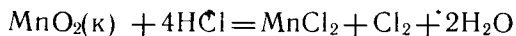
5.3.3. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида эриш

Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг қўлланилиши баъзан кам эрувчан бирикмаларни эришида бирдан-бир қўлланадиган усул ҳисобланади. Қўпчилик сульфидларни

эрувчанлиги бунга яққол мисол бўла олади. Масалан, мис сульфид (CuS) ҳатто концентрланган хлорид кислотада ҳам амалда эримайди, (эрувчанлиги $10\text{—}7$ моль/л ни ташкил этади.). Лекин суюлтирилган нитрат кислотада мис сульфид осонгина эрийди:



Бошқа мисол тарикасида MnO_2 ни олиш мумкин. Бу бирикма нитрат кислотада эримайди. Аммо хлорид кислотада осонгина эрийди:



яъни HCl ни қайтарувчанлик хоссаси билан боғлиқ.

Амалда анализ жараёнида одатдаги мураккаб (комбинациялашган) эриш усули қўлланади. Кўпинча бу усуллар бир-бирига боғлиқ бўлади. Масалан, HNO_3 ҳам кучли кислота, ҳам кучли оксидловчи бўлиб таъсир қилади. Анорганик анализларда кўпинча оксидловчи бўлиб таъсир қилади. Анорганик анализларда кўпинча концентрланган хлорид ва нитрат кислоталар аралашмалари «зар суви» деб аталадиган аралашмадан фойдаланилади. Бу кислота аралашмалари ҳам кучли кислота, ҳамда кучли оксидловчи бўлиб таъсир қилади. Бундан ташқари комплекс ҳосил қилиш хусусияти (HCl симоб (II) ва баъзи бир катионлар билан барқарор комплекс бирикма ҳосил қилиш имкониятига эга).

5.3. 4. Эрувчанликка эритувчиларнинг таъсири

Моддани ўзгармас ҳарорат ва босимда эрувчанлигини фақат айни модданинг хоссаси билангина эмас, балки эритувчининг хусусияти ва табиати билан ҳам аниқланади. Баъзи бир моддалар сувда яхши эрийди, лекин органик ва бир катор бошқа эритувчиларда эримайди. Аксинча, баъзилари органик эритувчиларда яхши эриса, бирок сувда эримайди. Бошқа учинчи бир турлари сувда ҳам, кўпчилик органик эритувчиларда ҳам яхши эрийди. Сувсиз эритувчилар ўз хоссалари, эритиш хусусияти билан тубдан фарқланади, шунинг учун яхши эрувчи моддалар, масалан, спирт ёки кетонларда яхши эрувчи модда, бензол ёки толуолда эримайди ва аксинча. Эритувчиларни эрувчанликка таъсир кучини олдиндан белгилаш ҳақида назарий тушунча унча кўп эмас, борлари ҳам эмпирик қондага эга бўлиб уларни сифат томонини характерлайди ҳамда бир катор изоҳлардан холи эмас. Шунга қарамай

хар хил эритувчиларда модда эрувчанлиги хакидаги тўпланган бир катор тадқиқот натижалар ва назарий тасаввурлар кўпчилик ҳолларда аналитик реакцияларни бажаришда эритувчиларни мантикий танлаш имконини беради, жумладан эриётган модда билан эритувчини кимёвий табиати бўйича бир-бирига яқин бўлиши керак деган коида ханузгача ўз моҳиятини йўқотгани йўқ. Қоидага биноан, кутбли моддалар мөляр эритувчида, кутбсизлари эса кутбсиз эритувчида эрийди. Кўпчилик аорганик кислота тузлари ва бошқа кутбли моддалар эритувчилардан бир турлари сувда, алифатик спиртларда яхши эрийди ва ҳоказо, лекин кутбсиз молекула туридан бензол, углерод тўрт хлорид ва бошқаларда кам эрийди. Органик анион тутган бирикмалар коида бўйича кутбсиз эритувчиларда сувга нисбатан яхши эрийди. Углеводородлар ва бошқа кутбсиз моддалар кутбсиз эритувчиларда яхши эрийди, лекин кутблида эрмайди. Буларнинг ўртасига қатъий чегара қўйилмайди, чунки ҳамма бирикмалар ҳам фақатгина типик кутбсиз ёки типик кутбли бирикма бўла олмайди.

Эритмаларни электростатик назарияси модда эрувчанлигини эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлиги билан боғлайди. Эритилган модда эрувчанлиги хоссасига қараб, эритувчини диэлектрик ўтказувчанлигини ортиси билан эрувчанлик ортиши ҳам камайиши ёки максимум оркали ўтиши ҳам мумкин. Кутбсиз модда эрувчанлиги, коида бўйича эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлигини камайиши билан ортади.

Бир катор тузлар эрувчанлигининг логарифми, эритувчининг диэлектрик ўтказувчанликни тескари ишора қийматига $1/E$ боғлиқ бўлади, лекин бу қонуният кўпгина четланишдан ҳам холи эмас.

Сувли эритмага сувсиз эритувчи қўшилиши билан одатда, аорганик бирикма эрувчанлиги камаёди. Аммо, шу билан бир вақтда баъзи бир тиоцианидлар. Йодидлар ва бошқа тузларнинг (Hg_2Cl_2 , CdJ_2 ва бошқаларнинг) эрувчанлиги ортади.

Сувли эритмага сувсиз эритувчиларни қўшилиши одатда аорганик бирикмаларнинг эрувчанлигини камайишига олиб келади ва эритмадан моддани микдоран ажратиб олишда фойдаланилади. Худди шундай, масалан CaSO_4 , KClO_4 ва бошқа бирикмаларни изланувчи эритмага спирт қўшиб ажратиб олинади.

Бирикмаларнинг эрувчанлигини назарий ва амалий

томонларининг изланиши аналитик кимё соҳасини муҳим масалаларидан бири бўлиб қолмоқда.

5.4. Эрувчанликка ҳароратнинг таъсири

ЭК ни ҳароратга (2.12) боғлиқлиги ҳар қандай мувозанат константани ҳароратга боғлиқлиги каби унинг кимёвий реакциясининг тенгламаси билан ифодаланади:

$$\frac{d \ln EK}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$$

ΔH — энтальпия ўзгариши (эрувчанлик иссиқлик эффекти).

Қўпчилик кам эрувчи бирикмаларни сувда эрий олиши эндотермик жараёндир ($\Delta H > 0$), шу сабабли ҳароратнинг кўтарилиши билан эрувчанлик коида бўйича ортади. Шундай моддалар маълумки, ҳароратнинг ортиши билан унинг эрувчанлиги камаяди. Масалан, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ лекин бундай бирикмалар унча кўп эмас. Ҳар хил бирикмалар учун ҳароратли эрувчанлик коэффиценти турличадир. Баъзи бир моддаларни уй ҳарорати билан 100°C оралиғида эрувчанлиги ўн мартагача ўзгаради, масалан, бу PbJ_2 да кузатилади. Қўпчилик кийин эрувчан чўкмаларни эрувчанлиги ҳароратга анча кам боғлиқ бўлади. Ҳароратнинг ўзгариши, нафақат эрувчанликка, балки кўпчилик чўкма таркибига, айниқса, агар чўкма кристаллгидрат бўлса, таъсир қилади. Чўкма ҳосил бўлишида ҳароратни ортиши одатда кристалгидратдаги сув молекула сонининг камайишига олиб келади. Масалан, 60°C гача кальций сульфат 60°C ҳароратда дигидрат ҳолда, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ундан юқори ҳароратда эса $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ га айланади. Бу хилдаги жараёнлар эрувчанликни ҳароратга боғлиқлик эгри чизигини бирдан синишига олиб келади.

5.5. Иккита кам эрувчан модданинг чўкишдаги мувозанати

Чўктиришни олиб бориш вақтида ҳар доим деярли бир неча бирикманинг чўкмага тушиш эҳтимоли борлигини ҳисобга олиш керак бўлади, чунки анализ қилинаётган эритмада чўктирувчи билан чўкма ҳосил қила оладиган бир неча ион бўлиши мумкин.

Баъзан икки ва ундан ортиқ бирикмадан қайси бири олдин чўкмага туша олиши ва иккинчисини чўкишидан

олдин уни неча фоиз чўкиши мумкин эканлигини билиш шарт бўлади. Бундай масалалар, эрувчанлик кўпайтмаси коидасига биноан ҳал қилинади.

Эритмадаги ионлар концентрация кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасидан катта бўлганда, модда чўкмага тушади, бинобарин, чўктирувчини минимал концентрациясида бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси қийматига етгани биринчи бўлиб чўкмага тушади.

Агар таркибида 0,1 моль/л концентрацияли кумуш, кальций, барий нитрат бўлган эритмага натрий карбонат қўшилса, карбонатлардан қайси бири биринчи бўлиб чўкмага тушишини топайлик.

Эрувчанлик кўпайтмасига асосан, ҳар қандай концентрацияда карбонатлардан қайси бири чўка бошлашини ҳисоблаш мумкин.

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{(0,1)^2} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

Ag_2CO_3 чўка бошлайди;

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{3,8 \cdot 10^{-9}}{0,1} = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л};$$

CaCO_3 чўка бошлайди

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{BaCO}_3}}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{4,0 \cdot 10^{-10}}{0,1} = 4,0 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л};$$

BaCO_3 чўка бошлайди

Ҳисоблаш, биринчи бўлиб кумуш карбонат чўкмага тушишини кўрсатади, чунки унинг эрувчанлик кўпайтмаси ўз қийматига етишиши учун минимал концентрацияли CO_3^{2-} керак бўлади, энг охири CaCO_3 чўка бошлайди. Эритмада CO_3^{2-} ионлар концентрацияси $4,0 \cdot 10^{-9}$ моль/л га етганда барий карбонат чўкмага тушади, сўнг $[\text{CO}_3^{2-}]$ концентрацияда эритмадаги Ag^+ ионлари:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \sqrt{\frac{\text{ЭК}_{\text{Ag}_2\text{CO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]}} = \\ &= \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4 \cdot 10^{-9}}} = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

ташкил этади. Бинобарин, айти ҳолда кумуш карбонатни

тўлик чўкиши 98,3 % ни ташкил этар экан.

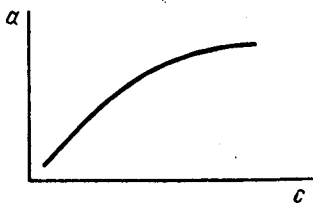
Реакцияга киришувчи заррачалар табиати ҳамда ўзаро бирикувчи эритмалар концентрацияси ва ҳароратига қараб, чўкмага тушиниш реакция тезлиги ҳам кенг ораликда ўзгаради. Амалда кўпчилик чўкмалар бирдан, баъзиларининг ҳосил бўлиши узок вақт—бир неча соат ва ўнлаб соатлар давом этади. Чўкма ҳосил бўлиш реакция тезлигини етарли бўлмаслиги, кўпчилик анализ усулини асосий камчиликларидан бири ҳисобланади, чунки анализга кўп вақт сарфланади.

5.6. Биргалашиб чўкиш

Эритмада чўкма ҳосил бўлиши турли жараёнларни бирга йўналиши билан мураккаблашади. Бундай жараёнларга биргалашиб, яъни бирга чўкиш дейилади.

Одатда эрувчанлик кўпайтмаси ўз қийматига етмай туриб чўкмага тушган ва бошқа чўкма бўлмаганда улар чўкмага тушмайдиган ҳолга биргалашиб чўкиш дейилади.

Биргалашиб чўкишда эритмадаги ионларни ҳосил бўлган чўкма юзасига бирикиши ва ЭҚ кондаси орқали ҳисобга олинadиган бошқа жараёнлар катта аҳамиятга эга бўлади. Биргалашиб чўкишни асосий сабаблари адсорбция, окклюзия, изоморфизм ва баъзи бир бошқалар ҳисобланади.



5.1- расм. Адсорбция изотермией

5.6.1. Адсорбция

Каттик жисм (адсорбент) юзасига моддани ютилиши адсорбция дейилади.

Бу қайтар жараён бўлиб, ютилган (адсорбцияланган) заррачалар эритмадаги заррачалар билан мувозанат ҳолда бўлади. Ўзгармас ҳароратда ютилган модда миқдорини эритма концентрациясига боғлиқлиги **адсорбция изотермияси** дейилади. Адсорбцияланиш изотермиясини типик кўриниши 5.1- расмда келтирилган. Бунини математик боғланишини **Лэнгмюр тенгламаси** орқали ифодалаш мумкин:

$$n = n_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad (5.21)$$

бунда n -мувозанат ҳолдаги адсорбцияланган модда микдори; $n\infty$ -адсорбцияланиш бўлган модданинг максимал микдори; b -доимийлик; c -эритмадаги модда концентрацияси.

Лэнгмюр тенгламаси бўйича каттик жисм юзаси минимал микдор энергияга эга бўлиб, унга эритмадан молекула ёки ионлар ютилиб, адсорбцияланиши мономолекулалар катлам ҳосил қилиши мумкин. Бундай ($n\infty$) бўш ўринлар сони, максимал модда микдори билан аниқланиши мумкин бўлади. Унча катта бўлмаган концентрация оралиғидаги изотерма чизикли эканлиги расмдан кўриниб турибди. Ҳақиқатдан ҳам $bc \ll 1$ бўлганда (5.21) ни маҳражи бирга тенг бўлиб қолади ва тенглама куйидаги кўринишга ўтади.

$$n = n\infty bc = \Gamma c \quad (5.22)$$

Бунда Γ — коэффициент. Буни чизикли адсорбция тенгламаси дейилади.

Аммо шундай ҳоллар ҳам борки, адсорбцияланган модда микдорини эритма концентрациясига боғлиқ бўлиши 5.1-расмда ифодалангандан анча фарқланади. Эҳтимол бу адсорбент юзасида мономолекулалар эмас, балки полимолекулалар катлам ҳосил қилиши билан боғлиқ бўлиши мумкин, шунингдек турли каттик жисмлар реал юзаси бир хил эмаслиги баъзи бир сабабларга кўра бу ҳол Лэнгмюр назариясида кўрилган эмас.

Икки ва ундан ортиқ модда адсорбцияланганда ютилган модда микдорини фақат уни эритмадаги концентрацияси билангина эмас, балки адсорбентга мойиллиги билан ҳам аниқланади. Мойиллик бир моддани адсорбциялашда ҳам муҳим аҳамиятга эга. Бир неча модда адсорбцияланишида мойилликни намоён бўлиши айниқса яққол кўринади, чунки катта мойилликка эга бўлган бир модда ҳатто концентрацияси оз бўлган тақдирда ҳам иккинчисини сиқиб чиқариши мумкин.

Чўкма юзасига ютилган ион (5.21) типдаги тенглама оркали характерланади, аммо молекулани адсорбцияланганига нисбатан баъзи бир афзалликка эга. Айниқса у ион кристалига ионларни танлаб адсорбциялаш ва уни заряди билан боғликлиги алоҳида ўрин тутди. П а н е т—Ф а я н с—Г а н к о и д а с и бўйича чўкма эритмадан чўкмадаги бирор ион билан энг оз эрийдиган ёки кам диссоциланидиган бирикма ҳосил қилувчи ионларни ўзига бириктиради. Биринчи навбатда, чўкма юзасига уни таркибидаги ҳамда эритмада мўл бўлган ионлар адсорбци-

яланади. Масалан, сульфат ионларини барий хлорид билан чўктириш вақтида чўктириш бошланиш даврида ва барий сульфатни тўлиқ чўкмага тушгунга қадар, чўкмага SO_4^{2-} ионлари ютилаверади, чунки бу вақтда улар ортикча бўлади. Чўкма BaSO_4 тўлиқ ҳосил бўлгандан сўнг эритмага ортикча барий хлорид BaCl_2 қўшилганда Ba^{2+} ионлари адсорбцияланади. Бу ионлар чўкма билан етарли миқёсда барқарор бирламчи қатлам ҳосил қилади. Бирламчи ион қатламига қарама-қарши зарядланган қарши ионлар тортилади, улар анча кучсиз бирикади ва иккиламчи ёки диффузланган деб аталувчи қатлам ҳосил қилади. Иккиламчи қатламни қарши ионлари сифатида бирламчи қатлам ионлари билан энг кам эрувчи ёки энг оз диссоциланадиган модда ҳосил қилувчи ионлар таъсирланади. Бошқа бирор ўхшаш шароит бўлганда ионлар заряди ортиши билан адсорбция ҳам ортади. Шунга ўхшаш адсорбцияланган ионлар сони чўкма юзаси катталашиши билан ортади, яъни майда кристалл ва аморф чўкмалар ионларни йирик кристалларга нисбатан кўп ютади. Ҳароратнинг ортиши билан адсорбцияланиш камаюди.

5.6.2. Окклюзия

Окклюзия — биргалашиб чўкишни бир тури бўлиб, эритмадан қўшимча моддаларни ички қисмига бириктириб олиш ҳисобига чўкмани ифлосланишига айтилади.

Окклюзияни асосий сабабларидан бири адсорбция мувозанатини нотекислигидир, яъни чўкма заррачаларини ўсиш тезлиги адсорбцияланган мувозанат тезлигидан ортиб кетиши ҳисобланади. Масалан, сульфатларни барий хлорид билан чўктиришда, ҳали SO_4^{2-} ионлари тўлиқ чўкмаган вақтда, яъни жараёни бошида BaSO_4 ионлари биринчи қатламига бирикса, иккинчисига эса қарши ионлар, масалан, Na^+ тортилади. Чўктирувчи BaCl_2 ни секин-аста қўшилганда адсорбцияланиш мувозанатини силжиши ҳисобига чўкмага ютилган Na^+ ионлари Ba^{2+} ионларига алмашилиб BaSO_4 чўкма кристаллари ўсади. Агар BaCl_2 эритмаси тез қўшилса адсорбцияланиш мувозанатини силжиши унча юқори даражада бўлмайди, ва BaSO_4 кристаллини ички қисмига ютилган Na^+ ионлари қисман қолар экан. Кўпчилик бошқа чўкмаларни ҳосил бўлишида ҳам окклюзия ана шундай схема асосида болади.

Окклюзия жараёини бўлишига адсорбция мувозанатини нотекислигидан бошқа баъзи бир қолдиқлар ва эритувчиларни чўкма ҳосил бўлиши вақтида уни ички қатламига ўрнашиб олиши ҳам сабаб бўлади.

5.6.3. Изоморфизм

Кристаллдаги ионларнинг бир-бирини ўрнини олиб, ўзгарувчан таркибли фаза ҳосил қилишига изоморфизм дейлади. Натижада аралаш кристалллар ёки каттик эритма вужудга келади.

Изоморф бирикма таркибига ўлчами бир-бирига яқин бўлган ионлар ва бир типли кристалл панжарага эга бўлган эритувчилар киради. Изоморф кристалллар, масалан, BaSO_4 ва RaSO_4 лар ҳисобланади. Изоморф биргалашиб чўкиш Хлопин қондасига бўйсунди:

$$D = \frac{x}{y} : \frac{1-x}{1-y} \quad (5.23)$$

бунда D — концентрацияга боғлиқ бўлмаган кристалланиш коэффициенти: x — чўкмага ўтувчи микрокомпонент улуши: y — чўкмага ўтувчи микрокомпонент улуши.

(5.23) тенгламадан қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\frac{Dy}{1-y} = \frac{x}{1-x} \quad (5.24)$$

Чўкмага ўтувчи микрокомпонент улуши одатда доимий бўлади, шу сабабли (5.24) тенгламанинг чап томони ҳам доимий, бинобарин каттик фаза (X) даги микрокомпонентни эритмадаги концентрация ($1-X$) нисбати ҳам доимийдир.

Хлопин қондаси микрокомпонентларни эритмадан ажралиш шароитини олдиндан кўра олиш имкониятини беради.

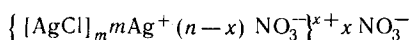
Биргалашиб чўкиш жараёини мантикий ва ижобий томонлари ҳам бор. Биргалашиб чўкиш натижасида чўкма ифлосланади, бу гравиметрик анализ натижасининг аниқлигига таъсир этади, ва бинобарин, бу нохуш жараёни минимумгача келтириш керак бўлади. Шу билан бирга биргалашиб чўкиш жараёни эритмадан микрокомпонентларни ажратиб олишга ва уларнинг концентрациясини оширишга ҳам асосланган. Бу билан айни жараёни энг қулай йўллари излаб топиш чораларини тезлаштиради.

5.7. Коллоид эритмалар

Коллоид эритмалар, моддаларни чўкиши ва эриши ҳамда бошқа аналитик кимёвий жараёнларининг боришида ҳосил бўлиши мумкин. Коллоид системаларда эритилган модданинг ўлчами $10^{-7} \dots 10^{-15}$ см.ли заррача ҳолида бўлиб, бу чин эритмадаги ион ва молекулалар ўлчамидан анча катта бўлади, лекин чўкмага тушувчи заррача ўлчамидан анча кичикдир. Шунинг учун коллоид ҳолдаги модда заррачалари (ўлчами) активланган юзага эга бўлиб, у кўп ионларни ютиш хусусиятига эгадир. Бинобарин, адсорбцияланган ионлар кўп ҳолларда коллоид эритма хоссалари ва алоҳида ҳолатини аниқлайди. Кимё—аналитик нуктаи назардан, таъкидлаш зарурки, коллоид эритма заррачалари аналитик кимёда қўлланадиган одатдаги фильтр қоғози орқали ўтиши ва ҳатто узок вақт сақланганда ҳам чўкмага тушмаслигини алоҳида кўрсатиб ўтиш аҳамиятлидир. Коллоид эритмалардан нур ўтганда улар тиниқ кўриниб ва фақат ёнидан ёритилганда уларнинг лойқали эканини кузатиш мумкин. Бу ҳодисага Тиндал эффекти дейилади. Тиндал эффектини топиш коллоид эритмани борлигини тажриба йўли билан исботлаш ҳисобланади.

Коллоид системаларни барқарор бўлишининг асосий сабабларидан бири, коллоид заррачалар юзасида адсорбцияланган ион ҳисобига электр зарядларини бўлишидир. Коллоид заррачаларнинг ҳосил бўлишида ионларни адсорбцияланиши, ионларни чўкмага ютилишида содир бўладиган одатдаги қонуниятларга ўхшаш бўлади, яъни заррача таркибига кирувчи ва эритмадаги мўл микдорда бўлган ионларни кўпроқ адсорбциялайди. Масалан, AgCl коллоид заррачаларни ҳосил бўлишида биринчи навбатда Ag^+ ионлари ютилади, агар AgNO_3 эритмасига бироз микдорда NaCl қўшилса ёки агарда NaCl эритмасига бироз микдорда AgNO_3 солинса, Cl^- адсорбцияланади. Адсорбцияланган ионларнинг зарядлари иккиламчи қатламга қисман ютилган диффузланган қатлам деб аталувчи ва адсорбцияланган қатламдаги ионларга нисбатан қисман кучсизроқ боғланган қарши ионлар билан нейтралланади. Шундай қилиб, коллоид заррачалар, ионларни иккиламчи электр қатлам билан ўралган, кам эрувчи моддани ядросидан иборат бўлади. Электронейтрал заррачаларни умумий ҳолда мицелла дейилади. Мицеллани кимёвий формуласи ядро таркиби квадрат кавс ва

ядро таркиби адсорбцияланган катлам эса оддий фигурали кавсда ифодаланади. Масалан, AgNO_3 эритмадаги AgCl ни мицелласи асосан унга Ag^+ қисман NO_3^- ионлари билан диффузланган (сувли эритмаларда) ҳамда гидрат билан адсорбцияланган каватлардан иборат. Бундай мицелла таркиби, кимёвий формула бўйича қуйидагича ифодаланиши мумкин:



Эритмада коллоид заррача белгилари бўйича бир хил белгили заряд бўлади. Шу сабабли улар ўзаро тўқнашганда итарилишади, бу билан заррача катталашмайди ва система вақт ўтиши билан барқарорлигини сақлайди. Умуман коллоид эритма, албатта электронейтрал бўлиб қолади, чунки ҳар бир мицелла электронейтрал заррача ҳисобланади.

Коллоид эритмалар гидрофоб (сувсиз эритмаларда лиофоб) ва гидрофил (сувсиз эритмаларда лиофил) ларга бўлинади. Гидрофобли заррачаларни сувга интилиши оз, ишқаланувчи хоссаси унча катта эмас. Улар каторига кумуш йодид, мишьяк (III)-сульфид ва кўпчилик бошқа бирикмалар киради. Гидрофил коллоидлар анча гидратланган бўлиб, уни қуритганда қолдиғи гигроскопик (нам тортувчи) дир. Шундай хоссаларга, масалан, силикат кислота ва бошқа турли гидратланган оксидлар эга бўлади. Гидрофил коллоидлар барқарорлиги гидрофобларга нисбатан анча юқори туради. Гидрофил коллоидларнинг муҳим хусусиятларидан бири гидрофоб заррачаларни химоялаш таъсири ҳисобланади. Лиофилхоссали моддаларни, масалан, желатинани киритилиши ўхшаш зарядли гидрофоб коллоидларнинг барқарорлигини оширади.

Коллоид эритмаларга электролитлар киритилса, диффузияланган катлам қисилади ва ҳатто парчаланади ҳам, натижада заррачалараро интилиш қучлари камаёди, заррачалар бирлашади ва чўкмага тушади, яъни коллоид эритмалар коагуляцияланади. Қўшиладиган электролитни қарши ион заряди қанча катта бўлса, концентрацияда коагуляция эффекти шунча кичик бўлади, (Ш у л ь ц ва Гард коидалари). Гидрофил коллоидлар фақат электролит концентрацияси анча юқори бўлгандагина коагуляцияланади. Эритма ҳароратини ортиши ҳам коагуляцияни тезлаштиради. Шундай қилиб, коллоид эритма ва унинг коагуляциясини бузиш учун ҳароратни ошириш ва электролит қўшиш керак бўлар экан.

Сув билан ювиш коагуляцияланган электролитларнинг йўқолишига олиб келади, бу эса коллоидлигини қайтаради ва барқарор чўкмани коллоид эритма ҳолатига ўтишига олиб келади. Бу жараён чўкмани пептизациялаш деб аталади. Чўкмани пептизациялашга йўл қўймаслик учун одатда уни сув билан эмас, балки унга бирор электролит қўшиб ювилади. Аммоний тузлари кўпинча юувчи суюқлик сифатида ишлатилади, чунки улар қиздириш билан учиб кетади, шунинг учун чўкма ифлосланмайди.

?

Саволлар

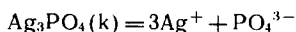
1. Эритмага қуйидаги моддалар қўшилса, AgBr чўкма эрувчанлиги ортадими ёки камайдими: а) $0,1 \text{ м } \text{KBr}$; б) $0,1 \text{ м } \text{KNO}_3$?
2. Агар эрувчанлик қўпайтмаси бир-бирига яқин бўлса MgF_2 ва BaCO_3 ларни эрувчанликлари бир хил бўладими?
3. Бирикмалар BaSO_4 , CaCO_3 , AgCl , ZnS , $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ дан қайси бирини эрувчанлиги эритманинг кислотали ҳолатига боғлиқ бўлмайди? Нима учун?
4. Қайси эритувчида $\text{Mg}(\text{OH})_2$ эрувчанлиги максимал ва қайси бирида минимал бўлади: а) Сув; б) аммиак эритмасида; в) аммонийли эритмасида; г) минерал кислота эритмаларида?
5. Қайси эритмада барий бихромат билан тўлиқ чўкма ҳосил қилади: а) $2 \text{М } \text{CH}_3\text{COOH}$; б) $2 \text{М } \text{HCl}$; в) $0,2 \text{ М } \text{CH}_3\text{COONa}$?
6. Магний гидроксид қайси эритмада қўп эрийди: $\text{pH } 7,0$ ёки $\text{pH}=10,0$?
7. Қайси $\text{pH } (2,0; 7,0; 8,0; 9,0)$ да CoS эрувчанлиги энг қўп? Қайси бирида энг кам?
8. Нима учун CaCO_3 осон эрийди. Гарчанд ҳар икки бирикмани эрувчанлик қўпайтмалари бир-бирига яқин бўлса ҳам, CaC_2O_4 эритмаси-га сирка кислота аралаштирилганда эримайди?



Масалалар

1. Агар кумуш фосфатни уй ҳароратида сувдаги эрувчанлиги $4,68 \cdot 10^{-6}$ моль/л бўлса, кислота—асосли бирикишини ҳисобга олмаган ҳолда, уни ЭК сини ҳисобланг. Тўйинган Ag_3PO_4 эритмасини pH ини ҳисобланг. Кислота—асосли бирикишни ҳисобга олинганда ЭК Ag_3PO_4 қиймати нимага тенг?

Ag_3PO_4 ни тўйинган эритмаси мувозанатда бўлади:



Агар туз эрувчанлиги $4,68 \cdot 10$ моль/л бўлса у ҳолда, кислота—асосли мувозанатни ҳисобга олмаган ҳолда,

юкоридаги мувозанат бўйича

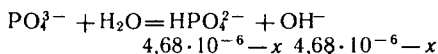
$$[\text{PO}_4^{3-}] = 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л};$$

$$[\text{Ag}^+] = 3 \cdot \text{PO}_4^{3-} = 3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л бўлади.}$$

Айни берилган бўйича ЭК_{Ag₃PO₄}ни ҳисоблаймиз:

$$\text{ЭК}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6} = 1,3 \cdot 10^{-20}$$

Эриш натижасида ҳосил бўлган PO₄³⁻ сув билан бирикади:



Диссоциланган PO₄³⁻ (K'_{PO₄³⁻}) ионининг асосий константаси ифодасини ёзамиз:

$$K_{\text{PO}_4^{3-}}^b = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]^4 [\text{OH}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] [\text{OH}^-] [\text{H}^+]}{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}^+]} =$$

$$= \frac{K_w}{K_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{5,0 \cdot 10^{-3}} = 2,0 \cdot 10^{-2}$$

Биринчи босқич бўйича PO₄³⁻ ни асосий диссоциланиш ва ион концентрацияси 4,68 · 10⁻⁶ моль/л да амалда тўлиқ боради. Шу сабабли унинг энг кичик кимёвий мувозанат концентрацияси X ни PO₄³⁻ ни мувозанат концентрациясига тенг деб олинади, яъни:

$$[\text{PO}_4^{3-}] = x \text{ ва } [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{OH}^-] =$$

$$= 4,68 \cdot 10^{-6} - x \text{ моль/л}$$

$$\text{pH} = 14,00 + \lg 4,68 \cdot 10^{-6} = 8,67$$

Сув билан Ag⁺ катионининг бирикишини ҳисобга олмаса ҳам бўлади, чунки мувозанат константаси жуда ҳам кичик (K_{Ag⁺}^b = 2,0 · 10⁻¹²) дир.

[Ag⁺] = 3 · 4,68 · 10⁻⁶ = 1,40 · 10⁻⁵ моль/л ва [OH⁻] = 4,68 · 10⁻⁶ моль/л бўлганда эритмадаги AgOH концентрацияси қуйидаги:

$$[\text{AgOH}] = \alpha_{\text{AgOH}} \cdot [\text{Ag}^+] [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^2 \cdot 1,40 \cdot 10^{-5} \times$$

$$\times 4,68 \cdot 10^{-6} = 1,38 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

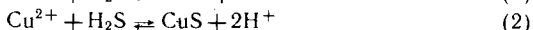
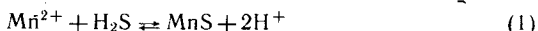
ни ташкил қилади, яъни атиги Ag⁺ ионининг бошланғич концентрациясининг 0,1 % ини ташкил этар экан. Демак, Ag₃PO₄ ни тўйинган эритмасидаги катионни сув билан бирикишида pH ни ўзгартириш аҳамиятга эга эмас экан. Гидролизни ҳисобга олиб, ЭК_{Ag₃PO₄} ни ҳисоблаш, қуйидагини ташкил этади.

$$\text{ЭК}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] = (3 \cdot 4,68 \cdot 10^{-6})^3 \cdot (1,1 \cdot 10^{-9}) = 3,04 \cdot 10^{-24}$$

Бу ЭК_{Ag₃PO₄} қиймати, кислота-асосли бирикишни ҳисобга олмай топишган катталикдан анча фарқланади.

2. Агар Mn^{2+} ва Cu^{2+} концентрациялари $c_{Mn^{2+}}^0 = 0,03$ м ва $c_{Cu^{2+}}^0 = 0,05$ моль/л бўлса, эритмани водород сульфид ($c_{H_2S}^0 = 0,1$ моль/л) билан тўйинтириб, уларни сульфидлар ҳолда миқдор жиҳатдан ажратиш учун зарур бўлган минимал рН ни ҳисобланг.

Таркибида Mn^{2+} ва Cu^{2+} тутган эритмани водород сульфид билан тўйинтирилганда, сульфидларни ҳосил бўлиш реакцияси:



Реакция (1) ва (2) ларни мувозанат константаларини ҳисоблаймиз:

$$K_1 = \frac{[H^+]^2}{[Mn^{2+}][H_2S]} = \frac{[H^+]^2}{[Mn^{2+}][H_2S]} \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]} = \frac{K_{1,2}}{\mathcal{K}_{MnS}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-20}}{2,5 \cdot 10^{-10}} = 100 \cdot 10^{-10}$$

реакция (2) учун ҳам худди шундай топилади:

$$K_2 = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} = \frac{K_{1,2}}{\mathcal{K}_{CuS}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-20}}{6,3 \cdot 10^{-36}} = 4,0 \cdot 10^{15}$$

K_1 ва K_2 кийматлари сульфидни чўкиш эҳтимолни кўпроқ эканини кўрсатади.

рН қандай минимал бўлганда марганец сульфид чўкма бермаслигини ҳисоблаймиз. H^+ ионлари мувозанат концентрациясини X билан белгилаймиз. У ҳолда $[H^+] = x$ моль/л ва $[Mn^{2+}] = 0,03$ моль/л $[H_2S] = 0,1$ моль/л. Мувозанат концентрацияларини K_1 ифодасига қўямиз:

$$K_1 = 1,00 \cdot 10^{-10} = \frac{x^2}{0,03 \cdot 0,1}$$

бундан

$$x = [H^+] = \sqrt{0,03 \cdot 1,00 \cdot 10^{-10}} = 5,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л ва } pH = -\lg 5,5 \cdot 10^{-7} = -(7,0 - 0,74) = 6,26$$

Айни рН да мис ионлари мувозанат концентрациясини K_2 дан фойдаланиб ҳисоблаймиз:

$$K_2 = \frac{[H^+]^2}{[Cu^{2+}][H_2S]} = \frac{(5,5 \cdot 10^{-7})^2}{[Cu^{2+}] \cdot 0,1} = 4,0 \cdot 10^{15}$$

бундан

$$[Cu^{2+}] = \frac{(5,5 \cdot 10^{-7})^2}{0,1 \cdot 4,00 \cdot 10^{15}} = 7,56 \cdot 10^{-28} \text{ моль/л}$$

Эритмада айни нолланни микдорини чўкишини характерловчи мис концентрацияси 10^{-6} моль/л дан анча кичикдир.

Шундай қилиб, $\text{pH}=6,26$ ва ундан кичик бўлганда манган сульфид чўкмаси ҳосил бўлар экан, мис ионлари эса микдоран CuS холида чўкмага тушади.

3. а) 500,0 мл. сувда 0,011 г Ag_2CuO_4 кумуш хромат эриган бўлса; б) 200,0 мл сувда 0,35 г AgBrO_3 эриган бўлса кумуш бромат; в) 100, мл. сувда $8,78 \cdot 10^{-3}$ г $\text{Ba}_2\text{P}_2\text{O}_7$ барий пирофосфат эриган бўлса; г) PbClF 250,0 мл суда $3,52 \cdot 10^{-4}$ моль/л эриган бўлса, д) 200,0 мл сувда $5,30 \cdot 10^{-4}$ г ZnSeO_4 рух селенит эриган бўлса; е) кальций фторид CaF_2 эрувчанлиги $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л бўлса,

ж) 500,0 мл сувда $4,21 \cdot 10^{-6}$ г CuSCN ми (I) гиоционит эриган бўлса, ЭК ни ҳисобланг.

Жавоб: а) $1,2 \cdot 10^{-12}$; б) $5,5 \cdot 10^{-5}$; в) $3,0 \cdot 10^{-11}$; г) $2,8 \cdot 10^{-9}$; д) $1,9 \cdot 10^{-8}$; е) $4,0 \cdot 10^{-11}$; ж) $4,8 \cdot 10^{-15}$.

4. ЭК маълум бўлса, эрувчанлик (г/100 мл) ни ҳисобланг:

а) Hg_2Cl_2 ; б) AgVO_3 ; в) AgSCN ; г) BaSeO_4 ; д) $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_3$; е) $\text{Ag}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; ж) $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$; з) CsBF_4 ; и) $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$; к) $\text{Cd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; л) $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$; м) K_2SiF_6 .

Жавоб: а) $3,0 \cdot 10^{-2}$; б) $1,5 \cdot 10^{-4}$; в) $1,7 \cdot 10^{-8}$; г) $6,3 \cdot 10^{-3}$; д) $2,6 \cdot 10^{-4}$; е) $7,4 \cdot 10^{-5}$; ж) $6,0 \cdot 10^{-2}$; з) $9,8 \cdot 10^{-2}$; и) $9,0 \cdot 10^{-2}$; к) $4,4 \cdot 10^{-5}$; л) $6,3 \cdot 10^{-6}$; м) 0,132

5. Эрувчанлигини (моль/л) ҳисобланг:

а) AgCl сувда; б) AgCl 0,01 М KCl да; в) CaC_2O_4 сувда; г) CaC_2O_4 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ да; д) SiSO_4 сувда; е) SiSO_4 0,01 М K_2SO_4 да; ж) Hg_2Cl_2 сувда; з) Hg_2Cl_2 0,1 М KCl да; и) AgJO_3 сувда.

Жавоб: а) $1,33 \cdot 10^{-5}$; б) $1,78 \cdot 10^{-8}$; в) $4,80 \cdot 10^{-5}$; г) $2,3 \cdot 10^{-7}$; д) $5,66 \cdot 10^{-4}$; е) $3,2 \cdot 10^{-6}$; ж) $6,88 \cdot 10^{-7}$; з) $1,3 \cdot 10^{-16}$; и) $1,73 \cdot 10^{-4}$.

6. 150,0 мл AgCl нинг тўйинган эритмасига 10,0 мл 3 % NaCl эритмаси қўшилди. Эритмада Ag ионлари қандай концентрацияда (моль/л) бўлади? Жавоб: $5,56 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

7. 20,0 мл 0,08 м Na_3AsO_4 га 30,0 мл 0,02 М AgNO_3 эритмаси қўшилди. Эритмада қанча мишьяк массаси қолади? Жавоб: $1,73 \cdot 10^{-2}$ мг.

8. 1 литр тўйинган CaC_2O_4 ни сувли эритмасига унинг эрувчанлигини 0,1 мг/л гача камайтириш учун 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дан қанча хажм қўйиш керак? Жавоб: 30,4 мл.

9. Агар $\text{pH}=11,5$ бўлса, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ эритмасидаги магний ионлари концентрацияси қанча бўлади? Жавоб: $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

10. $\text{pH}=8,7$ эритмасидаги магний ионлари концентрацияси қандай бўлганда, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ чўка бошлайди. Жавоб: 0,24 моль/л.

11. Эритма таркибида 0,02 моль/л Br^- ва 0,003 моль/л бор. Бу ионларни қўрғошин тузлари ёрдамида ажратиш мумкинми? Ҳисоблашлар асосида исботланг. Жавоб: мумкин эмас.

12. а) FeS 0,1 М FeSO_4 дан; б) CoS 0,05 М CoCl_2 дан; в) MnS 0,1 М MnCl_2 дан;

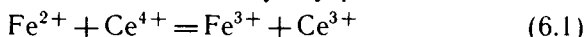
($c_{\text{H}_2\text{S}}=0,1$ моль/л) водород сульфид билан тўйинтирилса қандай минимал pH да чўкма туша бошлайди? Жавоб: а) 2,15; б) 0,75; в) 6,0.

13. а) 0,02 М AlCl_3 нинг $\text{pH}=3,2$ бўлса, $\text{Al}(\text{OH})_3$; б) FeCl_3 нинг $\text{pH}=2,5$ бўлса, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$. Жавоб: а) Ион қўпайтмаси $7,80 \cdot 10^{-35}$, чўкма ҳосил бўлмайди; б) ион қўпайтмаси $5,85 \cdot 10^{-60}$, чўкма ҳосил бўлмайди.

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

6.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламалари

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг ўзига хос хусусияти реакцияга киришувчи заррачалар орасида электронларнинг бир-бирига ўтишидир. Заррача электрон қабул қилса, оксидловчи ва электрон берса қайтарувчи деб аталади. Масалан, ушбу реакция



да электронлар Fe^{2+} дан Ce^{4+} га ўтади, натижада церий ионининг оксидланиш даражаси (ва мусбат заряд) камаяди, темир ионининг заряди эса ортади. Айни ҳолда церий ион оксидловчи, Fe^{2+} иони эса қайтарувчи бўлади. Шундай қилиб, бир моддани оксидланиш жараёни бошқасини қайтарилиши билан узлуксиз боглиқ экан, шунинг учун бундай кўринишдаги реакцияларни оксидланиш-қайтарилиш деб аталади.

Ҳар бир оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини иккита ярим реакция йиғиндиси деб қараш мумкин. Улардан бири оксидловчини, иккинчиси эса қайтарувчини ифодалайди. Масалан, (6.1) реакция тенгламасида оксидловчиси ярим реакцияси қуйидаги кўринишга эга:



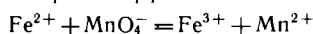
қайтарувчи билан эса,



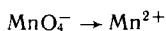
(6.2) ва (6.3) ларнинг йиғиндиси (6.1) кимёвий реакция тенгламасини беради. Электронларни жамлашда, эритманинг электронейтраллик қонунига тадбиқ қилиш, яъни қайтарувчи йўқотган электрон сони оксидловчи қабул қилган сонига тенг бўлиши кераклигини албатта эътиборга олиш зарур. Жумладан, электрон-ион усули, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг коэффицентини танлашга асосланган энг кўرғазмали ва универсал усулдир. Агар реакция натижасида кўп атомли мураккаб заррачалар бўлган, масалан, кислород атомлари қайта ўзгарса (MnO_4^- , H_2O_2 , ва х.к.) у ҳолда ярим реакция тенгламасидаги атом сонларини тенглаштириш учун тўлдирувчи сифатида водород, гидроксил ионлари ёки сув

молекулаларини қўшса ҳам бўлади. Агар реакция кислота-ли мухитда йўналса, ярим реакция тенгламасига H^+ ионлари, агар ишқорий бўлса, $-\text{OH}^-$ ионларини қўшиш мумкин.

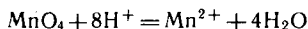
Кислотали мухитда перманганат билан Fe^{2+} ни оксидланиш реакция тенгламасининг стехиометрик коэффициентини топамиз:



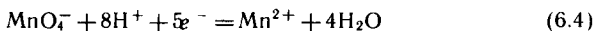
Реакция натижасида оксидловчи MnO_4^- Mn^{2+} ионига айланади:



Реакция тенгламасини ҳар икки томонини тенглаштириш учун ярим реакцияни чап томонига 8H^+ киритамиз. Ўнг томонига $4\text{H}_2\text{O}$ ни ёзиш керак бўлади:



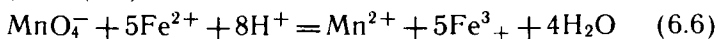
Зарядлар сонини тенглаштириш учун тенгликни чап томонига 5 та электрон киритиш керак бўлади:



Бундан кўриняптики, қабул қилинган электрон сонини аниқлаш учун оксидланиш даражаси, валентлик ва х.к., реакцияга киришувчи заррачани характерловчи ҳеч қандай маълумот талаб қилингани йўқ. Айни ҳолда Fe^{2+} ни ярим реакцияси (6.3) дан фарк қилмайди. Йўқотилган ва қабул қилинган электрон сонларини тенглаштириш учун ярим реакция коэффициенти (6.3) ни 5 га кўпайтириш зарур;



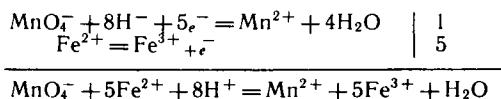
(6.4) ва (6.5) ни жамланганда



ҳосил бўлади.

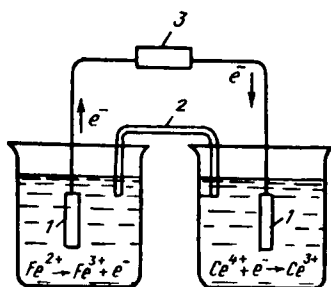
Одатда ярим реакция тенгламаларининг бирини тагига иккинчиси ёзилади ва бу тенгламаларнинг ўнг томонидаги вертикал қизик бўйича ташқи томонига тузатгич кўпайт-ма келтирилади. Бу тузатгич кўпайтмалар ярим реакция-ларнинг стехиометрик коэффициентларига кўпайтирилади.

Юқорида кўриб ўтилган мисолда, бу қуйидаги кўри-нишга эга бўлади:



6.2. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларини ярим реакцияларга бўлиш факатгина шаклан бўлмай, балки электронларни бериш жараёни



6.1- расм. Гальваник элемент схемаси:

1 — платина электродлари; 2 — электролитик калит; 3 — потенциометр

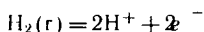
стехиометрик коэффициент ташлашда тушунтиришни енгиллаштиради, аммо у аниқ физикавий маънога ҳам эгадир. Ҳар бир ярим реакция компонентини турли идишга жойлаштириш мумкин, ва уни туз ёл кўприк (КСІ билан намланган бир бўлак филтр коғози ёки КСІ эритмаси билан тўлғазилган шиша найча) билан туташтирилади. Агар ҳар бир идишга инерт электрод туширилса (платина сими ёки пластинка) ва уларни гальванометр ёки потенциометрга уланса, у ҳолда асбобда ток борлиги кўринади (6.1- расм). Ташқи занжирда платина сими ва гальванометр орқали электронлар Fe^{2+} дан Ce^{4+} га ўтади ва (6.1) да реакция бошланади. Бирмунча вақтдан сўнг Fe^{2+} ли идишда (6.1) реакция маҳсулоти бўлган Fe^{3+} ни топиш мумкин.

(6.1) расмда тузилган схематик кўринишни гальваник элемент деб аталади, ҳар бир эритма ва платина пластинкаси бор идишнинг электрод ёки яримэквивалент деб аталади. Кўпинча электрон ташувчи платина ёки бошқа пластинкани «электрод» деб ҳам номланади. Гальваник элементда реакция йўналиши билан кимёвий энергия электр энергияга айланади. Гальваник элементни электр юритувчи кучи ЭЮК потенциометр ёрдамида ўлчиш мумкин. У аини қайтарувчи электронининг оксидловчиға ўтиш хусусиятини характерлайди. Иккала электрод орасидаги потенциаллар фарқи ЭЮК ҳисобланади:

$$\text{ЭЮК} = E_1 - E_2 \quad (6.7)$$

бунда E_1 — оксидловчининг потенциали; E_2 — қайтарувчининг потенциали.

Ҳар бир электрод ёки ярим элемент аини моддани оксидланган ва қайтарилган (редокс-система) шаклини тасвирлайди. Бу системани оксидланган-қайтарилган шакли ёки редокс жуфти деб ҳам аталади. Бундай редокс жуфтларга, Fe^{3+}/Fe^{2+} , Ce^{4+}/Ce^{3+} , MnO_4^-/Mn^{2+} ва ҳоказолар мисол бўла олади. «Редокс» терминини латинча *reductio* (қайтариш) ва *oxydatio* (оксидлаш) сўзларини бирикишидан келиб чиққан. Оксидланиш-қайтарилиш потенциал жуфтини алоҳида ўлчиш мумкин эмас. Лекин потенциал жуфти (электродлар потенциаллари ёки электродли потенциал) ни осонгина ҳосил қилиш мумкин. Уни шартли равишда стандарт потенциал деб, ҳар бир электродни бир хилдаги электрод билан комбинациялаш керак. Бундай электрод сифатида стандарт водород электродни қабул қилинган. Бу электрод платиналанган, $1.013 \cdot 10^5$ Па (1 атм) да водород газни қимдирилган ва водород ион активлиги бирга тенг бўлган кислотага солинган электрод ҳисобланади. Платиналанган платина газсимон водородни ютади ва электрод H^+ ионлари билан мувозанатда бўлади, гўё газсимон водороддан ташкил топгандек ҳаракат қилади.



Стандарт водород электрод потенциали ҳар қандай ҳароратда ҳам бирга

тенг деб қабул қилинган. Бинобарин, агар (6.7) тенгламада $E_2=0$ бўлса, у ҳолда $\text{ЭЮК}=E_1$ олинади. Шундай қилиб, айни берилган электрод потенциалли --- бу айни электрод билан стандарт водород электродидан таркиб топган ЭЮК элементиدير.

! Айни электрод — берилган стандарт водород электродидан таркиб топган ЭЮК элементи шу электрод потенциалли ҳисобланади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалли E ни, концентрация ва ҳароратга боғлиқлиги Нернст тенгламаси орқали берилади:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (6.8)$$

бунда, E^0 — стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциалли; R — универсал газ доимийлиги; $8,312 \text{ Ж}/(\text{моль} \cdot \text{К} \text{ га тенг})$; T — мутлоқ ҳарорат; F — Фарадей доимийлиги, $96500 \text{ Кл. га тенг}$; n — электрод жараёнида иштирок этган, электронлар сони; a_{ox} , a_{red} — оксидланган ва қайтарилган модда кўринишига тегишли модда активлиги.*

Агар барча ярим реакция қатнашчилари стандарт ҳолатда (активлиги 1 га тенг) бўлса, яъни эритилган модда активлик коэффиценти 1 га тенг бўлган гипотетик 1 молярли эритмада бўлса, ҳамда айни ҳароратда тоза модда барқарор физикавий ҳолатда ва ҳаво (атмосфера) босими нормал ҳолда бўлса, у ҳолда

$$\ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = \ln \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}} = \ln 1 = 0 \quad (6.9)$$

бўлади.

(6.8) тенглама нисбати бўйича бу шароитда $E=E^0$ га тенг бўлади. (6.8) тенгламада активлик ва концентрацияни ўзаро боғлиқлиги ҳисобга олинган:

$$a = \gamma C \quad (6.10)$$

бунда, γ — активлик коэффицент.

Шундай қилиб,

оксидланиш-қайтарилиш стандарт потенциалли деб, системада қатнашадиган барча ярим реакциялар стандарт ҳолда бўлса, ва эриган модда стандарт эритмада бўлишига айтилади.

* Катъиян айтганда a_{ox} ва a_{red} лар айни моддани ярим реакциясида стехиометрик коэффицент даражасига оширилиши керак. Аммо бу тажарилмайди, чунки кўпчилик кимёвий аналитик ярим реакцияларда стехиометрик коэффицент бирга тенг бўлганда ва фақат баъзи бир ҳолларда, жумладан $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ да коэффицент бирдан фарк қилади.

Агар ярим реакция тенгламасига H^+ ва OH^- ёки бирорта бошқа ионлар кирса, у ҳолда уларнинг активлигини ҳам Нернст тенгламасига киритиш керак. Масалан, (6.4) реакциядаги оксидловчининг редокс жуфти потенциали қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади.

$$E_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[MnO_4^-] [H^+]^8 \gamma_{MnO_4^-}}{[Mn^{2+}] \gamma_{Mn^{2+}}} \quad (6.11)$$

Бу ерда ҳам (6.10) даги нисбатлардан фойдаланилган.
 $E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^- / Mn^{2+}}$ бўлганда, $[MnO_4^-] = 1$, $[Mn^{2+}] = 1$
 ва $[H^+] = 1$ моль/л

ҳамда барча заррача активлик коэффициентлари бирга тенг бўлгандагина амалга оширилади. Константа сон қийматини (6,8) тенгламасига қўйиб, уни ўнламчи логарифмга айлантирилса, у ҳолда $25^\circ C$ олинади.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \gamma_{ox}}{[red] \gamma_{red}} \quad (6.12)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \quad (6.13)$$

(6.13) тенгламани қайта ёзиш мумкин:

$$E = E^{0(1)} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]},$$

бундан

$$E^{0(1)} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{ox}}{\gamma_{red}} \quad (6.14)$$

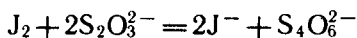
$E^{0(1)}$ катталик — формал потенциал дейилади. Кўриниб турибдики, агарда $[ox] = 1,0$ ва $[red] = 1,0$ бўлса, у ҳолда $E = E^{0(1)}$ бўлар экан.

! Барча иштирок этувчи концентрация (активлиги эмас) лари 1, 0 моль/л бўлган системани формал потенциал ифодалайди.

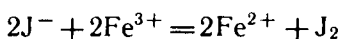
(6.14) формал потенциал активлик коэффициенти, яъни эритма ион кучига боғлиқлигини кўрсатади. Агар ион кучи эффекти ҳисобга олинмаса, у ҳолда $E^{0(1)} = E^0$, яъни формал потенциал стандартга тўғри келишини кўрсатади. Кўпчилик аналитик кимёвий ҳисоблашларда бундай аниқ ёндашиш (яқинлаштириш) етарли бўлар экан.

Редокс-системани стандарт потенциали айни оксидловчи ёки қайтарувчи «кучи» ни объектив миқёсда характерловчи ҳисобланади. Потенциални мусбат қиймати қанча катта бўлса, оксидловчи шунча кучли бўлади. Масалан, галоген галогенид ($x_2/2x$) дан ҳосил қилинган системани стандарт потенциали 2,87 В дан, $F_2/2F$ учун 1,36 В га, $Cl_2/2Cl$ учун, 1,07 В га, $Br_2/2Br$ учун, ва $I_2/2I^-$ учун эса 0,54 В гача камаяди. Бу қаторда анча кучли оксидловчи фтор ҳисобланади, ва $F_2/2F^- = 2,87$ В эса уни кучини объектив эканини характерлайди. Йоднинг стандарт потенциали $I_2/2I^- = 0,54$ В, галогенлар орасида энг кучсиз оксидловчи эканини кўрсатади.

Кучли оксидловчининг қайтарилгин шакли жуда ҳам кучсиз қайтарувчилик хоссасига эга бўлади. Масалан, фтор ионида F амалда йўқ. Ўз навбатида кучли қайтарувчини оксидланган шакли оксидловчи хосса амалда бўлмайди. Масалан, металл ҳолдаги алюминий ва рух етарли даражада кучли қайтарувчи, ($Al^{3+}/Al = -1,70$ В; $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,76$ В), саналади; лекин Al^{3+} иони ҳам ва Zn^{2+} ионлари ҳам эритмада қайтарувчилик хоссасига эга бўлмайди, кучли оксидловчи ёки қайтарувчи бўлмаган редокс потенциал жуфти реакциядаги шеригига қараб ё оксидловчи ёки қайтарувчи хоссасини намоён этиши мумкин. Масалан, J_2 кучли қайтарувчиларни оксидлайди,



аммо J^- осонликча J_2 гача оксидлана олади:

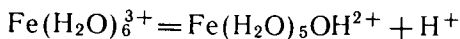


Анча юқори стандарт потенциал жуфт система анча кичик стандарт потенциал жуфти системани оксидлаши мумкин. Бундай боғланишлардан фойдаланиб реакция йўналишини олдиндан изоҳлаб бериш мумкин. Лекин айни қоида билан баҳолаш ҳар доим амалда тўғри келавермайди, чунки стандарт потенциаллар системасидаги ҳар бир компонентнинг активлиги 1 моль/л бўлгандагина реакция йўналишини характерлаб беради. Реагент концентрацияси, эритма рН и ва бошқа факторларни ўзгариши билан реакция йўналиши ҳам ўзгариши мумкин. Системани редокс йўналиши ҳам ўзгариши мумкин. Системани редокс потенциали координатин бирикмалар, чўкмалар ва бошқаларни ҳосил бўлишида ҳам сезиларли таъсир кўрсатади.

6.3. Кислота-асосли бирикиш, комплекс ҳосил бўлишини ва қийин эрувчи бирикмаларни ҳосил бўлишини редокс потенциалига таъсири

Электрод реакцияларга катнашувчи модда концентрацияларини редокс-потенциалга таъсири Нернст тенгламаси билан тасвирланади. Эритмадаги H^+ ёки OH^- ионлари концентрацияси ўзгариши ҳам потенциали ўзгаришига олиб келади. Бу ярим реакция тенгламасига кирувчи бошқа ионлар концентрациясини ўзгаришига ҳам таъсир қилади. Масалан, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ система потенциали (6.11) тенгламани кўрсатишича, H^+ ионлари концентрациясига боғлиқ бўлади.

Баъзан H^+ ёки OH^- ионлари Нернст тенгламасига кирмаса ҳам лекин эритманинг кислотали ҳолати потенциалга таъсир этади. Бу эритмадаги ионларнинг мавжуд шаклига таъсир қилувчи ҳамда гидролиз ёки бошқа кимёвий мувозанатни сусайтирувчи ёки кучайтирувчи эритма кислоталигига боғлиқ. Масалан, Fe^{3+}/Fe система-сида кислоталилик ҳолат ортиши билан, потенциал ҳам ортади, чунки кислотани кўшилиши темир (III) аква-ион диссоциланишини сусайтиради:



Нернст тенгламасига кирувчи Fe^{3+} ионларининг мувозанат концентрациясини орттирилиши билан:

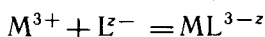
$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Fe}^{3+}]_{\text{Fe}^{3+}}$$

Бундай мисоллар етарли даражада кўп, шунинг учун Нернст тенгламаси бўйича редокс-потенциалини ҳисоблаш кислота-асосли ва эритмадаги бошқа мувозанатларни ҳисобга олган ҳолда ионлар мувозанат концентрацияларини ҳисоблашга ёрдам бериши керак. Бошқа мувозанатлар ичида координацион ва кам эрувчи бирикмалар ҳосил бўлиши бир мунча жиҳатдан амалий аҳамиятга эгадир.

Комплекс ҳосил бўлиш эффектини кўриб чиқамиз. Редокс-потенциал жуфти, масалан, $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ да, комплекс ҳосил бўлмаганда у 25°C да қуйидагига тенг бўлади:

$$E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}} = E_{\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{M}^{3+}}}{a_{\text{M}^{2+}}} \quad (6.15)$$

га тенг бўлади. Лигандлар билан комплекс ҳосил бўлишида M^{3+} активлиги камайди,



ва қуйидагига тенг бўлиб қолади:

$$a_{M^{3+}} = \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{L^{-z}} \beta_{ML}}$$

бунда β_{ML} эса ML^{3-z} нинг барқарорлик константаси M^{2+} ни L^{-} билан комплекс ҳосил қилиши эътиборга олинмайди. Нернст тенгламаси (6.15) га $a_{M^{3+}}$ ни қўйсақ;

$$\begin{aligned} E_{M^{3+}/M^{2+}} &= E^0_{M^{3+}/M^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} a_{L^{-z}} \beta_{ML}} = \\ &= E^0_{ML^{3-z}/M^{2+}} + 0,059 \lg \frac{a_{ML^{3-z}}}{a_{M^{2+}} \alpha a_{L^{-z}}} \end{aligned}$$

бундан

$$E^0_{ML^{3-z}/M^{2+}} = E^0_{M^{3+}/M^{2+}} - 0,059 \lg \beta_{ML} \quad (6.16)$$

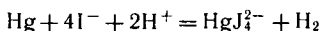
(6.16) тенглама комплекс қанча барқарор бўлса, стандарт потенциал шунча кўп ўзгаришини кўрсатади. Этилендиаминтетрасирка кислота иштирокида Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфти қийматларини (6.16) га қўйилса,

$$E^0_{FeY^-/Fe^{2+}} = 0,77 - 0,059 \cdot 25,1 = -0,71 \text{ В}$$

ни беради. Этилендиаминтетраацетат комплексни ҳосил бўлиши Fe^{3+}/Fe^{2+} стандарт потенциалини бирдан камайишига олиб келади. Шунга айтиш мумкинки, комплекс ҳосил бўлиши натижасида эритмада Fe^{3+}/Fe^{2+} ўрнига янги редокс — жуфт FeY^-/Fe^{2+} пайдо бўлади. Уни стандарт потенциали (6.16) тенгламадаги Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтига тегишли катталиқ билан боғлиқ. Бошқа мисолда Hg^{2+}/Hg жуфтини стандарт потенциали йодидлар иштирокида ўзгариши ҳисобланади. Стандарт потенциал Hg^{2+}/Hg жуфти 0,85 В ни ташкил қилади, шу сабабли металл ҳолдаги симоб минерал кислотада эритилганда водород ажралмайди. Ортикча йод ионлари билан симоб барқарор HgJ_4^{2-} ($\lg \beta_{HgJ_4^{2-}} = 30,0$) ларни ҳосил қилади. (6.16) тенгламага сон қийматларини қўйсақ;

$$E^0_{HgJ_4^{2-}/Hg} = 0,85 - 0,029 \cdot 30,0 = -0,02 \text{ В}$$

Стандарт потенциал жуфти ($\text{FbJ}_5^{2-}/\text{Hg}$) нулдан кичик бўлиб қолади. Шу сабабли йодид ионлари иштирокида металл ҳолидаги симоб минерал кислотада газсимон водород ажралиши билан эрийди:



Редокс-система потенциали ва реакция йўналишига кам эрувчи бирикмалар ҳосил бўлиши ҳам сезиларли таъсир кўрсатади. Тилик мисол тарикасида Cu^{2+} ва I^- ионларининг бирикишини кўрамиз. $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ жуфтини стандарт потенциали 0,159 В, $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ики эса 0,536 В га тенг бўлади. Бу икки сонни такқослаш, эритмада Cu^{2+} иони I^- ионини оксидлаш олмаслигини кўрсатади. Аммо Cu^{2+} ва I^- лар оз эрувчи модда CuI ҳосил қилади, бу эса Cu^{2+} ионлари концентрациясини бирдан камайтиради, (CuI ни эрувчанлик кўпайтмаси $1,1 \cdot 10^{-12}$ га тенг). Cu^{2+} ионлари активлиги тенг бўлиб қолади:

$$a_{\text{Cu}^+} = \frac{\text{ЭК}_{\text{CuI}}}{a_{\text{I}^-}}$$

Бу катталикни Нернст тенгламасига қўйсак:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \\ &+ 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{I}^-]}{\text{ЭК}_{\text{CuI}}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - \\ &- 0,059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}} + 0,059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{I}^-} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{I}^-} \end{aligned}$$

бунда

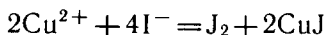
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0,059 \lg \text{ЭК}_{\text{CuI}}$$

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0$ нинг сон қиймати,

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^0 = 0,159 + 0,059 \cdot 11,96 = 0,865 \text{ В}$$

ни ташкил этади.

Бу катталик $\text{I}_2/2\text{I}^-$ стандарт потенциал жуфтидан анча катта, шунинг учун Cu^{2+} ионлари осонликча йодидларни оксидлайди:

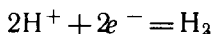


Янги ҳосил бўлган $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ редокс потенциал жуфти

$\text{Cu}^2_+/\text{Cu}^{2+}$ га нисбатан сезиларли даражада бошқа жуфт потенциалга эга бўлади.

6.4. Сувнинг оксидланиш-қайтарилиш хоссалари

Сувнинг оксидланиш-қайтарилиш хусусиятини характерлаш кўпчилик сувли эритмалардаги редокс реакцияларни тушунтиришда ҳамда кўпчилик оксидловчи ва қайтарувчиларни реакция барқарорликларини аниқлаш кабиларда жуда ҳам муҳим аҳамиятга эгадир. Водород электродини стандарт шартли нулга тенг деб қабул қилинган, шу сабабли Нернст тенгламаси бўйича водород учун



қуйидаги кўринишга эга бўлади,

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}}$$

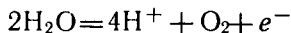
$E^0_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$ бўлганда, шартли равишда $a_{\text{H}^+} = 1$ бўлади. Тоза сувда $a_{\text{H}^+} = 1,00 \cdot 10^{-7}$ ва 25°C ҳамда $p_{\text{H}_2} = 1$ бўлганда водород электрод потенциали

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg 1,00 \cdot 10^{-7} = 0,413 \text{ В}$$

га тенг бўлади.

Бинобарин, $E^0 < -0,413 \text{ В}$ бўлган қайтарувчилар водород ажратиш билан сувни парчалаши мумкин.

Сув қайтарувчи хоссага ҳам эга:



Айни жуфтни 25°C да стандарт потенциали $1,23 \text{ В}$ га тенг, яъни

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} + P_{\text{O}_2}$$

Тоза сувда $[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Айни активликда водород ионлари

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + 0,059(-7,0) = 0,82 \text{ В}$$

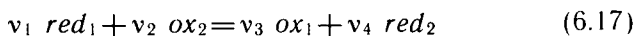
Оксидловчилар $E^0 > 0,82 \text{ В}$ бўлса, сувни кислород ажратиш билан оксидлаши мумкин.

Шундай қилиб, сувли эритмада редокс система потенциали $\pm 0,41$ дан $+0,82 \text{ В}$ оралиғида барқарор

бўлади. Шунинг учун, водород ёки гидроксид ионларининг активлиги Нернст тенгламасида $1,00 \cdot 10^{-7}$ моль/л га тенг бўлиши керак. Оксидловчи-қайтарувчи система потенциали бундан четга чиқса, гарчи бундай системада бирикиш реакциялари бўлса ҳам, баъзи бир сабабларга кўра жуда суствик билан боргани учун анча барқарор ҳисобланса ҳам сувни кислород ажратиш билан парчалаш мумкин.

6.5. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари

Оксидланиш-қайтарилиш потенциал жуфти бўйича реакция йўналишини аниқлаш мумкин. Аммо мувозанат константа қийматидан фойдаланиб мувозанатни ҳисоблаш қулай ҳисобланади. Оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламасини схема асосида қуйидагича ёзиш мумкин:



Айни реакция мувозанат константаси қуйидагича кўринишга эга бўлади:

$$K = \frac{a_{\text{ox}_1}^{\nu_3} a_{\text{red}_2}^{\nu_4}}{a_{\text{red}_1}^{\nu_1} a_{\text{ox}_2}^{\nu_2}} \quad (6.18)$$

(6.17) реакцияда иштирок этувчи оксидланиш-қайтарилиш потенциал жуфт Нернст тенгламаси бўйича аниқланади:

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = E_{\text{ox}_2/\text{red}_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_2}^{\nu_2}}{a_{\text{red}_2}^{\nu_4}} \quad ((6.19)$$

$$E_{\text{ox}_1/\text{red}_1} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}_1}^{\nu_3}}{a_{\text{red}_1}^{\nu_1}} \quad (6.20)$$

Бу тенгламаларда n — оксидланиш-қайтарилиш реакциясида иштирок этувчи электронларни умумий сони, ν — айни эритманинг электронейтраллигини ҳисобга олишда қатнашувчи реакцияни стехиометрик коэффициентидир.

Мувозанат ҳолатда ҳар икки потенциал жуфти ўзаро тенгдир:

$$E_{\text{ox}_2/\text{red}_2} = E_{\text{ox}_1/\text{red}_1} \quad (6.21)$$

(6.19) ва (6.20) тенгламалар кийматларини (6.21) га қўямиз:

$$E_{ox_2/red_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox_2}^{v_2}}{a_{red_2}^{v_1}} = E_{ox_1/red_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox_1}^{v_3}}{a_{red_1}^{v_1}} \quad (6.22)$$

(6.22) тенгламани унча мураккаб бўлмаган ҳолда қайта ўзгартириб, оламиз. Бу формулани (6.18) билан таққосланса, логарифм белгиси остида мувозанат константа ифодаси борлигини кўрсатаёпти шунинг учун қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\lg K = \frac{(E_{ox_2/red_2}^0 - E_{ox_1/red_1}^0) n F}{2,303 RT} \quad (6.23)$$

ёки 25°C учун:

$$\lg K = \frac{(E_{ox_2/red_2}^0 - E_{ox_1/red_1}^0) n}{0,059} \quad (6.24)$$

(6.23) ва (6.24) тенгламаларни қуйидагича ёзиш мумкин

$$\lg K = \frac{(E_{ox}^0 - E_{red}^0) n F}{2,303 RT} \quad (6.25)$$

$$\lg K = \frac{(E_{ox}^0 - E_{red}^0) n}{0,059} \quad (6.26)$$

бунда E_{ox}^0 ва E_{red}^0 — айни реакцияда оксидловчи (E_{ox}^0) ва қайтарувчи (E_{red}^0) сифатида иштирок этаётган стандарт потенциал жуфтлардир. (6.26) тенгламадан, бошланғич оксидловчи ва қайтарувчини потенциал фарқи қанча катта бўлса, мувозанат константа шунча катта эканлигини, бинобарин тенг шароитда реакция чапдан ўнгга қараб йўналишини кўрсатади. Аммо мувозанат константа сон кийматининг катта бўлиши реакция тезлигини юкори даражада тез бўлишига кафолат бермайди. Мувозанат константа модда концентрациясини мувозанат карор топгандагина ҳисоблаш имконини беради, лекин мувозанат константани вужудга келишини олдиндан башорат қила олмайди.

6.6. Оксидланиш-қайтарилиш реакция тезлиги ва механизми

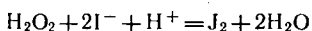
Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг стехиометрик тенгламаси унинг йўналишини ҳақиқий механизмини ифодаламайди. Масалан, (6.6) тенглама реакция йўналиши водород ионларини ҳисобга олмаганда ($\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+}$), олти таъсирланувчи заррачани тўқнашишидан вужудга келишини кўрсатади. Бироқ кинетик назариясининг актив тўқнашиши жуда ҳам оз, беш ва ундан кўпи эса нулга яқин бўлади. Одатда икки ёки камдан-кам уч заррача тўқнашиши натижасида активланган комплекс ва ундан сўнг реакция маҳсулоти ҳосил бўлади. Реакция йўналишида турли оралик бирикмалар, радикаллар ва бошқалар ҳосил бўлади. Улар кўпинча узоқ вақтгача яшай олди. Кўпчилик оралик бирикмаларни кимёвий активлиги, бошланғич модда маҳсулотига нисбатан юқори бўлади. Бу эса кўпинча турли кўшимча реакцияларни вужудга келишига сабаб бўлади. Стехиометрик (6.6) типли реакция айрим босқичларнинг йиғиндиси бўлиб, реакция йиғиндисининг тезлиги эса секин йўналувчи алоҳида босқич билан аниқланади. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялар йўналиш механизмини мураккаблиги, узоқ вақт тура олувчи оралик маҳсулотларни борлиги ва айниқса бу реакцияларни ўзига хос йўналиш тезлигига таъсир этувчи реакция тезлик шароитининг ўзгаришини, яъни реагентлар концентрациялари, эритма ҳарорати, катализаторлар ва ингибиторлар кабиларни ўзлаштириш имконини беради.

Эритма концентрациясини ортиши, реакцияни тезлаштиради ва бундан, масалан, намунани эритиш ва бошқа шунга ўхшаш ҳолларда фойдаланилади.

Ҳароратнинг ортиши реакция тезлигини ортишига олиб келади. Бинобарин, ҳарорат ҳар 10°C ошганда реакция 2—4 марта тезлашгани аниқланган. Масалан, калий перманганатни оксалат кислота ёки оксалат билан оддий ҳароратда таъсирланиш реакцияси жуда ҳам секин боради, ва реакцияни тезлатиш учун титрлаш олдидан оксалат эритмаси иситилади. Айрим ҳолларда эритмани иситиш ноўғайдир, чунки уни ҳаво кислотаси билан оксидланишига сабаб бўлади. (Масалан, Fe(II) бирикмаси), ёки эритмадан компонентларни учиб кетиши натижасида (масалан, йод ёки бром) йўқотиш катта бўлади.

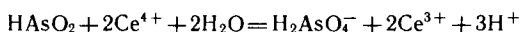
Оксидланиш-қайтарилиш реакция йўналиши тезлигига

катализатор моддасини киритилиши катта таъсир этади. Улар реакция тезлигини ўн ва юз марта тезлаштиради. Аналитик-кимёвий каталитик реакцияни тезлаштиришга жуда кўп мисоллар келтириш мумкин. Масалан, водород пероксид эритмаси йод ионларини унча катта бўлмаган тезлик билан оксидлайди:



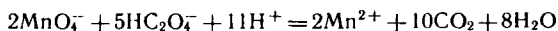
Унга озгина молибден бирикмаси ёки баъзи бир бошқа элементлар киритилиши кимёвий реакция тезлигини юз марта оширади.

Арсенитни церий билан оксидлаш реакцияси жуда ҳам секин боради:



Аммо, жуда ҳам оз микдорда осмий кислота иштирокида реакция бирдан тезлашади.

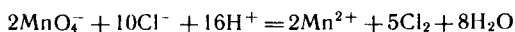
Реакция махсулоти катализатор ҳам бўлиши мумкин. Изланиш, Mn^{2+} реакцияда катализатор бўлишини кўрса-тади.



Бу, автокаталитик реакция дейилади. Яъни реакция натижасида ҳосил бўлган махсулот-ўзи катализатор кучига эга бўлади.

Каталитик эффектдан фойдаланиш кинетик анализ усулининг муҳим қисмини ташкил қилади.

Анализ вақтида кимёвий актив хоссага эга бўлган оралиқ бирикмани ҳосил бўлиши ва уни реакцияда иштирок этиши, жараёни анча мураккаблаштиради. Темирни перманганатометрик усул билан аниқлаш реакцияси (6.6) бунга яққол мисол бўла олади. Бу реакцияни хлорид кислотали муҳитда бажаришда сульфат кислотага нисбатан ортиқча перманганат эритмаси сарфланиши кузатилади. Перманганатни бир қисми хлорни оксидлашга сарфланар экан.



Бирок эритмада темир (II) бўлмаса, гарчанд стандарт потенциал фарқи катта бўлса ҳам, хлорни оксидлаш реакцияси бормайди. Бундай кўринишдаги заррачаларни Н. А. Шилов туташ ёки индуцирланган реакциялар деб атади. Перманганат билан темир ўзаро таъсирланиш натижасида манган бирикмаси билан турли

оксидланиш боскичида оралик бирикмалар ҳосил бўлади: $Mn(VI)$, $Mn(V)$, $Mn(IV)$, $Mn(III)$ Fe^{2+} ионларини оксидлайди ва юкори кимёвий активликка эга бўлгани учун хлоридлар билан ҳам таъсирлашиб, эркин хлорни ҳосил қилади. Эритмада ҳосил бўлган Cl_2 қисман учиб кетади, бу билан хлорид кислотали муҳитда перманганатни ортикча сарфланиши тушунтирилади.

Mn^{2+} ионларни манганни бекарор бирикмалари билан хлорид ионларига (Cl^-) нисбатан осон оксидланади ва ҳосил бўлган оксидланган шаклдаги манган Fe^{2+} ионлари билан бирикиб, уни эквивалент микдорда оксидлайди. Шу сабабли темир (II) иштирокида хлорид Cl^- ионларининг оксидланишининг олдини олиш мақсадида эритмага MnO_4 киритиш тавсия этилади.

6.7. Редокс — индикаторлар

Оксидланиш-қайтарилиш ёки редокс-индикаторлар деб, системани оксидланиш-қайтарилиш потенциалига қараб ўз рангини ўзгартирувчи моддаларга айтилади.

Оксидловчи ёки қайтарувчи таъсири редокс-индикаторлар тузилишида ўзгариш вужудга келади ва бу эса шунинг рангини ўзгартиради. Шундай қилиб, редокс-индикатор эритмасида оксидланган ва қайтарилган шакллار орасида турли рангдаги шакл мувозанати ҳосил бўлади, ва у система потенциални ўзгариши билан силжийди:

$$Ind_{ox} + ne^- = Ind_{red} \quad (6.27)$$

бунда Ind_{ox} индикаторни оксидланган, Ind_{red} қайтарилган шакли; n — оксидланиш-қайтарилиш жараёнида иштирок этадиган электрон сонлари.

Индикатор системанинг (6.27) потенциали Нернст тенгламаси бўйича ҳисобланиши мумкин:

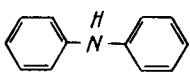
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \quad (6.28)$$

Эритма ранг ўзгаришини кўз билан кўриш мумкинлигини эътиборга олиб, агар индикаторни бирор рангли шаклдаги концентрацияси бошқа шакл концентрациясидан 10 марта кўп бўлса, ўтиш интервалини вужудга келтиради:

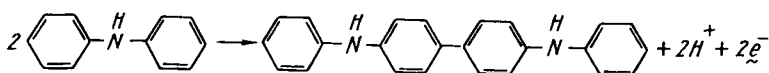
$$10 \geq \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \geq 0,1 \quad 1 \geq \lg \frac{[Ind_{ox}]}{[Ind_{red}]} \geq -1$$

Бу нисбат қийматлари (6.29) ни (6.28) тенгламага қўйиб индикатор ўтиш интервалини вольт бирлигида топамиз:

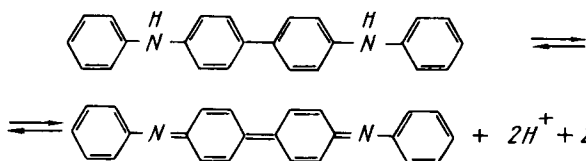
$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{n}$$

Редокс-индикаторлар ичида кенг миқёсда маълум бўлганлари дифениламин  ҳисобланади.

Оксидловчилар таъсирида дифениламин қайтмас реакция асосида аввало дифенилбензинни ҳосил қилади:



Сўнгра рангли дифенил бензин қайтадан интенсив кўк бинафша рангли дифенилбензин фиолетгача оксидланади:



сўнгги жараёни стандарт потенциали 0,76 В ни характерловчи ҳамда $\text{H}^+ = 1,0$ моль/л да дифениламинни ўтиш интервали $\Delta E = 0,76 \pm 0,029$ В ни ташкил этади. Агар эритмада потенциал 0,73 В дан ортмаса, у ҳолда индикатор рангсиз, $E \geq 0,79\text{В}$ да эса эритма кўк бинафша рангга эга бўлади.

Шунга ўхшаш редокс хоссали индикаторларга фенил-антралин кислота, ферронин ва бошқа моддалар ҳам эга. Бир томонлама, яъни қайтмас индикаторлар ишлаш вақтида, анча ноқулай ҳисобланади, чунки улар ортиқча оксидловчи таъсирида парчаланиши ва рангсизланиши мумкин. Бундай қайтмас редокс-индикаторлар сифатида, масалан; метилоранж, метил кизили ва бошқалардан фойдаланилади.

6.8. Оксидланиш-қайтарилиш реакция йўналишига ион кучи ва ҳароратнинг таъсири

Кўпгина оксидланиш-қайтарилиш реакциялари — етарли концентрацияга эга бўлган хлорид ёки сульфат

кислотали мухитда олиб борилади, шунинг учун реакция бориши даврида ион кучи амалда ўзгармайди. Бундай системаларнинг мувозанат константаларини катъиян ҳисоблашларда реал потенциаллар ва тегишли мувозанат константаларидан фойдаланиш керак бўлади. Лекин стандарт потенциалга амал қилиб тахминий ҳисоблашлар ҳам одатда етарли микёсда тўлиқ натижа беради.

Унча ион кучига эга бўлмаган оксидланиш-қайтарилиш потенциалига ион кучининг таъсирини (2.8) тенглама орқали ҳисобга олиш мумкин.

Тенглама (2.8) ва (6.10) ни (6.8) га қўйиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]^{v_1}}{[red]^{v_2}} - \frac{RT}{nF} 2,303 \Delta v z_i^2 A \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0,2J \right)$$

ёки 25°C да:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]^{v_1}}{[red]^{v_2}} - \frac{0,029}{n} \Delta v z_i^2 \left(\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0,2J \right)$$

Бунда $\Delta v z_i^2$ редокс системани оксидланган ва қайтарилган ион шаклининг зарядлар квадратларининг фаркига тенг. Масалан, (6.4) тенгламада

$$\Delta v z_i^2 = z_{MnO_4^-}^2 + 8 z_{H^+}^2 - z_{Mn^{2+}}^2 = 1^2 + 8 \cdot 1^2 - 1 \cdot 2^2 = 5$$

Оксидланиш-қайтарилиш реакция йўналишига ҳароратни таъсири қисман айти реакция тезлигини муҳокама-сида қўриб ўтилган эди. Ҳарорат оксидланиш-қайтарилиш система мувозанат ҳолатига сезиларли даражада таъсир қилади. Бу боғлиқлик умумий ҳолда (2.12) тенглама орқали ифодаланади. Оксидланиш-қайтарилиш реакция-сининг иссиқлик эффекти ΔH анча юкори ва мувозанат константани иссиқлик коэффициенти ҳам етарлидир. Масалан, (6.6) реакцияни иссиқлик эффекти $\Delta H = -630$ кДж/моль га тенг. Бу қийматни (2.12) тенгламага қўйиб $\frac{d \ln K}{dT} = -0,36$ ни ҳосил қиламиз. Бу ҳарорат

1° логарифмга қўтарилганда мувозанат константаси тахминан 0,4 га камайишини кўрсатади. Бунда камайиш анча сезиларли, аммо айти ҳолда (6.6) ни тўлиқ йўналиши учун амалда, ҳатто ҳарорат ўн даражага ортса ҳам таъсир қилмайди, чунки мувозанат сон қиймати жуда каттадир ($\lg K = 62$).

6.9. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари. ЭЮК ва Гиббснн стандарт энергиясининг ўзгариши

Гиббснн стандарт энергиясининг ўзгариши, оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константа (2.13) тенгламаси билан боғлиқ. ЭЮК ва Гиббснн стандарт энергиясининг ўзгариши ўртасидаги стандарт боғлиқликни ҳам топиш мумкин. Бунинг учун (2.13) ва (6.25) тенгламаларни бирлаштирамиз:

$$\Delta G^1 = -RT \ln K = -RT \frac{(E_{ox}^0 - E_{red}^0) nF}{RT} = -E^0 nF \quad (6.30)$$

бунда, E^0 — элементининг стандарт ЭЮКи, оксидловчи ва қайтарувчи стандарт потенциалига тенг; n — электронлар сони.

(6.30) тенглама турли ҳисоблашларни бажариш учун кенг миқёсда қўлланилади. Масалан, агар реакция қатнашчилари учун Гиббснн стандарт энергияси ҳосил бўлиши маълум бўлса, у ҳолда мувозанат константа ва элементни стандарт ЭЮК ни ҳисоблаш мумкин.

? Саволлар

1. Таркибида $KMnO_4$ ва $MnSO_4$ бўлган эритмани оксидланиш-қайтарилиш потенциали қандай ўзгаради? а) $KMnO_4$ концентрацияси кўпайтирилса; б) $MnSO_4$ эритмасининг pH концентрацияси оширилса; в) эритма pH ни оширилса.

2. Оксидланиш-қайтарилиш потенциал жадвалидан фойдаланиб, қуйидагиларни оксидланиш учун реагент тавсия этинг:

а) I^- ни I_2 гача; б) NO_2^- ни NO_3^- гача; в) Fe^{2+} ни Fe^{3+} гача; г) $S_2O_3^{2-}$ ни $S_4O_6^{2-}$ гача; д) AsO_3^{3-} ни AsO_4^{3-} гача; е) SO_3^{2-} ни SO_4^{2-} гача; ж) Mn^{2+} ни MnO_4^- гача; з) Cr^{3+} ни CrO_4^{2-} гача

3. Таркибида темир (III) хлорид, мис (II) ва кўрғошин (II) бўлган эритмага темир пластинка туширилди. Эритмада қайси металл чўкмага тушади?

4. Кислотали муҳитда калий дихромат таъсирида оксидлаш мумкинми? а) Fe^{2+} ни Fe^{3+} гача, б) Mn^{2+} ни MnO_4^- гача; в) SO_3^{2-} ни SO_4^{2-} гача?

5. Таркибида Fe^{2+} ва Fe^{3+} бўлган эритмага KCN қўшилса, нима учун оксидланиш-қайтарилиш потенциали камаяди?

6. Қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш системасига эритма кислота-лиги қандай таъсир кўрсатади? а) $Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}$, б) MnO_4^-/Mn^{2+} , в) SO_3^{2-}/H_2S , г) NO_3^-/NO , NO_2^-/N_2O е) AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} ?

7. Нима учун симоб H_2SO_4 да эримайди, лекин HI да водород ажратиш билан эрийди?

8. Нима учун Au HNO_3 да эримайди, лекин зар сувида (HNO_3 ва $ZnCl_2$) эрийди?

9. Нима учун HgS HNO_3 да эримайди, лекин HNO_3 ва HCl нинг 1:3,0 аралашмасида эрийди?

10. Окисланиш-кайтирилиш реакция йўналишини қандай ўзгартириш мумкин:

- а) $2\text{J}^- + \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{J}_2 + \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$
 б) $2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{J}^- + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 в) $\text{Br}^- + \text{BrO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 г) $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{BrO}^- + 6\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$



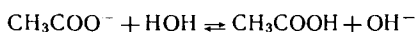
Масалалар

1. 0,5 м CH_3COONa нинг водород электрон потенциалини ҳисобланг.

Берилган шароитда водород электродининг окисланиш-кайтирилиш потенциали қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{H}^+]^2 = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]$$

Эритмадаги водород ионлар концентрацияси мувозанат оркали аниқланади:



OH^- — ионлар концентрацияси қуйидаги формула бўйича ҳисобланади.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{HAc}}}} c_s^0 = \sqrt{\frac{1 \cdot 10^{-14} \cdot 0,5}{1,74 \cdot 10^{-5}}} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

Сувнинг ион қўпайтмасидан қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,7 \cdot 10^{-5}} = 5,9 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

Топилган водород ионлар концентрациясини Нернст тенгласига қўямиз:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + 0,059 \lg (5,9 \cdot 10^{-10}) = -0,545 \text{ В}$$

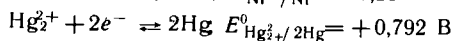
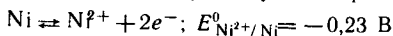
бунда,

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 \text{ В}$$

2. Гальваник элементнинг ЭЮК и ни ҳисобланг.

$\text{Ni} \parallel 0,2 \text{ моль/л } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 2 \text{ моль/л } \text{NH}_3 \parallel \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \parallel 0,1 \text{ моль/л } \text{KCl} \parallel \text{Hg}$

Гальваник элемент электродларида қуйидаги реакция боради:



Бу электродларнинг оксидланиш-кайтирилиш потенциалларини куйидаги тенглама бўйича ҳисоблаймиз:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Ni}^{2+}];$$

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$$

Ҳисоблаш учун Ni^{2+} ва Hg_2^{2+} ионлар концентрациясини албатта билиш зарур. Никель иони мувозанат концентрацияси мўл микдор NH_3 иштирокида йўналадиган, комплекс ҳосил бўлиш жараёни орқали топилади. Эритмада $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ бор деб, Никель ионининг концентрациясини ҳисоблаймиз:

$$\begin{aligned} [\text{Ni}^{2+}] &= \frac{c_{\text{Ni}}^0}{\beta \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+} (c_{\text{NH}_3}^0 - 4c_{\text{Ni}}^0)^4} = \\ &= \frac{0,2}{2,05 \cdot 10^7 (2 - 4 \cdot 0,2)^4} = 3,27 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

бинобарин

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,23 + \frac{0,059}{2} \lg 3,27 \cdot 10^{-9} = -0,48 \text{ В}$$

Симоб (I) ионлари мувозанат концентрацияси Hg_2Cl_2 ни 0,1 М KCl да эрувчанлигидан ҳисоблаймиз:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{\text{ЭК } \text{Hg}_2\text{Cl}_2}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,3 \cdot 10^{-18}}{(0,1)^2} = 1,3 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л}$$

Бундан,

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} = 0,792 + \frac{0,059}{2} \lg 1,3 \cdot 10^{-16} = 0,323 \text{ В}$$

Гальваник элементнинг ЭЮК и куйидагини ташкил этади:

$$\text{ЭЮК} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}} - E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = 0,323 - (-0,48) = 0,803 \text{ В}$$

3. Таркибида куйидагилар бўлган компонентларнинг оксидланиш-кайтирилиш потенциалларини ҳисобланг: а) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ моль/л}$; б) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, $\text{pH } 3,0$; в) $[\text{MnO}_4^-] = 1 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$, $\text{pH } 5,0$; г) $[\text{MnO}_4^-] = 0,027 \text{ моль/л}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,013 \text{ моль/л}$, $\text{pH } 6,59$; д) $0,2 \text{ моль/л } \text{KMnO}_4$, $0,4 \text{ моль/л } \text{MnSO}_4$, $0,5 \text{ моль/л } \text{HNO}_3$
Жавоб: а) 1,42; б) 1,23; в) 1,04; г) 0,89; д) 1,48

4. Таркибида $0,2 \text{ моль/л } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $0,3 \text{ моль/л } \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ва $0,5 \text{ моль/л } \text{HNO}_3$ бўлган эритмани оксидланиш-кайтирилиш потенциалини ҳисобланг. Жавоб: 1,29 В.

5. Таркибида KMnO_4 , MnO_2 (к) ва 0,01 М КОН бўлган эритмага туширилган платина электродининг оксидланиш-қайтарилиш потенциали 0,738 В га тенг. Айни эритмадаги KMnO_4 концентрацияси нимага тенг? Жавоб: 0,1 моль/л.

6. 20 мл 0,05 М Na_2AsO_3 ва 18 мл 0,05 м J_2 аралашмаси ҳосил қилинган эритмани оксидланиш-қайтарилиш потенциалини ҳисобланг. Жавоб: 0,026 В.

7. КОН (г/л) эритмасига туширилган водород электрод потенциали 0,767 В га тенг. КОН концентрациясини (г/л) ҳисобланг. Жавоб: 5,61 г/л.

8. 0,3 М HCOOH эритмадаги водород электрод потенциалини ҳисобланг. Жавоб: 0,13 В.

9. 5 % NH_4Cl эритмадаги водород электрод потенциалини ҳисобланг. Жавоб: — 0,27 В.

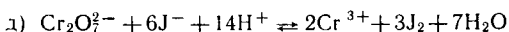
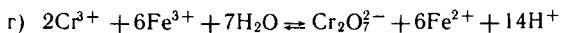
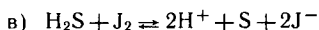
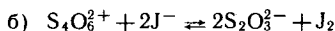
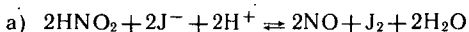
10. Эритмага туширилган водород электрод потенциал — 0,528 В га тенг бўлиши учун 1 л, 0,1 М NH_3 да қанча оғирликда NH_4Cl эритиш керак. Жавоб: 10,7 г.

11. 32 мл 0,25 М HClO_4 ва 19 мл М КОН аралаштириб ҳосил қилинган эритма водород электродининг потенциалини ҳисобланг. Жавоб: — 0,12 В.

12. Агар эритмага туширилган водород электрод потенциали — 0,688 В га тенг бўлса, Na_2CO_3 (моль/л) концентрацияси нимага тенг бўлади? Жавоб: 0,1 моль/л.

13. 1 л 0,1 М CH_3COONa ва 100 мл 0,1 М CH_3COOH аралашмасидан ҳосил бўлган эритмани водород электрод потенциалини ҳисобланг. Жавоб: — 0,34 В.

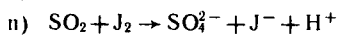
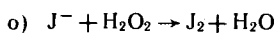
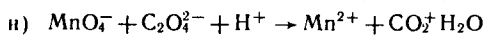
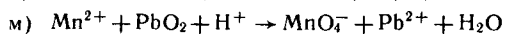
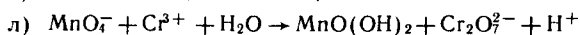
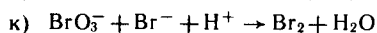
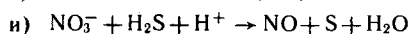
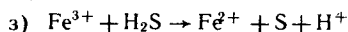
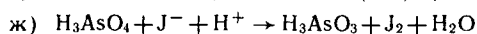
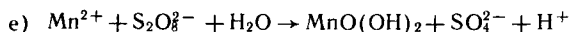
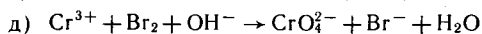
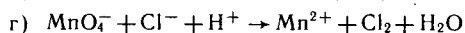
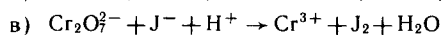
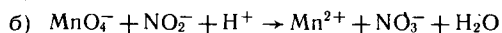
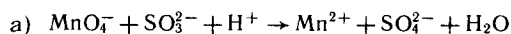
14. Куйидаги реакцияларнинг оксидланиш-қайтарилиш мувозанати константасини ҳисобланг.



Реагентларни эквимольяр микдорда аралаштирилганда бу реакциялар қайси томонга йўналади? Жавоб: а) $1,12 \cdot 10^{15}$; б) $7,61 \cdot 10^{-16}$; в) $2,65 \cdot 10^{-13}$; г) $1,42 \cdot 10^{-57}$; д) $5,57 \cdot 10^{80}$.

15. 20 мл 0,1 М KMnO_4 ва 20 мл 0,1 М FeSO_4 pH=0,0 да аралаштирилади. Эритмадаги MnO_4^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} мувозанат концентрацияларини ҳисобланг. Жавоб: 0,04; 0,01; 0,05; $1,13 \cdot 10^{-14}$ (моль/л)

16. Қуйидаги реакция тенгламаларига коэффициент танланг:



7-б о б

АНАЛИЗ УСУЛЛАРИНИНГ МЕТРОЛОГИК ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРИ

Гравиметрик ва титриметрик анализ усуллари ҳозирги замон аналитик кимё соҳасида муҳим роль ўйнайди. Бундай усуллардан амалда янги органик реагентларини гравиметрия титриметрияда комплексларни ва аналитик кимё ускуналарини қўллаш соҳалари янада такомиллашмоқда.

Бошқа аниқликлар, ўлчашлар каби аналитик жараёнларда ҳам баъзи бир нуқсонлар бўлиб туради. Натижани баҳолаш анализ қисмини бир соҳаси бўлиб, хатоликни ўзи эса унинг энг муҳим характерланишидадир. Шу билан бирга метрологик ҳолатини баҳолашни ҳам ўз ичига олади.

7.1. Хатоликларнинг синфларга бўлиниши

Яқин вақтларгача «ўлчашдаги хатолик» термини кенг тарқалган эди. ГОСТ 16263—70 Давлат стандарти бўйича бу термин тавсия этилмайдиган тоифага киритилди.

! Ўлчашдаги натижани ҳақиқий қийматидан четланишига аниқлаш хатолиги дейилади.

Анализ хатонинг тенглиги қуйидаги:

$\Delta x_i = x_i - \mu$ унда Δx_i — ўлчашдаги мутлоқ хато; x_i — анализ натижаси; μ — анализланувчи намунадаги компоненти ҳақиқий миқдори.

! Ўлчашдаги мутлоқ хатоликни ҳақиқий катталиikka нисбатига нисбий хатолик дейилади.

Одатда нисбий хатолик процентда ифодаланади, гарчи у бирлик улушида ҳисобланиши ҳам мумкин:

$$\frac{\Delta x_i}{\mu} 100 \% = \frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100 \%$$

Ўлчаш хатолиги турли факторларга жумладан ишлатиладиган ускуна аниклигига, ўлчаш усули, кузатувчининг шахсий ҳолати ва ҳоказоларга боғлиқ.

! Ўлчашдаги хатолик анализ такроран бажарилганда ўзгармай қолса ёки маълум қонуният бўйича ўзгарса, унга систематик хатолик дейилади.

Айни систематик хатолик белгиси тажрибадан тажрибага ўтиш билан ўзгармайди. Систематик хатолик ё натижани камайтиради ёки катталаштиради.

! Такрорий ўлчашлар вақтида ўзгарса, унга тасодифий хатолик дейилади.

Бир қатор ўлчашлар вақтида тасодифий хатолик белгиси доимий бўлиб қолмай, тажрибадан тажрибага ўтишда ўзгариб туради.

! Айни шароитда қутилган натижага нисбатан йўл қўйилган хатолик анча катта бўлса, у ҳолда уни чалкашлик дейилади.

Улар одатда иш бажарувчи аналитик (эритмани филтрлашида, чўкма билан уни йўқотиш чўкмани юқори ҳароратда киздирилганда ёки тортиш давридаги содир бўладиган хатоликлар ва ҳ.к.) ни йўл қўйган қўпол оператив хатолигидан содир бўлади.

7.1.1. Систематик хатоликлар

Систематик хатоликларнинг вужудга келиш ҳоллари қўп қирралидир. Улар орасида асбоб ва реактивларни қўллаб, усулни ўзи ва аналитикни шахсий ҳолати натижасида содир бўладиган хатоликлар ва ҳоказолар жуда ҳам аҳамиятли ҳисобланади.

Аналитик амалий машғулотларда ишлатиладиган асбоблар маълум аникликка эга бўлиши билан характерланиб, қўпинча жуда ҳам юқори аникликни кўрсатувчи асбоблар билан ишлаш хатоликларни анча камайтиради. Систематик хатолик манбаи қўпинча текширилмаган тарозининг тоши, ҳажми аникланмаган ўлчов асбоблари, спектрофотометрияда ишлатиладиган призмани сурилиши, фотоэлементдаги ток ва ҳоказоларни қўллаш билан содир бўлиши мумкин. Систематик хатони ўлчаш ва ҳисоблаш мумкин. Қўпинча систематик хатоликни сезиларли микёсда камайтириш мумкин. Унинг учун ўзгартириш қиритиб уни фарқи ёки олинган натижани бошқа юқори аникликдаги асбоб билан ўлчашдан олдин натижа билан

таккослаш керак. Ишлатиладиган реактивда аникланувчи компонент ёки халакит берувчи қолдикни бўлиши ҳам систематик хатони келтириб чикаради. Реактивни олдиндан синчиклаб тозалаш хатоликни камайтиради ва уни амалда «ноль» га олиб келади.

Методни хатоси анализланувчи системани хоссасига боғлиқдир, шунингдек, эрувчанлик каби чўкиш вақтида чўкмада ёки ювишда, реакцияни тўлиқ йўналмаслиги фотометрик эритмаларни ўтиш вақтига қараб ўзгариши бекарорлиги ва ҳоказоларга боғлиқ бўлади. Услубни хатолари кўпинча аникланмай қолади. Шунингдек, о п е р а т и в в а ш а х с и й хатолик ҳам сезиларли аҳамиятга эга бўлади, яъни анализ даврида операция бажарилишининг энг муҳим аналитик савияси унинг маҳоратига ва хусусиятига боғлиқ бўлади. Агар аналитик титрлаш вақтида рангли индикатор бўёғининг ўзгаришини аниқ фаркига борилмаса, у ҳар доим эритма титрлашини ўтказиб юборади. Систематик хатоликни аниқлай билиш ва уни йўқотиш анализ даврида имконияти борица юзага келадиган барча нуксонларни олдини олишга асосланган бўлади.

Хатоликни олдини олишнинг ҳам аҳамиятли эканини кўрсатиб ўтиш керак. Улар масалан, такрорий аниқлаш вақтида аналитик иккита асбобда олинган тенг натижани кўз билан чамалаб ёзганда олдинги натижага яқинроғини олиш даврида вужудга келади. Қонун бўйича, систематик хатолик биринчи навбатда аниқланиши ва ҳисобга олиниши керак, чунки систематик хатолик бўлмаган тақдирда ҳам, агар ундан юқори бўлганда ҳам тасодикий хатони баҳолаш ўринли ҳисобланади. Амалда систематик хатоликни аниқлашни кенг қўлланган усулларидан бири анализни иккита бир-бирига боғлиқ бўлмаган усулда бажаришдир. Яъни яқка тажриба ва стандарт намунанинг анализидир.

Таркибида юқори даражадаги аниқликка эга бўлган элемент бор турли компонентлардан иборат бўлган материал стандарт намуна дейилади. Уларни турли аналитик усулларда градуирланган график тузиш учун ва шу билан бирга модда таркибини топиш ҳамда анализ натижасининг тўғрилигини текшириш ва турли услубларни объектив метрологик характерлаш ва ҳоказолар учун қулайдир.

Стандарт намунага ҳам бир қатор талаблар қўйилади. Улар учун энг аҳамиятлиси қуйидагилардир. Эталон

элементларни эталонда белгиланган ва кўрсатилган хатолик миқдорлари ҳақиқий хатолик катталигидан фарқ қилмаслиги керак. Стандарт намуна тажрибадаги баъзи бир компонентлар расмий гувоҳнома билан тасдиқланган бўлиши керак. Стандарт намуна узоқ муддат сақланганда ҳам уни таркиби ўзгармаслиги керак. Унинг массасининг барча жойи анализ учун намуна олишни таъмин этувчи бир жинсли кимёвий таркибга эга бўлиши керак. Шу сабабли намуна одатда майда бир жинсли металл ҳолдаги қиринди, кукун ва ҳоказо кўринишда тайёрланади. Стандарт нусхалар таркибидаги эталон элементлар миқдори аниқ ишлаб чиқариш корхоналаридаги нусхада элементга нисбатан юқори даражали аниқликда бўлади. Идеал эталонлар намунадан аниқланадиган компонент миқдоридан фарқланиши керак. Бу амалда бажариб бўлмайдиган талабдир, шунинг учун намуна ва эталон таркибидаги компонент орилигидаги систематик хатолик тасодифий хатоликдан ортмаслиги керак деб чегараланилади. ч.

Стандарт намуна анализи одатда юқори малакали аналитик олимлар томонидан бир қатор мактовга сазовор бўлган кўргазмага эга бўлган лабораторияларда ҳар хил усулларни қўллаш билан олиб борилади.

Турли қора ва рангли металл қотишма турлари учун ишончли эталонлар бор. Маъдан, минерал, тоғ жинслари ва ҳоказолар анализи учун стандарт эталон таркиби бу материалларнинг ҳар хил бўлиши билан боғлиқдир.

7.1.2. Тасодифий хатолар

Тасодифий хатолар маълум бир белгига ва унинг «тасодифий» деб номланиши ҳам, уни келиб чиқиши ҳам, бирор бир қонуниятга эга эмас. Тасодифий хатоликни бўлиши, масалан, параллел анализ натижалари ҳаттоки бир-биридан умуман фарқ қиладиган хатоликларни узлуксиз ҳисобга олиш ҳам, тегишли тузатишлар ҳам, деярли ҳар доим хатолик ёрдамида ҳисобга олинади. Тасодифий хатоликни содир бўлишини одатда тўсатдан вужудга келувчи ҳодиса деб қаралади ва у хатоликлар эҳтимоллик назария ва математик статистика бўйича қайта ишланади.

7.1.3. Анализ ўхшашлиги ва аниқлиги, ўртача қиймат ва стандартдан четланиш

! Систематик хатоликнинг нолга яқинлигини сифат жиҳатдан ифодаланиш тўғри ўлчаш дейилади.

Бир хил шароитда ўлчанган натижаларни ўзаро яқинлигини ифодаловчи ўхшашлик ўлчаш ўхшашлиги деб аталади. Кенг маънода ўхшашлик тушунчаси билан берилади.

! Ҳар хил шароитда (турли вақт ва турли усуллар билан ва ҳ.к.) ўлчаш натижаларини бир-бирига яқинлигини, ўхшашлигини ифодаловчи бирлик ўлчашдаги ўхшашлик дейилади. Ўлчашдаги аниқликни ҳақиқий натижага яқинлигини ифодаловчи катталиқ ўлчаш аниқлиги дейилади.

Систематик ва тасодифий хатоликнинг энг кичик турли кўринишидаги қийматига тегишли катталиқ, ўлчашнинг энг юкори аниқлиги дейилади. Аниқликни микдорий жиҳатдан, нисбий хатоликни тесқари катталиги билан ифодалаш мумкин. Агар, масалан, ўлчашдаги нисбий хатолик $0,01\%$ билан характерланса, у ҳолда унинг аниқлиги $1/10^{-4} = 10^4$ га тенг бўлади.

Ҳақиқий ўлчашнинг физикавий катталиги объектни сифат ва микдорий хоссасининг идеал характерини аниқлайди. Таҷриба йўли билан топилган физикавий катталиқ, ҳақиқий катталиққа шунча яқин бўладики, унинг ўрнига айни мақсад учун ҳақиқий физик катталиқ деб аталувчи қийматни ишлатиш мумкин.

Хатолик назарияси шуни исботлайдики, агар хатолик Гаусс қонуни бўйича тақсимланса, у ҳолда энг ишончли ва ўлчаш эҳтимоллик катталиги математик кутиш ёки ўртача арифметик аниқ ўлчанган қиймат ҳисобланади. Айни ҳол гипотетик йиғинди учун, яъни айни шароитда олинган бутун кузатиш йиғиндиларига тўғри келади. Бу кузатишларни ўртача арифметик йиғиндиси — генерал ўртачалиқ дейилади. Одатда аналитик қимёда параллел сонлар унча кўп эмас ва олинган натижа йиғиндиларини танланган йиғинди ёки тасодифий танлаш дейилади. Ўртача тасодифий танлаб олинган натижа қиймати ўртача танлаш дейилади. Статик анализ усули бўйича тасодифий танлаш натижасини генерал йиғинди параметри билан баҳолаш мумкин ва шу билан бир вақтда намунадаги компонентни аниқроқ микдор қийматини билиш мумкин.

Битта аниқлаш сон қиймати в а р и а н т деб аталади ва

x билан белгиланади. Бир қатор вариант сонлари, яъни намунадаги компонентни бир усул билан параллел аниқлаш натижалари, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ лар вариант йиғиндиларини ҳосил қилади. Вариант йиғиндисини вариант сони « n » га бўлингани ўртача ёки ўртача арифметик* қиймат дейилади:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (7.1)$$

Ҳар бир олинган натижа билан ўртача қиймат орасидаги фарқ тасодифий четланиш ёки биргина четланиш ёки соддагина d четланиш деб аталди:

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

Ҳар бир стандарт четланишни аниқлаш қуйидаги S формула бўйича ҳисобланади:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}}$$

Стандарт четланиш квадратини дисперсия дейилади:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1} \quad (7.2)$$

Агар кузатиш сонлари жуда кўп бўлса, у ҳолда S катталиги баъзи доимий катталик σ га интилади ва уни статистик чегараланиш S деб аталади:

$$\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} S$$

Аниқроғи чегараланишни стандарт четланиш дейиш керак бўлади, уни катталик квадратини эса ўлчаш дисперсияси дейилади. Шундай қилиб, аниқлашни аналитик шароити бўйича аниқлаш x ўртача танланиш ҳисобланиб, генерал танланиши μ ҳам эмас, ҳамда σ ҳам эмас ва танланган стандарт четланиш ҳам олинмайди.

* Кейинги вақтларда ўлчаш усулларида катъий назар анализ натижа бирлиги (% г/л) моль/л ва х.к. ҳамда уни ўртача арифметик катталиги эса «С» билан ифодалаш тавсия этилади.

«Ўхшашлик кийматини баҳолаш учун, ўртача дисперс киймат S_x^2 ҳисобланади:

$$S_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}$$

ва стандарт четланишни ўртача натижаси:

$$S_x = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

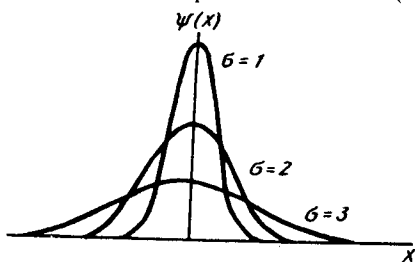
7.2. Нормал тақсимлаш

Тажриба йўли билан исбот қилинишича анализ даврида сон жиҳатдан катта бўлган хатоликлар кичик сонли хатоликка нисбатан оз кузатилад экан. Шунга ўхшаш кўп марта кузатишлар натижасида турли белгили катта хатоликлар кўпинча бир хил сонда учраганини ҳам кўрсатилади. Бундай ва шунга ўхшаш тасодифий хатолик хусусиятлари нормал тақсимланиши ёки Гаусс тенгламаси орқали ёзилади:

$$y = \Psi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (7.3)$$

Унда, x — тасодифий катталик киймати; μ — генерал ўртачалик; σ^2 — дисперсия.

Нормал тақсимланиш эгри чизиғи 7.1-расмда берилган. Стандарт четланиш (дисперсия) қанча катта бўлса, эгри чизик нишаби шунча кўп бўлади.



7.1-расм. Турли хил ўртача квадратик хатоликлардаги нормал тақсимланиш эгри чизиклари

Катталиклар μ ва σ лар тақсимланиши бўлиниш параметри дейилади. (7.3) тенглама эҳтимоллик зичлигини хактерлайди. $\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ коэффициент шундай

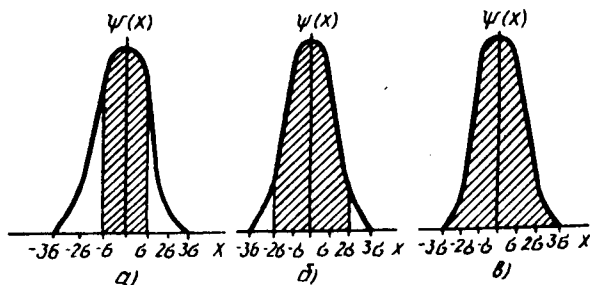
танланганки, тасодикий катталики «х» тўғри тегиш эҳтимоллиги $-\infty < x < \infty$ оралиғида бўлиб, у бирга тенг бўлсин:

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx = 1$$

Юзани истаган ерида σ ва μ киймати (7.3) эгри чизик чегараси ва абсцисса ўқида бирга тенг бўлади. Бинобарин, агар x_1 ва x_2 орқали ординаталар ўтказилса, у ҳолда тасодикий «х» катталики $x_1 < x < x_2$ эҳтимоллик интервалига тўғри келади.

$$\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} dx$$

Ҳисоблаш, интеграл (7.4) дан $\mu - \sigma$ $\mu + \sigma$ оралиғида умумий юзани 68,3 % га ва $\mu \pm 2\sigma$ да уни 95 % га, ҳамда



7.2- расм. Гаусс тенгламасини кўрсатилган ораликларда интеграллаш:

а — $\mu \pm \sigma$ (68,3%); б — $\mu \pm 2\sigma$ (95,0 %); в — $\mu \pm 3\sigma$ (99,7 %)

$\mu \pm < \sigma$ бўлганда эса интеграл амалда эгри чизик чегарасини ва абсцисса ўқини (99,7 %) га тенг бўлишини кўрсатади. 7.2- расмдаги майда чизиклар билан ифодаланган юзага тенг бўлган интеграл (7.4) $x \pm k\sigma$ ($x - k\sigma$ дан то $x + k\sigma$ гача) кўрсатилган оралиғидаги x_i натижасида ҳосил бўлган Р эҳтимолликни вужудга келишини кўрсатади. Бу эҳтимоллик катталикини ишонч эҳтимоллиги ёки ишонч статистикаси, $\mu - k\sigma$ дан то $\mu + k\sigma$ гача бўлган оралик — ишонч интервали, Р интеграл чегараси эса — ишонч чегараси деб аталади. Шундай қилиб, айтиш мумкинки $\mu - \sigma$ дан то $\mu + \sigma$ оралиғида олинган

ишонч эҳтимоллик 68,3 % ни ташкил қилади, яъни бу умумий натижани $2/3$ қисмида ётади. Ички оралик $\pm \pm 2\sigma$ умумий қийматни 95 % ида бўлса, диапазон $\pm 3\sigma$ эса 99,7 % ни, яъни амалда умумий катталиқни ўз ичига олади. Интеграл чегарасидан ташқарида олиш эҳтимоли бўлган анализ натижаси α га тенг:

$$\alpha = 1 - P$$

Бу катталиқни аҳамиятга эга бўлган юза деб аталади.

Нормал тақсимланишига асосланган хатоликни классик назариялари астрономия, геодезия ва бошқа соҳаларда бир катталиқ билан кўп микдордаги ўлчаш жараёнига қўллашда кенг миқёсда ўз ўрнини топи. Аммо, айни модда анализ натижасини ишлаш (тайёрлаш) да, унинг фойдаси етарли бўлмади, чунки одатда у кўпинча кичик хатоликка олиб келди. Энг коррект натижа кичик сондаги хатоликни XX асрда тараккий этган статистик ишлаш (t - тақсимланиш, яъни Стъудент ва б. бўлиниши) билан ҳосил қилинади.

7.3. t - тақсимланиш

Танлаш дисперсияни генерал боғланишга яқинланиш даражаси, эркинлик сон даражаси f қуйидагича аниқланади:

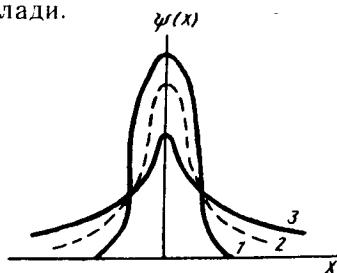
$$f = n - 1$$

буида, n — намунани параллел анализ қилишдаги ўлчаш сони.

Дисперсия эркинлик даража сони канча кам бўлса, генерал дисперсия ишончлиги σ^2 шунча ишончсиз характерга эга бўлиб, танланувчи дисперсия s^2 ҳисобланади. Нормал тақсимланишда кичик хатоликка нисбатан катта хатоликни бўлиши ҳақиқатга яқин бўлмаса, шу сабабли намунани параллел анализ қилиш сонлари камайтирилса, катта хатолик ҳосил бўлиш хатолик эҳтимоли ҳам камаяди. Буни ҳисобга олмаслик, объектив бўлмаган кичик қийматда бўлишига олиб келади. Бу ишончсизлик, аниқлаш сони (параллел намуна) билан боғлиқ бўлиб, Стъудентни t - тақсимланишида ҳисобга олинади. Яъни катта хатоликни ҳосил бўлишига ҳамда кичик хатоликни эса нормал тақсимланишига нисбатан кам вужудга келиш эҳтимолини кўзда тутати.

Нормал тақсимланиш каби t -тақсимланиш ҳам симметрияли бўлиб айни абсцисса қийматида, нормал тақсимланиш бўлгани каби, максимумга эга бўлади. Аммо бундай эгри чизик бўйича f -тақсимланиш узунлиги ва кенглиги бўйича эркинлик даража сонига, яъни ўлчаш сони (7.3-расм) га боғлиқ бўлади.

7.3-расмдан кўриниб турибдики, эркин даража сони канча кичик бўлса, эгри чизик баландлиги шунча кичик бўлиб, у бир хил стандарт четланишда абсцисса ўқига шунча суз яқинлашадди. t -тақсимланиш $t \rightarrow \infty$ да нормал бўлинишга ўтади. Амалда бу фаркланиш $f \geq 20$ бўлганда кам сезилувчан бўлиб қолади.



7.3-расм. t — тақсимлаш эгри чизиги:
1 — $f=1$; 2 — $f=5$; 3 — $f=\infty$

Агар нормал тақсимланиш кўп сонли ўлчашларда ишонч оралиғи $\mu \pm 2\sigma$ 95 % эҳтимоллик ишончи билан реализацияланса, у ҳолда кам сонли ўлчашларда берилган эҳтимоллик ишонч катталиги $x \pm t_{p,f} s_x$ ишонч оралиғида амалга оширилади. Бунда, $t_{p,f}$ — эркинлик даража сонига боғлиқ бўлган айни P тақсимланишда нормал ва t — бўлинишлар фарқини ҳисобга олувчи Стьюдент коэффициентидир. t даги индекс P қайд қилинган эҳтимоллик, f — эркинлик даража сонини кўрсатади. Турли P ва f даги $t_{p,f}$ коэффициентларининг қийматлари 7.1-жадвалда келтирилган. Нормал тақсимланишни характерловчи $p=0,95$ % ва $f=20$ да коэффициент $t_{p,f}=2,09$, яъни 2 га яқинлиги кўриниб турибди.

Кичик қийматли f да нормал ва тақсимланиш орасидаги фарқ анча сезиларлидир, масалан, $f=3$ ва $P=95$ % да тақсимланиш коэффициент 2 ўрнига $t_{p,f}=3,18$ бўлади.

Ҳақиқатга яқин бўлган ўртача арифметик нисбий хатолик (нисбатан четланиш) қуйидаги формула билан ҳисобланади.

$$S_r = \pm \frac{t_{p,f} S_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \pm t_{p,f} \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}}$$

7.1- жадвал. Стьудент коэффициенти

f			P		
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	2,41	6,31	12,71	31,82	63,66
2	1,60	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,42	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,34	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,30	2,01	2,57	3,37	4,03
6	1,27	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,25	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,24	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,23	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,22	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,21	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,21	1,78	2,18	2,68	3,05
13	1,20	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,20	1,76	2,14	2,62	2,98
15	1,20	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,19	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,19	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,19	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,19	1,73	2,09	2,54	2,85
20	1,18	1,73	2,09	2,83	2,85
30	1,17	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,17	1,68	2,02	2,42	2,70
60	1,16	1,67	2,00	2,39	2,66
120	1,16	1,66	1,98	2,36	2,62
	1,15	1,64	1,96	2,33	2,58

Берилган ишонч эҳтимоллик P да ишонч интервали

$$\bar{x} \pm t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}} = \bar{x} + \delta \quad (7.5)$$

ни ташкил қилади.

Агар,

$$\delta = t_{p,b} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (7.6)$$

бўлади.

бунда δ — айти ишонч белгисида анализдаги хатолик.

Ҳақиқий ёки генерал ўртача таркиб $\bar{x} - t_{p,b} \frac{S}{\sqrt{n}}$ дан

$\bar{x} + t_{p,b} \frac{S}{\sqrt{n}}$ оралиғида топилади. Буни ишонч чегараси деб

аталади. Анализ натижаси айти чегара оралигидан чиқадиган бўлса, у ҳолда натижа хатарли бўлиб, нолдан фаркланади, у ҳолда ишонч интервалини эҳтимоллик ишончи билан характерлаш керак. Бунда ҳам эркинлик даража сони кўрсатиши керак. Анализ натижасининг ишонч интервали одатда ишонч эҳтимоллиги 95 % да ҳисобланади.

(7.5) тенгламада аниқлаш сони K канча кўп бўлса берилган ишонч эҳтимоллигида ишонч интервали шунча кам, яъни анализ аниқлиги шунча юқори бўлишини кўрсатмоқда. Масалан, ишонч эҳтимоллиги 95 % бўлган икки параллел аниқлашда ишонч оралиги (7.5) тенглама асосан $\pm \frac{12,71}{\sqrt{2}} s = \pm 9S$, бу учта анализ учун

$$\pm \frac{4,30}{\sqrt{3}} = \pm 2,5S \pm \text{Тўрттаси учун } \pm \frac{3,18}{\sqrt{4}} = \pm 1,6S \quad \text{ва}$$

бештаси учун эса $\frac{2,78}{\sqrt{5}} S = \pm 1,24S$ га тенг. Кўриниб ту-

рибдики, ишонч оралиғида эффектли таъсир берувчи 4—5 параллел аниқлашгача бўлар экан, кейинги параллел аниқлаш сонларини ортиши анча кам таъсир кўрсатар экан. Шу сабабли махсус ҳолатлардагина, масалан, баъзи бир арбитраж қилиш анализларидагина тўртдан ортиқ параллел аниқлашлар бажарилади, холос.

Мисол тарикасида бронза таркибида қалайни тиомочевина комплекс бирикма ҳолда фотометрик аниқлаш усулини баъзи бир метрологик характеристикасини кўриб чиқамиз. Тўрт параллел аниқлашда, қуйндаги

оғирлик улуши $\{w_{sn}(\%) \}$: даги натижалар олинади: 4,80; 4,64; 4,84; 4,61.

Амалий ҳисоблаш вақтида ўртача натижа одатда (7.1) формула билан эмас, балки қуйидаги ифода бўйича ифодаланади.

$$\bar{c} = A + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - A) \quad (7.7)$$

унда, A — ихтиёрий равишда танлаб олинган катталиқ бўлиб, ҳисоблашни соддалаштиришда қўлланиладиган микдор. Аини ҳолда уни $A=4,70$ деб қабул қилиб $\bar{C}$ ни топамиз:

$$\bar{c} = 4,70 + \frac{0,10 - 0,06 + 0,14 - 0,09}{4} = 4,72$$

Дисперсияни ҳам (7.2) формула бўйича эмас, балки амалда ҳисобни анча қулайлаштириб қуйидаги нисбатда олинади:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - A)^2 - n(\bar{c} - A)^2}{n - 1}$$

$$S^2 = 10^{-4} \frac{100 + 36 + 196 + 81 - 4 \cdot 4}{3} = 0,01323 = 1,32 \cdot 10^{-2}$$

Ҳар бир натижани стандартдан четланиши, қуйидагига тенг:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-2}} = 0,115$$

ва ўртача арифметик стандартдан четланиш:

$$S\bar{x} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0,115}{\sqrt{4}} = 0,0575$$

7.1. жадвалдан ишонч эҳтимоли 0,95 ва эркин даража сони 3 бўйича Стьюдент коэффициентини $t_{0,95;3} = 3,18$ ни топамиз. У вақтда $P=0,95$ бўлганда хатолик эҳтимоли

$$\pm t_{P,6} \frac{S}{\sqrt{n}} = \pm 3,18 \frac{0,115}{2} = \pm 0,182 = \pm 0,18 \text{ ва ўртача ишонч интервали}$$

$4,72 \pm 0,18$ оралиғида, яъни 4,54 дан 4,90 гача бўлади.

Охирги натижани ҳисоблашда одатда уни яхлитлантирилади. Натижани яхлитлашни маълум қоида асосида олиб бориш керак, чунки ортиқча бутун ҳолга келтириш анализ натижасини чалкаштириши мумкин. Натижани ўнламчи катта сондан белги билан яхлитламай олиш, реал аниқликни яхшиламайди, балки мураккаблаштиради, меҳнат ҳам бекорга сарфланади. Анализ натижасини беш олти ҳисобга олинувчи сонда кўрсатиш, одатда хатолик сонига танкидий нуктаи назардан қаралмаслигини кўрсатади. Шунинг ҳам айтиш керакки, биринчи сондан олдин ёзилган ноллар эътиборга олинмайди.

Хамма ҳисоблашлар ўлчаш хатолигига нисбатан бир ёки икки бирликдан кўп бўлмаган аниқликдан ёзилиши кераклиги ва сон белгиларини фақатгина охириг катталикдан камайтириш мумкинлигини алоҳида кўрсатиш керак. (Одатда анализдаги хато бир ёки иккита ҳисобга олинувчи бутун сон билан ёзилади). Анализ натижасини шундай белги билан олиш керакки, уни бир ёки иккита охириг сони хатоликни характерловчи сон бўлсин.

(7.6) формула ва 7.1-жадвал ёрдамида анализ учун олинган параллел намуна сонини ҳам топиш мумкин, яъни аниқлашдаги хатолик берилган катталикдан ошмаслиги керак.

Фараз килинг, масалан бронза таркибидаги калайни аниқлашдаги хатоликни эришилган $\pm 0,18\%$ ўрнига, $\pm 0,10\%$ (абсолют)га камайтириш керак бўлсин. Хар бир ўлчашдаги стандартдан четлаш $\pm 0,115\%$ ва ишонч белгиси 0,95 (7.6) тенгламадан t_{pb} ни топамиз:

$$t_{p,b} = \frac{\delta}{S} \sqrt{n} = \frac{0,10}{0,115} \sqrt{n} = 0,87 \sqrt{n}$$

Агар $n=7$ бўлса, $t_{p,b} 0,87 \sqrt{7} = 2,30$ натижа олинади. 7.1-жадвал бўйича $f=6$ бўлганда унинг эҳтимоллиги $P < 0,95$ га тенг бўлади, шу сабабли еттига параллел ўлчаш етарли бўлмайди. Агар $f=8$ бўлса, у ҳолда $t_{p,f} = 0,87 \sqrt{8} = 2,46$: (7.1) жадвал бўйича $f=7$ бўлганда $t_{0,95,7} = 2,36$ ни топамиз. Бинобарин, аини ҳолда ишонч мойиллиги 0,95 дан бир канча ортиб кетади. Шундай қилиб, 8 параллел аниқлаш анализ хатосига бўлган талабни кониктирар экан.

7.4. Хатоликлар йиғиндиси ва кўпайтмаси

Аналитик кимё ҳисоблашларида кўпинча хатолар кийматининг фарқлари, уларнинг йиғиндилари ҳамда кўпайтмаларидан фойдаланилади ва хоказо. Масалан, гравиметрик анализда икки тортим масса фарқлари бўйича чўкма оғирлигини, оптик зичлигининг фарқи бўйича компонентларни нур ютиши ва хоказолар аниқланади.

Эҳтимоллик назарияси бўйича, дисперсия аддитив хоссага эга эканлиги исботланди, бунда стандарт четлашиш бўлмайди, шу сабабли дисперсия ёки бир неча катталик x_1, x_2 лар фарқи, ёки йиғиндиси тенг бўлади:

$$S_{x_1 \pm x_2 \pm x_3}^2 = S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2$$

Бордию кўпайтма касрли бўлса, у ҳолда дисперсия

нисбий хатоликка нисбатан жамланади.

$$\left(\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3}\right)^2 = \left(\frac{S_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3}\right)^2$$

Ўртача квадрат йиғиндиси ёки фарқини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$S_{x_1 + x_2 \pm x_3} = \sqrt{S_{x_1}^2 + S_{x_2}^2 + S_{x_3}^2} \quad (7.8)$$

Хатоликлар қўнайتما ёки касрли бўлса, у ҳолда турли ҳисоблашда нисбий катталикдан фойдаланилади:

$$\frac{S_{x_1 x_2 x_3}}{x_1 x_2 x_3} = \sqrt{\left(\frac{S_{x_1}}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_2}}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{S_{x_3}}{x_3}\right)^2} \quad (7.9)$$

Шунга ҳам эътибор қилиш керакки, хатолик йиғиндиси ёки қўпайтмасини самарали микёсда камайтиришга эришиш учун хатолик йиғиндисига энг катта ҳисса қўшувчи хатоликни камайтириш билан эришиш мумкин, яъни бу катта аҳамиятга эга бўлади. Бундай муносабатлар амалда кейинчалик турли анализ усулларида муҳокама қилишда қўрилади.

7.5. Хатоликларни топиш

Бир қатор параллел аниқлашлар билан бир вақтда қўпинча ўртача арифметик сериялар ва бошқа тубдан фарқ қилувчи маълумотлар бўйича ҳам анализ натижалари топилади. Ўлчам қийматларини ихтиёрий равишда юборилган қисми «жуда» ҳам катта ёки «анча» кичик бўлса ва шунга ўхшаш хато ҳисобланган ўртача арифметик натижани кўриш ҳам анализ натижаларини бузиб кўрсатиш ҳам мумкин. Қўпол хатоликларни топиш масаланинг нозик томони бўлиб қолади. Хатоликларни топиш усулини бир қатор параллел ўлчашларга қўллаш билан бир вақтда унча қўп бўлмаган тажрибалар учун ҳам Q меzonни қўллаш мумкин:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R} \quad (7.10)$$

унда x_1 — ишончсиз ажратилган (шубҳали) қиймат;
 x_2 — билан ёнма-ён бўлган катталик,
 R — кўрилатган қатордаги x нинг максимал ва

7.2.- жадвал. $Q_{\text{жадв.}}$ сон қийматлари

f	P			f	P		
	0,20	0,25	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99		60,43	0,51	0,64
3	0,68	0,77	0,89		70,40	0,48	0,58
4	0,56	0,64	0,76		80,37	0,46	0,53
5	0,48	0,56	0,70		90,34	0,44	0,48

минимал ўтказиб юборилган катталиклари фарки.

(7.10) тенглама бўйича ҳисобланган Q катталиги жадвалдан олинган $Q_{\text{жадв.}}$ — айни эҳтимолликдаги критерия ва эркин сон даражаси билан таққосланади. Агар $Q > Q_{\text{жад.}}$ бўлса, у ҳолда шубҳали қилинаётган натижа қўпол хато бўлиб, уни ўртача арифметик ҳисоблашлардан чиқариб ташлаш керак бўлади.

Агар, бронзадаги қалайни аниқлашда, масалан, анализнинг бешинчи натижаси бронзадаги катталикни 5, ШО % деб кўрсатса, у ҳолда уни шубҳали хато деб ҳисоблаш мумкин ва Q критерийни (7.10) тенглама бўйича текшириш керак:

$$Q = \frac{5,10 - 4,84}{0,49} = 0,53$$

Бу $Q_{\text{жад.}} = 0,64$ га нисбатан кичик $\alpha = 0,95$ ва $f = 4$ шу сабабли қалай учун натижа 5,10 % S_n қўпол хато ҳисобланмайди.

Агар шубҳали ҳол бўлса, яъни (7.10) тенглама бўйича Q ҳисобланган $Q_{\text{жадв.}}$ га яқин бўлса, у вақтда анча аниқ стандартдан четланиш критерий қўлланилади.

Шубҳали натижа x_1 қўпол хато бўлади, агарда

$$|x_1 - \bar{x}| > 3 \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (7.11)$$

ёки

$$|x_1 - \bar{x}| > t_{\alpha, f} \frac{S}{\sqrt{n}} \sqrt{2}$$

(7.11) тенгламадаги коэффициентни айрим вақтда

статистика талабини аниқ қаноатлантирувчи 4 ва ундан катта сонларга алмаштириш мумкин:

Шунга ўхшаш, v_{max} ни ўлчашга асосланган усулдан фойдаланиш ҳам тавсия этилади:

$$v_{max} = \left| \frac{x_1 - x_2}{S} \right| \quad (7.12)$$

7.3. - жадвалда « n » ўлчашдаги α юза бирлигида ҳосил бўладиган турли v_{max} кўрсатилган.

7.3.- жадвал. Ўлчаш сони n бўлган α юза бирлигида ўлчанган қийматлари V_{max}

n	α				n	α			
	0,1	0,05	0,025	0,01		0,1	0,05	0,025	1,01
3	1,41	1,41	1,41	1,41	12	2,23	2,39	2,52	2,66
4	1,65	1,69	1,71	1,72	13	2,26	2,43	2,56	2,71
5	1,79	1,87	1,92	1,96	14	2,30	2,46	2,60	2,73
6	1,89	2,00	2,07	2,13	15	2,33	2,49	2,64	2,80
7	1,87	2,09	2,18	2,27	16	2,35	2,52	2,67	2,84
8	2,04	2,27	2,27	2,37	17	2,38	2,55	2,70	2,87
9	2,10	2,24	2,35	2,46	18	2,40	2,58	2,73	2,90
10	2,15	2,29	2,41	2,54	19	2,43	2,60	2,75	2,93
11	2,19	2,34	2,47	2,61	20	2,45	2,62	2,78	2,96

Айни жадвал бўйича (7.12) тенглама билан ҳисобланган эътиборга олинувчи V_{max} га даража тўғри келиши топилади. Агар берилган n да V_{max} қиймати $\alpha < 0,01$ га тўғри келса, у ҳолда ўлчанган X хато деб топилади ва ўртача арифметик қийматда уни эътиборга олинмайди. Агар $\alpha > 0,1$ га тўғри келса, у ҳолда натижа хато деб олинмайди, ва ўртача арифметик натижада у қиймат ташлаб юборилади. Оралик ҳолда эса ҳар икки вариант бир хилда тўғри деб ҳисобланади. Шубҳали натижа ташлаб юборилса ҳам ва ўртача ҳисоблашга олиб қўйса ҳам бўлади. Шунини ҳам кўрсатиш керакки, ишончсиз натижани бирор критерияга микдорий жиҳатдан қўлламай ҳеч қачон ташлаб юбормаслик керак.

7.4.- жадвал. Р эҳтимоллик пайдо бўлишида F-критерия

	f ₁									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
P=0,95										
1	161	200	216	225	230	234	239	242	244	248
2	8,51	19,00	1916	19,25	19,30	19,33	1937	19,39	19,41	19,44
3	10,13	9,55	928	9,12	9,01	8,94	881	8,78	8,74	8,66
4	7,71	6,94	659	6,39	6,26	6,16	604	5,96	5,91	5,80
5	6,61	5,79	541	5,19	5,05	4,95	482	4,74	4,68	4,56
6	5,99	5,14	476	4,53	4,39	4,28	415	4,06	4,00	3,87
7	5,59	4,74	435	4,12	3,97	3,87	373	3,63	3,57	3,44
8	5,32	4,46	407	3,84	3,69	3,58	344	3,34	3,28	3,15
9	5,12	4,26	386	3,63	3,48	3,37	323	3,13	3,07	2,93
10	4,96	4,10	371	3,48	3,33	3,32	307	2,97	2,91	2,77
p=0,99										
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5981	6056	6106	6208
2	98,48	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,30	99,40	99,42	99,45
3	34,12	30,81	24,46	28,71	28,24	27,91	27,49	27,23	27,05	26,65
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,80	14,54	14,37	14,02
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,27	10,05	9,89	9,55
6	1374	1092	978	915	875	847	810	787	772	739
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	6,84	6,62	6,47	6,15
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,03	5,82	5,67	5,36
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,03	5,80	5,47	5,26	5,11	4,89
10	10,04	7,56	6,55	5,97	5,64	5,39	5,06	4,85	4,71	4,41
p=0,999										
1	400000 дан 600000 гача									
2	998	999	999	999	999	999	999	999	999	999
3	167	148	141	137	135	133	131	129	128	126
4	74,1	61,3	56,2	53,4	51,7	50,5	49,0	47,9	47,4	45,4
5	47,0	36,6	33,2	31,1	29,8	28,8	27,6	26,0	26,4	24,8

	f_1									
	1	2	3	4	5	6	8	10	12	20
6	35,5	27,0	23,7	21,9	20,8	20,0	19,0	18,3	18,0	16,6
7	29,2	21,7	18,8	17,2	16,2	15,5	14,6	13,9	13,7	12,4
8	25,4	18,5	15,8	14,4	13,5	12,9	12,0	11,5	11,2	10,0
9	22,9	16,4	13,9	12,6	11,7	11,1	10,4	9,8	9,6	8,5
10	21,0	14,9	12,6	11,3	10,5	9,9	9,2	8,7	8,5	7,2

Айниқса, бу, оз сондаги бажариладиган ўлчаш натижаларини ташлаб юбориш уни ўртача хатолигига сезиларли таъсир қилади.

7.6. Иккита ўртача натижани таққослаш

Аналитик машғулотда кўпинча икки ёки ундан ортиқ сондаги ўртача қийматларни таққослашга тўғри келади. Айниқса бу, масалан бир намунани турли усулларда анализ қилиш вақтида бўлади. Бундай ҳолларда статик қиймат натижалари ўртасида фарқ борлигини белгилаш аҳамиятга эга бўлади. Бундай масалани ҳал қилишда, аввало дисперсия маълумоти билан таққословчи фарқлар қандай эканлигини аниқлаш керак бўлади.

Буни текшириш F — критерия ёрдамида бажарилади:

$$F = S_1^2 / S_2^2 \quad (7.13)$$

бунда S_1^2 — дисперсия қийматидан катта, S_2^2 — эса кичик бўлгани сабабли, F — критерия ҳар доим бирдан катта бўлади.

(7.4) жадвалда ҳар хил эҳтимоллик ва эркин сон қийматларида F — критерия катталиги берилган.

Агар (7.13) бўйича ҳисобланган F — критерий айни берилган эҳтимоллик ва эркин сон даражасида жадвал ($F_{\text{жадв}}$) даги маълумотдан катта бўлса, у ҳолда дисперсиялар ўртасида эътиборга лойиқ фарқ бўлади.

Агар, масалан бронза таркибини тўртта анализида қалай микдори 0,0132 дисперсия бўлиб, бошқа сериядан олти параллел дисперсияда 0,0284 ни ташкил қилган бўлса, у ҳолда $F = \frac{0,284}{0,0132} = 2,15$ бўлади.

7.4. - жадвал бўйича $f_1=5$, $f_2=3$ ва $P=0,99$ да F — критерия киймати $F_{0,99;5;3}=28,24$ ни ва $P=0,95$ бўлганда $F_{0,95;5;3}=9,01$ ни ташкил этишини топамиз. Демак, четла-ниш фарки ҳатто 5 % ли юзада ҳам эътиборсиз бўлади, бинобарин ҳар икки катталикни ҳам бир хил танланувчига киритса ҳам бўлади.

Агар F критерия дисперсия фаркини эътиборли деб кўрсатганда эди, у ҳолда x_1 ва x_2 кийматларини ўзаро таққослаш мумкин бўлмас эди. Дисперсия фарклари эътиборга олинмайдиган бўлса, унинг ўртача топилган дисперсиясини топамиз:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_{x_1}^2 + (n_2 - 1)S_{x_2}^2}{n_1 + n_2 - 2} \quad (7.14)$$

ва t критерийни ҳисоблаймиз:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\bar{S}^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (7.15)$$

Агар (7.15) формула бўйича топилган t киймат берилган аҳамиятли ва эркин даража сони учун $t = n_1 + n_2 - 2$ га тенг бўлса ва у 7.1- жадвалдаги катталикдан ортиб кетса, у ҳолда $\bar{x}_1$ ва $\bar{x}_2$ орасидаги фарк аҳамиятли ҳисобланади.

Қалайни икки усул билан топилган натижасида эътиборли фарк бўлиши мумкинми, шуни топамиз. Бронза таркибидаги қалайни бир усул бўйича тўрт параллел анализидаги улуши (%) $4,72 \pm 0,18$ бошқа усулда эса олти параллел аникланганда $4,94 \pm 0,18$ натижа олинди. (7.13) тенглама орқали ҳисоблаш натижаси ҳар икки дисперсия ўртасида эътиборли фарк йўқлиги аникланади, шу сабабдан (7.14) тенглама бўйича ўртача дисперсияни топамиз:

$$\bar{S}^2 = \frac{3 \cdot 0,0132 + 5 \cdot 0,0284}{4 + 6 - 2} = 0,0227$$

ва t критерийни ҳисоблаймиз:

$$t = \frac{4,94 - 4,72}{0,151} \cdot \sqrt{\frac{4 \cdot 6}{4 + 6}} = 2,26, \quad (7.15)$$

Агар (7.15) формула бўйича топилган киймат берилган аҳамиятли ва эркин даража сони учун $t = n_1 + n_2 - 2$ га тенг бўлса, ва у 7.1. - жадвалдаги катталикдан ортиб кетса, у ҳолда $\bar{X}_1$ ва $\bar{X}_2$ орасидаги фарк аҳамиятли ҳисобланади.

Қалайни икки усул билан топилган натижасида эътиборли фарк бўлиши мумкинми, шуни топамиз. Бронза таркибидаги қалайни бир усул бўйича тўрт параллел анализидаги (%) $4,72 \pm 0,18$, бошқа усулда эса олти параллел аникланганда $4,94 \pm 0,18$ натижа олинди. (7.13) тенглама орқали ҳисоблаш натижаси ҳар икки дисперсия ўртасида эътиборли фарк

нўқлиги аниқланади, шу сабабли (7.14) тенглама бўйича ўртача дисперсияни топамиз:

$$\bar{S}^2 = \frac{3 \cdot 0,0132 + 5 \cdot 0,0284}{4 + 6 - 2} = 0,0227$$

ва сўнгра (7.15) нисбатлар бўйича t коэффициентни топамиз:

$$t = \frac{4,94 - 4,72}{0,151} \sqrt{\frac{4 \cdot 6}{4 + 6}} = 2,26$$

Буни 7.1-жадвал билан таққослаганда $t_{0,95;8} = 2,31$ эканини, яъни $t_{\text{жадв.}} > t$ бўлишини кўрсатади, бинобарин ҳар икки натижа ўртасида аҳамиятга эга бўлган фарк йўқ.

Агар биронта намуна таркибидаги компонентни ўзаро боғлиқ бўлмаган усуллар билан ёки ҳар хил аналитик томонидан аниқланганда уларни олган натижалари ўртасидаги хатоликлар турлича бўлиши билан характерланса, у ҳолда эҳтимол натижаларни ўртача тортим қиймати, хатолиги бўйича F — критерий ва натижаси бўйича t -критерийни қаноатлантирган тақдирда, у ҳақиқатга яқин бўлар. Ҳар бир натижа «оғирлиги» ω — ўз навбатида натижага ишонч даражаси бўлади ва у, чамаси натижа хатолиги канча оз бўлса, унинг «оғирлиги» ўртача тортимга ҳисоб қилинганда шунча катта бўлса керак. ω катталикини қуйидаги муносабат бўйича ҳисоблаш мумкин.

$$\omega = \left(\frac{1}{\delta}\right)^2$$

бунда δ (7.6) бўйича ҳисобланган анализни энг эҳтимолга мойил хатолиги.

Ўртача тортим. $\bar{X}_\omega$ қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

$$\bar{x}_\omega = \frac{\bar{x}_1 \omega_1 + \bar{x}_2 \omega_2 + \dots + \bar{x}_n \omega_n}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n} \quad (7.16)$$

Ҳисоблашни амалда, (7.16) тенглама орқали бевосита эмас, балки баъзи ўзгартирилган муносабат билан ҳисобланади:

$$\bar{x}_\omega = A + \frac{(\bar{x}_1 - A) \omega_1 + (\bar{x}_2 - A) \omega_2 + (\bar{x}_n - A) \omega_n}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n} \quad (7.17)$$

бунда A — (7.7) тенгламадаги каби ихтиёрий равишда танлаб олинган катталик. Одатда бу йириклаштирилган ўртача катталикка яқин қийматдир.

Тартибдаги ўртача хатолик δ_ω қуйидагига тенг бўлади.

$$\delta_\omega = \sqrt{\frac{1}{\omega_1^2 + \omega_2^2 + \dots + \omega_n^2}} = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{1}{\delta_1}\right)^2 + \left(\frac{1}{\delta_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{1}{\delta_n}\right)^2}}$$

Агар учта анализ натижалари (%): $4,72 \pm 0,18$; $4,94 \pm 0,18$ ва $4,87 \pm 0,14$ олинган бўлса унинг тортимининг ўртача қиймати ва хатолик катталигини толамиз.

(7.17) тенглама билан ҳисоблашда А ўрнига 4,80 ни олиш мумкин, у ҳолда

$$\bar{x}_\omega = 4,80 + \frac{-0,08 \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + 0,14 \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + 0,07 \left(\frac{1}{0,14}\right)^2}{\left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,14}\right)^2} = 4,85;$$

$$\delta_\omega = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,18}\right)^2 + \left(\frac{1}{0,14}\right)^2}} = 0,094;$$

уч намунадаги тортимни ўртача қиймати $4,85 \pm 0,09$ % ни ташкил этади.

?

Саволлар

1. Гравиметрик аниқлашдаги асосий хатолик манбаларини айтиб беринг.
2. Титриметрик аниқлашлардаги асосий хатолик манбаларини санаб беринг.
3. Методни хатоси 0,2 % билан олинган натижаларга нечта аҳамиятли белги қўйиш керак: 20,452; 20,22; 0,4855?
4. Аналитик аниқлашларда тасодифий хатоликни қандай қилиб қамайтириш мумкин?

▲

Масалалар

1. Қотишма таркибидаги кўрғошин аниқланганда қуйидаги натижалар олинди (%): 14,50; 14,43; 14,54; 14,45; 14,44; 14,52; 14,58; 14,40; 14,25; 14,29.

Қўпол хатоликни баҳоланг, ўртача қиймат ва ишонч оралиғи (интервал) ни ҳисобланг.

Қўпол хатоликни борлигини — критерий билан баҳолаймиз. Тажриба асосида олинган натижаларнинг сон қийматини ўсиш тартиби бўйича жойлаштирамиз: 14,25; 14,40; 14,43; 14,44; 14,45; 14,49; 14,50; 14,52; 14,54; 14,58.

Фараз килинг, сонлар ичида 14,25 ва 14,58 қўпол хатолик натижаси

бўлсин. Айни катталиклар учун Q — критерийни ҳисоблаймиз:

$$Q_1 = \frac{14,40 - 14,25}{14,58 - 14,25} = \frac{0,15}{0,33} = 0,45;$$

$$Q_2 = \frac{14,58 - 14,54}{14,58 - 14,25} = \frac{0,04}{0,33} = 0,12$$

Бунда $p=0,95$ ва $n=10$, учун жадвал қиймати $Q=0,42$; $Q > 0,42$, шу сабабли $c_1=14,25$ катталиқни ишончсиз деб уни натижани статистик ишлаш системасидан чиқариб ташлаймиз. Ўлчашдаги $c_{10}=14,58$ да қўпол хатолик йўқ. Чунки $Q_2 < 0,42$. Шу сабабли 9 аниқлаш бўйича ўртача арифметик қийматни ҳисоблаймиз:

$$\bar{c} = \frac{14,40 + 14,43 + 14,44 + 14,45 + 14,49 + 14,50 + 14,52 + 14,54 + 14,58}{9} = 14,48$$

стандарт четланишни топамиз:

$$S = \sqrt{\frac{(0,08)^2 + (0,05)^2 + (0,04)^2 + (0,03)^2 + (0,01)^2}{9-1}} =$$

$$+ \sqrt{\frac{(0,02)^2 + (0,04)^2 + (0,10)^2}{9-1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}$$

ўртача натижани стандарт четланиши қуйидагига тенг:

$$S_{\bar{c}} = \frac{5,82 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{9}} = 1,94 \cdot 10^{-2}$$

(7.1) жадвал бўйича $t_{p,b}=2,31$ ($P=0,95$; $f=9-1=8$) деб қабул қилиб, ишонч оралиғини ҳисоблаймиз: $t_{p,b} S_{\bar{c}} = 2,31 \cdot 1,94 \cdot 10^{-2} = 4,48 \cdot 10^{-2}$.

3 S критерий бўйича қўпол хатоликни яна бир бор ҳисоблаймиз.

$$3S = 3 \cdot 5,82 \cdot 10^{-2} = 0,17$$

($c_i - \bar{c}$) ва $3S=0,17$ қийматларини таккослаб, улардан ҳеч бири ўртача четланиш $3S$ дан четга чиқмаганлигини кўрамиз. Демак, c_i қўпол хатога эга эмас экан.

Қўргошинни $P=0,95$ даги ўртача аниқлаш қиймати ишонч оралиғи ($14,18 \pm 0,04$) % билан аниқланади. Аниқлаш натижаси: вергулдан кейин иккита эътиборли сон билан берилиши керак, чунки у анализ натижасини аниқлигига тўғри келади.

2. Таркибида 1,47 % Ag бўлган стандарт намуна анализ қилинганда қуйидаги натижалар олинди (%): 1,31; 1,45; 1,42; 1,32; 1,30. Стандартдан четланиш ишонч оралиғини аниқланг, ҳамда кумушни анализ қилишда йўл қўйилган систематик хатолик ҳақида хулоса чиқаринг.

Ўртача арифметик катталикни топамиз:

$$\bar{c} = \frac{1,31 + 1,45 + 1,42 + 1,32 + 1,30}{5} = 1,36$$

Стандарт четланишни ҳисоблаймиз:

$$S = \sqrt{\frac{(0,05)^2 + (0,09)^2 + (0,06)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2}{5-1}} = 6,96 \cdot 10^{-2}$$

7.1-жадвалдаги $P=0,95$ ва $b=5-1=4$ учун $t_{p,b}=2,78$ деб қабул қиламиз ва $\bar{c}$ нинг ишонч интервал қийматини ҳисоблаймиз:

$$\bar{c} \pm t_{p,b} S \cdot \sqrt{n} = 1,36 \pm 2,78 \cdot \frac{6,96 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 1,36 \pm 0,09$$

Кумушнинг ҳақиқий тутган қиймати ишонч оралиғига тўғри келмайди. Демак, айни усул билан кумушни аниқлаш систематик катталikka эга экан.

3. Тошкўмир таркибидаги олтингугуртни оғирлик (%) улушини топишда танлаб олинган ўртача катталик билан аниқланувчи катталик орасида фарқ бор ёки йўқлигини аниқланг:

2,10; 2,12; 2,13; 2,15; 2,15 ва ўртача умумий йиғинди $n=80$ да $\mu=2,15$ %.

Танлаб олинган ўртача катталик

$$c = \frac{2,10 + 2,12 + 2,13 + 2,15 + 2,15}{5} = 2,13$$

Ҳар бир аниқлашнинг стандарт четланиши қуйидагига тенг:

$$S = \sqrt{\frac{(0,03)^2 + (0,01)^2 + (0,00)^2 + (0,02)^2 + (0,02)^2}{5-1}} = 2,12 \cdot 10^{-2}$$

t катталик қийматини топамиз:

$$t = \frac{(2,15 - 2,13) \cdot \sqrt{5}}{2,12 \cdot 10^{-2}} = 2,11$$

Жадвалдаги Стъудент коэффиценти (7.1) жадвалга қараганг, бўйича 4 ва $P=0,95$ бўлганда $t_{p,b}=2,78$ га тенг, бу ҳисоблашдагига нисбатан каттадир. Демак ўртача катталик $\bar{c}$ ўртача умумий йиғинди μ дан фарқ қилмас экан.

4. Ваннадийни аниқлашда қуйидаги натижалар олин-

ди: $8,00 \cdot 10^{-4}$; $8,40 \cdot 10^{-4}$ г. Ишонч интервали нимага тенг? Ишонч оралик $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$ бўлиши учун нечта параллел анализ бажариш керак? Ишонч оралигини ечиш учун ана шундай усул ўзини оклайдими?

Ўртача катталикини топамиз:

$$\bar{c} = \frac{8,00 \cdot 10^{-4} + 8,40 \cdot 10^{-4}}{2} = 8,20 \cdot 10^{-4}$$

Хар бир натижани ўртача стандарт четланиши қуйидагига тенг бўлади:

$$S = \sqrt{\frac{(0,2 \cdot 10^{-4})^2 + (0,2 \cdot 10^{-4})^2}{2-1}} = 0,283 \cdot 10^{-4}$$

7.1- жадвал бўйича $P=0,95$ ва $f=1$ да $t_{p,b}=12,7$ эканлигини топамиз. Ишонч оралигини ҳисоблаймиз:

$$t_{p,b} S \cdot \sqrt{n} = 12,7 \frac{0,283 \cdot 10^{-4}}{2} = 2,54 \cdot 10^{-4}$$

Ишонч интервали $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$ ни олиш талаб қилинади:

$$t = \frac{0,41 \cdot 10^{-4} \sqrt{n}}{0,283 \cdot 10^{-4}} = 1,45 \sqrt{n}$$

Агар, $n=4$ деб олинса, у ҳолда $t=2,90$ бўлади. 7.1- жадвал бўйича $P=0,95$ ва $f=4-1=3$ учун $t_{p,b}=3,18$ га тенг бўлади, бу эса берилган ишонч интервални таъмин эта олмайди. Агар $n=5$ бўлса, у ҳолда $t=1,45 \sqrt{5}=3,24$ бўлади. 7.1- жадвал бўйича, $P=0,95$ ва $f=5-1=4$ да $t_{p,b}=2,78$ бу ҳисоблаш топилган $t=3,24$ г дан кичикдир. Демак, $n=5$ бўлса, $t=3,24$ қиймат $0,95$ га нисбатан юқори эҳтимолликини беради.

Шундай қилиб ишонч интервали $\pm 0,41 \cdot 10^{-4}$ га етишиш учун 5 та параллел аниқлаш бажариш шарт экан. Чунки $n < 8 (n=5)$ да айни усул бундай аниқликни оклай олиши билан ўзини оклай олган.

5. Минерал таркибидаги SiO оғирлик (%) микдори улуши иодометрик ва комплексонометрик усул билан аниқланган. Биринчи усул бўйича: 38,20; 38,00; 37,66 бўлса, иккинчисида эса 37,70; 37,65; 37,55 натижалар олинади. Айни усул натижаларининг фарқи аҳамиятга молиқми?

Хар бир усул ўртача қийматни ҳисоблаймиз:

$$\bar{c}_1 = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66}{3} = 37,95;$$

$$\bar{c}_2 = \frac{37,70 + 37,65 + 37,55}{3} = 37,63$$

Дисперсияларни ҳисоблаймиз:

$$S_1^2 = \frac{(38,20 - 37,95)^2 + (38,00 - 37,95)^2 + (37,66 - 37,95)^2}{3 - 1} = 0,07453;$$

$$S_2^2 = \frac{(37,90 - 37,63)^2 + (37,65 - 37,63)^2 + (37,55 - 37,63)^2}{3 - 1} = 0,00583$$

F — таксимлашдан фойдаланиб ҳар икки усул аниқлигини таққослаймиз:

$$F_{\text{экср.}} \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,07453}{0,00583} = 12,78$$

Синаш йўли билан олинган $f_{\text{экср.}}$ ни жадвалдаги маълумот (7.4- жадвалга қаранг) $P=0,95$ ва эркинлик даражалари $f_1=2$ ва $f_2=2$ ни тақсимланиш билан таққослаймиз, чунки $F_{0,95; 2; 2} = 19,00 > F_{\text{экср.}}$ бўлгани сабабли дисперсиялар унча фарқланмас экан ва ҳар икки усул бир хил аниқликка эга бўлар экан.

t — критерия ёрдамида $\bar{c}_1$ ва $\bar{c}_2$ ларни фарқини баҳолаймиз. Иккала тортирмадаги ўртача дисперсияни қуйидаги формула бўйича ҳисоблаймиз:

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{2 \cdot 0,07453 + 2 \cdot 0,00583}{3 + 3 - 2} = 0,04018;$$

$$t_{\text{экср.}} \frac{\bar{c}_1 - \bar{c}_2}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{37,95 - 37,63}{\sqrt{0,04018}} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 1,96$$

Тажриба йўли билан олинган $t_{\text{экср.}}$ ни жадвалдаги $t_{0,95; 4} = \pm 2,776$ ($P=0,95$ ва $f=3+3-2=4$ билан таққослаймиз. Унда $t_{\text{экср.}} > t_{0,95; 4}$ бўлгани учун, у ҳолда $\bar{c}_1$ ва $\bar{c}_2$ ларни фарқи унча катта эмас. Демак, ҳар икки усул билан топилган натижа менсралдаги SiO ҳақиқий микдорни ифодалайди. Шу сабабли айти анализ натижаларини қуйидагича келтириш мумкин:

$$\bar{c} \pm t_{p,b} S / \sqrt{n}$$

бунда $\bar{c}$ — барча $n_1 + n_2$ натижаларини ўртача арифметик қатталиги

$$\bar{c} = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66 + 37,70 + 37,65 + 37,55}{6} =$$

$$= 37,79; S = 0,25; t_{p,f} = 2,571.$$

Анализ натижаси: $(37,79 \pm 0,26) \%$

6. Гравиметрик усул билан кальцийни CaO (%) ҳолда аниқлашда қуйидаги натижалар олинди: 12,86; 12,90; 12,93; 12,84.

Кальций микдорини аниқлашда уни стандарт четланишини ҳисобланг. Жавоб: 0,04.

7. Тангадаги кумушнинг (%) микдорини параллел аниқлаганда қуйидаги натижалар олинди: 90,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Ҳар бир аниқлашни стандарт четланиши ва ўртача ишонч оралик қийматини ($P=0,95$) да ҳисобланг. Жавоб: 0,08; 0,07.

8. Котишма таркибида сурьма титриметрик анализ билан аниқланганда қуйидаги натижалар олинди (%): 11,95; 12,03; 11,98; 12,04. Ҳар бир аниқлашдаги стандарт четланиш ва ўртача ишонч оралик қийматини ($P=0,95$ да) ҳисобланг. Жавоб: 0,04; 0,07.

9. Калий перманганат концентрациясини $\bar{c}(\frac{1}{5}KMnO_4)$ 3 та талаба аниқлаганда ($F=0,95$ да) қуйидаги натижалар моль/л олинди: а) 0,1013; 0,1012; 0,1014; б) 0,1015; 0,1012; 0,1013; в) 0,1013, 0,1015; 0,1015, 0,1013. Алоҳида аниқлашдаги стандарт четланиш ва ишонч оралиқни ўртача қийматини ($P=0,95$) да ҳисобланг. Жавоб: $1,2 \cdot 10^{-4}$; $0,8 \cdot 10^{-4}$.

10. Тўрт намуна ферроманган таркибидаги манганни анализ натижалари қуйидагини ташкил қилади: а) 21,34; 21,32; 21,31; 21,35; б) 34,45; 34,41; 34,42; 34,43; в) 50,17; 50,14; 50,13; 50,16; г) 65,57; 65,56; 65,59; 65,60.

Манган микдорини стандарт чекланишни ҳисобланг. Жавоб: 0,02 %

11. Топазни анализ қилинганда унинг таркибида қуйидаги микдорда Al_2O_3 (%) олинди: 53,96; 54,15; 54,05; 54,08; 54,32. Охириги натижа қўпол хатоликка қирадими, аниқланг?

12. Апатит анализида унинг таркибида қуйидаги микдорда P_2O_5 (%) олинди: 35,11; 35,14; 35,18; 35,21; 35,42. Охириги натижа қўпол хатога қирадими, топинг? Жавоб, ҳа.

13. Гравиметрик усул билан сульфат-ионларини аниқланганда SO_3 микдори тўғрисида қуйидаги натижалар олинди: 15,51; 15,45; 15,48; 15,53; 15,21. Охириги натижа қўпол хато бўладими аниқланг? Жавоб: ҳа.

14. Агар таркибидаги 85,87 % Pt бўлган платина маъдан янги усул билан анализ қилинганда Pt (%) учун қуйидаги натижа олинди: 85,97; 85,71; 85,84; 85,79. Платинани аниқлашда систематик хатолик борми? Жавоб: йўқ.

15. Хлорли оҳак таркибидаги актив хлор (%) микдори: 37,11; 37,18; 37,23; 37,15 ни ташкил қилади. Ўртача умумий генерал йиғинди ($n=50$) 37,02 га тенг. Танлаб олинган ўртача қиймат билан ўртача генерал йиғинди орасида эътиборли фарк борми, аниқланг? Жавоб: $P=0,95$ да фарк сезиларли.

16. Аммиакли селитра таркибида азот 34,90—га тенг. Аини селитра паралел анализда қуйидаги натижалар (%) олинди: 34,52; 34,72; 34,68; 34,64. Танлаб ўртача олинган ва генерал ўртача йиғинди орасида эътиборли фарк борми, аниқланг. Жавоб: эътиборли фарк $P=0,95$ да сезиларли.

17. Пўлатни анализ қилинганда манган қуйидаги микдорда топилди: 48,35 ва 48,00 %. Манганни $\pm 0,48$ ишонч интервал билан топишда неча марта параллел намуна анализ қилишни топинг. Жавоб: 4 та намуна.

18. Маъдан таркибидаги Fe_2O_3 микдорини перманганатометрик ва комплексонометрик усулда аниқланади. Бунда қуйидаги натижалар олинди: (%): а) 60,12; 61,00; 62,25; б) 58,75; 58,90; 58,50. Анализ натижаси билан статик белги орасида фарк борми? Жавоб: S -унча эътиборли фаркка эга эмас; $\bar{c}$ учун сезиларли фарк қилади.

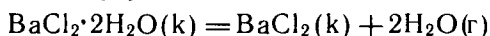
ГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ

8.1. Гравиметрик анализнинг моҳияти

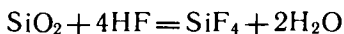
Айни бобни ўрганишдан олдин кам эрувчи бирикмаларни чўктириш ва эрувчанлик ҳақидаги материални (5- бобга қаранг) қайтариш керак.

Гравиметрик анализ модда массасини аниқлашга асосланган.

Гравиметрик анализда аниқланувчи модда ё бирор учувчан бирикма кўринишида ҳайдалади (ҳайдаш усули ёки эритмадан қийин эрувчи бирикма кўринишда чўктирилади (чўктириш усули)). Ҳайдаш усули билан, масалан, кристаллгидратлардаги кристалл сув аниқланади. Қиздириш даврида бирикма бузилмай, фақатгина сувни ажратиб бошқа кимёвий ўзгаришларга учрамаса кристаллгидратдаги кристаллизацион сувни миқдори ҳайдаш усули билан аниқланади.



Кўпинча SiO_2 нинг миқдорини аниқлаш учун фторид кислота билан реакциясидан фойдаланилади. Кимёвий реакция натижасида учувчан SiF_4 ҳосил бўлади:



Шунга ўхшаш реакция маҳсулотидан бирор учувчан бирикма берувчи карбонатлар, баъзи нитратлар ва бошқаларни аниқлашда ҳам қўлланилади. Анализланувчи компонент миқдори қиздириш натижасида модда массасининг ўзгариши (кўпинча камайиши) ёки газсимон реакция маҳсулотининг бирор моддага ютилиши натижасида унинг массасини ортиши бўйича аниқланади.

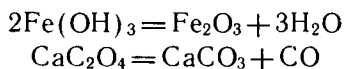
Чўктириш усули ҳайдаш усулига нисбатан амалда кенг қўламда қўлланилади ва унинг амалий аҳамияти ҳам анча каттадир.

Эритмадан аниқланувчи компонентни чўктирилса, унга *чўктирилган шакли* дейилади.

Масалан, сульфатни чўктирувчи шакли BaSO_4 темир (III) ники эса $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бўлади. Чўкма филтрланиб ювилгандан кейин қурилади, юқори ҳароратда қиздириб тортилади ва доимий оғирликка келтирилади.

! Бирикма тортиладиган ҳолда бўлса, унга гравиметрик шакл дейилади.

Чўкма куритилганда, юкори ҳароратда киздирилган вақтда кимёвий жараён вужудга келиши мумкин, масалан:



Гравиметрик шакл чўктириладиган шаклдан таркиби билан фарқланиши мумкин. Кўпинча чўктириладиган ва гравиметрик шакллар бир хил бўлиши мумкин. Масалан, буни BaSO_4 мисолида кўриш мумкин.

8.2. Чўктириш шакллари

Гравиметрик анализда ҳар қандай чўкма ҳам чўктириладиган шаклда қўлланавермайди.

Чўктириладиган шаклга қуйидаги асосий талаблар қўйилади: 1. Чўкма кам эрувчи, яъни чўктириш етарли даражада тўлиқ бўлиши керак. 2. Ҳосил қилинган чўкма тоза ва осон филтрланувчи бўлиши керак. Чўктирилган шакл осонлик билан гравиметрик шаклга ўтиши керак.

Ҳеч қайси чўкма айни шартларни тўлиқ каноатлантиролмайди. Аммо, эритма ва чўкмалар ҳақидаги умумий назарияга биноан аналитик кимёни амалда қўллаш тажрибаларига амал қилиб, бу шартларни яратиш мумкин. Натижада чўкмага қўйилган шартларни максимал савияда каноатлантириш мумкин.

Чўкмаларни тўлиқ ҳосил бўлиши ва хоссаларига қуйидаги шартлар ҳал қилувчи таъсир кўрсатади: 1) Чўктирувчининг концентрацияси (микдори); 2) Ҳарорат; 3) Бегона тузларнинг концентрацияси.

8.2.1. Тўлиқ чўктириш

Чўктириладиган шаклга бўлган асосий талабларни қайси шароитда бажарилишини аниқлаймиз. Масалан SO_4^{2-} ионлари Ba^{2+} билан BaSO_4 ҳолда чўкиш йўлини олайлик. Эритмадаги SO_4^{2-} ва Ba^{2+} ион концентрациялари билан аниқланади:

$$\text{ЭК}^0 = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{Ba}^{2+} \text{ } \text{SO}_4^{2-}}$$

Тўлиқ чўкиш талабига биноан, эритмада SO_4^{2-} ионлари концентрацияси бутунлай йўқ, яъни нолга тенг деб қаралмайди. Чунки ЭК охириги катталик. Одатда, агар эритмада қолган модда массаси аналитик тарози сезгирлигидан кичик бўлса, у ҳолда чўктириш тўлиқ бўлди деб

хисобланади. Яъни 10^{-4} г дан кичик бўлиши керак. Бу қиймат тортиш хатолигидан кўп бўлмайди, шу сабабли аналитик тарози кўрсаткичини ўзгартира олмайди. Агар чўктириладиган модда моляр массасини 100 г/м ва эритма ҳажми 1 л деб қаралса, у ҳолда чўкма юзасидаги чўктириладиган модда моляр концентрацияси $1,0 \cdot 10^{-6}$ м/л ни ташкил этади. Бу катталик кўпинча чўкманинг тўлиқ ҳосил бўлишида микдорий критерий деб қабул қилинади. Ba^{2+} ион концентрацияси қандай бўлганда сульфат ионлари тўлиқ чўкмага тушишини топайлик. Бунда чўкмани тўлиқ ҳосил бўлишини шартли равишда $\text{SO}_4^{2-} \leq 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л деб ҳисоблайлик. Айни қийматни эрувчанлик кўпайтма ифодасига қўйсак:

$$[\text{Ba}^{2+}] > \frac{\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4}}{[\text{SO}_4^{2-}]_{\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} - \gamma_{\text{Ba}^{2+}}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ҳисобни соддалаштириш учун активлик коэффициентини бирга тенг деб оламиз. $1,0 \cdot 10^{-4}$ сон қиймати чўктириш тугатилгандан кейинги эритмада қолган Ba^{2+} ионларининг мувозанат концентрациясини характерлайди ва чўктиришга сарфланган барий микдорини ҳисобга олмайди.

ЭК ҳароратга боғлиқ. Бундай боғлиқлик кимёвий термодинамикадан маълум бўлган изобар реакция (2.12) тенглама билан ифодаланилади. Қийин эрувчи тузларни эриш жараёни одатда эндотермик $\Delta H > 0$, яъни $\Delta H > 0$ ва демак, $\frac{d \ln \text{ЭК}}{dT} > 0$ га тенг бўлади. Бошқача

айтганда ҳарорат ортиши билан ЭК ҳам ортади. Шундай қилиб, тўлиқ чўкиш назаридан паст ҳарорат қулай шароит ҳисобланар экан. Аммо, кичик қийматли ЭК да, масалан, темир ва алюминий гидроксидларини тўлиқ чўкишига амалда ҳароратнинг ҳеч қандай аҳамияти йўқлиги билан характерланади.

Шундай қилиб, тўлиқ чўкма ҳосил бўлишига эришиш учун чўктирувчи ортикча микдорда бўлиши ва мумкин қадар активлик коэффициентини камайтирувчи ва бинобарин чўкмани эрувчанлигини орттирувчи бегона электролит моддалар бўлмаслиги керак. Бирок чўктирувчи микдори жуда ҳам кўп бўлмаслиги керак, чунки комплекс бирикмалар ва туз эффекти ҳосил бўлиш ҳисобига — чўкмани қисман эришига олиб келади. Бундан ташқари чўктирувчи реагент микдори кўп бўлса биргалашиб чўкиши ҳисобига чўкма ифлосланади ҳам.

Амалда чуқтирувчи миқдори аналитик миқдорга нисбатан бир оз миқдорда ортикча олинади. Булардан ташқари, филтрлашдан олдин чўкма устидаги тиник эритмага бир оз ортикча чуқтирувчи таъсир этиб чўкмани тўлиқ ҳосил бўлишини ҳам текшириб борилади.

8.2.2. Чўкманинг тозалиги

Чўкма ҳосил бўлиши мураккаб физик-кимёвий жараён бўлиб, унинг йўналиш қонуниятини ҳали тўлиқ ечилган эмас. Йирик ва тоза чўкма ҳосил бўлиши гравиметрик анализда аниқ натижа олиш имкониятини туғдиради. Йирик кристалл чўкмалар майда кристалл ёки аморф чўкмага нисбатан анча тоза бўлади, чунки унинг юза сатҳи кам ривожланган бўлади ва шу сабабли бегона ионларни кам адсорбциялайди, ҳамда йирик кристалл чўкма ҳосил бўлиб, у осон филтрланади. Майда кристалл чўкмалар филтр қоғоз тешикчаларини беркитиб қўйиши мумкин, натижада филтрлаш тезлиги амалда нолга қадар камаяди. Шу сабабли тоза ва осон сузиладиган чўкма олиш учун йирик кристалл чўкма ҳосил қилиш шароитини қайта кўриб чиқиш керак.

Чўкма ҳосил бўлиши бошланғич кристаллни пайдо бўлиши ёки кристалланиш марказининг вужудга келиши билан бошланади, яъни, молекула ўлчамига нисбатан бирмунча майдарок ёки бир оз каттарок ўлчамли заррача ҳосил бўлади. Эритмада бу заррачалар ўсиб, анча йирик заррачага айланади ва чўкмага тушади. Шундай қилиб, кристалл ўлчамига асосан иккита нисбий тезлик жараёни таъсир қилади: марказий кристалл ҳосил бўлиш тезлиги ва кристаллнинг ўсиш тезлиги. Марказий кристалл ҳосил бўлиш тезлиги кристалл ўсиш тезлигидан унча катта бўлмаса, эритмада бир нечта йирик кристалл заррачалар вужудга келади. Агар марказда кристалл заррача ҳосил бўлиш тезлиги кристаллни ўсиш тезлигидан устун келса эритмада кўп миқдорда майда кристалл заррача ҳосил бўлади.

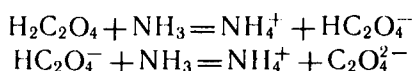
Марказда кристалл ҳосил бўлиш тезлиги бинобарин, уларнинг сони нисбий ўрта тўйиниш (н. ў) катталиги-га боғлиқ бўлади, у қуйидагича ифодаланади:

$$N\bar{Y} = \frac{Q - S}{S} \quad (8.1)$$

Бунда, Q — чўкадиган компонент концентрацияси; S — унинг эрувчанлиги.

Нисбий ўта тўйиниш қанча катта бўлса, марказда кристалл ҳосил бўлиш тезлиги ҳам шунча катта бўлади ва ҳосил бўлаётган кристалл чўкма заррачаси шунча майда бўлади. Марказда ҳосил бўлган кристалланиш заррача сонини (8.1) формулага биноан камайтириш учун Q ни камайтириш ва S ни кўпайтириш керак. Шу сабабли кўпинча моддаларни чўктириш олдидан эритма суюлтирилади, бунда Q камаяди ва S ортиши учун иситилади ҳамда электролит қўшилади. Кўпинча S ортиши учун электролит сифатида аммоний тузлари ёки шу мақсадда эритмага кислота қўшилади.

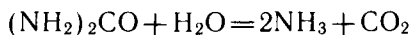
Микдорий анализда чўктириш ҳар доим деярли кислотали эритмада олиб борилади. Кўпинча чўктирувчи сифатида кучсиз кислота анионлари ишлатилади, чунки эритма pH ини ўзгартириб унинг концентрациясини тўғрилаш мумкин. Масалан, кальцийнинг кислотали муҳитдаги тузига оксалат кислота эритмаси қўшилса, у ҳолда ҳеч қандай чўкма тушмайди, чунки кислотали эритмада оксалат иони $C_2O_4^{2+}$ концентрацияси ЭК қийматига етмайди, яъни кичик бўлади. Эритмага аммиак қўшилса кислоталилик ҳам камаяди ва $C_2O_4^{2-}$ — ионлар концентрацияси ортади:



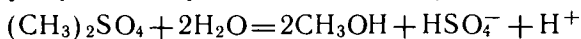
Эритма маълум pH қийматида $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ўз эрувчанлик кўпайтмасига эришади ва $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ чўкма туша бошлайди. Айни шаронгда туз эрувчанлиги анча юкори бўлгани учун нисбий ўта тўйиниш ҳам катта бўлмайди ва чўкма йирик кристалл ҳолда бўлади. Чўктириш охирида эритмага бироз ортикча аммиак қўшилади ва тўлиқ чўкиш таъминланади.

Чўкмани ҳосил қилишда янада самарали усуллардан бири унча кўп бўлмаган концентрацияли чўктирувчини таъсири бўлиб, уни гомоген эритмадан чўктириш (гомоген усулда чўктириш) ёки реактивнинг пайдо бўлишидан фойдаланишдир. Айни усулда анализ қилинувчи эритмага махсус қўшилган реактив гидролизидан чўктирувчи ҳосил бўлади. Масалан, кальций оксалатни чўктиришда Ca^{2+} ионлари бўлган кислотали эритмага карбамид қўшилади. Қиздирилганда у секинлик билан

гидролизланади:



Реакция натижасида ҳосил бўлган аммиак эритма кислота ҳолатини пасайтиради ва бу эса $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионлар концентрациясини секин-аста ортишига олиб келади. Натижада йирик кристалл кальций оксидат чўкмаси ҳосил бўлади. Ушбу усул билан эритмада сульфат иони диметил ёки диэтилсульфатни гидролизидан пайдо бўлади:



Шунга ўхшаш фосфат иони эса триметилфосфат гидролизидан ҳосил бўлади:

Аммо баъзи бир чўкма эрувчанлиги шунчалик оз бўладики, марказдаги кристаллни секинлик билан ҳосил бўлишини таъминлаш учун эрувчанлигини имконияти бўлмайди. Бундай чўкмалар каторига масалан, алюминий, темир ва бошқа гидроксидлар киради. Уларни йирик кристалл чўкма ҳолида олиб бўлмайди ва доимо майда кристалл ёки аморф ҳолда чўкади. Осон филтрланувчи аморф чўкмалар концентрланган бирор эритмани бир-бирига қўшиш билан ҳосил қилиниб, сузиш олдидан тезгина иссиқ сув билан суюлтирилади.

Чўкма ифлосланишининг асосий сабабларидан бири адсорбция ва окклюзия жараёнлари ҳисобланади. Чўкма кристаллари қанча майда бўлса, уни юза йиғиндиси шунча катта бўлади ва унга ютилиувчи ионлар сони ҳам шунча кўп бўлади. Шу сабабли гравиметрик анализда ривожланган юзага эга бўлган йирик кристалл чўкмалар билан ишлаш ривожланган юзага эга бўлган аморф чўкмаларга нисбатан анча қулай бўлади ва бу усул кенг тарқалган ҳисобланади.

Адсорбция мувозанатини силжишига ва ҳолатига эритма ҳарорати, адсорбцияланувчи ионлар табиати таъсир қилади. Ҳароратни ортиши билан адсорбциялаш камаяди, натижада бирмунча чўкма олиш имкониятини беради.

Изланишлар шунини кўрсатадики, биринчи галда таркибига кирувчи ионлар чўкмага ютилар экан. Кристаллга ионларни адсорбцияланишида баъзи бир қонуниятлар ҳам вужудга келади. Иккита бир хил зарядли ион бўлса, улардан юқори концентрацияга эга бўлгани биринчи навбатда ютилар экан. Агар ион концентрациялари тенг бўлиб, зарядлари турлича бўлса, у ҳолда деярли юқори зарядли ионлар ютилади. Концентрация ва зарядлари тенг

ионлар бўлса, у ҳолда биринчи бўлиб, чўкма ионлари билан энг кам эрувчи ёки кам ионланувчи бирикма берадиган ионлар адсорбцияланади. Масалан, SO_4^{2-} ни чўктиришда $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ эмас, балки BaCl_2 олинади. Чунки BaCl_2 га нисбатан оз эрийди ва кам диссоциланади. Бундан ташқари нитрат иони барий сульфат билан каттик эритма ҳосил қилади, барий хлорид билан эса ундай эмас. Сўнгги ҳол сульфат ионларини чўктиришда барий хлоридни ишлатишнинг асосий сабабларидан бири бўлса керак. Айни мақсад учун барий нитратни ишлатилиши юқори натижага олиб келади.

Хулоса қилиб айтганда; а) тоза чўкма олиш учун чўктиришни иссиқ эритмада олиб бориш керак; б) чўктирувчи микдори бир оз ортиқча бўлиши керак; в) чўктиришда оз микдорда аммоний тузларидан қўшиш керак. Аммоний тузлари ва бошқа эритмаларни қўшиш коллоид эритма ҳосил бўлишини олдини олади. Аммо аммоний тузлари яхшироқ, чунки чўкма қиздирилганда улар учувчан маҳсулот ҳосил қилади, бинобарин чўкма адсорбцияси камаяди, анализ хатолиги ҳам катта бўлмайди.

Биргалашиб чўкиш ҳисобига чўкма ифлосланишини олдини олиш учун, кўпинча чўкма ўз эритмасида узоқ вақт сақланади. Натижада чўкма-эритма системасида мураккаб физик-кимёвий жараён вужудга келади ва бунини чўкмани етилиши деб аталади. Чўкмани етилиши ёки эскириши турлича бўлиб, 0,5 дан 10...20 с, оралиғида бўлади. Баъзан чўкма эритмаси билан бир кечага қолдирилади. Эскириш вақтида бошланғич заррача қайта ўзгаради. Майда заррачалар эрийди ва йирик кристалл ўсади ва чўкма барқарор модификацияланади ва ҳ.к. Бу вақтда адсорбциялашда ҳам алмашилиш жараёни бўлади. Яъни қиздирганда учмайдиган ионлари кўп қисми аммоний ионларига алмашади ва қиздирилганда парчаланиб, учувчан маҳсулот ҳосил қилади, бу чўкма тортимига таъсир этмайди. Кўпгина аналитик жараёнларда чўктиришни аммоний тузлари иштирокида олиб бориш тавсия этилади. Бундай тавсияни асосий сабабларидан бири адсорбция алмашилиши, яъни адсорбцияланган ионларни аммоний ионларига алмашилиши ҳисобланади.

Аммо, баъзи бир чўкмалар эскириши вақтида чўктирилгандан кейин ёки чўкишдан сўнг туриш натижада ифлосланиб қолади, масалан, кальций оксалат Mg^{2+} ионлари иштирокида чўктирилиб, узоқ вақт

қолдирилса, магний билан ифлосланиб қолиши яхши маълумдир. Шу сабабли $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ни чўктирилгандан бир соат ичида филтрлаш керак. Чўктирилгандан кейинги физика-кимёвий сабаблар жуда ҳам аниқ эмас. Чўктирувчи реагентни чўкмага адсорбцияланган эритмадаги ионлар билан бирикиши муҳим аҳамиятга эга ҳисобланади.

Чўкма ифлослигидан қутилишнинг энг муҳим чораларидан бири қайта чўкмага тушириш ёки чўктиришни қайта бажариш ҳисобланади. Бунинг учун чўкма филтрланади, ювилади, кислотада эритиб қайта чўктирилади. Айни усулда чўкма таркибидаги бегона ионлар кескин камаяди.

Тўлиқ чўкиш, йирик ва тоза кристалл ҳосил қилишга эришиш шароитларини такқосланса, биринчи қарашда улар бир-бирига зид бўлиб кўринади. Тўлиқ чўктиришни таъминлашда (ЭК ни камайитириш учун) паст ҳарорат керак. Тоза, ҳамда осон филтрланувчи, йирик кристалл чўкма олиш учун эса, чўктиришни иссиқ эритмада олиб бориш зарур. Тўлиқ чўкма ҳосил қилиш учун ортиқча чўктирувчи, йирик чўкма олишга эса чўктирувчи минимал миқдорда бўлиши керак ва х.к. Бу ерда зиддиятлик эҳтимолликдан холи эмас. Тоза йирик кристалл чўкма ҳосил бўлишга (иссиқ эритмалар, чўктирувчи концентрацияси ва шу кабилар), кристаллни шаклланиш даврида бўладиган талаблар чўктиришни бошида амал қилинади. Тўлиқ чўкишни таъминлаш учун жараён охирида ортиқча чўктирувчи қўшилади. Ортиқча чўктирувчи реагент миқдори ва бошқа чўктириш шароитлари ҳақида аналитик жараёнларни бажариш жараёнида аниқ кўрсатма берилади.

8.2.3. Чўкмаларни ювиш

Йирик кристалли чўкмалар ва осон сузилувчи чўкмалар филтр қоғозида ювилади. Аморф чўкмаларни одатда филтрга ўтказиш олдидан, яъни декантация усулидан фойдаланиб ювилади. Бунинг учун чўкма устидаги тиник эритма эҳтиётлик билан филтр орқали қуйилади. Яна ювилган сув чўкма билан аралаштирилади, тинитилади ва тиник эритма филтр орқали сузилади. Чўкмани декантация қилиб ювишдан кўпинча қайта чўктириш жараёни қўлланилади. Бунинг учун биринчи ҳосил қилинган чўкма тўлиқ филтрга ўтказилмайди, декантация усули билан ювилгандан сўнг, эритилади (филтрдаги оз миқдордаги чўкма ҳам) ва қайта чўктирилади.

Фильтр қоғозидаги чўкма бир неча марта оз микдордаги ювувчи суюқлик билан ювилади. Тайёрланган ювувчи сув билан чўкмани кўп ҳажмдаги сув билан ювишдан кўра, оз-оз ҳажмда ювиш янада яхши самара беради.

Ҳақиқатда ҳам, агар филтрлангандан кейин қолган лойка эритма V_0 бўлиб, айни эритмадаги ифлос қолдиқ концентрацияси эса c_0 (г/мл) бўлса, у ҳолда ифлосланган қолдиқни умумий микдори $V_0 c_0$ бўлади. Чўкмани V мл ҳажмли суюқлик билан ювилганда қолдиқ концентрация-

сини камайиши $c_1 = \frac{V_0 c_0}{V_0 + V}$ гача бўлса, чўкма иккинчи марта ювилганда

$c_2 = \frac{V_0 c_0}{(V_0 + V)} = \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^2 c_0$ ни, ва « n » марта ювилгандан сўнг эса

$c_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n c_0$ ни ташкил этади. Чўкма ювиб бўлингандан кейин

эритмадаги қолдиқнинг умумий микдори

$$m_n = V_0 c_n = \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n V_0 c_0 \text{ га тенг бўлади.}$$

Агар чўкмани беш мартасига ҳар бир ювишда 10 мл дан ювувчи суюқлик сарфланган бўлса, у ҳолда $V_0 = 1,0$ мл ва $c_0 = 0,1$ г/мл бўлади. Чўкмани 5 марта ювилгандан сўнг эритмага ўтган қолдиқни умумий микдори:

$$m_5 = \left(\frac{1}{1 + 10} \right)^5 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

ни ташкил этади.

Агар 2 марта ювишга сарфланган суюқлик ҳажми (50 мл) бўлса у ҳолда

$$m_2 = \left(\frac{1}{1 + 25} \right)^2 \cdot 1 \cdot 0,1 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ г бўлади.}$$

Шундай қилиб, чўкмадаги ифлосланиш 5 марта ювилганда икки мартадагига нисбатан, гарчанд ҳар икки ҳолда ҳам бир хил ҳажмдаги ювувчи суюқлик ишлатилган бўлса ҳам, микдори икки бирликка кичик бўлар экан.

Келтирилган ҳисоблашлар тахминий характерга эга, чунки унда адсорбцион мувозанат, суюқликни тиниклашини қийинлаштирувчи най кучи ва бошқа факторлари ҳисобга олинмаган. Аммо чўкмани кўп марта оз микдордаги суюқлик билан ювишда самара берувчи асосий қонун турли факторларни қатъиян ҳисобга олган ҳолда, ҳаққоний бўлиб қолади.

Қамдан-кам вақтларда ювувчи суюқлик сифатида сув қўлланилади. Одатда чўкма таркибидаги ионга ўхшаш аммоний тузлари, суюлтирилган аммиак, нитрат кислота

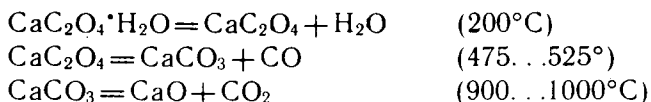
ёки бирор бошқа электролит эритмалар олинади. Юувчи суюқлик танлашда чўкмани юваётганда унинг эрувчанлиги, гидролизланиши ва чўкмани фильтр тешигидан ўтишга мойиллигини ҳам ҳисобга олиш керак. Чўкмани ювиш даврида унинг эрувчанлигини камайтириш учун, одатда ювгичдаги суюқликка чўкма иони билан умумий бўлган озрок электролит модда қўшилади. Эрувчанлик кўпайтмаси ЭК коидасига биноан эритмада умумий ион бўлиши, чўкма эрувчанлигини камайтиради. Гидролизланувчи чўкмаларни чўктирувчи реагент эритмаси билан бунда гидролизланиш камаяди ёки сувсиз эритувчилар (кўпинча спирт билан) ювилади. Пептизацияланувчи чўкмалар — аммоний тузлари ёки тегишли электролитлар билан ҳам ювилади. Айрим ҳолларда чўкма юувчи суюқлик сифатида ҳосил қилинган чўкмани эритмаси ҳам ишлатилади. Масалан PbSO_4 чўкмасини шу бирикманинг тўйинган эритмаси билан ювилади.

8.3. Гравиметрик шакл

Анализни охириги босқичи чўкмани (чўктирилган шакл) филтрлаш, ювиш, қуришти ёки юкори ҳароратда қуйдиришдан сўнг, тарозиди тартиладиган бирикма — гравиметрик шакл ҳосил қилинади. Айни гравиметрик шакл қиздириш ва совитиб тартиш натижасида ўзгармас оғирликка келтирилади. Бунда учувчан қолдиқ, аммоний тузлари тўлиқ йўқолади ва чўкма тартилувчи шаклга ўтади деб қаралади. Органик чўктирувчилар (диметилглиоксим, 8- оксихинолин ва бошқалар) билан ҳосил қилинган чўкмалар одатда қуриштилади, аорганик бирикмадан олинган чўкма эса қоида бўйича юкори ҳароратда қиздирилади. Физик-кимёвий хусусиятига қараб қиздириш даврида чўкма таркиби ўзгармай қолиши ёки муайян кимёвий ўзгаришга учраши мумкин. Қиздиришда, масалан, барий сульфат ўзгармас таркибда қолади. Темир гидроксил чўкмаси эса оксидга айланади:



Янада мураккаб ўзгаришга кальций оксалат учраши мумкин:



Қиздириш шароитига қараб CaCO_3 ёки CaO ёки уларнинг аралашмасини олиш мумкин. Агар қиздириш натижасида компонентлар нисбати аниқ бўлмаган $\text{CaCO}_3 + \text{CaO}$ аралашма олинса, у ҳолда чўкма оғирлиги (массаси) га қараб натижани ҳисоблаш мумкин бўлмайди. Бундан гравиметрик қўйиладиган асосий талаб келиб чиқади, чўкма таркиби унинг кимёвий формуласига аниқ жавоб берсин, чунки худди шундагина намунадаги анализланувчи компонент чўкма оғирлигига қараб ҳисоблаш мумкин. Айрим вақтларда мураккаб таркибли чўкма олингандагина, масалан, гетеронли кислота тузлари, у вақтда чўкмага қўйилган шартлар жуда ҳам катъиян бўлмайди. Бундай ҳолларда ишлаш шароити жуда аниқ бажарилади. Чўкмани кейинги ишлаш натижасида эмпирик таркибни қаноатлантирувчи гравиметрик шакл олишга эришишга ҳаракат қилинади.

Гравиметрик шакл юқори ҳароратда кимёвий барқарор бўлиши керак. У мумкин қадар анча паст ($400\ldots 500^\circ$) да олиниб анча юқори ($700\ldots 800^\circ$ дан 1000°C гача) ҳароратда ўзгармаслиги керак. Оддий ҳароратда ҳавода бузилмаслиги, яъни намликни тортмасдан ва атроф муҳитдаги компонентлар билан таъсирланмаслиги керак.

Гравиметрик шакл массаси анча катта бўлиши ва унда аниқланувчи элемент миқдори мумкин қадар оз бўлиши мақсадга мувофиқдир. Анализланувчи чўкма тортимида аниқланувчи элемент қанча оз бўлса, тортиш вақтида хатолик шунча кичик бўлиши ўз-ўзидан тушунарлидир.

8.4. Гравиметрик анализ натижаларини ҳисоблаш

Агар m массали гравиметрик шакл, масалан, барий сульфатни анализи натижасида олтингугурт S нинг массаси талаб қилинса, у ҳолда уни оддий пропорция бўйича ҳисоблаш мумкин. Барий сульфатнинг моляр массасини $M(\text{BaSO}_4)$, S никини $M(S)$ деб ифодалаб, пропорция тузамиз:

$$\begin{array}{l} M(\text{BaSO}_4)_2 \text{ г дан } \text{BaSO}_4 \text{ } M(S) \text{ г олинса,} \\ m(\text{BaSO}_4) \text{ ————— } x \text{ г ————— олинади.} \end{array}$$

Бундан

$$x = m(\text{BaSO}_4) \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)} \quad (8.2)$$

Аниқланувчи компонент моляр массасини гравиметрик

шаклнинг моляр массасига нисбати қайта ҳисоблаш фактори ёки гравиметрик фактор (кўпайтма) ёки оддийгина фактор деб F харфи билан белгиланади. Бинобарин,

$$F = \frac{M(S)}{M[\text{BaSO}_4]}$$

ва (8.2) ўрнига

$$x = mF \text{ ёзиш мумкин.}$$

Гравиметрик шаклни ҳисоблашда аниқланувчи модда кимёвий формуласида стехиометрик коэффициентни ҳисобга олиш шарт, бунда гравиметрик шаклдаги аниқланувчи компонент атом сонлари маҳражда ҳам суратда ҳам бир хил бўлсин.

$$F = \frac{\nu_1 M \text{ (аниқланадиган модда)}}{\nu_2 M \text{ (гравиметрик шакл)}} \quad (8.3)$$

Атом сонларини тенг бўлинишини ν_1 ва ν_2 шакллар (8.3) таъминлайди. Масалан, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ таркибидаги Mg ни қайта ҳисоблаш фактори қуйидагига тенг бўлади:

$$F = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}$$

бу қуйидаги пропорция бўйича осонлик билан чиқарилади:

$$\frac{2M(\text{Mg})}{F} = \frac{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)}{1}$$

Баъзан агар гравиметрик шакл Fe_2O_3 бўлса, у ҳолда Fe_3O_4 нинг таркибини ҳисоблашда анча мураккаб нисбат вужудга келади. Бу ҳолда пропорция қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\frac{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{1} = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{F} \quad | \quad F = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

Аниқланувчи модда гравиметрик шакл таркибига кирмаслиги ҳам мумкин. Масалан, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ эритма таркибидаги темир (III) ни айти эритмадан олинган BaSO_4 массаси бўйича аниқлаш ҳам мумкин. Бунда 1 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ дан 2 моль Fe^{3+} ва 3 моль SO_4^{2-} бўлади, шу сабабли қайта ҳисоблаш фактори қуйидагича бажарилади:

$$\frac{2M(\text{Fe})}{F} = \frac{3M(\text{BaSO}_4)}{1} \quad | \quad F = \frac{2M(\text{Fe})}{3M(\text{BaSO}_4)}$$

Кўпчилик амалий аниқлашлар учун қайта ҳисоблаш фактори юқори аниқликда бўлиб, у маълумотнома-ларда берилган бўлади.

Таркибида бир неча ўн ва ўндан ортиқ компонент бўлган моддани гравиметрик анализ қилишда жуда ҳам юқори аниқлик билан характерланади. Гравиметрик усулда йўл қўйилган тахминий ҳатоликни (7.9) формула бўйича ҳисоблаш мумкин. Гравиметрик усул бўйича лаборатория ишларида модда массасини одатда берилган бирикмага нисбатан қайта ҳисоблаш талаб қилина-ди. Масалан, сульфат ионини анализида кўпинча натижа қуйидаги формула бўйича SO_3 га ҳисобланади:

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4)F.$$

бунда, $m(\text{SO}_3)$ — SO_3 масса оғирлиги; $m(\text{BaSO}_4)$ — қайта қиздирилганда доимий оғирликка келтирилган чўкма массаси, F — қайта ҳисоблаш фактори.

Анализда содир бўладиган нисбий ҳатоликни ҳисоб-лашда (7.9) формуладан фойдаланилади.

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}^2 + \left(\frac{S_F}{F}\right)^2} \quad (8.4)$$

Бунда, S_{SO_3} , S_{BaSO_4} ва S_F лар SO_3 , BaSO_4 ва F катталигига тегишли ҳатолик.

S_F факторидаги ҳатолик жуда ҳам кичик бўлгани учун уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. IIIу сабабли (8.4) тенгла-мадаги илдиз остидаги иккинчи қўшилган катталикини эътиборга олинмаса ҳам бўлади. Бинобарин (8.4) тенгла-ма шарти

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)} \quad (8.5)$$

га ўтади.

SO_3 массасини аниқлашдаги нисбий ҳатолик барий сульфатнинг BaSO_4 массасини аниқлашдаги нисбий ҳатоликка тенг бўлади. $m(\text{BaSO}_4)$ гравиметрик шаклнинг аналитик тарозида икки марта тортиш натижасидаги фаркдан келиб чиқади:

$$m(\text{BaSO}_4) = m_1 - m_2$$

бунда, m_1 — тигель ва барий сульфат BaSO_4 массалари-нинг йиғиндиси; m_2 — бўш тигель массаси;

Тортишдаги хатолик ҳар икки ҳолда тахминан бир хил:

$$S_1 = S_2$$

У ҳолда (7.9) тенглама бўйича барий сульфат BaSO_4 массасини аниқлашдаги мутлоқ хатолик қуйидагига тенг бўлади:

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} \quad (8.6)$$

Чўкмани доимий массага келгунга қадар киздириш охириг икки тортишдаги фарк $2 \cdot 10^{-4}$ дан катта бўлмаганда тўхтатилади, бу эса одатдаги аналитик тарозида йўл қўйилган хатоликни характерлайди. (8.6) тенглама бўйича мутлоқ хатоликни $S_1 = S_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ г деб, қабул қилган ҳолда ҳисоблаймиз:

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{(2 \cdot 10^{-4})^2 + (2 \cdot 10^{-4})^2} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Киздирилган BaSO_4 чўкмасининг массаси 0,2 ... 0,4 г ни ташкил этади. Тахминий ҳисоблашда $m_{\text{BaSO}_4} = 0,3$ деб олиниб, (7.3) тенглама бўйича анализни нисбий хатолиги ҳисобланади:

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{BaSO}_4)} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3} \cdot 100 = 0,10 \, \%$$

Сульфат миқдорини аниқлаш кўпинча алиқвот, яъни унинг миқдори анализланувчи модда умумий миқдорига тенг нисбатда бўлган эритма ҳажми бўйича олиб борилади. Алиқвот қисм олиш учун анализ қилинаётган моддадан ўлчов колбасига солиб, колбанинг белгисигача дистилланган сув билан тўлдирилади ва яхшилаб аралаштирилади, чўктириш учун маълум миқдорда эритма алиқвот деб аталувчи олинади. Агар V_k — ўлчов колба ҳажми; V_n — пипетка ҳажми бўлса, у ҳолда

$$m(\text{SO}_3) = m(\text{BaSO}_4) F \frac{V_k}{V_n}$$

Хатоликни ҳисоблашда ҳам (7.9) формуладан фойдаланамиз:

$$\frac{S_{\text{SO}_3}}{m(\text{SO}_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{\text{BaSO}_4}}{m(\text{BaSO}_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_k}}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_n}}{V_n}\right)^2} \quad (8.7)$$

F қайта ҳисоблаш факторида ноаниқликдан келиб чиққан хатоликни ҳисобга олинмайди.

(8.7) тенгламага тахминий қийматни қўйсақ:

$$\frac{S_{SO_3}}{m(SO_3)} = \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ёки } 0,15 \%$$

Анализнинг нисбий хатолиги V_k ва V_n хатолигини аниқлаш ҳисобига ортди.

Турли завод ҳамда илмий текшириш лабораторияларида кўпинча бирор намуна таркибидаги олтингургуртни SO_3 нинг масса улушига (%) ўтказиб ҳисоблаш бўйича аниқланади. Анализ жараёнида олтингургурт бўлган бирикмани SO_4^{2-} га оксидлаб, $BaSO_4$ кўринишида чўктирилади, сўнгра шундай ҳолда тортилади. Агар, $BaSO_4$ алиқвотда чўктирилган бўлса, у ҳолда анализ натижасини қуйидаги формула бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$w_{SO_3} = \frac{m(BaSO_4)}{m} F \frac{V_k}{V_n}$$

бунда, m — намуна массаси.

Хатоликни (7.9) тенглама бўйича ҳисобланади:

$$\frac{S_{SO_3}}{m(SO_3)} = \sqrt{\left(\frac{S_{BaSO_4}}{m(BaSO_4)}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_k}}{V_k}\right)^2 + \left(\frac{S_{V_n}}{V_n}\right)^2 + \left(\frac{S_m}{m}\right)^2};$$

$$\frac{S_{SO_3}}{m(SO_3)} = \sqrt{\left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{0,3}\right)^2 + \left(\frac{0,04}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{3 \cdot 10^{-4}}{1}\right)^2} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ёки } 0,15\% \quad (8.8)$$

Гарчанд хатолик ортмаган бўлса ҳам ҳисоблаш формуласида яна бир экспериментал ўлчаш пайдо бўлди. Аналитик тарозида олинган 1 г тортим етарли даражада аниқликда олинган бўлса ҳам, анализ натижаси умумий хатолик йиғиндисига таъсир кўрсата олмайди.

(8.8) ва (8.7) тенгламалардан кўринадики, юқорида келтирилган хатолик асосан қиздирилган чўкмани тортишдаги нисбий хатолик ҳамда томизгич ҳажмини аниқлашдаги нисбий хатоликка боғлиқ экан. Демак, анализ натижасини аниқлигини реал ошириш учун, айнан ўша хатоликларни камайитириш билан эришиш мумкин бўлади. Шунинг ҳам эслатиб ўтиш керакки, анализга олинган намуна ёки ўлчов колба ҳажми хатолигини камайитириш анализ

хатолигини камайишига сезиларли даражада таъсир кўрсата олмайди.

Шундай қилиб, (8.8) тенгламадаги айрим қўшимчалар анализ аниқлигини ошириш йўлини белгилаб берадиган экан.

8.5. Чўктириш усули бўйича микдоран ажратиш

Чўктириш усули бўйича микдоран ажратиш бир типдаги катион ва анионлар билан ҳосил қилган бирикмалар эрувчанлигининг турлича бўлишига асосланган. Микдорий жиҳатдан ажратиш принципи бўйича асосан икки вариантда амалга оширилади. Бирида шундай концентрацион муҳит яратиладики, унда фақат аниқланувчи бирикма чўқади, бинобарин тўлиқ чўкмага ўтади, намунадаги қолган ҳамма компонентлар эритмада қолади. Иккинчи вариантда эса аниқланувчи моддадан бошқа, ҳамма компонентлар, яъни аниқлашга ҳалакит бермайдиган ионларнинг барчаси чўкмага тушади. Аксарият, кўпчилик ажратиш усуллари биринчи вариантга, яъни намунадаги аниқланувчи компонентни чўктиришга асосланган.

Катионларни катта бир группаси чўктирувчи анион ёки кислоталар группа реактиви деб аталади. Бундай реактивлар, масалан, ишқорий металллар гидроксиди NaOH , сульфид кислота H_2S ва бошқалар ҳисобланади. Группа реактивини изчиллик билан қўллаш катионларни мураккаб аралашмаларни микдорий жиҳатдан бир неча кичик аналитик группага ажратиш имконини беради. Группа реактивини қўлланиши анализни соддалаштиради. Натижада намунадаги турли комбинациядаги элементларни борлигини эътиборга олувчи универсал анализ қилиш схемасини олдиндан кўрсатиб беради ва анализнинг бажарилиш йўлини соддалаштиради ҳамда такомиллаштиради. Шу билан бирга группа реактивини қўшганда чўкма ҳосил бўлмаслиги анализланувчи намунада бутун бир группа ионларнинг йўқлигини кўрсатади.

Кўпчилик катионлар кучсиз кислота анионлари ёки гидроксид ионлари билан кам эрувчи бирикма ҳосил қиладилар. Шу сабабли эритма pH ини кузатиб туриш ва катталигини доимий ушлаб туриш катта аҳамиятга эга. Масалан, эритма pH ини ҳар хил қилиб, турли металл гидроксидларини чўктириш билан микдоран тўлиқ ажратишга эришиш мумкин. Бу усул pH ни кузатиб туриш билан чўктириш деб номланади. Кўпинча микдоран

ажратишда комплекс ҳосил қилиш ва органик реактивни таъсир этиб чўктиришдан ҳам фойдаланилади.

8.5.1. Гидроксид ва кучсиз кислота тузларини ажратиш

Турли элемент гидроксидларининг эрувчанлиги ҳар хил бўлишига асосланиб гидроксидлар бир-биридан ажратилади. Амалда кам эрувчи кучсиз кислота тузларидан аналитик кимё лаборатория машғулотида кўпинча сульфид кислота (сульфидлар) тузларидан фойдаланилади.

Гидроксидларни бир-биридан ажратиш. Аналитик кимёда айни типли ажратишга асос бўлиб икки ва уч валентли катионлар, масалан, Fe^{3+} ни Mg^{2+} дан гидроксид кўринишда ажратиш бўлиши мисол бўла олади. Шароити тўғри танланган бўлса, темир (III) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳолда чўкмага тўлиқ тушиб, магний бутунлай эритмада қолади.

Темир (III) ни тўлиқ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳолда чўктириш учун эритма pH нини ҳисоблаймиз. Тўлиқ чўкиш талаби (критерияси) $[\text{Fe}^{3+}] \leq 10^{-6}$ бўлади. Аввало куйидаги ифода бўйича

$$\text{ЭК}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38}$$

Тўлиқ чўкма бўлишидаги OH^- концентрациясини топамиз:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{\text{ЭК}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{6,3 \cdot 10^{-38}}{10^{-6}}} = 4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

Бундан

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{4,0 \cdot 10^{-11}} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

ва

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg (2,5 \cdot 10^{-4}) = 3,6$$

Бинобарин, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ни тўлиқ чўкиши учун эритма $\text{pH} \geq 3,6$ бўлишини таъмин этиб туриш керак экан. Аммо, темирни микдоран чўктириш ва эритмадан магнийни ажратиш масаласи осонликча ҳал қилинмайди.

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ эрувчанлик кўпайтмаси ўз қийматига эриша олмагунча эритмада магний қолаверади, яъни Mg^{2+} ни эритмада тура олиш тартиби:

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 < \text{ЭК}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} \downarrow \text{ЭК}_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 6,0 \cdot 10^{-10} \text{ бўлади.}$$

Бундан

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{\text{ЭК}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/л}$$

$$\text{ёки } [\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \text{ моль/л.}$$

Агар бошланғич эритмада $[\text{Mg}^{2+}] = 0,1$ моль/л бўлса, у ҳолда $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ни чўкмага тушмаслик шарт куйидагича бўлади:

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{0,1}} \text{ моль/л, } [\text{OH}^-] \leq 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

агар

$$[\text{Mg}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л бўлса}$$

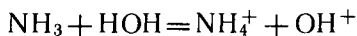
$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{6,0 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}}} \text{ моль/л, } [\text{OH}^-] \leq 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

Анализ шароитида эритмадан Mg^{2+} иони концентрацияси камдан-кам 0,1 моль/л дан катта бўлади, шу сабабли $[\text{OH}^-] < 7,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л ни эритмадаги Mg^{2+} ни озми ёки кўпми сақлаш шароити деб қараш мумкин. Бу эса $[\text{H}^+] \geq 1,0 \cdot 10^{-14} / 7,8 \cdot 10^{-5}$; $[\text{H}^+] \geq 1,3 \cdot 10^{-10}$ моль/л, ёки $\text{pH} \leq 9,9$.

Бу катталиқ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тўлиқ чўкиш шароитига қаршилиқ қилмайди. Шундай қилиб, агар эритмада pH доимийлиги 3,6 дан кичик ва 9,9 катта бўлмай турса, у ҳолда темир (III) тўлиқ чўкмага тушади, магний эса эритмада қолади. Бу шароитни формула кўринишида ёзиш мумкин: $3,6 \leq \text{pH} \leq 9,9$.

Танлаб олинган pH қиймати амалда буфер эритмалар оркали сақлаб турилади. Бу билан бирга анализланувчи аралашмани буфер аралашма компоненти билан таъсирланишини ҳам ҳисобга олиш керак. Масалан, Fe^{3+} ва Mg^{2+} ларни бир-биридан ажратишда ацетатли буфер олиш керак эмас, чунки Fe^{3+} анча барқарор ацетатли комплекс ҳосил қилади ва ацетатли буфер аралашма иштирокида ажратиш мураккаблашади. Бунда энг моси аммиакли буфер эритма ҳисобланади. Чунки $\text{Fe}(\text{III})$ аммиакли комплекс ҳосил қилмайди, аммо магний (II) ни аммиакли комплекси унча қарорли эмас, ҳатто унинг ҳосил бўлиши ажратишни осонлаштиради.

Темир (III) ва Mg^{2+} ни ажратишни таъминловчи буфер аралашма таркибини аммиакнинг сувдаги эритмаси ва унинг тузи иштирокидаги мувозанатни ҳисоблаш билан тайёрлаш мумкин:



Бу мувозанатнинг константаси $1,76 \cdot 10^{-5}$ га тенг, яъни

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,76 \cdot 10^{-5} \text{ бундан; } \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{[\text{OH}^-]}$$

Агар Fe^{3+} ва Mg^{2+} ларни ажратишда рН оптимал кийматни 7,0 деб олинса, у ҳолда эҳтимол айти эритмада $[\text{OH}] = 1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л ва буфер эритма компонентларининг концентрациялари нисбати:

$$\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{1,76 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-7}} = \sim 100$$

Яъни буфер эритмада аммоний тузлари концентрацияси аммиак концентрациясидан тахминан 100 марта катта бўлиши керак. Бу шартни каноатлантирса иссиқ эритмадан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бемалол чўкмага тушади, чунки иситишда эритмада аммиак микдори камаяди. Одатда чўктириш жараёни кислотали шароитда аммиакни суюлтирилган эритмаси билан олиб борилади, шу сабабли дастлабки ҳажм аммиак қўшилганда аммоний тузлари ҳосил бўлади. Аммиак анализ қилинаётган эритмага кучсиз аммиак ҳиди келгунча қўшилади.

Аммиакли буфер эритма билан жуда кўп бошқа ионлар, жумладан Al^{3+} — Mg^{2+} ; Fe^{3+} — Cu^{2+} ва хоказоларни ҳам бир-биридан ажратилади.

Сульфидларни ажратиш. Сульфидлар эрувчанлигининг ҳар хил бўлишига асосланиб 1871 й. Н. А. Меншуткин тажриба асосида катионларни аналитик синфларга бўлишни тавсия этди. Бундай бўлинишлар ҳозирги вақтга қадар ҳам амалда ўз кийматини йўқотгани йўқ. Элементларни группаларга ажратиш ҳақидаги гоё металлургия ва гидроэлектрометаллургия ва бошқа саноат ва халқ ҳўжалиги тармоқларида минераллар, тоғ жинслари, концентратлар, турли технологик жиҳатдан қайта ишланган ва тоғ жинсларини қайта ишлаш маҳсулотларини тўлиқ кимёвий анализини тўлиқ олиб боришда муҳим аҳамиятга эга.

Бундай анализнинг энг аҳамиятли томони суюлтирилган хлорид кислотада эрувчан сульфидларни ажратишдир. Суюлтирилган хлорид кислотада манган, темир, рух ва бошқа бир қатор элемент сульфидлар эрийди. Бу группа сульфидлари ичида энг кичик ЭК қийматли ZnS ($\text{ЭК}_{\text{ZnS}} = 2,5 \cdot 10^{-22}$) дир. Суюлтирилган хлорид кислотада кадмий, симоб, мис ва бошқа элемент сульфидлари эримайди. Бу группада анча яхши эрувчи CdS ($\text{ЭК}_{\text{CdS}} = 1,6 \cdot 10^{-28}$) ҳисобланади. Агар сульфидлар ичида анча дуруст эрувчан (CdS) сульфид тўлиқ чўкмага ўтса, у ҳолда анча кам эрувчи (ZnS) эритмада қолади.

Сульфидларни тўлиқ ажратиш критерияси эритмада қолган ион концентрацияси $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л микдор ҳисобланади. Шу сабабли агар эритмада $[\text{Cd}^{2+}] \leq 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л бўлса, у ҳолда CdS ва айни группанинг бошқа сульфидлари ҳам тўлиқ чўккан бўлади.

Айни шароитга жавоб берувчи сульфид-ион концентрацияси топамиз:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{CdS}}}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-28}}{1,0 \cdot 10^{-6}} = 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л.}$$

Бинобарин, кадмий сульфидини тўлиқ чўкиш шarti,

$$[\text{S}^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22} \text{ моль/л бўлади.}$$

Рух сульфид чўкмаси ҳосил бўлмаслиги учун S^{2-} ва Zn^{2+} ионлар концентрация кўпайтмаси ЭК_{ZnS} қийматидан ортиб кетмаслиги керак. Агар тахминий ҳисоблашда $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-22}$ моль/л деб қабул қилинса, у ҳолда

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{\text{ЭК}_{\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-22}}{10^{-2}} = 2,5 \cdot 10^{-20} \text{ моль/л.}$$

бўлади.

Шундай қилиб, кадмий ва рух сульфидларини бир-биридан ажратиш учун S^{2-} ионлари концентрациясини $2,5 \cdot 10^{-20} \geq [\text{S}^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22}$ моль/л да ушлаб туриш керак экан. Эритма кислоталилик ҳолатини эритмани водородсульфид билан тўйинтириш билан таъминланади ва у қуйидагича ҳисобланади. Агар $\alpha_{\text{S}^{2-}}$ эритмадаги S^{2-} ион улуши (3.41) тенглама бўйича қуйидагига тенг бўлса, яъни

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$c_{\text{H}_2\text{S}}^0$ эритмада бўлган ҳамма концентрациялар йиғиндиси бўлса, жумладан, $\text{H}_2\text{S}: c_{\text{H}_2\text{S}}^0 = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}]$, у ҳолда (3.35) тенглама бўйича

$$[\text{S}^{2-}] = \alpha_{\text{S}^{2-}} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2} c_{\text{H}_2\text{S}}^0$$

Бундан

$$[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 = \frac{K_1 K_2 c_{\text{H}_2\text{S}}^0}{[\text{S}^{2-}]}$$

Келтирилган сон қиймат $K_1 [\text{H}^+]$ ва $K_1 K_2$ йиғиндиларини ҳисобга олинмаса, водород ион концентрациясини қуйидаги формула бўйича

хисоблаш мумкинлигини кўрсатади:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 c_{H_2S}^0}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-7} \cdot 2,5 \cdot 10^{-13} \cdot 0,1}{[S^{2-}]}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{[S^{2-}]}}$$

$c_{H_2S}^0$ катталиги H_2S ни тўйинган сувли эритмадаги концентрацияси (0,1 мл/л га тенг деб қабул қилинган S^{2-} концентрациясини тенгламага кўямиз. Эритмада $[S^{2-}] \geq 1,6 \cdot 10^{-22}$ моль/л ни таъминлаш учун,

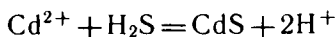
кислотали муҳит $[H^+] \leq \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-22}}}$ ёки $[H^+] \leq 4$ моль/л ни талаб

қилади. $[S^{2-}] \leq 2,5 \cdot 10^{-20}$ моль/л ни таъминлаш учун $[H^+] \geq \frac{5,0 \cdot 10^{-11}}{\sqrt{2,5 \cdot 10^{-20}}}$ яъни $[H^+] \geq 0,3$ моль/л бўлиши керак. Шундай қилиб,

сульфидларни ажратиш шартлари тўйинган H_2S эритмасидаги водород ион концентрациясини $4,0 \geq [H^+] \geq 0,3$ оралигида эквивалент микдорда ушлаб туриш керак экан.

сульфидларни ажратиш шартлари тўйинган H_2S эритмасидаги водород ион концентрациясини $4,0 \geq [H^+] \geq 0,3$ оралигида эквивалент микдорда ушлаб туриш керак экан.

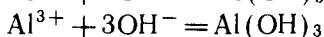
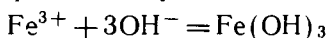
Агар водород ион концентрацияси кўрсатилганга нисбатан кичик бўлса, у ҳолда ZnS чўка бошлайди, чунки унинг эрувчанлик кўпайтмаси ўз қийматига эришади. Агар кислоталилик юқори бўлса, CdS тўлиқ чўкмайди. Одатда эритмани водород сульфид билан тўйинтириш олдида кислота концентрацияси HCl ни 0,3 М га келтирилади. Чўкма ҳосил бўлиш даврида эритма кислоталилиги орта бошлайди, чунки ўзаро таъсирлашув натижасида водород ионлари вужудга келади:



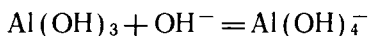
Шу сабабли чўктириш охирида анализ қилинаётган эритмани кўпинча суюлтириш тавсия этилади. Қимёгар аналитикларни кўп йиллик тажрибаси асосида, эритма кислоталилик ҳолати 0,3 М HCl бўлганда анализ қилинувчи элемент сульфидлар ҳолида тўлиқ ажралиши кўрсатилади. Эритма кислоталиги 0,3 М HCl бўлганда сульфидларни ажратиш оптимал микдор эканлиги анча олдин, ҳатто электролитик диссоциланиш назариясидан олдин ҳам маълум бўлган. Айни назарияни яратилиши, сульфидларни чўктиришда тегишли кислота-мувозанат константани тажриба йўли билан аниқлаш назарий тасдиқлашга олиб келди.

8.5.2. Комплекс ҳосил бўлишидан фойдаланиб ажратиш

Айни усулда кийин эрувчан бирикмаларни ажратиш, чўкма таркибидаги катион ва анионлар координацион бирикма ҳосил қилиб, уларни эритмага ўтиш хоссасига асосланган. Масалан, темир (III) ва алюминий бирикмалари эритмасига NaOH таъсирида аввало у элементларнинг гидроксидлари ҳосил бўлади:



Мўл микдордаги NaOH таъсирида эса гидрокомплекс ҳосил бўлиш ҳисобига алюминий гидроксид эрийди:



ва эрувчанлик кўпайтма коидасига биноан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ эрувчанлиги камаяди, натижада Fe^{3+} ни Al^{3+} дан ажратилади. Одатда анализ қилинаётган ион чўкмага ўтишга ва ҳалакит берувчи ион эса комплекс ҳосил қилиб эритмада қолишга интилади.

Силикат ва кўпгина бошқа типдаги намуналар анализида кальцийни магнийдан ажратишда ва уни аниқлашда аммоний оксалат ёки оксалат кислота ишлатилади. Кам эрувчи кальций оксалат $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нинг эрувчанлик кўпайтмаси $2,3 \cdot 10^{-9}$ га тенг ва чўкмага тушади, магний эса ортикча оксалат ион таъсирида $\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$ комплекс ҳосил қилиб, эритмада қолади. Аниқланаётган эритмага комплекс ҳосил қилувчи реагент қўшилганда (комплексонлар, оксикислоталар, аминлар ва ҳ. к.) ва pH ни тартибга солиб туриш билан ионлар мувозанат концентрациялари кенг ораликда ўзгаради, турли комбинацияли аралашмадаги ионларни ажратишни оптимал концентрацион шароити яратилади.

8.5.3. Органик реагентлар ёрдамида ажратиш

Анорганик бирикмалар анализида органик чўктирувчи реагентларни ишлатилиши, анорганик чўктирувчиларга нисбатан анча юқори селективлиги ва бир катор муҳим аналитик хусусиятлари билан ажралиб туради. Анорганик ионларни органик реагентлар билан ҳосил қилинган чўкма гравиметрик ва чўктирувчи шаклларга қўйилган талабларга тўлиқ жавоб беради. Органик реагентларни анорганик ионлар таъсирланишидан ҳосил бўлган чўкма

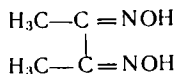
эрувчанлиги жуда ҳам кичик ва тўла чўкиш қонуниятини бўйича оз микдорда ортикча чўктирувчи қўшиш билан тўлик чўкма ҳосил бўлишига эришилади.

Органик бирикмаларни анорганик ионларга таъсиридан ҳосил қилинган чўкма етарли микёсда тозаллиги, деярли ҳаммаси кристалл ҳолда эканлиги ва унча катта бўлмаган қайта ҳисоблаш фактори билан характерланади. Шу сабабли улар оson филътрланади, стехиометрик таркибга эга бўлади. Ана шундай хоссаларини бўлиши органик реагентларни гравиметрик анализда кенг микёсда қўлланилишини таъмин этади.

Органик реагентлардан α -нитроза, β -нартолни биринчи марта амалда М. А. Ильинский (1885), диметилгтриоксимни П. А. Чугаев (1905 й.) томонидан қўлланилиши, аналитик кимёни келажакда ривожланиш йўлини очиб берди. Бу соҳани назарий ва амалий томондан қўлланилиши ҳозирги вақтда ҳам актуал бўлиб қолмоқда. Органик реагентларни аналитик кимё соҳасида қўллашни назарий томони органик модда молекуласи ва унинг тузилишини эритмадаги ионлар билан таъсирланиш хоссалари билан боғлиқлигидир. Бундан ташқари эритмада ҳосил бўлган модда молекула шакли, электрон тузилиши заряд ва радиус ва х.к. лар билан боғлиқлигидир. Органик реагентларни ионлар билан таъсирланиш моҳияти органик модда молекуласида айни ион учун функционал ёки атом группаларининг борлигига боғлиқдир. Бундай группалар никель ва палладий учун $\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array}$, кобальт учун $\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{NO} \end{array}$ висмут ва осмий учун эса $\begin{array}{c} \text{—C—NH}_2 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array}$ ва х.к. Кўп-

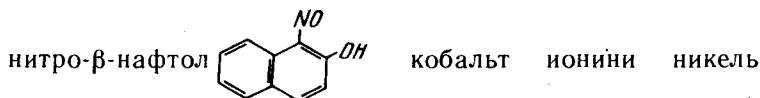
чилик ионлар учун бир нечта характерли группалар мавжуд.

Гравиметрик анализда органик реагентларни классик намуналаридан бири диметилглиоксим:



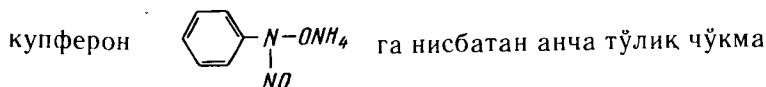
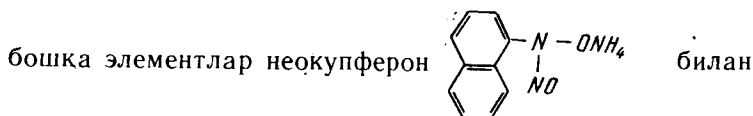
(Чугаев реагенти) ҳисобланади. Диметилглиоксим ҳозирги вақтга қадар аналитик аҳамиятга эга бўлиб қолмоқда. Бу турли табиий ва техник чиқиндиларнинг анализиданикель учун энг яхши чўктирувчи бўлиб ҳисобланиб қолмоқда. У фотометрия ва бошқа анализ усулларда ҳам

қўлланилади, аммо асосан гравиметрик анализда қўллаш асосий ва амалий аҳамиятга эга. Органик бирикма α -



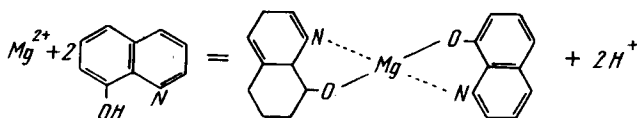
иштирокида микдоран чўктиришда энг аҳамиятли ҳисобланади. Анализни турли соҳаларида жумладан гравиметрик анализда 8-оксихинолин ўнлаб ионлар билан кийин эрувчан бирикмалар ҳосил қилишлиги билан амалда кенг қўлланилади. Натрий тетрафенилборат $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, калий, аммоний ва бошқа ионларни чўктиришда муҳим аналитик хоссага эга. Бундай реактивлардан яна куферон, антранил кислота, арсенат кислота диантипирилметан ва жуда кўп органик бирикмалар гравиметрик анализда эффектив равишда ишлатилмоқда.

Органик реагентларни турли ўхшаш молекулалари таркибидаги группаларни қайта ўзгартириш муҳим аҳамиятга эга. Молекуланинг тузилишини ўзгартириб ёки унга қўшимча группа киритиб уни танланувчанлиги ва сезгирлигини ошириш, эрувчанлигини ва аналитик хоссаларини ўзгартириш мумкин. Масалан, темир, титан, уран ва

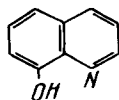


ҳосил қилади.

Органик реагентлар билан бирикмалар ҳосил бўлишида эритма рН сезиларли микёсда таъсир этади, чунки бундай реакцияларда одатда, карбоксил, гидроксил ва бошқа группаларни тутган протон органик реагентларни диссоциланишидан водород ионлари ажралиб чиқади. Масалан:



Эритма рН ига қараб 8- оксихинолин элементларни чўктиради.



турли

рН 3...12 3...14 4...7 4...10 5...10 5...13 5...14 8...13

чўктирилувчи элемент

Fe(III) Cu(II) Mo(VI) Al(III) Ti(IV) Zn(II) Cd(II) Mg(II)

Масалан, 8- оксихинолин ёрдамида Al(III) ни Mg(II) дан ажратиш ацетат буферли кучсиз кислотали муҳитда олиб борилади. Айни шароитда Al(III) оксихинолин билан тўлиқ чўкмага ўтиб, Mg(II) эритмада қолади. Алюминий ажратилгандан сўнг эритма аммиак билан нейтралланади ва магний оксихинолинат ҳолда чўктирилади.

Анорганик ионларни чўктиришда ишлатиладиган органик реагентларнинг умумий сони, жуда кўп бўлиб, у бир неча ўн мингдан ортиқ ва ҳар бир ион учун сезгир ва ўзига хос изланиш натижасида кундан-кунга кўпаймоқда ва ривожланмоқда ва ортиб бормоқда.

8.5.4. Коллектор билан чўктириш

Агар анализ қилинаётган эритмада аниқланувчи компонент миқдори жуда оз бўлса, у ҳолда кўпинча коллектор ёки тарқатувчи билан чўктириш усулидан фойдаланилади. Коллектор билан аниқлаш биргалашиб чўктириш усулига асосланган. Бунда махсус киритилган тарқатувчи билан эритмадан ион чўкмага ўтказиб, ажратиб олинади. Коллектор сифатида турли гидроксидлар, сульфидлар, фосфатлар, сульфатлар ва бошқа эрувчан бирикмалар ишлатилади.

Коллекторда чўктирилгандан сўнг, чўкма оз ҳажм кислота ёки бошқа бирор тегишли эритувчида эритилиши мумкин ва микрокомпонент миқдоран аниқланади. Бунда микрокомпонент концентрацияси бошланғич ҳажмга нисбатан ўшанга тенг чўкма эриган эритма ҳажми ортади. Амалда микрокомпонент концентрацияси 2—3 бирликка, айрим ҳолда ундан ҳам кўп ортади. Масалан, оз миқдордаги кўрғошинни аниқлашда таксимловчи сифатида кальций фосфат ишлатилади. Анализ қилинувчи эритмага кальций тузи қўшилади ва фосфат билан чўктирилади. Кальций билан бирга кўрғошин ҳам биргалашиб чўқади. Чўкма кислотада эритилади ва кўрғошин спектрофотометрик ёки полярографик усул бўйича аниқланади.

Кўпчилик металл (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ва бошқалар) колдиклари темир (III) гидроксид билан, рух колдиги кадмий сульфид билан, титан эса алюминий гидроксид билан бирга чўктирилади ва х.к. Коллектор билан чўктириш одатда 10^{-4} 10^{-5} % тартибли микро қўшимчаларни аниқлашда қўлланилади. Биргалашиб чўктириш технологик жараёнларда, масалан, радиийни олишда фойдаланилади. Айни ҳолда сульфат ионлари эса барий сульфат билан бирга чўктирилади.

Анализ қилишда кўпинча биргалашиб чўктириш учун органик реагентлардан самарали фойдаланилади. Бу усулда анорганик чўктирувчиларга нисбатан улар юқори селективлиги билан ва эритмадан 10^{-10} 10^{-12} моль/л тартибли концентрацияга эга бўлган колдикларни ажратиш хусусиятига эга бўладилар.

8.6. Амалда қўлланилиши

Гравиметрик анализ — энг универсал усуллардан бирidir. У деярли истаган элементларни аниқлаш учун қўлланилади. Гравиметрик анализни кўп қисмида бевосита аниқлаш усулидан фойдаланилади. Яъни аниқланувчи аралашмадан фақат керакли компонент ажратилади ва шахсан ўзи бирикма кўринишда тортилади. Даврий система элементларидан бир қисми (масалан, ишқорий металл бир қатор бошқа бирикмалар) кўпинча билвосита йўл билан анализ қилинади. Бундай ҳолларда аввало иккита маълум компонент ажратилиб, гравиметрик шаклга ўтказилади ва тортилади. Сўнгра бирикмадан бири ёки ҳар иккиси бошқа гравиметрик шаклга ўтказилади ва яна чўктирилган ҳар бир компонент микдори унча мураккаб бўлмаган усуллар бўйича ҳисобланади.

Сувнинг микдорини аниқлаш. Намунадаги сув намлигини билиш анализ натижаси ва бошқа компонентларнинг микдорини аниқ ҳисоблаш учун зарурдир. Шу билан бирга сув жуда кўп бирикмалар таркибида маълум стехиометрик нисбатда (кристаллогидратларда) бўлади. Сув микдорини аниқлаш учун бевосита ва билвосита усуллар ишлаб чиқилди.

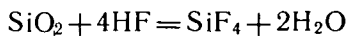
Билвосита усули бўйича намуна қиздирилганда ёки шиддатли нам тортувчи бирикма (P_2O_5 конц. H_2SO_4 ва бошқ.) солинган эксикаторда сақланганда унинг массасини камайиши бўйича сув микдори ҳисобланади. Агар намуна-

да сувдан бошқа жараён бўлмаса, яъни сувдан бошқа учувчан модда бўлмаса, аини усул яхши натижа беради.

Намликни аниқлаш учун одатда намуна 105 ёки 110°C да ўзгармас оғирликка келгунча қиздирилади. Бунда стехиометрик ёки кристалл сув ҳар доим йўқолмайди, баъзи бир моддалар, жумладан, темир, алюминий ва бошқа модда гидроксидлари анча юқори ҳарорат (700°....800°C ва ундан кўп) талаб қилади. Органик модда намлигини аниқлашда кўпинча 100° дан паст ҳароратда вакуумда иситишдан фойдаланилади.

Сув микдорини бевосита аниқлашда сув буғлари махсус қуритгич модда (CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ва б.) га ютказилади. Қуритгич сувдан бошқа моддани ютмаса, сув микдорини қуритгич оғирлигини ортиши бўйича аниқланади.

Силикат кислотани аниқлаш. Силикат кислота ёки унинг тузлари кўпчилик тоғ жинси, маъдан ва бошқа объектлар таркибига киради. Тоғ жинслари ёки маъданларни кислота билан ишлаганда силикат кислота ўз таркибида ҳар хил микдорда сув тутган ҳолда чўкмага тушади. Агар намуна анализи қиздириш билан бошланса, у ҳолда гидратланган силикат кислота қуриши кислотали ишқор қисмида қолади. Бундай ҳолларда кўпчилик элементлар эрувчан бирикмалар ҳосил қилади ва чўкмадан филтрлаш йўли билан осонгина ажратилади. Аммо тўлиқ ажралмаслиги ҳам мумкин, чунки гидратланган силикат кислота коллоид эритма ҳолида осонлик билан ўтиб кетиши мумкин. Шу сабабли филтрлаш олдиан силикат кислотага HCl қўшиб бутунлай сувсизлантирилади. Қиздириш вақтида силикат кислота сувсиз гравиметрик шакл SiO_2 ҳолга ўтади. Кўпинча унинг массаси бўйича анализ натижаси ҳисобланади. Гидратланган силикат диоксид $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ аъло даражали адсорбент ҳисобланади. Шу сабабли чўкма SiO_2 колдикларини ўзига ютиш ҳисобига ифлосланган бўлиши мумкин. Силикат диоксидни ҳақиқий микдорини чўкмани фторид кислота билан ишлаш натижасида SiF_4 газ ҳолда учиб кетади:



Чўкмани HF билан ишлаганда йўқотилган микдор намунадаги SiO_2 ни массасига тенг бўлади.

Темир ва алюминийни аниқлаш. Силикатлар, охактош, баъзи бир маъданлар ва бошқа тоғ жинслари анализиди бу элементлар кўпинча титан, манган ва фосфатлар билан

аралаш ҳолда гравиметрик усул бўйича аниқланади. Бундай аралашма одатда ярим оксидлар деб аталади. Одатда силикат кислота ажратиб олингандан сўнг, кислотали эритмадан (мис ва бошқа элементлар) сульфидлар ҳолда чўктирилади. Чўкма ажратиб эритмадаги водород сульфид йўқотилгандан сўнг, ярим оксидлар йиғиндиси аммиакли буфер аралашма иштирокида аммиак оркали чўктирилади. Гидроксид чўкма декантация усулида ювиб, қайта чўктирилади. Сўнгра қайтадан филтрланади, ювилади, курииб юкори ҳароратда қиздирилади. Қиздирилган чўкма таркибида Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 ; лар бўлади. Айрим вақтларда анализ шу билан тугатилади, чунки оксидлар йиғиндисини аниқлаш етарли бўлиб, ҳар бир компонент миқдорини билиш талаб қилинмайди. Зарур бўлган тақдирда агар анализни чуқурроқ билиш талаб қилинса, у ҳолда қиздирилган чўкма калий пиросульфат билан юкори ҳароратда қориштирилади. Бунда оксидлар эрувчан сульфатга айланади ва эритилиб ҳар бир компонент алоҳида аниқланади. Яъни, темир-гравиметрик ёки титриметрик, титан ва манган-фотометрик, фосфор-гравиметрик (одатда манган ва фосфор алоҳида намунадан аниқланади) усуллар бўйича аниқланади. Алуминий миқдори аниқлашлар фарқи бўйича топилади. Ярим оксид йиғиндисини гравиметрик усулда аниқлаш Fe^{3+} ни Fe^{2+} га қайтариш ва химояловчи вино кислота иштирокида аммиакли муҳитда водород сульфид билан чўктиришга асосланган. Чўкма FeS HCl да эритилади, нитрат кислота қўшиб иситиш билан оксидланади ва темир (III) ни аммиак билан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳолида чўктирилади. Анализни қиздирилган Fe_2O_3 ни тортиш билан тугатилади.

Калий ва натрийни аниқлаш. Ишкорий металлларни гравиметрик усулда аниқлаш анализнинг нисбатан анча мураккаб турига киради. Бунга айна металл тузларини жуда яхши эрувчанлиги сабаб бўлади. Калий ва натрий бошқа ионлар иштирокида аниқланиши мумкин. Аммо кўпинча билвосита анализ усули ҳам қўлланилади. Яъни айна металл хлорид ёки сульфатларнинг умумий миқдори аниқланади, сўнгра улардан бири тажрибада топилиб, иккинчиси эса уларнинг фарқи бўйича ҳисобланади. Айрим ҳолларда калий ва натрий хлоридларнинг йиғиндиси миқдори аниқланади, сўнгра сульфат кислота H_2SO_4 билан ишланиб, сульфатларнинг масса йиғиндиси топилади. Агар m_1 — хлоридлар массаси, m_2 — сульфатлар

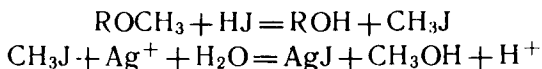
массаси бўлса, w — чўкмадаги хлоридлар таркибидаги KCl нинг масса (%) улуши

$$\frac{m_1 w M(K_2SO_4)}{100 \cdot 2M(KCl)} + \frac{m_1 (100 - w (Na_2SO_4))}{100 \cdot 2M(NaCl)} = m_2$$

ундан w ни осонлик билан ҳисоблаш мумкин.

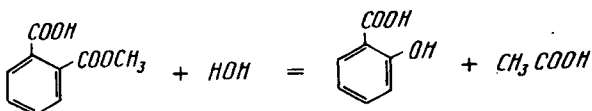
Калийни натрий иштирокида K_2PtCl_6 ёки $KClO_4$ ҳолда чўктириш мумкин. Ҳозирги вақтда платина бирикмалари қиммат бўлгани сабабли, айти мақсад учун деярли қўлланилмайди. Органик суюқлик иштирокида калий перхлоратни сувдаги эрувчанлиги бирдан камаяди. Амалда $KClO_4$ ни чўктиришда тенг ҳажмли *n*-бутил спирт ва этил ацетат аралашмасидан фойдаланилади. Гравиметрик шакл $350^\circ C$ да қуритилган $KClO_4$ бўлади. Натрий калий иштирокида цинк уранил ацетат $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2Zn \cdot 3(CH_3COO)_2UO_2$ билан чўктирилади ва шу бирикма ҳавода қуруқ чўкма ҳолида гравиметрик шакл ҳисобланади.

Органик бирикмаларни аниқлаш. Органик бирикмаларни гравиметрик анализ бўйича аниқлашда баъзи бир реагентларнинг функционал группалар билан (карбонил, азо-, сульф- ва ҳ. к.) ўзаро таъсирлашуvidан фойдаланилади. Шундай қилиб, айти атом группага эга бўлган бутун бир синфни анализ қилиш имконияти бўлади. Масалан, бирикма таркибидаги метоксигруппа, қуйидаги схема бўйича аниқланади:

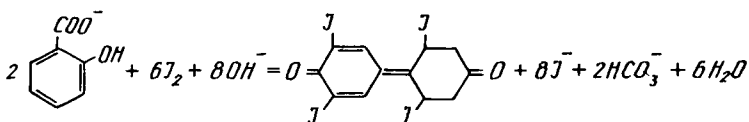


Анализ натижаси $AgCl$ нинг гравиметрик шакл массаси бўйича ҳисобланади.

Ацетилсалицил кислота (аспирин) анализида аввало сув билан ўзаро таъсирлашиш реакцияси олиб борилади:



Ҳосил бўлган салицил кислота Na_2CO_3 эритмасида йодлантирилади:



Чўкма тетрагидрофениленхинон курилади ва тортилади.

Ҳозирги вақтда органик бирикмаларни гравиметрик анализ қилиш усули муваффақият билан тараққий этмоқда.

8.7. Усулни умумий баҳоланиши

Гравиметрик анализни энг муҳим ютуқларидан бири анализ натижаларини жуда ҳам аниқ бўлишидир. Одатда гравиметрик анализ хатолари 0,1...0,2 % ни ташкил қилади. Мураккаб таркибли намуна анализида хатolik бир неча процентга ортади. Бу анализ компонентларини ажратиш ва бўлиш усулларини такомиллашмаганлиги натижасида вужудга келади. Гравиметрик анализ ҳисоблашларида фақат стехиометрик нисбат ва уни моляр массасини билиш етарли бўлади.

Гравиметрик анализ усулини селективлиги унча юқори эмас. Бу кўпчилик ионларга тегишли реагентларни йўқлиги билан тушунтирилади. Гравиметрик анализ бўйича никелни диметилглиоксим билан топиш энг аниқ ва селектив усул ҳисобланади, лекин бундай мисоллар санокли, шу билан бирга гравиметрик анализ усули бўйича аниқланувчи компонентни бошқа бир қатор элементлардан кимёвий йўл билан ажратишга тўғри келади.

Гравиметрик анализ усулини муҳим камчиликларидан бири аниқлаш учун узок вақт талаб қилинишидир. Бу эса гравиметрик анализни қўллашни амалда четлаштиради, масалан, ишлаб чиқаришда саноат маҳсулотининг сифатини текширишда тез бажариш ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлади.

Гравиметрик анализ усули кўпинча қуйидаги ҳолларда: 1) намунадаги асосий компонент миқдорини анализ қилиш учун бир неча ёки ўнлаб соат ажратилган бўлса; 2) бошқа усул учун қўлланиладиган эталон анализида; 3) Арбитраж анализида; 4) Маъданлар таркибини билишда; 5) Турли моддаларни, ҳатто биринчи марта синтез қилинган бўлса ҳам, таркибини билишда; 6) Таркибини турлича эканлигини билиш ва ҳоказоларда қўлланилади. Гравиметрик анализ усулини амалда жуда ҳам кенг миқёсда қўлланилмоқда.

Саволлар

1. Массаси 0,01 г бўлган алюминийни аниқлашда бир студент гравиметрик усул бўйича аммиак билан чўктириб аниқлайди, бошқаси

эса оксигинолин билан чўктиради. Қайси ҳолда анча аник натижа қутиш мумкин?

2. Никелни гравиметрик усул билан аниклашда амалда қайси усул энг ярокли ҳисобланади: гидроксид ҳолда чўктиришга асосланганми ёки чўкмани никель диметилглиоксим ҳолда ҳосил қилиш усулига асосланиб бажаришми?

3. Барий сульфатни тўлик чўкишига эритма ҳарорати, чўктирувчи микдори, бегона электролитларни бўлиши қандай таъсир қилади?

4. Нима учун BaSO_4 диметилсульфат $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ билан чўктирилганда сульфат кислота билан чўктиришга нисбатан тоза ва йирик кристалл чўкма BaSO_4 ҳосил бўлишига олиб келади?

5. Темир (III) гидроксидни аммиак билан чўктиришга нисбатан гомоген чўктирувчи $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ қўллашнинг устунлиги нимадан иборат?

6. Қуйидаги ҳолларда сульфат микдорини оддий гравиметрик усул бўйича аниклашнинг қайси турида натижа кичик, катта ва тўғри бўлади. а) лойка эритмада ортикча кислота бўлса; б) барий сульфатни чўктиришда ортикча нитрат ионлар бўлса; в) анализланувчи эритмада темир (III) ионлари иштирок этса; г) чўкма барий сульфат фильтри билан юқори ҳароратда қиздирилса (1000° дан юқорида).

7. Кальцийни магний иштирокида одатдаги гравиметрик усул бўйича аникланади: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ҳолда чўктириб, CaSO_4 кўринишда тортилди. Натижа кичик, катта ёки тўғри бўладими, агар: а) чўктирилгандан кейин эритма жуда ҳам кислотали бўлса; б) чўктирилгандан сўнг эритма ишқорий бўлса; в) чўктирувчи $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ўрнига $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ олинган бўлса; г) чўкмани $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ўрнига тоза сув билан ювилган бўлса?

8. Чўктириш бошланишида чўкма юзасига қандай ионлар ютилади: а) BaCl_2 ни Na_2SO_4 эритмаси билан; б) Na_2SO_4 ни BaCl_2 эритмаси билан?

9. Чўктириш тугагандан сўнг ортикча чўктирувчи қўшилганда қандай ионлар чўкма юзасига адсорбланади? а) BaCl_2 ни Na_2SO_4 эритмаси билан; б) Na_2SO_4 ни BaCl_2 эритмаси билан?

10. Энг тоза BaSO_4 чўкмасини ҳосил қилишда барий тузлари $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaBr_2 , BaCl_2 ёки $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ дан қайси бирини ишлатиш мумкин?

11. Кальций оксалат ҳосил қилишда $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ёки $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ лардан қайси бирини қўллаш мақсадга мувофиқдир.

12. Темирни аниклаш натижаси тўғри бўладими, агар а) уй ҳароратида чўктириш суюлтирилган аммиак билан олиб борилса; б) чўкма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ни ўз лойка эритмаси билан қолдирилса; чўктириш F^- ёки Al^{3+} ионлари иштирокида олиб борилса; г) чўкма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ни тоза сув билан ювилса?

13. Чўкма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ни қайси ҳолда ювганда йўқотиш кам бўлади: чўкма сув билан ювилганда; б) NH_4NO_3 эритма билан; в) NH_4NO_3 ни NH_3 л и эритма билан?



Масалалар

1. Қуйидаги ионларни чўктириш усули билан микдоран ажратишни таъминловчи эритма рН оралиғини ҳисобланг: а) Fe^{3+} ни Mg^{2+} дан; б) Al^{3+} ни Mg^{2+} дан?

2. Аммиак NH_3 ни аниклаш учун уни $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ҳолда чўктириб, гравиметрик Pt ни шакли ҳосил қилинди. Қайта ҳисоблаш факторини ҳисобланг.

1 моль Pt 1 моль $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ дан ҳосил бўлади. Айни бирикма $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ни ҳосил бўлишида эса 2 моль NH_3 сарфланади, у ҳолда қайта ҳисоблаш фактори қуйидагича тенг бўлади:

$$F = \frac{2M(\text{NH}_3)}{M(\text{Pt})} = \frac{2 \cdot 17,0304}{195,09} = 0,1746$$

3. Таркибида тахминан 5 % CaO бўлган силикат маъдандан 0,8 г CaSO_4 ни ҳосил қилиш учун айни маъдандан неча грамм олиш кераклигини ҳисобланг.

Қайта ҳисоблаш кўпайтма фактори

$$F = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)}$$

0,3 г CaSO_4 ҳосил қилиш учун эса CaO дан олиш керак:

$$x = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)} \cdot 0,3.$$

Анализ қилинаётган модда таркибидаги CaO (w %) миқдорини билган ҳолда аналитик аниқлашга керак бўлган « m » оғирликни ҳисоблаймиз.

$$m = \frac{x \cdot 100}{w} = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{CaSO}_4)} \cdot 0,3 \cdot \frac{100}{w} = F \cdot 0,3 \cdot \frac{100}{w}$$

силикат жинсининг массаси:

$$m = \frac{56,08}{136,14} \cdot 0,3 \cdot \frac{100}{5} = 2,5 \text{ г}$$

4. 0,4382 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги хлорни чўктириш учун 2 % ли AgNO_3 дан неча ҳажм керак бўлади?

Ҳисоблаш тахминий бажарилгани учун, сарфланадиган моддалар бутунлаб олинади. Эквивалентлар қонуни бўйича $\text{AgNO}_3(x)$ сини ҳисоблаймиз:

$$x = m \cdot \frac{M(\text{AgNO}_3)}{M(1/2 \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})}$$

бунда, m — $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ массаси;

$$x = 0,44 \cdot \frac{170}{110} = 0,68 \text{ г } \text{AgNO}_3$$

Ҳисоблаб топилган (0,68 г) оғирлик AgNO_3 учун 2 % ли эритма ҳажмини ҳисоблаймиз. Шу асосда қуйидаги пропорцияни тузиш мумкин:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г (мл) эритмада } 2 \text{ г } \text{AgNO}_3 \text{ бўлса,} \\ x_2 \text{ г } \text{AgNO}_3 \text{ 0,68 г} \\ x = \frac{0,68 \cdot 100}{2} = 34 \text{ мл бўлади.} \end{aligned}$$

5. Агарда 20,00 мл 0,1 М CaCl_2 га: а) эквивалент микдорда 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ б) бир ярим марта мўл 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ қўшилган бўлса, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ чўкмасининг эрувчанлиги асосида оғирлик ва нисбий хатоликни ҳисобланг.

а) $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ чўкма оғирлиги (М $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 146,12$ г/моль) бўлиши учун керакли чўктирувчи микдори куйидагига тенг:

$$\frac{0,1 \cdot 20}{1000} \cdot 146,12 = 0,2922 \text{ г}$$

Эквивалент микдорда чўктирувчи қўшилгандан кейинги эритма ҳажми, $20 + 20 = 40$ мл га тенг, $\text{ЭК}_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л деб белгиланса, у ҳолда

$$[\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \text{ моль/л};$$

$$\text{ЭК} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x^2; \quad x = \sqrt{2,3 \cdot 10^{-9}} = 4,80 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

40 мл эритмада $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ни эриш ҳисобига йўкотилган оғирлик куйидагига тенг бўлади:

$$\frac{4,80 \cdot 10^{-5} \cdot 40 \cdot 146,12}{1000} = 2,806 \cdot 10^{-4} \text{ CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

ёки

$$\frac{2,806 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{0,2922} = 0,096 \approx 0,1 \%$$

б) Эритма ҳажми: $20 + 20 \cdot 1,5 = 50$ мл.га тенг. Ортикча чўктирувчи 10 мл Олинган эритмадаги $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ ни ҳисоблаймиз:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0,1 \cdot 10}{50} = 0,02 \text{ моль/л}.$$

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нинг эрувчанлигини x билан белгиласак, у ҳолда $[\text{Ca}^{2+}] = x$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0,02 + x$ бўлади. Кўпайтма ЭК сон қийматидан:
 $[\text{Ca}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = x \cdot (0,02 + x) = 2,3 \cdot 10^{-9}$ ни ёзамиз.

Лекин $x \ll 0,02$ бўлгани сабабли, $0,02 + x \approx 0,02$ бўлади. Бинобарин
 $x \cdot 0,02 = 2,3 \cdot 10^{-9}$, бундан $x = \frac{2,3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 1,15 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$ бўлади.

Демак, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эрувчанлиги $1,15 \cdot 10^{-7}$ моль/л бўлади. 50 мл да эриш ҳисобига йўқолган микдор куйидагига тенг бўлади:

$$\frac{1,15 \cdot 10^{-7} \cdot 50 \cdot 146,12}{1000} = 8,40 \cdot 10^{-7} \text{ г CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

ёки

$$\frac{8,40 \cdot 10^{-7} \cdot 100}{0,2922} = 2,9 \cdot 10^{-4} \%$$

6. 2,6248 г тошкўмрдан тегишли ишлаш жараёнидан кейин 0,3248 г BaSO_4 барий сульфат олинди. Тошкўмир таркибидаги олтингугурт (%) улушини ҳисобланг. Намуна таркибидаги намлик 2,58 % бўлса, курук моддага қайта масса улушини (%) ҳисобланг.

Қайта ҳисоблаш фактори $F = \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)}$. Агар барий сульфатни гравиметрик шакли, « m » бўлса, у ҳолда олтингугурт массаси x га тенг бўлади:

$$x = Fm = \frac{M(S)}{M(\text{BaSO}_4)} m$$

Агар m_1 намуна x_2 олтингугурт бўлса, у ҳолда олтингугуртни (%) улуши қуйидагига тенг бўлади:

$$w = \frac{x}{m_1} \cdot 100 = Fm \frac{100}{m_1}$$

$$W = \frac{32,06}{233,39} \cdot 0,3248 \cdot \frac{100}{2,6248} = 1,70 \% S$$

Намунадаги S масса (%) улуши ва намлик w (H_2O %) ни билган ҳолда курук моддадаги S нинг масса улушини топаёмиз:

$$w^1 = \frac{w \cdot 100}{100 - w(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,70 \cdot 100}{100 - 2,58} = 1,75 \% S$$

7. Тортими 1,2505 г силикат ер ости бойлиги таркибидаги ишқорий металл оксидларини аниқлашда 0,1500 г натрий хлорид ва калий хлорид аралашмаси ажратилди. Айни аралашма сульфат кислота билан ишлангандан кейин 0,1800 г Na_2SO_4 ва K_2SO_4 олинди. Силикат ер ости бойлиги таркибидаги Na_2O ва K_2O ларни масса (%) улушини ҳисобланг.

Намуна таркибидаги Na_2O ни (%) x билан, $\text{K} \neq \text{O}$ микдорини « y » билан ифодаalayмиз. NaCl ва KCl массасини ҳисоблаш учун қайта ҳисоблаш факторидан фойдаланамиз:

$$F_1 = \frac{2M(\text{NaCl})}{M(\text{Na}_2\text{O})} \text{ ва } F_2 = \frac{2M(\text{KCl})}{M(\text{K}_2\text{O})}$$

Хлоридлар массаси қуйидагига тенг:

$$\frac{1,2505x}{100} \cdot \frac{2 \cdot 58,443}{61,9789} + \frac{1,2505y}{100} \cdot \frac{2 \cdot 74,551}{94,196} = 0,1500 \text{ г.}$$

Сульфат массасини ҳисоблашда қайта кўпайтма фактори-
дан фойдаланамиз:

$$F = \frac{M(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{M(\text{Na}_2\text{O})} \text{ ва } F = \frac{M(\text{K}_2\text{SO}_4)}{M(\text{K}_2\text{O})}$$

Сульфатлар массаси қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{1,2505x}{100} \cdot \frac{142,04}{61,9789} + \frac{1,2505y}{100} + \frac{174,25}{94,196} = 0,1800 \text{ г}$$

Ҳосил қилинган тенгламани ечиб, қуйидагиларни топамиз:

$$x = 4,28 \% \text{ Na}_2\text{O}; y = 2,48 \% \text{ K}_2\text{O}$$

8. Қуйидаги мисолларда қайта кўпайтириш фактори
% (гравиметрик фактор) ни ҳисобланг:

Ва- ри- ант	Аниқла- нувчи мод- да	Гравимет- рик шакл	Ва- ри- ант	Аниқланувчи модда	Гравиметрик шакл
1.	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	BaSO_4	10.	Fe_3O_4	Fe_2O_3
2.	Ba	BaSO_4	11.	K_2O	K_2PtCl_6
3.	Al	Al_2O_3	12.	Ag_2O	AgCl
4.	Na_2O	NaCl	13.	MoO_3	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$
5.	Na	$\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.	K	K_2SO_4
6.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	CaO	15.	C_2HCl_3 учхлорэтилен	AgCl
7.	H_3PO_4	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	16.	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ бензил бромид	AgBr
8.	P_2O_5	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	17.	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SO}$ дифенилсуль- фоксид	BaSO_4
9.	Pb_3O_4	PbSO_4			

Жавоб: 1) 0,3387; 2) 0,5884; 3) 0,5293; 4) 0,5303; 5) 0,01495;
6) 1,8437; 7) 0,8806; 8) 0,03782; 9) 0,7535; 10) 0,9666; 11) 0,1938;
12) 0,8084; 13) 0,9205; 14) 0,4488; 15) 0,3056; 16) 0,9109; 17) 0,8667;
18) 2,8350; 19) 0,7849; 20) 0,3746; 21) 0,2130.

9. Жадвалдаги схема асосида кўрсатилган моддалар учун қайта
ҳисоблаш (гравиметрик фактор) факторини топинг:

Вариант	Аниқланувчи модда	Анализ схемаси
1.	As	$\text{As} \rightarrow \text{As}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$
2.	CaC_2	$\text{CaC}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2 \rightarrow \text{AgCl}$
3.	S	$\text{S} \rightarrow \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CdS} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{CuO}$
4.	HF	$\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$
5.	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$ хлоримицитин	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$

Жавоб: 1) 0,2140; 2) 0,2236; 3) 0,4030; 4) 0,2939; 5) 1,1273.

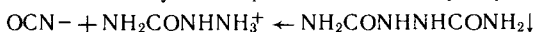
10. Таркибида 30 % олингугурт бўлган 0,56 г пирит 200,0 мл ли ўлчов колбасида эритилди. 0,3 г барий сульфат олиш учун керакли алиқвот ҳажм эритма керак бўлади? Жавоб: 50,0 мл.

11. 0,2 г Fe_2O_3 олиш учун канча масса Fe_3O_4 тортим кераклигини ҳисобланг. Жавоб: 0,19 г.

12. Таркибида тахминан 20 % P_2O_5 бўлган фосфоритни 100,0 мл ўлчов колбада 20,0 мл алиқвот билан эритиб, 0,3 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ҳосил қилинди. Фосфорит тортимини ҳисобланг. Жавоб: 4,80 г.

13. Таркибида тахминан 30 % MgO бўлган 0,65 г цемент тортими 100,0 мл ҳажмли ўлчов колбасида эритилди. 0,3 г магний оксиди билан $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{OH})_2$ ҳосил қилиш учун анализга эритмадан канча алиқвот олиш керак? Жавоб: 20,0 мл.

14. Гербицид таркибида 7 % атрофида KOCN бор. Ундаги семикарбазид цианитни қуйидаги реакция асосида чўктирилганда



0,25 г чўкма $(\text{NH}_2\text{CONH})_2$ олинди. Канча масса гербицид бўлиши керак? Жавоб: 2,5 г.

15. Таркибида 20 % атрофида NaCl ва 30% KCl бўлган моддадан 0,5 г AgCl ҳосил қилиш учун канча олиш керак? Жавоб: 0,47 г.

16. Модда таркибида тахминан 1 % K_2SO_4 ва 3 % KCl бор. Ундан 0,2 г чўкма KSiO_4 олиш учун канча масса олиш керак? Жавоб: 2,8 г.

17. Таркибида 90 % Mg бўлган 0,5 г қотишмадан магнийни MgNH_4PO_4 ҳолида чўкмага тушириш учун 0,5 М Na_2HPO_4 эритмасидан канча ҳажм сарф бўлади? Жавоб: 37,00 мл.

18. Таркибида 14 % Al_2O_3 ва 6 % Fe_2O_3 бўлган 1,5 г силикатли қазилма ярим оксидларни чўктиришга 5 % ли NH_3 дан неча ҳажм талаб қилинади? Жавоб: 5,5 мл.

19. Таркибида 22 % Ag бўлган 2,0 г қотишмадан қумушни AgCl ҳолида чўктириш учун хлорид кислотада бир ярим микдор керак бўлади. Хлорид кислота ҳажми ($\delta = 1,17 \text{ г/см}^3$) канча бўлиши керак? Жавоб: 0,56 мл.

20. 5,0 г доломитни $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgSO}_3$ 200 мл хлорид кислотада эритиб, ундан 20,00 мл олиб магнийни чўктириш учун 1,5 баробар оксидинин қўшилди. Оксидинин $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ ($\delta = 1,07 \text{ г/см}^3$) ни 5 % ли эритмасидан канча ҳажм керак? Жавоб: 22,10 мл.

21. Таркибида тахминан 20 % S бўлган 2,0 г ер ости бойлиги

Na_2O_2 билан кориштирилди ва қотишма 200,0 мл сувда эритилди. Айни эритмадан 20 мл эритмага олиб бир ярим микдор 0,25 М BaCl_2 қўшилди.

Барий сульфат ҳосил бўлиши учун қанча ҳажм чўктирувчи керак бўлади? Жавоб: 7,5 мл.

22. 0,35 г CaO ни CaSO_4 га айлантириш учун қанча ҳажм H_2SO_4 ($\delta = 1,24$ г/см³) керак бўлади?

23. Таркибида 0,1 г K_2SO_4 ва 0,05 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ бўлган эритмадан калий ва аммонийлар тетрафенил борат ҳолда чўктиришда реагент стехиометрик нисбатда олинди. Тетраборат $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ва ($\delta = 1$ г/см³)нинг 3 % ли эритмасидан неча ҳажм олиш керак? Жавоб: 21,7 мл.

24. Эритма таркибидаги 0,12 г иридийни Ir_2S_3 ҳолда чўктиришга тиомочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ дан уч марта кўп олинди. Қанча масса мочевино кўшиш керак. Жавоб: 0,71 г.

25. Таркибидаги 0,2 г $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ бўлган эритмадан барийни чўктириш учун $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ дан уч марта кўп олинди. Қанча масса метилсульфат олиш зарур? Жавоб: 0,31 г.

26. Таркибида тахминан 80 % Zn бўлган 0,5 г қотишма эритмасидан чўкма ҳосил қилишда уч марта ортиқча микдорда чўктирувчи олинди. ZnNH_4PO_4 ни чўктириш учун учметилфосфат $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}_4$ дан қанча масса олиш керак? Жавоб: 2,6 г.

27. 20 мл 0,1 М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ эритмасига бир ярим мўл микдорда 0,1 М H_2SO_4 қўшилганда чўкма эриш ҳисобига йўқотилган PbSO_4 (г ва %) микдорини ҳисобланг. Жавоб: $1,21 \cdot 10^{-5}$ г; $2,00 \cdot 10^{-3}$ %.

28. Таркибида 0,1 г кальций бўлган 20 мл эритмага 35 мл 0,25 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ қўшилди. Чўкма эриш ҳисобига йўқотилган Ca (г ва %) ни ҳисобланг. Жавоб: $4,46 \cdot 10^{-8}$ г; $4,45 \cdot 10^{-5}$ %.

29. 0,3 г CaCO_3 ни 250 мл сув билан ювилганда йўқотилган CaCO_3 нинг микдорини ҳисобланг. CaCO_3 ни эриш ҳисобига йўқотилган (г ва %) микдорини ҳисобланг. Жавоб: $1,54 \cdot 10^{-3}$ г; 0,51 %.

30. Кальций оксалат чўкмаси 300 мл 1,5 % ли $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эритма билан ювилганда, йўқотилган кальций микдорини ҳисобланг. Жавоб: $2,62 \cdot 10^{-7}$ г.

31. 0,5 г чўкма $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ни ювиш вақтида эриш 0,05 % дан ортмаслиги учун чўкмани ювишда қанча сув сарф бўлади. Жавоб: 16,2 мл.

32. Чўкма MgNH_4PO_4 ни ювиш вақтида унда MgO ни эрувчанлиги 0,0001 г дан ортмаслиги учун 150,0 мл юувчи эритмага 25 % ли NH_4OH эритмадан қанча кўшиш керак? Жавоб: 0,53 мл.

33. 0,9200 г техник темир купоросидан 0,2545 г Fe_2O_3 олинса, намунадаги а) FeO нинг масса (%) улушини; б) Изланувчи намунадаги $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ нинг масса (%) улушини ҳисобланг. Жавоб: 24,89 %, 96,32 %.

34. Калий алюминийли аччиктош тортимини 2,671 г 200 мл сувда эритилди. 20 мл эритмада 0,2680 г BaSO_4 олинди. Препарат таркибидаги алюминийнинг (%) масса улушини ҳисобланг. Жавоб: 5,80 %.

35. 0,4525 г криолитдан 0,0809 г Al_2O_3 олинди. Криолитдаги Na_3AlF_6 нинг масса (%) улушини ҳисобланг. Жавоб: 73,62 %.

36. 2,700 г қотишмадан 0,2004 г Al_2O_3 ва 0,0518 г SiO_2 олинди. Қотишмадаги Al ва Si нинг масса (%) улушини ҳисобланг. Жавоб: 3,93 %; 0,90 %.

37. 0,2100 г намуна таркибидаги кобальт α -нитроза- β -нафтол билан чўктирилиб, юқори ҳароратда киздирилганда 0,1012 г Co_3O_4 олинди. Қотишма таркибидаги Co нинг масса (%) улушини ҳисобланг. Жавоб: 35,38 %.

38. 0,2466 г котишмани тегишли ўзгаришларга учратилгандан сўнг, 0,2675 г AgCl олинган бўлса, котишмадаги Ag нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 81,64 %.

39. 1,500 г цементдан 0,2105 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ олинди. Цементдаги MgO нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 5,08 %.

40. 0,5000 г карналлитдан олиб эритилди ва K_2PtCl_6 ҳолда чўктириб, уни қайтарилганда 0,1308 г Pt олинди. Карналлитдаги KCl (%) нинг масса улушини ҳисобланг. Олинган микдорни K_2O га айлантириб ҳисобланг. *Жавоб:* 19,99 %; 12,63 %.

41. 5,000 г алюминий котишмасидан 0,5022 г $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$, 0,1255 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ва 0,0560 г SnO_2 олинди. Котишмадаги Zn , Mg ва Sn ларнинг масса (%) улушларини ҳисобланг. *Жавоб:* 1,32 %, 0,55 %, 0,88 %.

42. 0,2120 г техник натрий 200 мл сувда эритилди ва унинг 20,00 мл дан 0,5578 г $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ олинди. Текширилаётган намунадаги Na_2O нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 53,02 %.

43. Агар намуна тортими куйдирилгунча қадар 36,0 % MgCO_3 , 51,00 % $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 10,00 % H_2O ва 3,00 % SiO_2 дан иборат бўлса, у ҳолда изланувчи намунадаги MgO нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 94,59 %.

44. Намлиги 14,50 бўлган 0,5202 г тортимли суперфосфатдан 0,3240 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ олинди. Сувсиз ва нам суперфосфат таркибидаги R_2O_5 нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 38,98 %, 45,59 %.

45. 5,000 г сильвинит 500 мл ҳажмли ўлчов колбада эритилди ва унинг 10,00 мл эритмасидан 0,1948 г калий тетрафенил борат $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ олинди. Агар намуна намлиги 2,50 % бўлса, сувсиз курук ва нам ҳолдаги KCl нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 40,53 %, 41,57 %.

46. 0,3500 г техник Na_2SO_4 ва NaCl дан 0,5032 г BaSO_4 ва 0,0131 г AgCl олинган бўлса, у ҳолда намунадаги Na_2SO_4 ва NaCl нинг масса улушларини ҳисобланг. Агар маҳсулот намлиги 10,50 % бўлса, Na_2SO_4 ва NaCl ларни сувсиз моддага қайта ҳисобланг. *Жавоб:* 87,50 % 1,53 %, 98,29 %, 1,71 %.

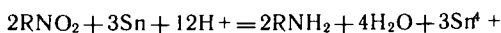
47. 0,4004 органик бирикма куйдирилди ва унинг кули 200,0 мл ҳажмли колбада эритилди. 20,00 мл эритмадан 0,1982 г $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ олинди. Текширилаётган моддадаги P нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 8,17 %.

48. 1,000 г тошкўмирни доимий оғирлиги 0,9678 г бўлгунча киздирилди. Бу микдордан 0,2531 г BaSO_4 олинди. Намуна намлигини (%) ҳисобланг. Нам ва курук моддадаги олтингургуртнинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 3,22 %; 3,48; 3,52 %;

49. 1,000 г пўлатдан умумий оғирлиги 0,1021 г бўлган SiO_2 ва WO_3 чўкма олинди. Чўкма HF билан ишланиб, SiO_2 йўқотилгандан сўнг WO_3 колдиғи 0,0712 г бўлди. Пўлат таркибидаги Si ва W нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 1,44 % 5,65 %.

50. 0,2101 г фармацевтик препарат таркибидаги салицил кислота микдорини аниклаш учун уни Na_2CO_3 эритмасига ўтказилди. Устига йод қўшиб, 0,5175 г тетраодфенилхинолин $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$ олинди. Препарат $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ таркибидаги салицил кислотанинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 98,93 %.

51. Ароматик нитробирикмани хлорид кислота ва метанол билан аралаштириб, Pt г қалай метали қўшилди ва киздирилди. Бунда куйидагича реакция борди:



Реакцияга киришмай қолган калай оғирлиги m_2 гга тенг бўлди. Қуйидаги жадвалда кўрсатилган текшириладиган бирикмаларда нитробирикманинг массасини ҳисобланг.

Вариант	Бирикмалар	М, г/моль	m , г	m_2 , г
1	Нитробензол $C_6H_5NO_2$	123,12	0,5225	0,4115
2	Нитрофенол $(OH)C_6H_4NO_2$	139,11	0,6320	0,4818
3	Нитроанилин $H_2NC_6H_4NO_2$	138,13	0,6117	0,6001
4	Нитробензолъдегид $(OH)C_7H_4NO_2$	151,12	0,6002	0,5175

Жавоб: 1) 0,0768 г; 2) 0,1174; 3) 0,0866; 4) 0,0702 г.

52. Агар m_1 г массали кристаллогидратдан m_2 г гравиметрик шакл бирикма олинган бўлса, жадвалда келтирилган кристаллгидрат туз таркибидаги сув молекуласининг (x) сонини ҳисобланг.

Вариант	Туз	Туз торти- ми	Гравиметрик	
			шакл	шакл мас- саси
1	$BaCl_2 \cdot xH_2O$	0,3245	$BaSO_4$	0,3100
2	$MgSO_4 \cdot xH_2O$	0,5520	$Mg_2P_2O_7$	0,2492
3	$Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	0,7000	Al_2O_3	0,1070
4	$Cr_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	0,8500	Cr_2O_3	0,1803
5	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot xH_2O$	0,5020	Fe_2O_3	0,0831

Жавоб: 1) 2,0; 2) 7,0; 3) 18,0; 4) 18,0; 5) 12,0.

53. Таркибида Cu, Fe, S бўлган 0,3500 г минералдан 0,1392 г CuO, 0,1397 г Fe_2O_3 ва 0,8169 г $BaSO_4$ олинди. Минералнинг эмпирик формуласини ҳисобланг. Жавоб: $CuFeS_2$.

54. Анализ натижасидан Fe_2O_3 микдори 103,45 % дан иборат бўлса, (ортиқча 3,45 % бўлишига сабаб изланувчи намуна бошқа таркибга эга, темир оксид формуласини ҳисоблаб чиқарилган. Жавоб: Fe_3O_4 .

55. 0,1200 г мис оксиддан 0,5901 г оксихинолинат $Cu(C_9H_6O)_2$ чўкмаси олинди. Мис оксиднинг эмпирик формуласини ҳисобланг. Жавоб: Cu_2O .

56. Ойдан келтирилган тупрок минерали таркибида 16,2 % Ca; 22,5 % Fe; 22,6 % Si; 38,7 % O борлиги аниқланди. Минералнинг эмпирик формуласини ҳисобланг. Жавоб: $CaFeSi_2O_6$.

57. 1,135 г техник рух сульфат намунасида: 0,5298 г $Zn_2P_2O_7$ ва 0,9052 г $BaSO_4$ олинди. Техник маҳсулотдаги $ZnSO_4$ ва K_2SO_4 нинг масса оғирлиги (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 49,46 %; 0,16 %.

58. 0,1225 г $NaCl$ ва KCl аралашмасидан 0,2850 г олинди. Аралашмадаги $NaCl$ ва KCl нинг (%) нинг улушларини ҳисобланг. *Жавоб:* 76,26 %; 23,74 %;

59. 1,000 г силикат казилма бойлигидан 0,1015 г $NaCl$ ва KCl аралашмаси олинди. Айни аралашмадан 0,20402 г K_2PtCl_6 олинди. Силикатдаги Na_2O ва K_2O нинг (%) улушларини ҳисобланг. *Жавоб:* 2,06 %; 3,95 %.

60. $AgCl$ ва $AgBr$ аралашмаси таркибида 65,85% Ag бор. Аралашмадаги Br ва $AgCl$ нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 22,48 %; 52,83 %.

61. 2,500 г силикатдан 0,1322 г $NaCl$ ва KCl аралашмаси олинди. Шу аралашмадан 0,1022 г $KClO_4$ чўктирилди. Силикатдаги Na_2O ва K_2O нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 2,73 %, 2,32 %.

62. 0,0750 г Na_2SO_4 ва K_2SO_4 аралашмасидан 0,1120 г $BaSO_4$ олинди. Бошланғич аралашмадаги Na_2SO_4 ва K_2SO_4 нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 50,68 %; 49,32 %.

63. 1,712 г K_2CO_3 ва $KHCO_3$ бўлган аралашма қиздирилгандан сўнг 0,5512 г CO_2 олинди. Текшириладиган намунадаги K_2CO_3 ва $KHCO_3$ нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 97,15 %; 2,85 %.

64. 0,5000 г CaO ва BaO аралашмасидан 0,9151 г $CaSO_4$ ва $BaSO_4$ аралашмаси олинди. Дастлабки аралашмадаги Ca ва Ba нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 24,31 %; 59,09 %.

65. 0,2516 г $SrCO_3$ ва $BaCl_2$ аралашмасидан иборат 0,3096 г $SrSO_4$ ва $BaSO_4$ аралашмаси олинди. Текшириладиган намунадаги $SrCO_3$ ва $BaCO_3$ нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 77,78 %; 22,22 %.

66. 0,5000 г рух казилма бойлигидан 0,7532 г $Zn_2P_2O_7$ ва $Cd_2P_2O_7$ аралашмаси олинди. Айни аралашмадан ZnS чўктирилди ва 0,3942 г ZnO олинди. Рудадаги Zn ва Cd нинг % масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 63,31 %; 1,72 %.

67. ZnS ва CdS дан иборат 2,026 г люминофор тортими 100,0 мл ҳажмли қолбада эритилди. 20,08 мл эритмадан 0,6227 г $Zn_2P_2O_7$ ва $Cd_2P_2O_7$ олинди. Люминофордаги ZnS ва CdS нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 81,87 %; 18,13 %.

68. 0,7000 г Fe_2O_3 ва Al_2O_3 тортими водород билан қайтарилиб, таркибида Fe ва Al_2O_3 бўлган. 0,6350 г маҳсулот олинди. Бошланғич аралашмадаги Fe_2O_3 ва Al_2O_3 нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 30,90 %; 69,10 %.

69. Кристаллогидрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ таркибида $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ бўлади. 0,2812 г препаратдан 0,1224 г $Mg_2P_2O_7$ олинди. Препаратдаги компонентнинг масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 93,22 %; 6,78 %.

70. Оғирлиги 0,9876 г $CaCO_3$ ва $MgCO_3$ аралашмаси қиздирилгандан сўнг 0,5123 г CaO ва MgO аралашма олинди, бошланғич аралашмадаги Ca ва Mg нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 19,81 %; 14,56 %.

71. Таркибида $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ва $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ бўлган намуна термографик анализдан сўнг олдин 0,5837 г $CaCO_3$ ва MgO кейин эса 0,3563 г CaO ва MgO аралашмалари олинди. Текшириладиган намунадаги $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ва $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$ нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 75,51 %; 24,49 %.

72. Таркиби C , H ва O дан иборат m_1 г оғирликдаги органик бирикма CO_2 ва H_2O гача ёндирилади. Ишқор билан тўлдирилган шиша най CO_2 ни ютиш дан оғирлашган массаси m_2 г ни ташкил қилади.

CaCl_2 билан тўлдирилган шиша най сув ютиб оғирлашган массаси m_3 г ни ташкил қилади. Текширилаётган намунадаги $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ларнинг (%) масса улушларини ҳисобланг, ҳамда уларнинг эмпирик формуласини келтиринг:

Вариант	m_1	m_2	m_3
1	0,0382	0,0789	0,044
2	0,0432	0,0949	0,0519
3	0,031	0,0621	0,0254

Жавоб:

- 1) 52,08 %; 13,12 %; 34,80 %; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
- 2) 59,95 %; 13,44 %; 26,61 %; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
- 3) 54,50 %; 9,14 %; 36,36 %; $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

9-б о б

ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗ

9.1. Титриметрик анализ моҳияти

Титриметрик анализ аниқланадиган модда билан сарф бўладиган реактив ҳажми аниқ ўлчашига асосланган. Яқин вақтларга қадар бу усулни одатда ҳажмий анализ деб номланар эди, чунки реактив миқдорини ўлчашни амалда кенг тарқалган усулларида бири реакцияга сарфланган эритма ҳажмини ўлчашдан иборат эди. Аммо сўнгги вақтларда титриметрик анализ номи кун сайин ривожланиб бормокда, чунки эритма ҳажмини ўлчаш билан бирга бошқа (тортиш, электрокимёвий ўзгариши ва ҳ.к.) усуллар кенг миқёсда қўлланмокда.

Т и т р (французча titre — титул, сифат ва латинча эса titulus — ёзиш) сўздан олинган. Аналитик кимёда т и т р — эритма концентрациясини ифодаловчи усуллари-дан биридир.

! 1 мл эритмада эриган модда миқдорига титр дейилади.

Титрланган ёки стандарт эритма бу юқори аниқликдаги концентрацияли эритмадир.

Т и т р л а ш — бу аниқ титрланган эритмани аниқлани-ши керак бўлган иккинчи модда эритмасига аста-секин

қўшиб, унинг аниқ эквивалент миқдорини топишдир. Титрланувчи эритмани кўпинча ишчи эритма ёки титрант деб аталади. Масалан, кислота ишқор билан титрланса, у ҳолда ишқор титрант ҳисобланади. Титрлаш учун қўшилган реактив миқдори аниқланаётган модда миқдorigа кимёвий эквивалент бўлган вазият эквивалент нукта деб аталади.

Титриметрик анализда барча кимёвий реакциялар ҳам қўлланилавермайди.

Титриметрик анализда қўлланиладиган кимёвий реакциялар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1) Кимёвий реакция миқдорий жиҳатдан йўналиши, яъни реакция мувозанат константи етарлича катта бўлсин:

2) Кимёвий реакция катта тезлик билан йўналсин:

3) Реакция таъсирланишида оралик қўшимча маҳсулот ҳосил бўлмасин:

4) Реакция охирини билиш имконияти бўлсин.

Агар юқорида кўрсатилган шартлардан биронтаси кониктирилмаса унда титриметрик усулни анализда қўллаш мумкин эмас.

9.1.1. Титрант эритмаларни стандартлаш

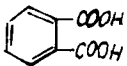
Эритма аниқ концентрациясини $\pm 0,1\%$ дан катта бўлмаган хатоликда топиш стандартлаш деб аталади. Титрант эритма концентрацияси қанчалик аниқ бўлса титриметрик усул билан аниқлаш ҳам шунча юқори натижали бўлади.

Титриметрик анализда тайёрланган ва стандартланган эритмаларни фарк қилиш керак. Аниқ концентрацияли эритмаларни яхшилаб тозаланган ва қуритилган моддадан тортиб олиб, маълум ҳажмдаги сувда эритилади. Масалан, ош тузи NaCl ни ана шундай тайёрланади.

Аммо кўпчилик эритмалар, шу жумладан, HCl ни титрланган эритмасини айна усул билан тайёрлаб бўлмайди. Бундай тахминий концентрацияли эритмадан титрант тайёрланади, сўнгра уни стандартланади, яъни аниқ концентрацияси топилади. Буларга стандартланган эритмалар дейилади. Эритмаларни стандартлаш учун махсус аниқловчи, яъни бирламчи стандарт эритмалар деб номланувчи моддалар қўлланади. Бу модда таркиби айнан кимёвий формуласига жавоб берувчи, чидамли, мумкин қадар эквивалент массаси анча катта бўлсин. Бу моддалар

билан ишлаш осон ва қолдик моддалардан осон тозаланувчи бўлиши керак. Титрантни стандартловчи модда эритмаси билан бўладиган реакцияси титриметрик анализга қўйилган шартларга жавоб бериши керак. Бошқача айтганда реакция микдоран тез йўналсин ва стехиометрик бўлсин.

Масалан, NaOH ва KOH эритмалари кўпинча калий

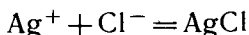
бифталат  ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) ёки оксалат кислотанинг

дигидрати $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бўйича стандартланади, HCl ва H_2SO_4 — карбонат Na_2CO_3 ёки натрий тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бўйича калий перманганат KMnO_4 натрий оксалат $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан стандартланади. Кўпинча стандартлаш учун иккиламчи модда эритмаси билан стандартланади. Булар титрант билан таъсирланади. Масалан, HCl ни титрланган NaOH эритмаси билан стандартлаш мумкин. Ҳар қандай титрантни стандартлаш шароити моддани анализ қилинувчи шароитида бажариш керак, бунинг учун кейинчалик анализ қилиш учун ишлатиладиган моддадан фойдаланиш керак.

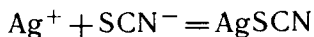
9.1.2. Титрлашни асосий қондалари

Ишқор эритмасини кислота билан титрлаш бевосита титрлашга яққол мисол бўла олади. Бевосита титрлаш усулида аниқланувчи модда титрант билан тўғридан-тўғри бирикади. Бу усул билан анализ қилишда битта ишчи стандарт эритма етарли ҳисобланади.

Қайта титрлаш (ёки уни қолдик бўйича титрлаш деб аталади) усулида иккита асосий ва ёрдамчи титрланган ишчи эритмасидан фойдаланилади. Масалан, хлор ионларини кислотали муҳитда қайта титрлаш кенг миқёсда маълумдир. Анализ учун олинган моддага аниқ микдорда титрланган AgNO_3 эритмасидан (асосий ишчи эритма) қўшилади. Бунинг натижасида кам эрувчи қумуш хлорид чўкмаси ҳосил бўлади:

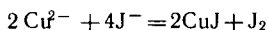


Реакцияда таъсирланмаган ортикча микдордаги AgNO_3 аммоний тиоцианат (ёрдамчи ишчи эритма) билан титрланади:



Хлорид микдорини осонгина ҳисоблаш мумкин, чунки қўшилган кумушнинг умумий (моль) микдорда ва кимёвий реакцияга киришмаган AgNO_3 микдори ҳам маълум.

Титриметрик усул билан анализ қилишнинг учинчи асосий усули алмашлаб ёки ёрдамчи эритма билан титрлаш ҳисобланади. (Буни қийшиқ усул деб ҳам аталади). Бу усул бўйича аниқланувчи модда устига реакцияга киришувчи махсус реагент қўшилади. Маҳсулотлардан бирини ишчи эритма билан титрланади. Масалан, йодометрик усул бўйича аниқланувчи мис эритмаси устига мўл микдорда KJ қўшилади. Бунда кимёвий реакция қуйидагича боради:

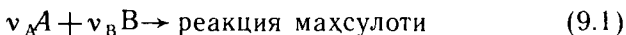


Ажралган йод натрий тиосульфат билан титрланади. Титриметрик анализни янада мураккаб усуллари ҳам бор бўлиб, у юқоридаги асосий уч усулни бирлашмаси ҳисобланади.

9.2. Титриметрик анализ натижаларини ҳисоблаш

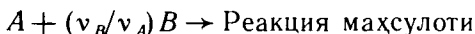
Титриметрик анализ натижаларини ҳисоблаш эквивалентлик қонуниятига асосланган. Бунга асосан моддалар ўзаро эквивалент микдорда бирикади.

Агар аниқланувчи «А» модда титрант эритма «В» билан таъсирланиши қуйидаги тенглама асосида бўлса,



У ҳолда бу моддаларнинг эквивалент массаси $\nu_A M(A)$ ва $\nu_B M(B)$ га тенг бўлади, бунда $M(A)$ ва $M(B)$ лар А ва В нинг моляр массаси, ва ν_A ва ν_B лар стехиометрик коэффициент ёки реакция компонентларининг стехиометрик сонларидир.

(9.1) тенгламани бошқача кўринишда ёзиш мумкин:



бунда $\nu_A > \nu_B$ яъни А модданинг заррачали В моддасининг $\nu_A - \nu_B$ заррачасига эквивалент ҳисобланади.

ν_A/ν_B нисбати $f_{\text{эқв}}(B)$ ни симболи бўлиб, у В модданинг эквивалент фактори деб аталади:

$$f_{\text{эқв}}(B) = \nu_B/\nu_A$$

Эквивалент фактори ўлчамсиз катталик бўлиб, у бирдан кичик ёки бирга тенг бўлади.

v_B/v_A катталиги ёки $f_{\text{эв}}(B)/B$ В моддани эквиваленти ёки В модданинг эквивалент шакли дейилади.

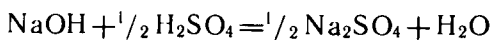
Баъзи бир карама-қаршиликлардан холи бўлиш учун кислота-асосли бириктиш реакцияларини бир умумиятга, яъни водород иони асосида тушунтириш мумкин. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида таъсирланувчи модда микдорини ярим реакцияларда қабул қилинган ёки ажралган электрон сонлари билан боғлаш қулайдир. Бу ҳолат қуйидаги таърифни беришга имкон беради.

! Эквивалент деб, ўзига бириктира оладиган ёки аксинча ўзидан чиқарадиган, кислота — асосли реакцияларда битта водород ионига ёки оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида битта электронга бошқа бир намуна эквивалент бўла оладиган реакция ёки шартли заррачага айтилади.

«Эквивалент» термини ишлатилганда ҳар доим уни қандай аниқ бир кимёвий реакцияга тегишли эканини кўрсатиш керак.

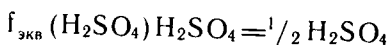
Шартли заррача деганда реал турадиган заррачалар (молекулалар, ионлар, электронлар ва х.), шундай заррачалар улуши (масалан, $1/2$ ион) ёки уларнинг группаларини тушунилади. «Шартли заррача» термини ўрнига «элемент структураси», «элементар фрагмент», «структур бирлиги» ва бошқаларни қўллаш ҳам мумкин.

Модданинг микдорий эквивалент бирлиги м о л ь ҳисобланади. Масалан, аини реакцияда,

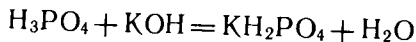


$$f_{\text{эв}}(\text{NaOH}) = 1; f_{\text{эв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$$

Бу реакцияда сульфат кислота эквиваленти қуйидагига тенг бўлади,

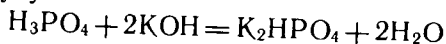


Бу реакция учун:



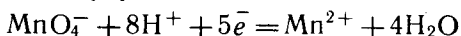
$$f_{\text{эв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1; f_{\text{эв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3\text{PO}_4$$

бу реакция учун



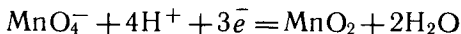
$$f_{\text{эв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2 \text{ ва } f_{\text{эв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) \text{H}_3\text{PO}_4 = 1/2 \text{H}_3\text{PO}_4$$

Ярим реакция учун



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} \text{ ва } f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) \text{KMnO}_4 = 1/5 \text{ KMnO}_4$$

Лекин бу ярим реакция учун эса



$$f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3 \text{ ва } f_{\text{экв}}(\text{KMnO}_4) \text{KMnO}_4 = 1/3 \text{ KMnO}_4$$

Айни моддани эквивалент фактори ёки эквивалентлиги донмий катталиikka эга эмас, у кимёвий реакцияни стехиометрик таъсирланишига боғлиқ.

- ! Эквивалент фактори— X модда заррачасининг улуши берилган кислота-асосли реакцияда битта водород ионига эквивалент эканини ёки редокс реакциясида битта электронга мос эквивалент қисмини кўрсатувчи сонга айтилади. Берилган кислота-асосли реакцияда битта водород ионига ёки оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида битта электронга мос келувчи эквивалент X модданинг реал ёки шартли улушига тўғри келадиган эквиваленти дейилади.

Титриметрик анализда эквивалент моляр масса тушунчаси муҳим аҳамиятга эга *.

- ! X модданинг эквивалент моляр массаси деб эквивалентлик факторининг X модда моляр массаси кўпайтмасига тенг бўлган, ушбу модда эквивалент бир моль массасига айтилади.

Эритмадаги эквивалент модда микдорининг унинг ҳажмига нисбатан эквивалентнинг моляр концентрацияси деб аталади:

$$c(f_{\text{экв}}(x)x) = \frac{n(f_{\text{экв}}(x)x)}{V}$$

Масалан,

$$c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

- ! Бир литр эритмада 1 моль эквивалент X бўлган модда уни нормал эритмаси дейилади.

Ўлчов бирлиги моль/л ўрнига қисқача «Н» билан ифодаланади. Масалан, 1 н, H_2SO_4 яъни 1 моль бу $1/2$ молекула H_2SO_4 демакдир. Моляр эквивалент концентрацияни ишлатишда айни нормал эритма қўлландиган кимёвий реакциянинг аниқ ёки эквивалент фактори кўрсатилиши керак. Масалан, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ н}$ (кисло-

* Моляр эквивалент, эски термин бўйича X грамм-эквивалентнинг сон кийматига тенгдир.

та-асосли реакцияда) ёки 1 н. $\text{H}_2\text{SO}_4 f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1/2$. Нормаллик терминини қўллаш тавсия этилмайди. Агар $f_{\text{экв}}(x) = 1$ бўлса, у ҳолда «нормал» эритма ўрнига моляр терминини ишлатиш афзалроқдир. Чунки айни ҳолда нормал эритма дейиш ҳеч қандай устунлик бермайди.

9.2.1. Эритма концентрациясини турлича ифодалаш билан титрлаш натижаларини бевосита ҳисоблаш

Агар кислотани титрлашга сарфланган ишқорнинг моляр концентрацияси $c(\text{NaOH})$ ва унинг ҳажми $V(\text{NaOH})$ маълум бўлса, у ҳолда реакция учун сарфланган ишқор миқдори қуйидагига тенг бўлади:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \quad (9.2)$$

Эквивалент нуктада кимёвий реакция учун сарфланган ишқор миқдори, анализга олинган кислотанинг миқдорига тенгдир. Яъни:

$$n(\text{NaOH}) = n(\text{HCl}) \quad (9.3)$$

(9.2) тенгламани (9.3) га қўйсак:

$$\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} = n(\text{HCl}) \quad (9.4)$$

Анализланувчи эритмадаги кислотанинг эквивалент миқдорини қуйидаги нисбат билан ҳам кўрсатиш мумкин

$$n(\text{HCl}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \quad (9.5)$$

(9.5) тенгламани (9.4) га қўйсак, жуда ҳам муҳим формула келиб чиқади:

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) \quad (9.6)$$

Агар анализланувчи эритмада ҳажми маълум бўлса, у ҳолда унинг концентрациясини (9.6) тенглама орқали ҳисоблаш мумкин.

Анализланувчи эритмада $m(\text{HCl})$ массаси қуйидаги нисбат бўйича ҳисобланади:

$$m(\text{HCl}) = n(\text{HCl}) M(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}) \quad (9.7)$$

Бунда $M(\text{HCl})$ — HCl нинг эквивалент моляр массаси.

Агар, масалан $c(\text{NaOH})=0,1048$ моль/л, $V(\text{NaOH})=22,52$ мл бўлса, у ҳолда

$$m(\text{HCl}) = \frac{0,1048 \cdot 22,52}{1000} 36,461 = 0,08605 \text{ г}$$

(9.7) тенгламадан титриметрик анализ хатосини бевосита баҳолаш учун ҳам фойдаланиш мумкин. (7.9) формулага мувофиқ (9.7) тенглама бўйича ҳисобланган нисбий хатолик қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_v}{V}\right)^2 + \left(\frac{S_M}{M}\right)^2} \quad (9.8)$$

0,1 н ли эритма билан ишлаганда унинг моляр эквивалент концентрацияси (S_c) ни топишда мутлоқ хатолик $\pm 0,0002$ дан ошмаслиги керак, одатдаги бюреткада ҳажмий (S_v) ўлчашдаги хатолик $\pm 0,03$ мл ни ташкил этади, эквивалент моляр масса хатолиги (S_M) эса жуда кичик бўлгани учун уни эътиборга олмаса ҳам бўлади. Сон қийматини (9.8) тенгламага қўйилса, қуйидаги натижа олинади:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ ёки } 0,22 \%$$

Агар кислота эритмасини ҳаммаси эмас, балки бир қисми титрланса, у ҳолда анализ натижаси қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади.

$$m(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M(\text{HCl}) \frac{V_k}{V_n},$$

Бунда V_k ва V_n ўлчов қолба ва пипеткага тегишли ҳажм. Хатолик қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади.

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{S_v}{v}\right)^2 + \left(\frac{S_k}{V_k}\right)^2 + \frac{S_n^2}{V_n^2}} \quad (9.9)$$

100,0 мл ўлчов қолба ҳажмини аниқлашдаги хатолик 0,05 мл ва пипетканики эса 0,03 мл га тенг. Бу қийматларни (9.9) тенгламага қўйилса,

$$\begin{aligned} \frac{S_m}{m} &= \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2} = \\ &= 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ ёки } 0,27 \%. \end{aligned}$$

Бундан кўринаяптики, анализда асосий хатолик титрант концентрациясини аниқлашдан содир бўлар экан.

Титриметрик анализда кўпинча эритмани моляр эквивалент концентрациясига тузатгич коэффициент киритиш моляр характерланади. Тузатгич коэффициент ишчи эритмани ҳақиқий концентрация $C_{\text{ҳақ}}$ ни жадвалдан бутунлаб олинган ($C_{\text{жад}}$) моляр эквивалент концентрацияга нисбатига айтилади. Аниқланувчи модда массаси ишчи эритмани 1 мл га тўғри келишини олдиндан ҳисоблаш мумкин.

Мисол учун олсак, 22,50 мл 0,1000 М аниқ концентрацияли NaOH ни 0,08204 г HCl ва шу ишқорнинг 22,52 мл ни 0,08211 г HCl билан нейтралланди ва х.к. Агар эритмани ҳақиқий моляр эквивалент концентрацияси — 0,1048 моль/л бўлса, у ҳолда тузатгич коэффициент куйидагига тенг бўлади.

$$K = \frac{C_{\text{ҳақ}}}{C_{\text{жадв}}} = \frac{0,1048}{0,1} = 1,048.$$

Титрлаш натижасини ҳисоблашда $C_{\text{жад}}$ қийматини тузатгич коэффициентга кўпайтирилади. Агар 22,52 мл кислота сарфланган бўлиб, жадвалда натижа $C_{\text{ҳад}}$ 0,08211 г бўлса у ҳолда кислотанинг ҳақиқий массаси куйидагига

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{жадв}} \cdot K = 0,08211 \cdot 1,048 = 0,8605 \text{ г}$$

тенг бўлади.

Бу усул кўп сонли анализларда қулай бўлиб, завод ва цех лабораторияларда кенг миқёсда қўлланади.

Агар эритма титри (Т), яъни 1 мл да эриган модда массаси маълум бўлса, у ҳолда реакцияда таъсирланган ишқор эквиваленти куйидагига тенг бўлади:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = n(\text{HCl})$$

У ҳолда анализланувчи эритмадаги кислота массаси куйидагига тенг бўлади:

$$\frac{T(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{M(\text{NaOH})} = \frac{0,004193 \cdot 22,52}{40,005} \cdot 35,461 = 0,08605 \text{ г.}$$

Бу усул анча мураккаб ва моляр эквивалент концентрацияни ҳисоблашга нисбатан унча қулай эмас.

Анализ натижасини ҳисоблаш учун амалда ишчи эритмани шартли титр ёрдамида ёки аниқланувчи моддага нисбатан эритма титрини қўйиб ҳисоблаш кенг миқёсда қўлланилади. У аниқланувчи модда массасини 1 мл ишчи эритмага тўғри келувчи катталикини кўрсатади. Айни мисолда 1 мл 0,1048 н. NaOH 0,03821 г HCl га, яъни

$T (\text{NaOH} / \text{HCl}) = 0,003821 \text{ г/мл}$ га тўғри келади. У ҳолда, анализ натижаси:

$$m (\text{HCl}) = T (\text{NaOH} / \text{HCl}) \cdot V (\text{NaOH}) = 0,003821 \cdot 22,52 = 0,08605 \text{ г HCl} \quad (9.10)$$

Ҳар хил ифодаланган концентрация орасидаги боғланишни топиш учун турли усуллар билан ҳисобланган аниқланувчи модда массасига тенглаштирамиз.

Фараз қилинг, масалан, NaOH моляр эквивалент массаси маълум бўлсин ва уни титри $T (\text{NaOH} / \text{HCl})$ ни ҳисоблаш сўралди. (9.7) ва (9.10) тенгламаларнинг ўнг томонларини тенглаштирамиз:

$$\frac{c (\text{NaOH}) \cdot V (\text{NaOH})}{1000} \cdot M (\text{HCl}) = T (\text{NaOH} / \text{HCl}) \cdot V (\text{NaOH}),$$

бундан

$$T (\text{NaOH} / \text{HCl}) = \frac{c (\text{NaOH})}{1000} M (\text{HCl})$$

Худди шунга ўхшаш йўл билан алмашилиш усули бўйича титрлашда ҳам ҳисобланади.

9.2.2. Қайта титрлаш усули бўйича натижаларни ҳисоблаш

Қайта титрлаш усули бўйича ҳисоблашни хлорид ионлари миқдорини аниқлаш мисолида кўриб чиқамиз. Бу усул бўйича хлоридларни анализ қилинувчи эритма устига титрланган AgNO_3 дан мўл миқдорда қўшилади ва реакцияга киришмаган ортиқча кумуш нитрат миқдори NH_4SCN билан титрланади. Агар $n (\text{AgNO}_3)$ анализланувчи хлорид эритмасига қўшилган AgNO_3 миқдори, $n (\text{AgCl})$ — хлоридлар билан реакцияга сарфланган AgNO_3 моддасининг эквивалент миқдори, $n (\text{AgSCN})$ — калий роданид билан кумуш иони ўзаро реакцияга киришган бўлса, у ҳолда

$$n (\text{AgNO}_3) = n (\text{AgCl}) + n (\text{AgSCN}) \text{ бўлади.} \quad (9.11)$$

$n (\text{AgNO}_3)$ ни қиймати асосий ишчи эритма AgNO_3 ни моляр масса эквиваленти ва унинг ҳажми бўйича аниқланади:

$$n (\text{AgNO}_3) = \frac{c (\text{AgNO}_3) \cdot V (\text{AgNO}_3)}{1000} \quad (9.12)$$

Хлор ионларини чўктириш реакциясидан ортиб қолган AgNO_3 ни титрлашга сарфланган ёрдамчи NH_4SCN эритма моляр эквивалент концентрацияси ва уни ҳажми аник, шу сабабли,

$$n(\text{AgSCN}) = \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \text{ бўлади} \quad (9.13)$$

Анализланувчи моддадаги хлорид эквивалент массаси (9.11) тенглама бўйича топилади:

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN})$$

ва бу нисбатларга (9.12) ва (9.13) тенгламаларни қўйсақ:

$$n(\text{AgCl}) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}$$

Анализланувчи эритмадаги хлор массаси қуйидагига тенг бўлади:

$$m(\text{Cl}) = n(\text{AgCl})M(\text{Cl}) = \left[\frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right] M(\text{Cl})$$

Қайта титрлаш натижалари ҳар доим асосий қўшилган ишчи модда эквивалент миқдори билан аниқланувчи компонентни реакцияга киришинидан қолган эритма миқдорини айирмаси бўйича ҳисобланади.

Қолдиқ бўйича титрлаш хатосини ҳам (7.9) тенглама орқали ҳисоблаш мумкин, аммо ҳисобни соддалаштириш учун ҳар икки эритма концентрацияси бир хил деб олинади. У ҳолда (9.14) тенглама қуйидаги ҳолга ўтади.

$$m(\text{Cl}) = \frac{c}{1000} (V_1 - V_2) M(\text{Cl}) = \frac{c \Delta V}{1000} M(\text{Cl}) \quad (9.15)$$

бўлади.

бунда, $V_1 = V(\text{AgNO}_3)$, $V_2 = V(\text{NH}_4\text{SCN})$ бўлса, у ҳолда $c = c(\text{AgNO}_3) = c(\text{NH}_4\text{SCN})$ ва $\Delta V = V_1 - V_2$ бўлади. (9.15) тенгламага (7.9) формулани қўйилса:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{\Delta V}\right)^2} \quad (9.16)$$

Моляр эквивалент концентрация S_c ни тенглама (9.16) бўйича аниқлашдаги хатолик, ҳар қайси эритмадан

топилган хатоликка боғлиқ бўлади ва хатоликларни жамлаш коидасига биноан (7.8) формула ёрдамида қуйидагига тенг бўлади:

$$S_c = \sqrt{S_1^2 + S_2^2} \quad (9.17)$$

бунда S_{V_1} ва S_{V_2} лар AgNO_3 ва NH_4SCN эритмаларининг моляр эквивалент концентрацияларига тегишли хатоликлардир.

Эритма ҳажми айирмалари $S_{\Delta V}$ даги хатолик ҳам (7.8) формула бўйича ҳисобланади:

$$S_{\Delta V} = \sqrt{S_{V_1}^2 + S_{V_2}^2} \quad (9.18)$$

S_{V_1} ва S_{V_2} лар AgNO_3 ва NH_4SCN ҳажмларини ўлчашдаги хатоликдир.

(9.17) ва (9.18) тенгламаларни (9.16) га қўйсак,

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{c^2} + \frac{S_{V_1}^2 + S_{V_2}^2}{(\Delta V)^2}} \quad (9.19)$$

Агар 0,1 Н эритма билан ишлашда моляр эквивалент концентрациясини аниқлашдаги хатолик $\pm 0,0002$ ҳамда ишчи эритма ҳажмларини ўлчашдаги хатолик $\pm 0,02$ мл деб олинса, унинг қийматларини (9.19) тенгламага қўйсак, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$\begin{aligned} \frac{S_m}{m} &= \sqrt{\frac{2(2 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-2}} + \frac{2(0,02)^2}{(\Delta V)^2}} = \\ &= \sqrt{8 \cdot 10^{-6} + \frac{8 \cdot 10^{-4}}{(\Delta V)^2}} \end{aligned} \quad (9.20)$$

Анализдаги йўл қўйилган хатолик титрлашда қўлланилган ишчи эритма ҳажмларининг айирмасига кўп даражада боғлиқ эканлиги (9.20) тенгламадан кўриниб турибди, яъни эритма ҳажмларининг фарқи ўсиши билан хатолик камаяди. (9.20) тенглама бўйича ҳисоблаш шуни кўрсатдики, агар $\Delta V = 1,0$ мл бўлса анализдаги нисбий хатолик 2,8 % $\Delta V = 5,0$ мл бўлса 0,63 %, ҳамда $\Delta V = 25,0$ мл да эса 0,32 % гача камаяр экан. Бинобарин қайта титрлашда 0,1 н ишчи эритмадан 10,0 мл кам ҳажмда олиш мақсадга мувофиқ эмас экан, акс ҳолда хатолик катта бўлади. Келтирилган ҳисоблар тахминий

характердаги ҳисоблардир, чунки титрлашда йўл қўйилган ва охириги тавсиялар эритма ҳажми $\Delta V = 10,0$ мл мутлақо аҳамиятга эга эмас. Аммо ишчи эритма ҳажмларининг фарқи кичик бўлса, анализ хатоси катта бўлиши ҳар қандай ҳолда ҳам ҳаққоний бўлиб қолади.

9.3. Титрлаш эгри чизиклари

Титриметрик анализ усулининг асосий босқичларидан бири титрлаш эгри чизиклари ҳисобланади. У титрлаш давомида реакцияга иштирок этаётган эритма концентрациясини (ёки концентрация логарифми ёки эритмани қандайдир хоссаси ёки характери) қўшилаётган титрант ҳажми (ёки титрлаш даражаси) га боғлиқлигини график асосида тушунтириб беради. Масалан, кислота-асосли бирикиш реакциясини эритма pH и характерлаб беради.

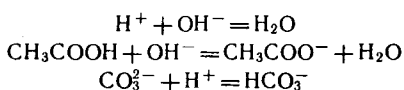
Назарий ҳисоблашлар ҳамда тажрибада топилган титрлаш эгри чизикларини фарқ қилинади. Титрлаш эгри чизикларини назарий ҳисоблашлар одатда, титрлаш вақтида содир бўладиган реакция мувозанат константаси ва таъсирланувчи модда бошланғич маҳсулоти бўйича бажарилади. Агар титрланувчи ва титрант эритма нормалликлари бир хил ва титрлашга 100,0 мл эритма олинган бўлса, у ҳолда титрантдан қўшилган миллилитр сони титрант билан аниқланувчи модда орасидаги реакция йўналиши (титрлаш даражаси) га тенг бўлади. Бундай эгри чизиклар энг муҳим айти титрлашда аниқ натижа олиш учун моляр бўлган индикатор танлашни таъмин этади. Тажриба йўли билан титрлаш эгри чизикни титрлаш даврида қандайдир система хоссасини (оптик зичлик, ток диффузияси ва ҳ.к.) қўшилаётган титрант ҳажмига боғлиқлиги бўйича, тегишли график чизилади. Бундай эгри чизиклар эквивалент нуктани аниқ топишга хизмат қилади. Булар ҳақида дарсликларнинг иккинчи қисмида кўрилади.

9.4. Титриметрик анализнинг асосий усуллари

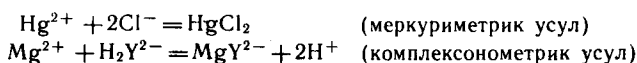
Титриметрик анализда турли типдаги реакциялар кислота-асосли бирикиш, комплекс ҳосил бўлиши ва ҳоказо реакциялар қўлланилади. Бу типдаги реакциялар титриметрик анализ шартларини таъсирлантириши керак. Айрим титриметрик усуллар асосий реакция типини бўйича ёки титрант номи билан айтилади (масалан, аргентометрик

усулда AgNO_3 титрант, перманганатометрияда — KMnO_4 эритмаси ва бошқалар). Титрлаш усулда эквивалент нукта топишга қараб рангли индикатор қўллашга асослаш, потенциометрик, кондуктометрик, фотометрик ва бошқа усулларга ажратилади ва ҳоказо. Титриметрик анализда қўлланадиган асосий реакцияга биноан бу усул қуйидаги титриметрик анализ синфларига ажратилади.

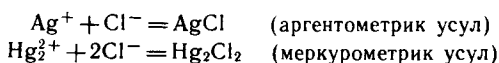
1. Кислотали-асосли бирикиш усули протон бериш жараёни билан боғлиқ:



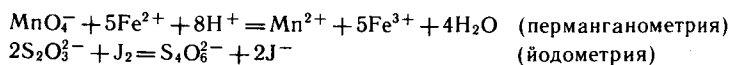
2. Комплексонометрик усуллар координацион бирикма ҳосил бўлиш реакцияларидан фойдаланилади:



3. Чўктириш усули реакция маҳсулотиди кам эрувчи чўкма ҳосил бўлишга асосланган:



4. Оксидланиш-қайтарилиш усули кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакцияларни бирлаштиради:



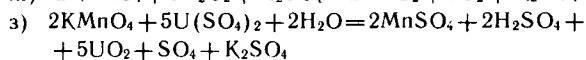
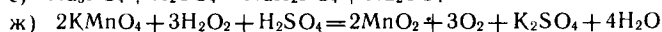
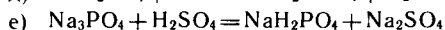
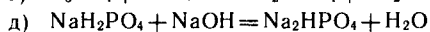
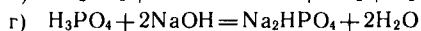
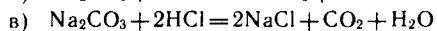
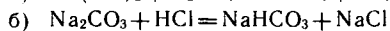
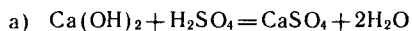
Ҳар бир усулнинг аналитик характерлаш унинг асосий моҳиятини ўз ичига олади: жумладан, ишчи эритмалар тайёрлаш ва уларнинг хоссалари, титрлаш эгри чизик кўринишлари, аниқлашдаги хатоликлар, эквивалент нуктада индикатор танлаш ва амалда қўллаш кабилардир.

Саволлар

1. Нима учун чўкма ҳосил бўлишга асосланган усулларда гравиметрик усулга нисбатан реакцияни охирига боришига талаб юкори?

2. HCl хлорид кислотани титрланган NaOH ва $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ эритмалари билан стандартланиши мумкин. Бу усуллардан қайси бири аниқ натижа беради ва нима учун.

3. Қуйидаги реакцияларда эквивалентлик факторини аниқланг:



КИСЛОТА-АСОСЛИ ТИТРЛАШ

10.1. Ишчи эритмалар

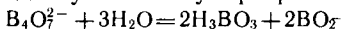
Айни бобни ўрганишдан олдин илгари ўтилган кислота-асосли ўзаро таъсирлашувга тегишли материалларни қайтариш керак (4- бобга қаранг).

Кислота-асосли титрлаш усули протонни титрантдан титрланувчи моддага ёки титрланувчи моддадан титрантга ўтишига асосланади. Кислота-асосли таъсирланиш реакцияси стехиометрик ва юкори даражада тезлик билан йўналиши керак.

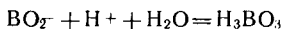
Ишчи стандарт эритма сифатида 0,05 дан 0,1 моль/л концентрацияли кучли кислоталар (HCl , H_2SO_4 ва б.), ўша концентрацияли кучли асос (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ва б.) лар қўлланилади. Кислота эритмалари барқарор бўлиб, уларни кераклича узок вақт моддада саклаш мумкин. Ишкор эритмалари ҳам барқарор, аммо шиша билан таъсирланмаслик учун уларни мўмланган шиша ёки фторпластли идишларда саклаш тавсия этилади. Ишкор эритмалари ҳаводан углерод (IV)-оксидни ютишини ҳам ҳисобга олиш керак.

Кислота ва ишкорларни аниқ концентрацияларини биронта бирламчи титрланган модда билан стандартланади. Кислотани стандартлаш учун кўпинча натрий карбонат Na_2CO_3 (сода) ёки натрий декагидротетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) дан фойдаланилади.

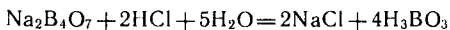
Бура эритилганда сув билан ўзаро реакцияга киришади:



ва ҳосил бўлган метаборат кислота билан титрланади:



Шундай қилиб, 1 моль бурани титрлаш учун 2 моль H^+ сарфланади:

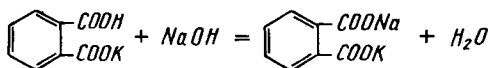


ва бурани моляр эквивалент массаси қуйидагига тенг бўлади:

$$M(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 1/2 M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г/моль}$$

Буранинг молекуляр эквивалент массасини катта бўлиши унинг ютуқларидан биридир.

Ишқор эритмаси калий гидрофталат бўйича стандартланади.



Шунга ўхшаш оксалат, бензой $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ва бошқа кислоталар билан ҳам стандартлаш мумкин.

Агар кислотанинг моляр эквивалент концентрацияси аниқ бўлса, у ҳолда бу эритмани ишқор концентрациясини стандартлаш учун қўллаш мумкин. Худди шундай, агар ишқор эритмасининг концентрацияси маълум бўлса, у ҳолда кислоталар концентрациясини стандартланади.

Титрланган стандарт эритмаларни тайёрлашда саноатда чиқариладиган махсус ампулалардан (фиксанал) фойдаланиш вақтни анча тежайди. Фиксаналлар ўзида аниқ миқдордаги моддани тутати. Фиксаналларни ўлчов қолбада эритиш ёки суюлтириш титрланган стандарт эритма олиш имконини беради.

10.2. Титрлаш эгри чизиқлари ва индикатор танлаш

Кислота-асосли бирикиш реакциясига асосланган усулларда, титрлаш эгри чизиқлар эритма рН ини одатда қўшилган эритмани ҳажмига боғлиқ бўлишини кўрсатади. Титрлаш эгри чизиқларни тузишда рН қиймати ҳисобланади:

1. Эквивалент нуктага қадар (э.н.к); 2. Эквивалент нуктада (э.н);

3. Эквивалент нуктадан кейин (э.н.к).

10.2.1. Кучли кислоталарни кучли асослар билан титрлаш эгри чизиқлари

Уй ҳароратида 100,0 мл 0,1 М HCl эритмасини 0,1 М HCl билан титрлаш эгри чизиқларини ҳисоблайлик. Ҳисоблашни соддалаштириш учун эритмани ҳажми ўзгармайди ва эритма концентрацияси билан активлик орасидаги фарқ сезиларли эмас деб оламиз. Титрлаш эгри чизигининг тузилиши одатда титрланувчи эритма рН ини ҳисоблашдан бошланади. Кучли кислота ва асос (ишқорлар) суви эритмада диссоциланади, шу сабабли H^+ ионлари концентрацияси HCl концентрациясига тенг

бўлади, яъни $0,10 \text{ M}$ ва бинобарин $\text{pH}=1,0$ бўлади. Эквивалент нуктага қадар HCl эритма pH титрланмай қолган кислота концентрацияси бўйича аниқланади. Энди $10,0 \text{ мл}$ ишқор қўшилди дейлик. Бунда барча кислотанинг 10% и реакцияга киришади ва эритмада 90% HCl титрланмай қолади. Эритмада водород ионлари концентрацияси $\text{H}^+=0,1 \cdot 0,9=0,09 \text{ моль/л}$, яъни $\text{pH}=-\lg(0,09)=1,05$ га тенг бўлади. Титрлаш вақтида эритма ҳажмини ортиши ҳисобига модда концентрациясининг ўзгаришини эътиборга олиб, концентрация қиймати-
ни $\frac{100}{100+v}$ коэффициентга кўпайтириб ҳисоблаш керак,

бунда v -қўшилган титрант ҳажми. Агар 50 мл микдор қўшилса, дастлаб олинган кислотанинг 50% реакцияга киришади ва эритмада водород ионларининг концентрацияси $\text{H}^+=0,1 \cdot 0,5=0,05 \text{ моль/л}$ ва $\text{pH}=-\lg(0,05)=1,30$ бўлади. Энди 90 мл ишқор қўшилди дейлик, у ҳолда эритмада эркин ҳолда қолган кислотанинг микдори унинг бошланғич микдорига нисбатан 10 марта кам бўлади, яъни 10% HCl титрланмай қолади. У ҳолда $[\text{H}^+]=0,1 \cdot 0,1=1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ва $\text{pH}=2,0$ га тенг бўлади. Титрлаётган эритмага 99 мл ишқор қўшилганда $[\text{H}^+]=0,1 \cdot 0,1=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ва $\text{pH}=3,00$ бўлади. Агар $99,9 \text{ мл}$ ишқор қўшилса, у ҳолда $\text{H}^+=0,1 \cdot 10^{-3}=1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ ва $\text{pH}=4$ бўлади. Эквивалент нуктада, яъни кислотанинг ҳаммаси ишқор билан таъсирлашганда эритма pH и сувнинг автопротолизи билан ҳисобланади ва у $7,00$ га тенг бўлади.

Эквивалент нуктадан кейин эритма pH ишқор қўшилган микдори бўйича ҳисобланади. Эритмада OH^- ионлари концентрацияси қўшилган NaOH ишқорга тенг микёсда ортади. Агар $0,1 \text{ мл}$ ишқор қўшилса у ҳолда $[\text{OH}^-]=0,1 \cdot 10^{-3}=1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$, $[\text{H}^+]=\frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,0 \cdot 10^{-4}}=1,0 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л}$ ва $\text{pH}=10,00$ бўлади. Қўшилган ишқор $1,0 \text{ мл}$ бўлса $[\text{OH}^-]=0,1 \cdot 10^{-2}=1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; $[\text{H}^+]=1,0 \cdot 10^{-14} / 1,0 \cdot 10^{-3}=1,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$ ва $\text{pH}=11,00$ бўлади. Айни усуллар билан олинган натижалар асосида титрлаш эгри чизиғи тузилади. Унинг учун координаталарга $\text{pH}-v(\text{NaOH})$ қўйилади. ($10,1$ -расм). Абсцисса ўқига параллел $\text{pH}=7$ да кесиб ўтган чизик нейтрал чизик дейилади. Ордината ўқига параллел ва абсцисса ўқини $v(\text{NaOH})=100,0 \text{ мл}$ ҳажмда кесиб ўтган чизик эквивалент чизиғи дейилади: айни тўғри

чизикдан чапдан ўннга томонда кислотанинг ортикча микдори, ўнгрокда эса ортикча ишқор микдори қўйилади. Титрлаш эгри чизикли эквивалент билан кесишган жойи эквивалент нукта ҳамда уни нейтраллик чизиги билан кесишган жойи эса нейтралланиш нуктаси дейилади. Кўриниб турибдики, кучли кислотани кучли асос билан титрлашда эквивалент ва нейтрал нукталар бири-бирига мос келар экан.

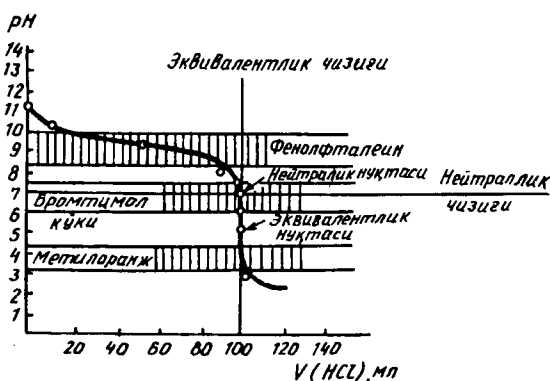
Титрлаш эгри чизигини умумий ҳолати ўзига хос кўринишга эга. Титрлаш бошида рН жуда кам ўзгаради. Расмдан кўриниб турибдики, агар жумладан, кислотани ярми титрланганда ($v(\text{NaOH})=50,0$ мл), эритма рН и бошланғич ҳолга нисбатан 0,3 бирликка (яъни 1,00 дан 1,30 гача), агар 90 % титрланса, у ҳолда рН фақат 1 бирликка камаяди. Эритмада қолган кислота концентрациясининг камаё бориши билан рН ни кескин ўзгаришига олиб келади. Кислота микдори 90 дан 99 % гача титрланганда эритма рН ини 1 бирликка ўзгаришига олиб келади (2,00 дан 3,00 гача). Худди шунга ўхшаш 99 % дан 99,9 % гача титрланганда ҳам шундай (3,00 дан 4,00 гача), яъни 0,9 % ўзгаради. Охирги 0,1 % кислотани титрлаш рН ни 3 бирликка (4,00 дан 7,00 гача) ўзгаришига олиб келади. Эритмага эквивалент микдорга нисбатан 0,1 % NaOH ортикча қўшилганда ҳам рН ни 3 бирликка ўзгартиради ва $\text{pH}=10,0$ га тенг бўлади.

! Эквивалент нукта яқинида рН ни кескин ўзгариши титрлаш сакрамаси дейилади.

Бу титрлаш эгри чизигини энг муҳим томони ҳисобланади, чунки титрлаш сакрамаси бўйича индикатор танланади ва бошқа масалалар ҳал қилинади. Титрлаш вақтида рН ни кескин ўзгариш соҳаси реакция мувозанат константаси ва реагентлар концентрацияси билан аниқланади. Аналитик мутахассис томонидан сакрамани микдорий жиҳатдан баҳолаш анализ талаб қилинган натижаларига боғлиқ. Қўпчилик титриметрик усулларда хатолик $\pm 0,1$ % дан ортмайди. Шу сабабли сакрама катталиги эритма 0,1 % титрланмай қолгандаги ёки титрлашни 0,1 % ўтказиб юборганда рН ни ўзгариши билан содир бўлади, деб ҳисобланади. Агар йўл қўйиладиган анализ хатолиги 1 % бўлса, у ҳолда титрлаш сакрамасини-эритма титрлашини эквивалент нуктадан ўтказиб юборилган қийматига нисбатан 1 % га титрланмай қолгандаги рН ўзгаришини

ҳисоблаш мумкин. Титрлаш сакрамасини аниқлашда бошқа мулоҳазалар камдан-кам бўлади. Айни кўрилатган ҳолда титрлаш сакрамаси $\pm 0,1$ % оралиғида бўлади. Бунда $pH=6,0$ бирликка ($pH=4,0$ дан $10,0$ гача) тенг бўлади. Амалда эса, титрлаш сакрамаси бир оз кичик бўлади, чунки эквивалент нукта яқинида эритма ҳажми тахминан 2 марта ортади. Водород ионлари концентрациясини қўшилаётган титрант ҳажмини ҳисобга олиб, аниқ ҳисоблаш мумкин. Яъни, $v(NaOH) = 99,9$ мл, $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$. $\frac{100,0}{100,0+99,9} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, бундан $pH = - (5,7) = 4,3$ бўлади. $V(NaOH) = 100,1$ мл бўлганда $[OH^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$. $\frac{100,0}{100,0+100,1} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л ва $pH=9,7$ га тенг бўлади.

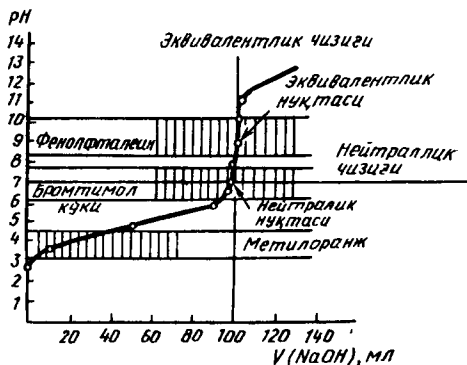
Шундай қилиб, ҳақиқий титрлаш сакрамаси $pH=4,3$ дан $9,7$ гача, яъни $pH=5,4$ га ўзгарар экан. Суюлтириш ҳисобга олинмаганда $pH=6,0$ бўлар эди. Кўриниб турибдики, тахминан ҳисоблаш билан аниқ ҳисоблашдаги катталиқнинг фарқи унча катта эмас экан. Кучли кислотани кучли ишқор билан титрлашда эквивалент нуктада эритма pH и сувни автопротолизи (ионланиши) билан аниқланади. У реагентлар концентрациясига боғлиқ бўлмай, уй ҳароратида доимо $7,0$ га тенг (агар эффект берувчи ион кучини ҳисобга олинмаса) бўлади.



10.1- расм. 100,0 мл 0,1 М HCl ни 0,1 М NaOH эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи.

Титрлаш сақрама катталиги реакцияда таъсирланувчи модда концентрациясига боғликлигини рН ҳисоблаш натижалари кўрсатди. Реагентлар концентрацияси қанча кичик бўлса, титрлаш сақрамаси ҳам шунча кичик бўлади. Расм 10,1 да нукталар билан 100,0 мл 0,01 М НСІ 0,01 М NaOH билан титрлаш чизиғи кўрсатилган. У ҳолда сақрама 4,00 бирликка тенг (5,00 дан 9,00 гача) бўлади. Реагентлар концентрацияси камайиши билан сақрама ҳам камаяди.

Ҳароратни ортиши билан сувни ион кўпайтмасини ортиради, бу ҳам титрлашда сақрамани кичрайтиради. Масалан, 80°C да сувни ион кўпайтмаси $2,4 \cdot 10^{-13}$ ва бинобарин айни ҳароратда эквивалент нуктада $[H^+] = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-13}} = 4,9 \cdot 10^{-7}$ моль/л бу рН=6,31 га тенг келади. Эквивалент нуктага қадар барча ҳароратда ҳам титрлаш эгри чизиғи бўлаги амалда ўзгармай қолади, чунки у титрланмай қолган кислота концентрацияси билан



10.2- расм. 100,0 мл 0,1 М NaOH ни 0,1 М НСІ эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

аниқланади. Эквивалент нуктадан кейин, масалан, қайси-ки НСІ ни титрлаш 0,1 % га ўтказиб юборилган вақтда водород ионлари концентрацияси $[H^+] =$

$$\frac{2,4 \cdot 10^{-13}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 2,4 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л ва рН}=10,00 \text{ бўлмай,}$$

рН=8,62 бўлади. Титрлаш сақрамаси ҳарорат 80°C бўлганда, уйдаги каби рН=6,0 бўлмай, балки 4,6 (рН=4,00 дан рН=8,62) бўлар экан.

Кучли асосни кучли кислота билан титрлаш эгри

чизиқлари ҳам худди шунга ўхшаш ҳисобланади, фақат кучли кислотани кучли ишкор билан титрлаш эгри чизигини акс кўриниши бўлади (10,2- расм). Эквивалент нуктага қадар рН титрланмай қолган ишкор концентрацияси билан аниқланса, эквивалент нуктадан кейин эса қўшилган кислота концентрацияси бўйича топилади. Эквивалент нуктада эритма нейтрал ($pH=7,0$) бўлади. Сакрама катталиги ва унинг ҳолати ҳам кучли кислотани кучли асос билан титрлаш каби бўлиб қолади.

Индикатор танлаш. Титриметрик анализда эквивалент нуктани аниқлаш учун индикаторлар (лотинча, indicate — кўрсатмоқ, белгиламоқ) қўлланилади. Титриметрик анализ (1729) аниқлаш даврида асос сифатида биринчи бўлиб калий карбонат поташ қўлланилиб, эквивалент нуктани газ ажралишининг тўхташи билан белгиланади. Кейинчалик, кислота-асосли титрлашда рангли индикаторлар кенг тарқалди. Бундай рангли эритма рН га боғлиқ бўлади. Рангли индикаторларни титрлашни биринчи бўлиб 1767 й. У. Люйс бажарди ва биринчи қўллаган индикатор лакмус бўлди, гарчи турли ўсимлик ва экстрактларни индикаторлик хоссалари анча олдин маълум бўлса ҳам, биринчи бўлиб лакмусни қўллади.

XIX аср охирида титриметрик анализ амалиётида синтез йўли билан олинган синтетик индикаторларни қўллай бошладилар: аввало фенолфталеин, сўнгра азобўёқ ва бошқа бирикмалар. Синтетик индикаторларни қўлланилиши титриметрик анализ усулининг аниқлигини оширишга сезиларли ҳисса қўшди, чунки турли табиий модда аралашмалари ҳисобланган; ўсимликлар экстрактининг аниқлиги чегараланган бўлиб, ҳар доим ўхшаш натижа бермас эди. Ўсимликлар экстрактдан ҳозирги вақтгача маълум аҳамиятга эга бўлган лакмус ва куркум бўлиб, асосан модданинг сифатини текширишда қўлланилди.

Кислота-асосли индикаторлар ўтиш интервали эквивалент нуктага эришилдими ёки йўқми бундан қатъи назар ўз рангини ўзгартиради. Тўғри танланган индикатор титрлаш сакрама соҳасидаги ўз рангини ўзгартиради. Индикатор тўғри танланмаса, у ҳолда эквивалент нуктадан анча олдин (тўла титрланмаган эритма) ёки ундан кейин (титрлаш ўтказиб юборилган) ўз рангини ўзгартиради.

Индикаторни титрлаш эгри чизиғи бўйича танлаб олинади. Бунинг учун титрлаш эгри чизиғи графигига индикаторни ўтиш оралиғини қўйилади. *Тўғри танлаб олинган индикатор ўтиш интервали тўла ёки қисман титрлаш сакрамаси билан қўлланилади.* Агар бундай ҳолат бўлмаса, аини титрлаш учун индикатор ярамайди. Расм 10.1 да бир неча индикаторнинг ўтиш интервали туширилган. Тропеолин 00 ни ўтиш интервали $pH=1,4$ дан $3,2$ оралиғида ва аини титрлаш учун мутлақо яроксиз ҳисобланади. Ўтиш интервали $3,1$ дан $4,4$ гача бўлган метилоранж қисман титрлаш сакрамасини забт этади ва бундай титрлашга қўллаш мумкин бўлади. У $0,01$ М HCl ни титрлашга эса энди мутлақо ярамайди. Ўтиш интервали титрлаш сакрамасини ўртасида (pH $6,0 \dots 7,6$) бўлган бромтимол кўки бундай титрлашга имтиёзли индикатор ҳисобланади. Бу индикатор билан $0,01$ М HCl ни ҳам титрлаш мумкин. Аини титрлашга фенолфталеин ҳам қўлланиши мумкин, чунки ўтиш интервали (pH $8,2 \dots 10,0$) титрлаш сакрама қисмини ўз ичига олади. Индикатор билан титрлашни тугатиладиган pH катталиги индикатор кўрсаткичи дейилади ва pT симболи орқали белгиланилади. Одатда титрлаш кўрсаткичи индикаторни ўтиш интервали ўртасида бўлади.

Метилоранж учун $pT=4,0$, фенолфталеинники эса $9,0$ ва ҳ.к. Индикатор танлаш қоидасини ҳам pT тушунчасидан фойдаланиб, маълум тартибга солиш мумкин. *Агар индикатор кўрсаткичи титрлаш сакрама оралиғида бўлса, у аини титрлашга яроқли индикатор ҳисобланади.* Кучли кислотани кучли асос билан титрлашда ҳам бу қоидадан фойдаланилади.

Титрлаш хатоси. Микдоран аини титрлашда ишлатилаётган индикаторнинг эквивалент нуктада pT ва pH қийматини тўғри келмаслиги натижасида титрлаш хатоси содир бўлиши мумкин. Кучли кислотани кучли асос билан ёки аксинча титрлашда водородли ёки гидроксидли хато бўлиши мумкин. Водород ёки H^+ — хатолик, агар $pT < 7$ бўлса, ёки кучли кислотани ишқор билан титрлашда титрлаш тугаллангандан сўнг эритмада кислота тўлиқ титрланмай, бир оз ортиб қолса содир бўлади. Кучли кислотани титрлашда гидроксид хато $pT > 7$ ни характерлайди. Бу эквивалент микдорга нисбатан кучли асос бир оз ортиқча бўлишини кўрсатади.

Водородли хатони қуйидагича баҳолаш мумкин. Агар

с концентрацияли V мл кислота титрланса, у ҳолда титрлаш охирида эритма ҳажми тахминан $2V$ (чунки титрант ҳам ўшандай концентрацияда) марта ортади. Водород ионлар концентрацияси $1,0 \cdot 10^{-pT}$ ва охириги эритмада H^+ ионлари $\frac{10^{-pT} \cdot 2V}{1000}$ моль бўлиб қолади. Бу катталиқ $\%$ процентини кислотанинг бошланғич миқдори-га нисбати H^+ хатога тенг бўлади ва у:

$$\begin{aligned} \delta H^+ &= \frac{1,0 \cdot 10^{pT} \cdot 2V \cdot 100}{1000cV} 100\% = \\ &= 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-pT}}{c} 100\% \end{aligned} \quad (10.1)$$

кислота HCl ва асос $NaOH$ концентрациялари тенг бўлмаган ҳолда 2 кўпайтмани $\frac{V(NaOH) + X(HCl)}{V(NaOH)}$ кўпайт-мага алмаштириш керак. $0,1 M HCl$ ни метилоранж ишти-рокида титрлашда водородли хато $\delta H^+ + 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0} \cdot 100\% = 0,2\%$ ни ташкил этади. Метилоранж ишти-кида $0,01M HCl$ ни титрланганда эса H^+ —хатолик $\delta H^+ = \frac{1,0 \cdot 10^{-4} \cdot 2}{1,0 \cdot 10^{-2}} 100\% = 2,0\%$ ни ташкил этади. Бу одатдаги йўл қўйилган хатоликдан катта, бинобарин суюлтирилган HCl ни титрлашда метилоранж яроксиз ҳисобланади.

Гидроксид хатолик ҳам шу каби ҳисобланади. Титрлаш тамом бўлгандан сўнг эритмада водород ионлари кон-центрацияси 10^{-pT} га тенг бўлса, гидроксид ионлари концентрацияси эса $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = 1,0 \cdot 10^{-(14-pT)}$ бўла-ди. Шундай қилиб, титрлаш тугагандан кейин эритма $\frac{1,0 \cdot 10^{-(14-pT)} \cdot 2V}{1000}$ моль ишкор (V -анализланувчи эритма ҳажми) ни саклайди.

Кислотани бошланғич миқдори (ёки ишкорни) га нисбатан процентда қуйидагича ифодаланади:

$$\begin{aligned} \delta(OH^-) &+ \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-pT)} \cdot 2V \cdot 1000}{1000cV} \cdot 100 = \\ &= \frac{2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-(14-pT)}}{c} \cdot 100\% \end{aligned} \quad (10.2)$$

Гидроксид титрлаш хатолиги (10.2) формула бўйича ҳисобланади.

Агар кислота ва ишқор концентрациялари тенг бўлмаса (10.2) формуладаги 2 коэффициент ўрнига

$$\frac{V(\text{NaOH}):V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})} \text{ кўпайтмасини киритиш керак.}$$

V мл 0,1 М HCl ни индикатор сифатида фенолфталеин иштирокида айни концентрацияли NaOH билан титрлаш, pT=9,0 да тугайди. Титрлашни гидроксидли хатоси

$$\delta \text{OH}^- = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-9)}}{0,1} 100 \% = 0,02 \% \text{ Агар } 0,01 \text{ М HCl}$$

нинг айни шароитда титрлангандаги хатолиги 0,2% ни ташкил этади. Агар фенолфталеин индикатори ўрнига pT=11,0 бўлган ализарин сарик олинса, у ҳолда $\tau \text{OH}^- =$

$$2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-11)}}{0,1} 100 \% = 2,0 \text{ ва } 0,01 \text{ М HCl бўлса, хатолик}$$

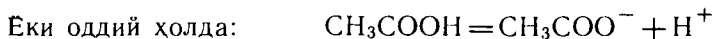
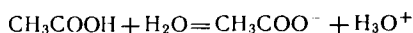
20% га тенг бўлади. Бундай индикатор титрлаш учун бутунлай тўғри келмайди.

pH индикаторлар кислота-асос хоссага эга бўлгани учун титрлаш хатосига маълум таъсир кўрсатади. Чунки индикаторни бир шаклдан иккинчи шаклга ўтиши реагент сарфланишини талаб қилади. Индикатор миқдори камайиши билан бу хатолик ҳам камаёди. Шу сабабли титрлашда энг оз миқдордаги индикатордан фойдаланиш тавсия этилади.

10.2.2. Кучсиз бир негизли кислотани кучли асос билан титрлаш эгри чизиғи

CH₃COOHнинг 100,0 мл 0,100 М эритмасини CH₃COOH нинг 0,100 М NaOH эритмаси билан титрлаш эгри чизиғини ҳисоблаймиз.

Титрлаш эгри чизиғининг бошланиш нуктасидаги эритма pH ни сирка кислотанинг диссоциланиши билан аниқланади:



Бир негизли кислота эритма мувозанатини ҳисоблаш учун 3- бобга қаранг. (3.21) тенгламага мувофиқ $[\text{H}^+] = \sqrt{K_c}$; $[\text{H}^+] + \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ ва $\text{pH} = -(\bar{3},11) = 2,89$.

Эритмага натрий гидроксид қўшилганда реакция натижасида эквивалент миқдорда ацетат ион содир бўлиб, у сирка кислота аралашмаси билан ацетат буфер эритма ҳосил қилади. Айни эритмада водород ионлари концентрацияси ҳамда эквивалент нуктага қадар бўлган эгри чизик соҳалари (3.58) формула бўйича ҳисобланади. Агар эритмага 9,0 мл 0,100 М NaOH қўшилса, у ҳолда реакция натижасида сирка кислота концентрацияси 0,091 моль/л га камаяди ва 0,009 моль/л ацетат ионлари содир бўлади. Айни эритмада водород ионлар концентрацияси $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,091}{0,009} = 1,74 \cdot 10^{-4}$ моль/л, бундан $pH = -(\bar{4},24) = 3,76$ га тенг бўлади.

Ишқор эритмасидан 50,0 мл қўшилганда 50 % сирка кислота реакцияга киришади. Бинобарин эритмада 0,05 мл диссоциланмаган сирка кислота ва 0,05 мл ацетат ионлари қолади. Бу катталиклар ҳисоблаш формуласига қўйиб, эритмадаги водород ионлари концентрациясини ҳисоблаш мумкин: $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ моль/л ва $pH = -(5,24) = 4,76$. 91,0 мл ишқор қўшилса, эритмадаги 0,091 моль/л ацетат ионлари содир бўлишига ва диссоциланмаган сирка кислота 0,0009 моль/л гача камайишига олиб келади. Бунини мувозанат концентрация ҳисоблаш формуласига, $[H^+] \ll 0,009$ шарти билан қўйилса, у ҳолда $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,09}{0,091} = 1,74 \cdot 10^{-6}$ моль/л ва $pH = -(6,24) = 5,76$ га тенг бўлади. Агар 99,0 мл NaOH қўшилса, у ҳолда ацетат ионлари концентрацияси 0,099 гача ортади, сирка кислота концентрацияси эса $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л гача камаяди. Юқорида келтирилган формулага биноан ҳисобланса, қуйидаги ҳосил бўлади:

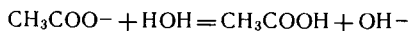
$$[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{0,099} = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л ёки } 6,76$$

га тенг бўлади.

Ишқордан 99,9 мл қўшилса, эритмада сирка кислота-нинг бошланғич миқдоридан факатгина 0,1 % қолади ва унинг концентрацияси $0,1 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л бўлади. Айни эритмада ацетат-ион концентрацияси 0,1 % хатолик билан 0,1 моль/л га, водород ионлари эса $1,74 \cdot 10^{-5}$ $\frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 1,74 \cdot 10^{-6}$ моль/л ва $pH = 7,76$ га тенг бўлади.

Ишқорнинг эквивалент миқдори (100,0 мл NaOH)

эритмада 0,1000 моль/л ацетат-ионлари ҳосил бўлишига олиб келади. Ацетат иони эса кучсиз асос бўлгани учун эритмада ишкорий реакция беради:



Ацетат ионини асосли константаси:

$$\begin{aligned} K_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^b &= \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \\ &= \frac{K_w}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10} \end{aligned}$$

(3.26) формула бўйича $[\text{OH}^-]$ ни топамиз:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,100} = 7,60 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

Бундан

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{7,60 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

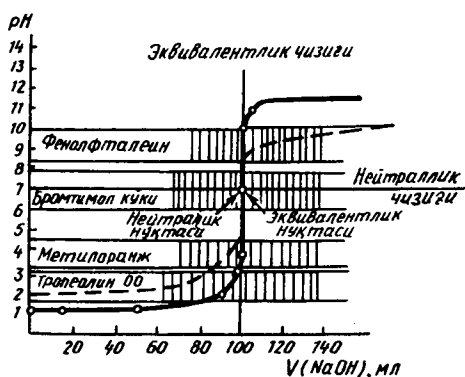
яъни $\text{pH} = -(\bar{9},12) = 8,88$ келиб чиқади.

Эквивалент нуктадан кейин эритма pH и кўшилган ишқор микдори билан аниқланади. Ортиқча 0,1 мл ишқор 100,0 мл га суюлтирилса эритмада $[\text{OH}^-]$ иони концентрацияси қуйидагига тенг бўлади:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1,00 \cdot 0,10}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

яъни $\text{pH} = 10,0$

Ишқор NaOH 1,00 мл ортиқча бўлса, эритмада $[\text{OH}^-]$ ионлари концентрацияси $\frac{0,100 \cdot 100}{100} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л ва $\text{pH} = 11,0$ бўлади. Олинган маълумотлар асосида сирка кислотани NaOH ишқор билан титрлаш эгри чизиги график асосда 10.3-расмда кўрсатилган. 10,3-расмда кўриниб турибдики, эквивалент нуктага кадар, бурилиш бурчаги кучли кислотани титрлашга нисбатан анча юқори бўлса ҳам, эритма pH и бир текисда ўзгариб боради. Титрлаш эгри чизигида нейтрал нукта



10.3- расм. 100,0 мл 0,1 М CH_3COOH ни 0,1 М NaOH эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

лигидир. Чунки 0,1М CH_3COOK ни титрлаш сакрамаси HCl ёки бошқа кучли кислоталарга нисбатан анча кичик бўлиб, у 0,1 М HCl даги $\text{pH}=6$ бирлик ўрнига жами 2,3 бирлик pH га ўзгаради. Кислота концентрациясини камайиши ва ҳароратни ортиши билан сакрама ҳам кичик бўлади. Кислота диссоциланиш константасининг камайиши билан сакрама ҳам камаяди.

Кучсиз кислоталарни титрлашда индикаторлар ва индикатор хатоси. 10.3- расмдан кўриниб турибдики, бромтимол кўки ва метилоранж индикатори ўтиш оралиғи сирка кислотанинг титрлаш сакрамасини қопламайди. Шу сабабли айни титрлаш учун ҳар икки индикаторларни қўллаш мумкин эмас. Сирка кислотани титрлашда энг ярокли индикатор фенолфталеин ҳисобланади. У эритмани эквивалент нуктада кизил рангга бўяйди.

Индикаторни танлаб олиш ёки уни яроқлилигига баҳо бериш учун титрлашда индикатор хатосини ҳисоблаш билан амалга ошириш мумкин. Кучсиз кислотани титрлашда гидроксидли ва кислотали индикатор хато содир бўлиши мумкин. Гидроксидли хато (10.2) формула бўйича ҳисобланади. Агар 0,1 М сирка кислотани титрлашда индикатор сифатида $\text{pT}=9,0$ бўлган фенолфталеин

олинса, гидроксидли хато
$$\delta \text{OH}^- = 2 \frac{10^{-(14-9)}}{0,1} 100 \% = 0,02 \%$$
 айни титрлаш учун фенолфталеиннинг тўғри танланганлигини тасдиқлайди.

Кислотали ёки HA — хато эритмада титрланмай

эквивалент нуктадан олдин кесишади. Эквивалент нукта соҳасида ($\pm 0,1 \%$) титрлаш сакрамаси эритма pH и 7,76 дан $\text{pH}=10,0$ оралиғида кузатилса, эквивалент нуктада эса $\text{pH}=8,88$ да бўлади. Бир негизли кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаш эгри чизиғида ўзига хос хусусияти, эквивалент нуктани нейтрал нуктага тўғри келмаслигидир.

колган кучсиз кислотани борлиги сабабли вужудга келади. Бу хато куйидагича аниқланади.

$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

бунда $[\text{HA}]$ - титрланмай колган кислота концентрацияси; $[\text{A}^-]$ - титрланган концентрация қисми.

Титрланмай колган кислота проценти $\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} 100\%$ га тенг бўлади, лекин титрлаш охирида $[\text{A}^-] \gg [\text{HA}]$ ва $[\text{A}^-] + [\text{HA}] \approx [\text{A}^-]$ бўлади, шу сабабли,

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-] + [\text{HA}]} \approx \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

Кучсиз кислота HA нинг диссоциланиш константаси ифодасидан куйидаги нисбатни осонгина олиш мумкин:

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K} \text{ аммо } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pT}}, K = 10^{-\text{pK}} \text{ бўлгани сабабли,}$$

$$\delta_{\text{HA}} = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} = \frac{10^{-\text{pT}}}{10^{-\text{pK}}} = 10^{\text{pK} - \text{pT}} \quad (10.3)$$

бўлади.

Агар HA -хатолик 0,1 % билан чегараланса, у ҳолда бу олинган кислотанинг умумий миқдорига нисбатан титрланмай колган қисм 0,001 ни ташкил қилади (ёки аynи ҳолда ҳар иккиси титрланган кислота миқдоридан колган улуш ҳисобланади) ва у $\frac{[\text{HA}]}{[\text{R}^-]} \leq 10^{-3}$ бўлади. Бу қийматни (10.3) тенгламага қўйилса, $10^{\text{pK} - \text{pT}}$ ни ҳосил қилинади ёки логарифмланса:

$$\text{pT} \geq \text{pK} + 3 \quad (10.4)$$

Демак, диссоциланиш константаси K бўлган кучсиз кислотани титрлаш учун индикатор pT и 3 ёки ундан ортик бирликда pK дан кўп бўлсин. Масалан, сирка кислотани титрлаш учун $\text{pT} \geq 4,76 + 3 = 7,76$ бўлган индикаторларни ишлатиш мумкин бўлади. Бинобарин, метилоранж индикатори аynи аниқлаш бўйича титрлашга тўғри келмайди. Сирка кислотани титрлаш (10.4) шартини бажариш учун индикатор фенолфталейн ($\text{pT} = 9,0$) тўғри келар экан.

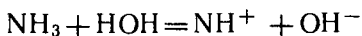
Умумай (10.4) тенглама шартини бажарувчи жуда кўп бошқа индикаторларни қўллаш мумкин. Бунда гидроксидли хато кўрсатилган хатодан ошмаслиги керак.

Ализарин сариғи Р учун рТ=11,0 га тенг. Назарий жиҳатдан қараганда (10.4) шарти бўйича уни сирка кислотани титрлашда ишлатиш мумкин. Лекин, айни ҳолда (10.2) бўйича гидроксидли хато: $\delta \text{OH}^- =$

$$= 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-(14-11)}}{0,1} 100 \% = 2 \% \text{ ни ташкил этади, яъни тахминан одатдаги титрлашга нисбатан бир бирлик юқори ва демак айни титрлашга бу индикаторни тавсия этиш мумкин эмас.}$$

10.2.3. Кучсиз асосни кучли кислота билан титрлаш эгри чизиги

Титрлашни бошидаги нукта эритмадаги кучсиз асос мувозанатини характерлайди. Агар аммиак титрланса, у ҳолда эритма рНи қуйидаги мувозанат билан аникланади:



0,1 М аммиак NH_3 эритмасида OH^- ионлари концентрациясини (3.26) формула бўйича ҳисоблаш мумкин: $[\text{OH}^-]$

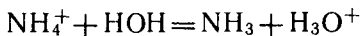
$$= \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л, ундан } [\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{1,33 \cdot 10^{-3}} = 7,52 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л ва } \text{pH} = -(\lg 8,8) = 11,12.$$

Айни эритма 100,0 мл га 9,0 мл 0,1 М HCl қўшилса, $[\text{NH}_4^+]$ аммиак концентрацияси 0,091 моль/л гача камайса, аммоний иони концентрацияси эса 0,009 моль/л га ортади. Натижада кучсиз асос ва унинг туташ кислота аралашмасы, яъни буфер эритма ҳосил бўлади. Унинг рН ини (3.13) формулани ҳисобга олган ҳолда (3.59) тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$\text{pH} = 14,00 - 4,75 + \lg \frac{0,091}{0,009} = 10,25.$$

Худди шу нисбатлар бўйича, эритма ҳажмини ўзгартмай (100,0 мл) эквивалент нуктага қадар қолган эгри чизиқни ҳисобланади. Ҳисоблаш натижалари 10.1-жадвалда келтирилган.

Эквивалент нуктада эритмада фақатгина кучсиз кислота мавжуд бўлиб, у сув билан протолитик мувозанатда бўлади:



10.1- жадвал. 100,0 мл 0,1 М NH_3 га 0,1 М HCl қўшилганда рН нинг ўзгариши

тн	Қўшилган 0,1 М HCl , мл	$[\text{NH}_3]$	$[\text{NH}_4^+]$	$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$	рН
1	50,00	0,05	0,05	1,0	9,25
2	91,00	0,009	0,091	0,1	8,25
3	99,00	$1 \cdot 10^{-3}$	0,099	$1,0 \cdot 10^{-2}$	7,25
4	99,90	$1 \cdot 10^{-4}$	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-3}$	6,25

Эритмада $[\text{H}^+]$ ионлари концентрацияси $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{NH}_4^+} c_{\text{NH}_4^+}} = \sqrt{5,68 \cdot 10^{-10} \cdot 0,10} = 7,54 \cdot 10^{-6}$ моль/л ва $\text{pH} = -(\bar{6},88) = 5,12$ га тенг бўлади.

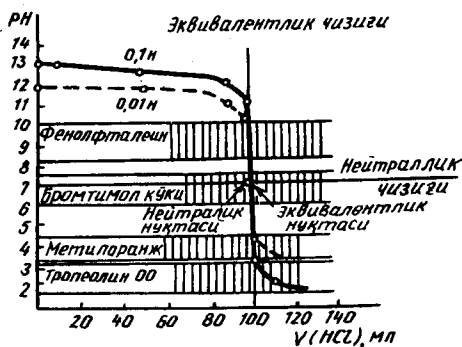
Эквивалент нуктадан кейин эса эритма рН қўшилган кислота микдори бўйича аниқланади. Эритма 100,0 мл хажмига 0,1 мл HCl қўшилганда $[\text{H}^+] =$

$\frac{0,10 \cdot 0,10}{100,0} = 1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, яъни 4,00 бўлади. Айни

хажмда эритмага 1,0 мл кислота қўшилса, $[\text{H}^+] = \frac{0,10 \cdot 1,00}{100,0} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л ва бу $\text{pH} = 3,00$ га тўғри

келади. Берилган маълумотлар бўйича аммиакни титрлаш эгри чизиги 10,4- расмда келтирилган. Бу расмда титрлаш даврида рН ни ва эквивалент нукта яқинида сакрамани бир текисда ка- майишини кўрсатиб ўтиш мумкин. Титр- лаш сакрамаси бу- тунлай кислотали со- хада бўлади.

Эквивалент нукта $\text{pH} = 5,12$ да жойлаш- ган бўлгани сабабли нейтрал нуктага тўғ- ри келмайди. 0,1 М аммиакли титрлашда $\pm 0,1\%$ доирасида бўлса, эквивалент нукта $\text{pH} = 6,25$ дан



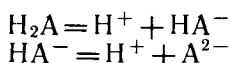
10,4- расм. 100,0 мл 0,1 NH_3 ни 0,1 М HCl эритмаси билан титрлаш эгри чизиги

4,00 гача ва у тахминан $pH=2,3$ ни ташкил килади. Бу куч-ли ишқорга нисбатан титрлаш сакрама бирмунча кичик ($pH-6$ бирлик) эканлигини кўрсатади.

10.2.4. Кўп негизли (полипротонли) кислота ва асосларни титрлаш эгри чизиклари

Бир ва кўп негизли кислотани титрлаш эгри чизиклари-ни фарқи, кўп негизли кислоталарни боскичли диссоцила-нишидадир. Натижада икки ёки ундан кўп титрлаш сакрамаси вужудга келади. Кўп негизли кислоталарни биринчи эквивалент нуктада титрлаш сакрамаси худди бир негизли кислоталарни титрлаш эгри чизигини ҳисоблаш (3.21), (3.28) каби бажарилади. Бунда кўп негизли кислоталарни фақат биринчи боскич диссоциланиши эътиборга олинади. Кислоталарни биринчи боскич бўйи-ча титрлаш эквивалент нукта аниқлиги кислотани боскич-ли диссоциланиш константасига боғлиқ бўлади.

Айни мақсад билан H_2A ни боскич билан диссоцилани-шини кўрайлик



ва у K_1 ва K_2 константа билан характерланади:

$$K_1 = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, \quad K_2 = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

H_2A кислотани биринчи боскич бўйича титрлаш хатоси 1,0 % дан катта бўлганда, у кислотани ишқор билан биринчи боскич бўйича бирикиши 92 % дан кичик, иккинчи боскич эса 1 % дан катта бўлмаслиги керак. Бу шароитларни қуйидаги нисбатда ёзиш мумкин:

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \geq \frac{99}{1} \quad (10.5)$$

ва

$$\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \leq \frac{1}{99} \quad (10.6)$$

Лекин, диссоциланиш константа ифодасидан:

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \quad (10.7)$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (10.8)$$

бўлади.

(10.5) ифодани (10.7) билан ва (10.6) ни (10.8) билан бирга қўшилса:

$$\frac{K_1}{[H^+]} \geq \frac{99}{1} \quad (10.9)$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} \leq \frac{1}{99} \quad (10.10)$$

(10.9) ва (10.10) тенгламадаги $[H^+]$ қиймати кўрсатилган эритманинг ўзигагина тааллуқлидир. Шу сабабли улар ўзаро тенгдир. (10.9) тенгламани (10.10) га бўлинса ва тегишли қисқартиришлар киритилса, қуйидаги нисбат ҳосил бўлади:

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 99 \cdot 99 \text{ ёки } \frac{K_1}{K_2} \geq 10^4 \quad (10.11)$$

Кўп негизли кислоталарни биринчи боскич диссоциланишга қадар титрлашдаги хатолик 1 % дан ошмаса, ҳамда агар иккинчи боскич диссоциланиш константа биринчисига нисбатан 4 бирликка кичик бўлса, у ҳолда (10.11) даги нисбатлар ундай кислоталарни титрлаш мумкин эканлигини кўрсатади.

Шунга ўхшаш ҳисоблашлар, агар диссоциланиш константаси фарқи 6 ёки ундан катта бирлик бўлса, аниқлашдаги хато 0,1 % гача пасайиши мумкинлигини кўрсатади.

Масалан, фосфат кислота H_3PO_4 да $pK_1=2,12$; $pK_2=7,21$ ва $pK_3=12,8$. Диссоциланишнинг иккинчи константаси биринчидан тахминан 5 бирликка фаркланади, бинобарин фосфат кислотани биринчи боскич бўйича титрлашдаги хато 1 % дан кичик, аммо 0,1 % дан катта бўлади. Оксалат кислота учун $pK_1=1,25$; $pK_2=4,27$, шу сабабли уни титрлашда хато 1 % дан катта бўлади.

Айтайлик, 100,0 мл 0,100 М H_3PO_4 билан 0,100 М NaOH нинг титрлаш эгри чизиғини ҳисоблаймиз. Титрлаш эгри чизиқни биринчи нукта бўйича $[H^+]$ ионлари концентрациясини (3.21) тенглама бўйича топамиз; $[H^+] = \sqrt{7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1} = 2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ва $pH=1,55$. Бу таркибни яқинлашган қийматига аниқлик киритиш амалда талаб қилинмайди, чунки у индикатор танлашга таъсир қилмайди. Эритмага 9,0 мл ишқор қўшилгандан кейин $H_2PO_4^-$ мувозанат концентрацияси $0,009 + [H^+]$ ва диссо-

циланмаган кислота эса $\text{H}_3\text{PO}_4 = 0,091 - [\text{H}^+]$ ни ташкил этади. Кислота мувозанат концентрациясини биринчи босқич диссоциланиш константа ифодасига қўйсак:

$$\frac{[\text{H}^+](0,009 + [\text{H}^+])}{0,091 - [\text{H}^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3}$$

бўлади.

Биринчи яқинлашга $\text{H}^+ \ll 0,009$ ва бундан келиб чикиб, $0,009 + [\text{H}^+] \simeq 0,009$ ва $0,091 - [\text{H}^+] \simeq 0,091$ бўлади.

У ҳолда $[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,091}{0,009} = 7,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л ни ола-

миз. Айни усулда йўл қўйилган $[\text{H}^+] \ll 0,009$ моль/л ўзини оклай олмаганлиги жавобдан кўриниб турибди. Аниқ жавоб олиш учун изчиллик билан яқинлашиш усули ёки квадрат тенгламани ечишдан фойдаланиш керак. Квадрат тенгламани ечиш:

$$[\text{H}^+] = -\frac{0,009 + 7,6 \cdot 10^{-3}}{2} + \sqrt{\left(\frac{-0,009 + 7,6 \cdot 10^{-3}}{2}\right)^2 + 7,6 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0091} = 1,92 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

ва $\text{pH} = -(2,28) = 1,72$

Эритмага 50,0 мл NaOH қўшганда янги мувозанат концентрация қарор топади: $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,05 + [\text{H}^+]$; $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,05 - [\text{H}^+]$ $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0,05 - [\text{H}^+]$. У ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{H}^+](0,05 + [\text{H}^+])}{0,05 - [\text{H}^+]} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ Тенглама (3.58) бўйича би-}$$

ринчи яқинлашишдаги $[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л ни топиб, уни (3.60) га қўйсак:

$$[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,05 - 7,6 \cdot 10^{-3}}{0,05 + 7,6 \cdot 10^{-3}} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Яқинлашни яна бир марта такрорлаймиз:

$$[\text{H}^+] = 7,6 \cdot 10^{-3} \frac{0,05 - 5,6 \cdot 10^{-3}}{0,05 + 5,6 \cdot 10^{-3}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л ва}$$

$\text{pH} = -(3,78) = 2,22$.

Айни натижа билан чегараланса бўлади, чунки кейинги яқинлашиш энди ўзгариш содир қилмайди. Худди шунга ўхшаш, 90,0 мл NaOH қўшиб водород иони концентрацияси ҳисобланганда $6,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л ва $\text{pH} 3,17$; 99,0

мл ишкор қўшганда $[H^+]$ иони $7,0 \cdot 10^{-5}$ ($pH=4,15$) гача камайди. Энди 100,0 мл 0,1 М NaOH қўшсак, фосфат кислотани титрлашдаги эквивалентлик биринчи нуктага тўғри келади. Бу нуктада pH ни (3.56) формула бўйича ҳисоблаш мумкин: $pH = \frac{2,12+7,21}{2} = 4,67$ ёки $[H^+] = 2,16 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Агар айни эритмага яна 1,0 мл ишкор қўшсак, у ҳолда ишкорнинг NaOH умумий миқдори 101,0 мл га тўғри келади, ионлар мувозанат концентрацияси эса: $[H_2PO_4^-] = 0,0099 - [H^+]$; $[HPO_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3} = [H^+]$ ни ташкил этади. Водород ионлари концентрациясини (3.58) формула бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$[H^+] = 6,2 \cdot 10^{-8} \frac{0,099}{10 \cdot 10^{-3}} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$\text{ва } pH = -(\bar{6}, 79) = 5,21.$$

Айни натижа $[H^+] \ll 10^{-3}$ моль/л шартни қаноатлантиргани учун кейинги яқинлаштириш талаб этилмайди. Худди шу йўл билан иккинчи эквивалент нуктага қадар титрлаш эгри чизикни бошқа нукталарини ҳам олиш мумкин. Натижа 10.2- жадвалда келтирилган.

10.2- жадвал. H_3PO_4 нинг 100 мл 0,1 М эритмасига 0,1 М NaOH қўшганда pH нинг ўзгариши

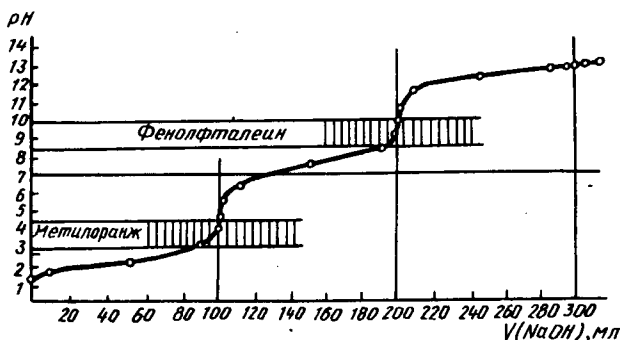
Қўшилган 0,1 М NaOH, мл	$[H_2PO_4^-]$	$[HPO_4^{2-}]$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}$	$[H^+]$	pH
109,0	0,091	0,009	10	$6,2 \cdot 10^{-7}$	6,21
150,0	0,050	0,050	0,10	$6,2 \cdot 10^{-8}$	7,21
191,0	0,009	0,091	0,10	$6,2 \cdot 10^{-9}$	8,21
199,0	0,001	0,099	0,01	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21

Ишкор эритмасидан 200,0 мл қўшилганда иккинчи эквивалент нуктага эришилади ва эритмада pH (3.56) нисбатлар бўйича ҳисобланади:

$$pH = \frac{7,21+12,38}{2} = 9,80 \text{ ёки } [H^+] = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

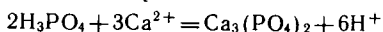
Фосфат кислотани учинчи босқич диссоцилланиши тўғри келувчи титрлаш эгри чизиги юкоридагига ўхшаши

ҳисобланади, лекин учинчи эквивалент нуктада сакрама кузатилмайди. Чунки фосфат кислотани учинчи босқич диссоциланиши жуда ҳам ($4,2 \cdot 10^{-13}$) кичик. Олинган маълумотларга қараб фосфат кислотани титрлаш эгри чизигини (10.5- расм) тузамиз.



10.5- расм. 100,0 мл 0,1 М H_3PO_4 ни 0,1 М NaOH эритмаси билан титрлаш эгри чизиги

Айни расмда титрлаш эгри чизиги иккита титрлаш сакрамаси билан аниқ кўриниб турганлигини кўрсатади. Биринчи сакрама кислота биринчи босқич бўйича титрланганда биринчи эквивалент нуктага эришилганлиги, иккинчи сакрама иккинчи босқич бўйича титрлашни тамом бўлганини кўрсатапти. Агар учинчи босқич билан титрлаш зарур бўлса, у ҳолда эритмага CaCl_2 қўшилади. Натижада кам ионланувчи $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ҳосил бўлади:

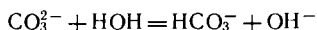


Ажралиб чиққан H^+ эса одатдаги усул бўйича титрланади.

Титрлаш вақтида (10.5- расм) томизилган индикатор метилоранж ва фенолфталеинни ўтиш чизигига қараб ранг ўзгариш қуйидагича бўлади. Метилоранж ранги биринчи босқич эквивалент нуктада ўзгарса, фенолфталеин — иккинчисида ўзгаради ва улар эквивалент нуктани кўрсатади. Шундай қилиб, фосфат кислотани метилоранж иштирокида бир негизли кислота сифатида, фенолфталеин билан эса икки негизли кислота сифатида титрлаш мумкин экан.

Қўп негизли кучсиз кислота билан ишқорий металл тузлари кучсиз асос ҳисобланади. Масалан, калий, натрий ва бошқа металл карбонатларини сувли эритмаларидаги

мувозанати қуйидаги реакция бўйича қарор топади:

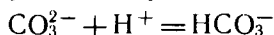


Na_2CO_3 нинг 100,0 мл 0,1 М эритмасини 0,10 М HCl билан титрлаш эгри чизигини кўриб чиқамиз. Протолитик мувозанат (10.12) ни ҳисоблашни 3.5.1 ва 3.5.2 бўлимидан қаранг 0,10 М Na_2CO_3 нинг водород ионлари концентрацияси (бошланғич титрлаш эгри чизик нуктаси) (3.12) формула бўйича ҳисобланади:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-14} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}{0,100}} =$$

$$= 2,2 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л ва } \text{pH} = -(\overline{12,34}) = 11,66.$$

Агар Na_2CO_3 нинг 100,0 мл 0,10 М га 9,0 мл 0,10 М HCl қўйилса, у ҳолда эритмада мувозанат қарор топади.



Бу буфер эритма бўлиб, унда CO_3^{2-} асос, HCO_3^- эса туташ кислота ҳисобланади ва водород ионлари концентрацияси (3.58) тенглама бўйича ҳисобланиши мумкин:

$$[\text{H}^+] = K_2 \cdot \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-11} \times$$

$$\times \frac{0,009}{0,091} = 4,8 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л ва } \text{pH} = 11,32.$$

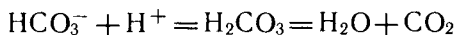
Титрлаш эгри чизикни эквивалент нуктага қадар бўлган қисми шунга ўхшаш ҳисобланади. Ҳисоблаш натижалари 10.3-жадвалда келтирилган.

Қўшилган 0,1 М HCl мл	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$	$[\text{H}^+]$	pH
50,0	0,05	0,05	1,0	$4,8 \cdot 10^{-11}$	10,32
91,0	0,009	0,091	10,0	$4,8 \cdot 10^{-10}$	9,32
98,0	0,002	0,098	49,0	$2,35 \cdot 10^{-9}$	8,63

Эквивалент нукта ҳосил бўлган стехиометрик формулага жавоб берувчи амфолит HCO_3^- рН (3.56) формула асосида топилади:

$$pH = \frac{5,35 + 10,32}{2} = 8,34$$

Биринчи эквивалент нуктадан кейин HCO_3^- иони протон билан ўзаро таъсирлашиб, карбонат кислота ($0,03 \text{ M}$ дан ортиқчаси H_2O ва CO_2 га парчаланади) ҳосил қилади:



Бу ҳам буфер эритма, лекин HCO_3^- энди асос ва H_2CO_3 эса туташ кислота бўлади.

Эритмадаги водород ионлари концентрацияси иккинчи босқичга қадар қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади.

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,5 \cdot 10^{-7} \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} \text{ моль/л.}$$

Натижа 10.4- жадвалда келтирилган.

10.4- жадвал. Na_2CO_3 нинг $100,0 \text{ мл}$ $0,10 \text{ M}$ эритмасига $0,10 \text{ M}$ HCl қўшилганда pH нинг ўзгариши

Қўшилган $0,1 \text{ M HCl}$ мл	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$	$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$[\text{H}^+]$	pH
109,0	0,091	0,009	0,1	$4,5 \cdot 10^{-8}$	7,35
150,0	0,05	0,050	1	$4,5 \cdot 10^{-7}$	6,35
191,0	0,009	0,091	10	$4,5 \cdot 10^{-6}$	5,35
199,0	0,001	0,099	10	$4,5 \cdot 10^{-5}$	4,35

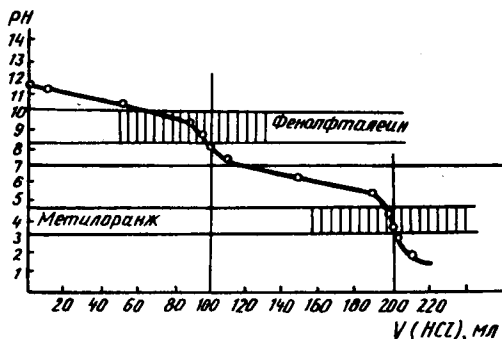
* Бу катакдаги сонлар шартли, чунки CO_2 ни сувдаги эрувчанлиги ҳисобга олинмаган.

Эквивалент нуктада кучсиз карбонат кислота H_2CO_3 ҳосил бўлади ва эритмадаги водород ионлари концентрацияси (3.21) формула бўйича ҳисобланади:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 0,10} = 2,12 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л ёки } pH = 3,67.$$

Эквивалент нуктадан кейин эритма pH и қўшилган кислота миқдори билан аниқланади. Ортиқча қўшилган $1,0 \text{ мл}$ $0,10 \text{ M HCl}$ эритмада $[\text{H}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, яъни $pH = 3,0$ га тенг бўлади ва $10,0 \text{ мл HCl}$ эса $[\text{H}^+] =$

$=1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ва $pH=2,0$ бўлади. Олинган маълумотларга асосан Na_2CO_3 ни титрлаш эгри чизиғи (10.6- расм) ни тузамиз. Титрлаш эгри чизиғи иккита аниқ сакрамага эга. Бу биринчи ва иккинчи эквивалент нукталарга тегишлидир.



10.6- расм. 0,1 М Na_2CO_3 ни 0,1 М HCl эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

Кучсиз асосларни титрлашда индикаторлар ва индикатор хатоликлари. Юқорида кўриб ўтилган учала индикаторлардан $pT=4,0$ бўлган метилоранж аммиакни титрлаш учун энг яроқли бўлиб, фенолфталеин эса унча тўғри келмаслиги 10.4- расмдан кўриниб турибди. Чунки фенолфталеин эквивалент нуктадан анча олдин ўз рангини ўзгартиради. Эритмада pT қиймати pH дан катта бўлган кучсиз кислотани титрланмай қолган эритмасидан эквивалент нуктада ишқорли титрлаш кузатилса, ўта титрлашда эса водородли ёки $[H^+]$ — хато бўлади.

Ишқорий ёки MOH хато куйидагича аниқланади:

$$\delta MOH = \frac{[MOH]}{[M^+]} \quad (10.13)$$

бунда, $[MOH]$ — титрланмай қолган асос концентрацияси;

$[M^+]$ — титрланган кислота концентрацияси.

Модданинг тўлиқ титрланмагани сабабли йўл қўйилган хатолик $\frac{[MOH]}{[M^+] + [MOH]} 100\%$ га тенг бўлади. Ваҳоланки титрлаш охирида $[M^+] \gg [MOH]$, $\frac{[MOH]}{[M^+] + [MOH]} \simeq \frac{[MOH]}{[M^+]}$ ва бундан (10.13) формула келиб чиқади.

Кучсиз асос МОН ни диссоциланиш константасини куйидагича кўринишда ёзиш мумкин:

$$\frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} = \frac{[\text{ОН}^-]}{K^b} \quad (10.14)$$

Берилган индикатор билан титрлаш тўхтатилгандан кейин $[\text{Н}^+] = 10^{-\text{pT}}$,

$$[\text{ОН}^-] = 10^{-(14-\text{pT})} \text{ ва } K^b = 10^{-\text{p}K^b} \quad (10.15)$$

10.16 тенглама бўйича титрлашда ишқорий хатолик ҳисобланади. Бу нисбатларни (10.13) ва (10.14) тенгламаларга қўйиб, қуйидагини ҳосил қиламиз:

$$\delta [\text{ОН}^-] = \frac{10^{-(14-\text{pT})}}{10^{-\text{p}K}} = 10^{\text{p}K^b + \text{pT} - 14}$$

Агар K^b ўрнига ҳозирги замон маълумотномада кўрсатилган ва (3.12) тенгламада кўриб ўтилган K^b билан боғлиқ бўлган туташ кислота $K_{\text{НА}}$ ни диссоциланиш константаси қўйилса, у ҳолда (10.16) ўрнига қуйидаги ҳосил бўлади:

$$\delta \text{МОН} = \frac{[\text{МОН}]}{[\text{М}^+]} = 10^{\text{pT} - \text{p}K_{\text{НА}}} \cdot 100 \% \quad (10.17)$$

Бромтимол кўки билан титрлаш pH тугайди. Бирок, аммиак билан титрлашда эквивалент нуктада $\text{pH} = 5,12$ бўлгани учун, МОН ли хато қилинади: $\delta \text{МОН} = 10^{4,75 + 7,2 - 1,40} = 1,0 \cdot 10^{-2}$, яъни бунда индикатор хатоси тахминан 1% ни ташкил этади.

Метилоранжни $\text{pT} = 4,0$ бўлгани учун, айни индикатор билан аммиак эритмасини титрланганда ўта титрлаш содир бўлади, ва шу сабабли Н^+ хато қилинади, уни (10.1) бўйича топилганда

$$\delta \text{Н}^+ = 2 \frac{1,0 \cdot 10^{-4}}{0,1} \cdot 100 \% = 0,2 \%$$

Бинобарин метилоранж жуда қулай индикатор ҳисобланар экан. Na_2CO_3 ни биринчи босқичгача фенолфталеин билан титрланганда ($\text{pT} = 9,0$) МОН ли хато қилинади ва у (10.17) тенглама бўйича ҳисобланади: $\delta \text{МОН} = 10^{9,0 - 10,32} \cdot 100 \% = 4,7 \%$. Агар уни ўрнига тимол кўки (ишқорли муҳит $\text{pT} = 8,4$) олинса, у ҳолда, $\delta \text{МОН} = 10^{8,4 - 10,32} \cdot 100 \% = 1 \%$ хато бўлади. Кўриниб турибдики, тимол

кўки аниқ натижа берар экан. Титрлашда фенолфталеин қўллашни аниқ ютуқларидан бири эквивалент нуктада ўз рангини ўзгартиришдир. Натижада иккинчи босқични титрлаш учун айни эритмага бошқа индикаторни қўллаш мумкин бўлади. Агар ҳосил килинган гидрокарбонатни титрлаш учун метилоранж олинса, у ҳолда $\delta H^+ = 2(10^{-4}/0,1)100 = 0,2\%$ бўлади. Шундай қилиб, Na_2CO_3 ни кислота билан $NaHCO_3$ гача фенолфталеин билан ва H_2CO_3 га қадар метилоранж билан титрлаш мумкин экан. Титрлашнинг иккинчи нуктаси анча юқори аниқликка эга бўлади.

Одатдагича титрлаш усулида хатолик $0,1\%$ ни ташкил қилади. Агар ишкорий хато қиймати шунга тенг ёки ундан кичик бўлса, эҳтимол, $\frac{[MOH]}{[M^+]} \leq 10^{-3}$ бўлар. Бу шартни (10.16) тенгламага қўйилса

$$10^{pK^b + pT - 14} \leq 10^{-3} \text{ олинади.} \quad (10.18)$$

ёки логарифмланган шакл

$$pT \leq 11 - pK^b \quad (10.19)$$

ҳосил бўлади.

Агар K^b ўрнига туташ кислота диссоциланиш константаси $K_{HA}(K_{HA}K^b = K_w)$ олинса, у ҳолда (10.19) тенглама ўрнига қуйидаги олинади:

$$pT \leq pK_{HA} - 3,0 \quad (10.20)$$

(10.19) ва (10.20) тенгламаларни индикатор танлашда қўллаш ҳам мумкин. Агар индикатор pT си (10.19) ва (10.20) тенглама шартларини қаноатлантирса ва H^+ хато қўйилган топширик қийматидан ортмаса, у ҳолда индикатор айни титрлаш учун яроқли ҳисобланади. Аммиакда $pK^b = 4,75$, шу сабабли аммиакни титрлашга (10.19) ва $pT \leq 6,25$ (10.20) тенглама шартларига жавоб берувчи индикаторлар қўлланади. Бу шартни $pT = 9,0$ бўлган фенолфталеин ҳам, $pT = 7,2$ бўлган бромтимол кўки ҳам қаноатлантира олмайди. Шунинг учун бу индикаторлар $0,1\%$ хато билан титрлашга ярамайди. (10.19) тенгламани $pT = 4,0$ ва $0,1 M H^+$ кислота эритмасини титрлашда $0,2\%$ хато берувчи метилоранжгина қаноатлантиради. Ана шундай йўллар билан Na_2CO_3 ва бошқа кучсиз асосларни титрлашда индикаторлар танлаш мумкин.

10.2.5. Кислота ва асос аралашмаларини титрлаш эгри чизиклари

Бу типли аралашмали энг оддий вакили кучли кислота аралашмаси, кучлилиги кучли ва кучсиз кислота ҳамда иккита кучсиз кислота аралашмаси ҳисобланади. Кучли кислота аралашмасида фақат кислота умумий концентрацияси аниқланади. Кислотани алоҳида компонентга бўлиб аниқлаш мумкин эмас. Кучли кислота аралашмасини титрлаш эгри чизиги 10.1- расмда кўрсатилгани каби битта кучли кислотани титрлаш эгри чизигини аниқлаш усулидан фарқ қилмайди. Кислота аралашмасини титрлаш учун ишлатиладиган индикатор айни моддани — шахсан ўзини аниқлашда қўлланадиган индикатордан фарқланади.

Кучли кислотани кучсиз кислота иштирокида титрлаш ва аралашмадаги ҳар икки компонентни аниқлаш мумкин, унинг кучсиз кислота диссоциланиш константаси (константалар) аниқ шартга жавоб бериши керак. Кучли кислотани кучсиз кислота иштирокида нисбий хатони 1 % дан оширмай, қай шароитда титрлаш (бу вақтда кучсиз кислота ишқор билан 1 % атрофида реакцияга киришиши керак) мумкинлигини аниқлаймиз. Агар кучсиз кислота HA титрланиши 1 % дан ошмаган бўлса, у ҳолда чамаси

$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \leq \frac{1}{100}$ бўлади. Диссоциланиш константасидан,

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K}{[\text{H}^+]}, \text{ бўлади.}$$

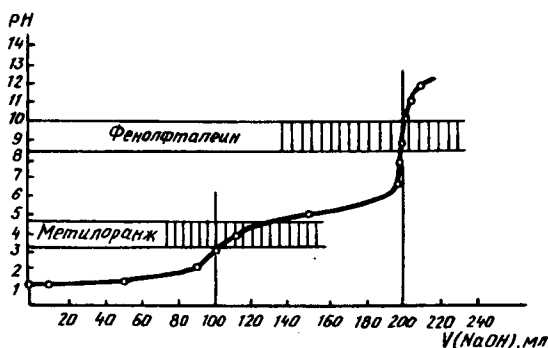
бундан:

$$K \leq 1 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+]$$

(10.21) бўлади. Кучли 0,1 М кислотани 99 % титрланганда эритмада водород ионлари концентрацияси $0,1 \cdot 0,01 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л бўлади, яъни эритма $\text{pH} = 3,0$ бўлади. (10.21) тенглама бўйича ҳисобланган кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси кучли кислотани 1 % дан ошмаган хатолик билан аниқлашни белгилловчи юқори чегара $K \leq 1 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-3}$, яъни $K \leq 1 \cdot 10^{-5}$ бўлади. Ўз-ўзидан маълумки, кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси қанчалик кичик ва кучли кислота концентрацияси қанча катта бўлса, кучли кислота шунча аниқлик билан топилади, масалан, $K \leq 1 \cdot 10^{-5}$ белги хлорид кислотани сирка кислота ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$) иштирокида аниқлашда нисбий хатолик 1 % дан ортишини кўрсатмоқда. Оксалат кислота ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$)

ёки фосфат кислота ($K_1=7,6 \cdot 10^{-3}$) иштирокида HCl ни аниқлашдаги хатолик яна ҳам катта бўлади.

Кучли кислотани кучсиз кислота иштирокида титрлашда эквивалент нуктадаги водород ионлари концентрацияси кучсиз кислотани диссоциланиши бўйича (3.21) тенглама билан аниқланади. Титрлаш эгри чизикларининг кейинги нукталарини ҳисоблаш 10.2.2 бўлимда кўрсатилган ҳисоблашдан ҳеч қанча фарқ қилмайди. Чунки эритмадаги кучсиз кислота ва уни туташ асоси иштирок этяпти. HCl ва CH_3COOH аралашмасининг титрлаш эгри чизиклари 10.7- расмда келтирилган. Титрлашда 2 та эгри чизикни кўриш мумкин, бинобарин HCl ни титрлашдаги сакрама унча катта эмас.



10.7- расм. 0,1 М HCl ва 0,1 М CH_3COOH аралашмасини 0,1 М NaOH эритмаси билан титрлаш эгри чизиги

Шундай қилиб, HCl ва CH_3COOH аралашмасини икки хил индикатор қўллаш билан анализ қилиш мумкин: метилоранж ва фенолфталеин билан. Титрлашни метилоранж билан бажариш, тахминан бир неча фоиз нисбий хатоликни ҳисоблаб топишга олиб келади, фенолфталеин қўлланса ҳар икки кислотани умумий миқдорини аниқ топишга имкон беради.

Иккита кучсиз кислота аралашмасини титрлаш 10.2.4. бўлимда тўлиқ кўриб ўтилгани каби икки негизли кислотани аниқлаш усулидан ҳеч қанча фарқ қилмайди. Анча кучли кислотани айна аралашмадан 1 % атрофида хатолик билан аниқлаш мумкин. Унинг учун кислотанинг диссоциланиш константалари 4 ва ундан кўп бирликка фарқ қилиши керак. Бундай, анча, кучли кислоталарни эквивалент нуктадаги pH и (3.56) тенглама бўйича ҳисоб-

ланади. Бундай муносабатлардан фойдаланиб, таркибида кучли ва кучсиз асос тутган турли аралашмани титрлаш эгри чизигини ҳисоблаш мумкин.

10.3. Эквивалент нуктани физик-кимёвий усул билан аниқлаш

Эквивалент нуктани аниқлашда рангли индикаторларни кенг миқёсда қўллаш энг оддий усуллардан бири, аммо у ягона усул ҳисобланмайди. Рангли индикаторлар билан бирга флуоресцент ва хемилюминесцентли индикаторларидан ҳам фойдаланилади. Турли физик-кимёвий усуллар, жумладан потенциометрик, кондуктометрик, фотометрик, термометрик ва бошқалар катта муваффақиятлар билан қўлланмоқда.

Потенциометрик ўлчаш титрлаш жараёнида эритма рНини кузатишга асосланган. Бунда титрлаш эгри чизиги экспериментал маълумотга биноан тузилади ва рН сакрамаси бўйича эквивалент нукта аниқланади.

Кислота-асосли ўзаро таъсирлаш реакция давомидида эритманинг электр ўтказувчанлиги ўзгаради, шунинг учун қўпчилик ҳолларда эквивалент нуктани кондуктометрик ўлчаш билан аниқланади. Кислота-асосли усулларда фотометрик, термометрик ва бошқалар ҳам самарали қўлланилади. Эквивалент нуктани физик-кимёвий усул билан белгилаш дарсликнинг иккинчи қисмида кўрилади.

10.4. Кислота-асосли титрлаш усулини амалда қўлланилиши

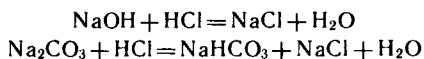
Кислота-асосли титрлаш усуллари кимёвий ва текстил саноати, пластмасса ва тола технологияси, ўғитлар, гидрометаллургия ва электрометаллургияда маҳсулот сифатини текшириш жараёнларида қўлланилади.

Кислота-асосли титрлаш усуллари билан кучли ва кучсиз кислоталар, кучли ва кучсиз асослар, шу жумладан зарядланган кислота ва асослар деб ҳисобланувчи туз концентрацияларини аниқлашда ҳам фойдаланилади. Шунга ўхшаш кислота-асос хоссаларини намоён қилмайдиган, аммо кислота ва асослар билан реакцияга киришувчи моддалар ҳам аниқланиши мумкин. Анализланувчи маҳсулот аорганик ва органик оксидлар ва нитрат, сульфат, хлорид, фторид, фосфат, сирка, оксалат,

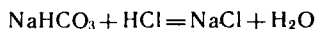
салицил кислота ва бошқалар, органик ва анорганик асослар — ишқорий ва ишқорий-ер металл гидроксидлари, аммиак, аминлар; аминспиртлар ва шунга ўхшашлар ҳисобланади. Карбонатлар, фосфатлар, пирофосфатлар, цианидлар, сульфидлар, боратлар ва кўпчилик кислота тузлари анализ қилинади. Бундай моддалар одатда бевосита титрлаш усули билан аниқланади. Баъзи ҳолларда билвосита ва алмашлаш усули билан ҳам титрлаб аниқланади.

10.4.1. Карбонат ва фосфатли аралашмалар анализи

Аралашма анализини бажариш имконияти ва унда йўл қўйиладиган хатоликлар асосан алоҳида компонентларни титрлаш эгри чизикларидан аниқланади. Масалан, NaOH ва Na_2CO_3 аралашма анализини кўриб чиқамиз. NaOH (10.2- расмга қаранг) ва Na_2CO_3 (10.7- расмга қаранг) аралашмасининг анализи фенолфталеин ($\text{pT}=9,0$) рангсизланиши билан тугатилади. Бунда NaOH ни ҳаммаси титрланганда Na_2CO_3 ни ярми NaHCO_3 га ўтганлигини кўрсатади:



Бунда V_1 мл ҳажм кислота сарфланади. Кислота қўшиш давом этилганда реакция қуйидаги тенглама бўйича боради:



Метилоранжни рангсизланиши реакция ниҳоясига етганлигини кўрсатади. Агар титрлашга сарфланган (метилоранж бўйича) кислотанинг умумий ҳажми V_2 мл бўлса, у ҳолда $V_2 - V_1$ айирмаси, (10.23) тенглама бўйича сарфланган кислота ҳажмига тенг бўлади. (10.22) ва (10.23) реакцияларга сарфланган кислота миқдори тенг бўлгани учун, Na_2CO_3 ни ҳаммасига сарфланган кислотанинг умумий миқдори $2(V_2 - V_1)$ га тенг бўлади. Шундай экан, NaOH билан реакция йўналишига $V_2 - 2(V_2 - V_1) = 2V_1 - V_2$ мл HCl тўғри келади. Ана шу қиймат бўйича Na_2CO_3 массаси ҳисобланади:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2(V_2 - V_1)}{1000} \cdot M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$$

ва NaOH массаси:

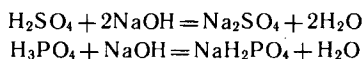
$$m(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl})(2V_1 - V_2)}{1000} \cdot M(\text{NaOH})$$

Аралашма $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ эритмасини ҳам иккита индикатор билан титрлаш мумкин. Метилоранж рангининг ўзгариши (10.23) реакцияни тамом бўлганини кўрсатади. Агар наmunани титрлашга (метилоранж билан) сарфланган кислотани умумий ҳажми V_2 мл бўлса, у ҳолда $V_2 - 2V_1$ ҳажм кислота эритмадаги NaHCO_3 аралашмасини титрлашга сарфланади. Бундан:

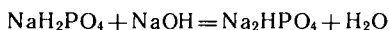
$$m(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot 2V_1}{1000} \cdot M(\text{NaHCO}_3);$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl})(V_2 - 2V_1)}{1000} \cdot (1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Эритмадаги сульфат ва фосфат кислота аралашмалари миқдорини аниқлашлар ҳам шунга ўхшаб олиб борилади. Аралашма H_2SO_4 ва H_3PO_4 ни метилоранж билан титрлашда реакция қуйидагича боради:



Фенолфталеин билан титрлашда унга NaOH қўшилади:



Агар V_1 — метилоранж билан титрлашда сарфланган NaOH ҳажми, V_2 эса фенолфталеин билан титрлашда сарфланган ишқор миқдори, H_3PO_4 ни иккинчи босқичига сарфланган ишқор миқдори $V_2 - V_1$ айирмасига тенг бўлади. Иккинчи босқич бўйича H_3PO_4 ни массаси қуйидаги формула билан ҳисобланади.

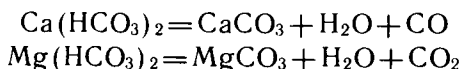
$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c(\text{NaOH})(V_2 - V_1)}{1000} \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4)$$

Сульфат кислота H_2SO_4 ни титрлашга $V_1 - (V_2 - V_1) = (2V_1 - V_2)$ ишқор сарфланади, бинобарин,

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{c(\text{NaOH})(2V_1 - V_2)}{1000} \cdot M(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) \text{ бўлади.}$$

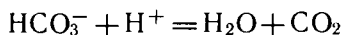
10.4.2. Сувнинг каттиклигини аниқлаш

Сувнинг каттиклиги кальций ва магнийни моляр эквивалент концентрацияси ($f_{\text{экв}} = 1/2$) билан характерланиб, моль/л да ифодаланади. Каттиклик ё карбонатли ёки йўқолувчи ва доимий бўлиши билан фарқланади. Сувнинг таркибида гидрокарбонатлар бўлса у карбонатли каттиклик дейилади ва у кайнатилса парчаланади:



Бу билан сувнинг каттиклиги йўқолади ёки камаяди. Шу сабабли карбонатли каттикликни йўқолувчи деб аталади. Сув кайнатилганда карбонатлар билан бирга бошқа баъзи бир тузлар бирга чўқади.

Сувнинг доимий каттиклигида сувдаги гидрокарбонатлардан бошқа яна турли эрувчан тузлар ҳам бўлади. Сув кайнатилганда улар камаймайди. Сувнинг доимий ва карбонатли каттиклилиқ йигиндиси унинг умумий каттиклигини ҳосил қилади. Карбонатли каттикликни аниқлашда сувни метилоранж индикатори иштирокида хлорид кислота билан титрланади:



Агар. $V(\text{H}_2\text{O})$ мл ҳажмли сувга $V(\text{HCl})$ мл, $c(\text{HCl})$ концентрацияли хлорид кислота сарфланган бўлса, у ҳолда карбонатли каттиклик қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{c(\text{HCl})V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

Сувнинг доимий каттиклиги айланма титрлаш усули билан аниқланади. Сувдан маълум ҳажмда ўлчаб олиб, устига титрланган стандарт Na_2CO_3 эритма қўшиб қуригунча буглатилади. Бунда кальций ва магний карбонатлари чўкмага тушади. Қурук маҳсулот таркибида CO_2 бўлмаган дистилланган сувда эритилади ва бу эритмадан, карбонатлар билан реакцияга киришмай қолган, ортикча Na_2CO_3 миқдори аниқланади. Агар сувни $V(\text{H}_2\text{O})$ мл ҳажмига нормал концентрацияси $c(1'2 \text{ Na}_2\text{CO}_3)$ ли $V(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ мл Na_2CO_3 қўшилган бўлсин. Реакцияда карбонатлар билан таъсирланмай қолган ортикча Na_2CO_3 ни титрлаш учун $V(\text{HCl})$ мл сарфланган бўлса, у ҳолда сувнинг доимий каттиклиги:

$$\frac{c(1/2 \text{ Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{CO}_3) - c(\text{HCl})V(\text{HCl})}{V(\text{H}_2\text{O})} \cdot 1000.$$

Бу усул билан умумий каттикликни эмас, фақат доимий каттикликни аниқланади, чунки сувдаги кальций ва магнийни гидрокарбонат ҳолда чўктиришга Na_2CO_3 сарфланмайди. Сўнгги вақтларда сувнинг каттиклигини аниқлаш учун комплексонометрик титрлаш усули муваффақият билан қўлланилмоқда.

10.4.3. Органик бирикмалар таркибидаги аммиак ва азотни Кьельдал усули бўйича аниқлаш

Аммоний иони NH_4^+ жуда кучсиз кислота ($\text{pK}_{\text{NH}_4} = 9,24$), шу сабабли эритмадан рН индикатори ёрдамида бевосита титрлаш мумкин эмас. Одатда аммоний тузлари тескари (айланма) ёки алмаштириш йўл бўйича титрлаб аниқланади.

Тескари титрлаш усулларида бирида, анализланувчи эритмага аниқ концентрацияли NaOH эритмаси қўшилади ва аммиак батамом NH_3 чикиб кетгунча қиздирилади. Сўнгра ишқорнинг ортикча миқдори метилоранж иштирокида титриметрик усулда (HCl билан) аниқланади. Индикатор сифатида фенолфталеин тавсия этилмайди, чунки ишқор CO_2 билан бирикиб натижани бузиб кўрсатиши мумкин. Аммиак массаси қуйидагича формула бўйича ҳисобланади:

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} - \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \right] M(\text{NH}_3)$$

Титрлашни бошқа усулида анализланувчи аммоний туз эритмасига ортикча ишқор қўшилади ва ажралган NH_3 ҳайдалади ва у бирор кислотага шимдирилади. Эритмада аммиак билан ўзаро таъсирлашувдан қолган кислота миқдори метилоранж иштирокида ишқор билан титрланади. Фенолфталеин ва $\text{pT} > 7$ бўлган бошқа индикаторларни ишлатиш мумкин эмас, чунки эритмадаги аммоний ионлари реакцияга киришиши мумкин. Тескари титрлаш натижалари қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$m(\text{NH}_3) = \left[\frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} - \frac{c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})}{1000} \right] M(\text{NH}_3)$$

Аммиакни ҳайдаш учун органик бирикмалар таркибидаги азотни жуда ҳам кенг миқёсда маълум бўлган Кьельдал

усулидан фойдаланиб аниқланади. Бу усулнинг энг оддий вариантыда анализланувчи намуна қиздириш орқали симоб тузлари (катализатор) иштирокида концентрланган сульфат кислота билан ишланади. Натижада органик бирикмалар оксидланиб CO_2 ва H_2O ҳосил бўлади ва азотнинг ҳаммаси NH_4HSO_4 га айланади. Аралашма совитилгандан сўнг, қолдиқ устига ишқор эритмаси қўшилади ва NH_3 аммиак эса аниқ ҳажмли кислотага шимдирилади. Кимёвий реакцияга киришмай қолган кислота миқдори аммиак билан титрлаб аниқланади ва намунадаги азот массаси тескари титрлаш формуласи бўйича ҳисобланади. Кьельдал усули бўйича аминлар, аминокислоталар, алкалоидлар ва жуда кўп бошқа таркибида азот бор бирикмалардаги азотни аниқлаш мумкин. Айрим бирикмалар, олдиндан намунани парчала-ниб ёки қалай (II) хлорид ёки рух кукуни билан қайтарилиб (азотли бирикма, гидразин ҳосилалари ва ш. ў) сўнг Кьельдал бўйича анализ қилиш мумкин.

Реакция натижасида ажралган аммиакни борат кисло-тага ($\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$) юттириш мумкин. Ҳосил бўлган борат-ион хлорид кислота билан борат кислота иштирокида осонлик-ча титрланади (метилоранж бўйича). Буни алмашиш усули бўйича титрлаш деб қаралса бўлади.

Аммиак NH_4^+ ни аниқлаш усулидан яна бири формаль-дегид иштирокида (формаъдегид усули) титрлашдир. Реакцияга NH_4^+ иони билан формальдегид реакцияга киришади.



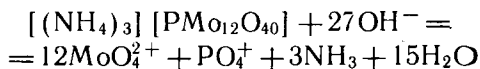
Ажралиб чиққан кислота миқдори реакция тенгламаси-нинг кўрсатишича аммоний тузларига эквивалент бўлади. Анализланувчи нейтрал эритмага формальдегид қўшилади ва ажралган кислота фенолфталеин ёрдамида ишқор билан титрланади, чунки аммоний ионлари формальдегид билан қайтар жараёндир, аммо кучсиз ишқорий эритмада реакция охиригача боради. Формальдегид HCOOH га ўзгартириш қиритиб натижани қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} \cdot M(\text{NH}_3)$$

10.4.4. Фосфорни аниқлаш

Фосфат кислотанинг бир ёки икки негизли деб ҳам титрлаш мумкинлигини титрлаш эгри чизик (10.5) кўрсатяпти. Фосфат кислотага CaCl_2 эритмаси қўшилганда кийин эрувчан учламчи кальций фосфат ҳосил бўлади ва эквивалент микдорда H^+ ионлари ажралади. Шунга асосан фосфат кислота уч негизли бўлиб титрланади. Пирофосфат кислота $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ икки негизли каби титрланади.

Қўпинча маъдан, концентрат ва маҳсулотларни технологик қайта ишлашда қолдиқлар таркибидаги фосфорни молибдофосфат усули билан титрлашдан фойдаланиб аниқланади. Нитрат кислотали муҳитда фосфор аммоний молибдат билан чўктирилади. Бунда сариқ чўкма — аммоний молибдофосфат $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ ҳосил бўлади. Чўкма филтрланади, ювилади ва мўл микдордаги титрланган эритма NaOH да эритилади.



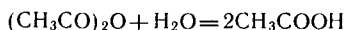
Ортиқча NaOH фенолфталейн иштирокида кислота билан титрланади. Титрлаш вақтида реакция NaOH дан ташқари PO_4^{3-} ионлари ва 3NH_3 ҳам катнашади. Бу ҳар бир атом P га 4H^+ микдорда қўшимча кислота сарфланишига олиб келади. Айни усулда фосфорнинг моляр эквивалент массаси M ($1/23 \text{ P}$) ни ташкил этади. Эквивалент массасининг кичик бўлиши, айни усулда кўп камчиликларини коплаб кетади. Булар аммиакни фенолфталейн орқали титрланганда эквивалент нуктада тўлиқ титрланмаслиги, титрлаш вақтида аммиакнинг учувчанлиги, ҳаводан CO_2 ни ютиш ва ҳ. к. лар.

10.4.5. Спиртларни аниқлаш

Спирт ва кўпгина органик бирикмалар кислота-асосли титрлашнинг алмаштириш усули бўйича аниқланиши мумкин. Спирт KOH анализида намунага маълум ҳажмдаги пиридин ёки бошқа мос келадиган эритувчидаги сирка ангидрид $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ қўшилади. Спирт ва ангидрид ўртасида реакция жуда тез йўналади:



Реакция тугагандан кейин, эритмада колган ангидридни кислотага айлантириш учун сув қўшилади:



ва ҳар икки реакция маҳсулоти бўлган CH_3COOH ни NaOH билан титрлаб сирка кислотанинг умумий миқдори аниқланади.

Худди шунча сирка ангидрид намунаси сувда эритилади ва ҳосил бўлган сирка кислота миқдорини қайтадан аниқланади. Сирка ангидрид спирт билан бирикканда бир молекула ангидриддан бир молекула кислота ҳосил бўлади, лекин сувда эритилганда эса икки молекула сирка кислота ҳосил бўлади. Титрлашга сарфланган ишқор ҳажмининг фарқи спирт массасини ҳисоблаш имкониятини беради, яъни $m(\text{ROH}) = \frac{c(\text{MOH})(V_2 - V_1)}{1000} M(\text{ROH})$, бун-

да, V_1 — ангидрид сувда эритилиб спирт билан бирикишидан ҳосил бўлган кислотани титрлашга сарфланган NaOH ҳажми, V_2 — ангидрид сувда эришидан ҳосил бўлган кислотани титрлаш учун сарфланган NaOH ҳажми.

10.4.6. Сувсиз муҳитда титрлаш

Сувсиз муҳит ва аралаш эритувчиларда титрлаш сувли эритмада бажариб бўлмайдиган аналитик аниқлашларга имконият беради. Сувсиз эритувчилар ёрдамида сувда эримайдиган ёки парчаланадиган бирикмаларни, ҳамда жуда кўп мураккаб аралашмаларни ўзаро ажратмай ва сувда жуда ҳам кучсиз кислота ёки асос хоссани намоён этувчи ва х. к. бирикмаларни титрлаш ва уларни аниқлаш мумкин.

Кўпчилик сувсиз эритувчиларда титрлаш эгри чизикни ҳисоблаш худди шундай сувли эритмаларга нисбатан анча мураккабдир. Бу эриган модда ион жуфти ҳосил бўлиши, уни тўлиқ диссоциациямаслиги ва х. к. лар билан тушунтирилади. Кўпинча бундай жараёнларга миқдорий жиҳатдан тушунтириш берилмайди. Титрлаш эгри чизигини кўриниши тахминан сувли эритма титрлаш эгри чизигининг умумий кўриниши каби бўлади. Сувсиз эритувчиларда эквивалент нукта ҳам рангли индикатор ёки pH — метр орқали топилади. Албатта, индикаторни ўтиш оралиғи ва сувсиз эритувчида унинг ранги сувли эритмаларга нисбатан ўзгариши мумкин. Аммо индикатор таъсир этиш механизми ўз кучини сақлаб қолади. Сувсиз эритувчиларда ҳам

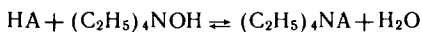
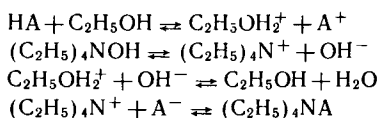
сувли эритмаларда ишлатиладиган индикаторлар-фенол-фталейн, метилоранж ва бошқалар, ҳамда кенг микёсда рН—метрлар, айниқса аралашмани анализида жуда кўп қўлланилади.

Сувсиз эритувчиларда кислоталарни титрлаш. Кучли минерал кислоталар чумоли, сирка ва бошқа кислотали муҳитда титрланади. Кучсиз кислоталарни титрлаш учун протон олувчи хоссага ва унча катта бўлмаган автопротоллиз константа хоссага эга бўлган эритувчилар талаб қилинади. Эритувчини диэлектрик ўтказувчанлигини анча юқори бўлиши ҳам мақсадга мувофиқдир. Бундай эритувчилар, масалан, этилендиамин, пиридин, диметилфармамид, ацетон ва бошқалар ҳисобланади. Бундай эритувчиларда карбон кислоталар, фенол ва уларни аралашмалари аниқланади. Яна метанол, этанол ва бошқа спиртларни аниқлашда яхши натижалар олинади.

Кислоталарни аниқлашда анорганик ва органик асослар, ацетатлар, спиртнинг ишқорий металл билан бирикмалари, аминлар ва ҳ. к. титрант сифатида қўлланади. Сувсиз эритмаларда энг кучли асослар сифатида тўртламчи аммонийли асослар, яъни тетраметил, тетраэтил, тетрабутиламмоний ва уларнинг ҳосилаларини гидроксидли бирикмалари ҳисобланади.

Кислоталарни аниқлашда бромтимол кўк, пикрин кислота, фенол кизил, фенолфталейн ва бошқалар индикатор ҳисобланади.

Сувсиз эритмада кислотани титрлашда содир бўладиган мувозанат характери куйидаги схема кўрсатади, бунда НА кислотани этил спиртида титрлаш (бензол-метанол эритмасидаги), яъни тетраэтиламмоний гидроксиди берилган.



Шундай қилиб, сувсиз эритмадан моно ва дикарбон кислоталар ва уларнинг ангидридлари, хлорангидридлар, анорганик кислоталар, ҳамда кучсиз кислота хоссасига эга бўлган бирикмалар титрланиши мумкин.

Органик асос тузлари, масалан, спирт, ацетон, этилендиамин, сирка ангидрид ва бир қатор бошқа эритувчи-

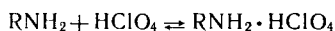
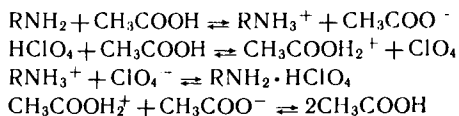
лар муҳитидаги ҳар хил аминлар кислота хоссабини намоён этади. Шу сабабли уларни ҳам турли асослар билан титрлаш мумкин.

Сувсиз эритувчиларда асосларни титрлаш. Кучсиз кислоталарни аниқловчи сувсиз эритувчилар протоно-донорлик хусусиятга эга бўлиши ва унча катта бўлмаган автопротолиз константага эга бўлиши керак. Кучсиз асосларни титрлашда кўпинча сирка кислота ва уни сирка ангидрид билан аралашмаси, тоза сирка ангидрид, чумоли кислота сирка аралашмасида ҳамда нитрометан, сирка ангидрид, ва диоксан билан ацетон, метилэтилкетон ва бошқа кетонлар, метил, этил, пропил ва бошқа спиртлар, диметилсульфоксид ва ҳ.к. аралашмалари ишлатилади. Аралаш эритувчилардан, жумладан диоксан — хлороформ, диоксан — сирка кислота — нитрометан ва ҳоказолар кенг миқёсда қўлланилмоқда.

Асосларни аниқлашда, сувсиз эритмада энг кучли кислоталардан бири хлорат кислота, хлорид к-та, алкил-ва арилсульфоокислоталар (*n*-толуолсульфоокислота, метан-сульфоокислота ва б.) ҳамда нитрат, сульфат, пикрин ва баъзи бир бошқа кислоталар кўпинча титрант ҳисобланади.

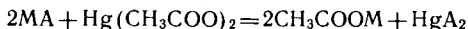
Асосларни титрлашда бромфанол кўк, метил сариги, нитрофенол, тимол-фталейн ва бошқа индикаторлар энг кўп қўлланилади.

Сувсиз эритмаларда аорганик асослар ва кўпчилик асос хоссаи органик бирикмалар, жумладан, ароматик, алифатик ва гетероциклик амин, диамин ва уларнинг ҳосилалари, амид, имид, аминаоксид, аминокислота, фосфинлар, фосфонооксидлар, витаминлар, антибиотик ва бошқа фармацевтик препарат миқдорлари аниқланиши мумкин. Асосларни титрлаш даврида эритилган заррача билан эритувчи ва реакция маҳсулотлари орасида бир нечта мувозанат вужудга келади. Масалан, амин RNH_2 ни сувсиз сирка кислотанинг сирка кислотали эритмаси билан хлорли кислотани титрлашда, қуйидаги реакция боради:



Сувсиз сирка кислотали мухитда кучсиз асослардан мочеина ва тиомочеина, бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминларни титрлаш ҳамда кўпгина бошқа аналитик масалаларни ҳал қилиш мумкин экан.

Анорганик кислота тузларидан хлорид, бромид, нитрат, сульфат ва бошқалар сувсиз сирка кислотада асос хоссани намоён этади. Аммо уларни бевосита титрлаш анча қийинчилик туғдиради. Бундай ҳолларда симоб ацетат таъсир эттириб, уларни тегишли металл ацетатларига айлантирилади.



Уни эса сирка кислотада $HClO_4$ эритмаси билан осонгина титрланади.

10.5. Усулни умумий баҳолаш

Кислота-асосли титрлаш юқори сезгирлиги билан характерланади. Уни энг оддий аниқлашдаги хатолик 0,1 ... 0,2% ни ташкил этади. Ишчи эритмалар барқарордир. Эквивалент нуктани топишда ҳар хил рН — метр индикаторлар тўплами бўлиб, турлича физико-кимёвий анализ усуллари жумладан, потенциометрик, кондуктометрик, термометрик ва бошқа усуллар топилган. Кислота-асосли титрлаш чегараси жуда ҳам кенг. Сувсиз мухитда кислота-асосли титрлаш интенсив равишда ўсмоқда.

?

Саволлар

1. Куйида санаб ўтилган титрлашда қайси бири эквивалент нуктага тўғри келади, $pH=7$, $pH<7$, $pH\pm 7$: а) $HNO_3 + NaOH$; б) $HCOOH + NaOH$; в) $HJO_3 + NaOH$; г) $CH_3CH_2COOH + KOH$; д) $NH_3 + HCl$; е) $KOH + HCl$; ж) $H_2NC_6H_4SO_3H + NaOH$; з) $C_6H_5NH_2 + HCl$; и) $C_2H_5N + HCl$; к) $C_2H_5NH_2 + HCl$; л) $KCN + HCl$; м) $Na_2CO_3 + HCl$;

2. Қандай фактор ёки характеристикалар (диссоциланиш константаси, ҳарорат, эритма концентрацияси, титрланувчи эритма ҳажми, титрлаш тезлиги) таъсир қилади: а) эквивалент нукта ҳолатига; б) титрлаш сакрама катталиги ва ҳолатига?

3. Қандай ҳолда (иккитаси таккосланса) титрлаш сакрамаси катта бўлади: а) 0,1 М $NH_3 + 0,1M HCl$ ва 0,1 М $NaOH + 0,1 M HCl$; б) 0,1 М $CH_3COOH + 0,1M NaOH$ ва 0,1 М $HCl + 0,1 M NaOH$; в) 0,1 М $HF + 0,1M NaOH$ ва 0,1 М $HJO_3 + 0,1 M NaOH$?

4. Куйидаги титрлашга қайси индикаторлар (метилоранж, фенолфталин, лакмус) тўғри келади: а) $C_6H_5COOH + NaOH$; б) $HCOOH + NaOH$; в) $HNO_3 + NaOH$; г) $NH_3 + HCl$; д) $CH_3NH_2 + HCl$; е) $C_6H_5NH_2 + HCl$; ж) $Na_2CO_3 + HCl$; з) $Na_2CO_3 + 2HCl$; и) $KCN + HCl$; к) $Na_3PO_4 + HCl$; л) $Na_3PO_4 + 2HCl$?

5. Куйидаги титрлашга қайси индикатор ярайди: а) 0,1 М $K_2HPO_4 +$

+0,1 М HCl; б) 0,1 М KH_2PO_4 + 0,1 М KOH?

6. Титрлашларни метилоранж ва фенолфталеин билан олиб борилса, қайси индикаторли хатоликни ҳисобга олиш керак: а) $\text{HCl} + \text{NaOH}$; б) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; в) $\text{NH}_3 + \text{HCl}$; г) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}$?

7. Қуйидаги кислоталардан: қай бирини: H_2CO_3 , H_3Cit , H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ бирламчи, иккиламчи, учламчи, тўртламчи қилиб титрлаш мумкин. Хатолик 1% дан ортмасин.

8. Қуйидаги усулларга асосланиб H_3PO_4 нинг эквивалент моляр массасини аниқланг: а) аммоний молибдофосфат ҳолда чўктириб уни эритилса ва титрланса; б) H_3PO_4 ни CaCl_2 иштирокида титрланса?

9. K_2HPO_4 ни индикатор метилоранж иштирокида HCl билан титрланди. HCl титрини ҳисоблаш формуласини ёзинг.

10. Ишкор NaOH ни H_3PO_4 билан фенолфталеин иштирокида титрланди. Хлорид кислотани H_3PO_4 бўйича титрини ҳисоблаш формуласини ёзинг.

11. Фосфат кислота H_3PO_4 ни NaOH билан титрлашда ҳосил бўлувчи буфер эритма компонентларини кўрсатинг:

- а) метилоранж билан;
- б) фенолфталеин билан;

12. Қуйидаги моддалар ўзаро бирга келса, уларни микдори қандай аниқланади?

- а) K_2CO_3 ва KHCO_3 ; в) H_3PO_4 ва $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; д) H_3PO_4 ва H_2SO_4 ;
- б) NaOH ва NaCO_3 ; г) H_3PO_4 ва HCl.

Ҳисоблаш формуласини келтиринг.

13. Эритмада қуйидаги моддалар NaOH, Na_2CO_3 лардан бири ёки аралашма $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ лардан бири бўлса, ҳамда уни фенолфталеин (ф-ф) ва метилоранж (м.о) иштирокида HCl билан кетма-кет титрланди. Агар сарфланган кислота ҳажми қуйидагини ташкил этса қайси модда ёки аралашма титрланади?

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$V(\text{HCl}/\text{ф-ф})$ мл	10	7	18	13	—	20	9	10	—	25	23	18	10
$V(\text{HCl}/\text{м.о})$ мл	10	15	6	1	16	—	9	23	15	8	7	—	22

14. Қуйидаги модда микдорларини аниқлашда бевосита ёки билвосита кислота асосли усулларни қай биридан фойдаланилади: KCN, NH_4Cl , NH_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 қўлланадиган титрантни кўрсатинг.

15. Реакция аралашмасидан экстракция йўли билан олинган фосфор кислота таркибида H_3PO_4 ва H_2SO_4 ёки H_3PO_4 ва $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ лар бор. Агар икки алиқвот қисм тегишли фенолфталеин (ф-ф) ва метилоранж (м-о) иштирокида NaOH билан титрланганда қуйидаги ҳажмда сарфланган бўлса:

Вариант	1	2	3	4
$V(\text{NaOH}/\text{м. о})$ мл	20,12	13,00	11,20	15,80
$V(\text{NaOH}/\text{ф-ф})$ мл	32,01	27,80	23,60	24,40

Аралашма таркибини топинг?

16. Титрлаш эгри чизигини тузинг ва индикатор танланг:

16. Титрлаш эгри чизигини тузинг ва индикатор танланг:

Вариант	Аниқланувчи модда	Титрант	Вариант	Аниқланувчи модда	Титрант
1	0,1 М НСООН	0,2 М КОН	9	0,1 М NH ₄ Cl	0,1 М NaOH
2	0,3 М C ₆ H ₅ COOH	0,3 М NaOH	10	0,2 М CH ₃ COONa	0,2 М HCl
3	0,1 М HF	0,1 М NaOH	11	0,1 М NH ₂ CH ₂ COONa	0,1 М HCl
4	0,1 М CH ₃ NH ₂	0,1 М HCl	12	0,2 М Na ₂ CO ₃	0,2 М HCl
5	0,3 М C ₂ H ₅ NH ₂	0,3 М HCl	13	0,1 М K ₂ HPO ₄	0,1 М HCl
6	0,1 М H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	0,1 М HCl	14	0,1 М Na ₂ H ₂ ЭДТА	0,1 М NaOH
7	0,2 М (C ₂ H ₅) ₂ NH	0,2 М HCl	15	0,1 М H ₂ TeO ₃	0,1 М NaOH
8	0,2 М KCN	0,2 М HCl	16	0,1 М H ₃ PO ₄	0,1 М NaOH



Масалалар

1. Таркибида 90% СаО ва 10% бетараф аралашма тутган сўндирилмаган оҳакни нейтраллаш учун СаО бўйича титр 0,009000 дан мл 20,00 HCl сарфланган бўлса канча тортим оҳактош олиш керак?

Берилган ҳажмли кислота билан бириккан СаО массасини ҳисоблаймиз:

$$m_1 = T(\text{HCl} / \text{CaO}) V(\text{HCl})$$

Сўндирилмаган оҳак массаси эса:

$$m_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{90} =$$

$$\frac{T(\text{HCl} / \text{CaO}) V(\text{HCl}) \cdot 100}{90} = \frac{0,009000 \cdot 20,00 \cdot 100}{90} = 0,2 \text{ г.}$$

* Титр г/мл да ифодаланади.

2. Тортими 0,4000 г натрий ва калий қарбонатдан иборат аралашмани титрлашга 22,00 мл. 0,3000 М НСІ сарфланади. Na_2CO_3 ва K_2CO_3 аралашмасини умумий масса улушини (%) ҳисобланг.

Агар w — аралашмадаги Na_2CO_3 (%) нинг масса улуши бўлса, у ҳолда тортимдаги Na_2CO_3 ва K_2CO_3 моддани эквивалент миқдори қуйидагига тенг бўлади:

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{см}} w}{100M(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3)} \text{ ва } n(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3) = \frac{m_{\text{см}}(100 - w)}{100M(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3)}$$

эквивалент нуктада

$$n(^{1/2}\text{Na}_2\text{CO}_3) + n(^{1/2}\text{K}_2\text{CO}_3) = n(\text{НСІ})$$

бунда, $n(\text{НСІ}) = \frac{c(\text{НСІ})V_{\text{НСІ}}}{1000}$ — титрлашга сарфланган НСІ миқдори.

Буларни умумлаштирилса:

$$\frac{0,4000 \cdot w}{100 \cdot 52,994} + \frac{0,4000(100 - w)}{100 \cdot 69,103} = \frac{22,00 \cdot 0,3000}{1000} \text{ бўлади.}$$

Сон қийматлари қўйилса:

$$\frac{0,4000 \cdot w}{100 \cdot 52,994} + \frac{0,4000(100 - w)}{100 \cdot 69,103} = \frac{22,00 \cdot 0,3000}{1000};$$

$$w = 46,12\% \text{ Na}_2\text{CO}_3; 100 - 46,12 = 53,88\% \text{ K}_2\text{CO}_3 \text{ бўлади.}$$

3. Аммоний хлорид торtimi ортикча ишқор билан ишланди. Ажралган аммиак 50,00% мл. 0,5120 М НСІ га шимдирилди ва эритма 250,00 мл.га суюлтирилди. Эритмадан 50,00 мл олиб титрланганда 23,73 мл 0,05 М КОН ($K^{**} = 0,9740$) сарфланди.

Аммоний хлорид таркибидаги NH_3 оғирлигини ҳисобланг. Кислотанинг дастлабки эритмасидаги НСІ нинг модда миқдори,

$$n_1^I = \frac{c(\text{НСІ}) \cdot V(\text{НСІ})}{1000}$$

ни ташкил этади.

Айни эритмани 250,0 мл ($V_{\text{умум}}$) суюлтирилганини ҳисобга олган ҳолда, анализ учун олинган ҳажмдаги НСІ миқдорини топамиз:

$$n_1 = \frac{c(\text{НСІ}) \cdot V(\text{НСІ})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{алик в}}}{V_{\text{умум}}}$$

Бунда $V_{\text{умум}}$ — титрлашга олинган суюлтирилган НСІ ҳажми, ортикча НСІ ни титрлашга n_2 моль КОН сарфланди, у ҳолда:

$$n_2 = \frac{c(\text{KOH}) \cdot KV(\text{KOH})}{1000} \text{ бўлади.}$$

У вақтда алиқвот қисмдаги аммиак миқдори $n_1 - n_2 = n_3$ бўлади.

Бундан:

$$m(\text{NH}_3) = \left(\frac{c(\text{HCl}) \cdot V \cdot (\text{HCl})}{1000} \cdot \frac{V_{\text{алиқв}}}{V_{\text{умум}}} - \frac{c(\text{KOH}) \cdot KV(\text{KOH})}{1000} \right) \cdot \frac{V_{\text{умум}}}{V_{\text{алиқв}}} M(\text{NH}_3)$$

Сон қийматлари қўйилса:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{(0,5120 \cdot 50,00 (250 - 0,05 \cdot 0,9740 \cdot 23,73))}{1000} \cdot \frac{250,0}{50,00} \cdot 17,03 = 0,3375 \text{ г.}$$

4. Аниқлиги $\pm 0,1\%$ билан $0,02 \text{ M NaOH}$ ни $0,02 \text{ M HCl}$ билан индикатор иштирокида титрлаш мумкинми? а) фенолфталиен ($pT=9,0$); б) метилоранж ($pT=4,0$)?

а) Эквивалент нукта $pH=7$ да вужудга келади. Фенолфталиен билан ($pH=9,0$) титрлаш охирида эритмада титрланмай қолган кучли ишқор OH^- хатоликни келтиради:

$$\text{OH}^- \text{—хатолик} = \frac{-10^{-14+pT} V_2}{c V_1} 100 = \frac{-10^{-14+pT} 2V_1}{c V_1} 100;$$

$$\text{OH}^- \text{—хатолик} = \frac{-10^{-14+9} 2V_1}{0,02} \cdot 100 = \frac{-10^{-5}}{10^{-2}} \cdot 100 = -0,1\%$$

Хатолик анча кичик, бинобарин айти титрлаш учун фенолфталиен яроқли ҳисобланади.

б) Титрлашни метилоранж билан бажарилса, эритмада бироз ортиқча миқдордаги кучли кислота ($pH=4,0$) қолганда реакция охирига етади, яъни H^+ — хатолик кузатилади («+» белги билан бўлади, чунки эритма ўта титрланади):

$$\text{H}^+ \text{—хатолик} = \frac{10^{-4} \cdot 2 V_1}{0,02 V_1} 100 = 1\%$$

Хатолик катта бўлгани учун айти титрлашда метилоранж тавсия этилмайди.

5. Жадвалдаги маълумотлар бўйича концентрацияни қайта ҳисобланг.

Вариант	Берилган	Эритманинг моляр концентрацияси ҳисоб-н	Вариант	Берилган	Эритма титрини ҳисобланг
1.	$T(\text{NaOH}) = 0,004020$	NaOH	8.	$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,09812$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
2.	$T(\text{HCl}/\text{KOH}) = 0,01353$	HCl	9.	$T(\text{HCl}) = 0,03798$	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O})$
3.	$T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002914$	NaOH	10.	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)\text{KOH} = 0,005643$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
4.	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,02174$	NaOH	11.	$T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0,003645$	$T(\text{NaOH})$
5.	$T(\text{NaOH}) = 0,003992$	NaOH	12.	$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,01$ $K = 0,9123$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$
6.	$T(\text{HCl}/\text{K}_2\text{O}) = 0,004615$	HCl	13.	$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004852$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CaO})$
7.	$T(\text{NaOH}/\text{SO}_3) = 0,004087$	NaOH	14.	$C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,1$ $K = 0,9808$	$T(\text{H}_2\text{SO}_4)$ $T(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaOH})$

Жавоб: 1) 0,1005 м/л; 2) 0,2412 м/л; 3) 0,1039 м/л; 4) 0,5431 м/л; 5) 0,09981 м/л; 6) 0,09798 м/л; 7) 0,1021 м/л; 8) 0,002751 г/мл; 9) 0,04906 г/мл; 10) 0,004932 г/мл; 11) 0,003999 г/мл; 12) 0,0004474 г/мл; 13) 0,002774 г/мл; 14) $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004810$ г/мл; $T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,003923$ г/мл.

6. 500,0 мл эритмада 2,658 г Na_2CO_3 бўлади. Ҳисобланг: $T(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl})$ ва $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ аини эритма нейтралланганда: а) CO_2 га; б) NaHCO_3 гача бўлади. Жавоб: $T(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,005316$ М; а) 0,1003 н, $f_{\text{экв}} = 1/2$, $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,003658$; б) 0,05016 М; $T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{HCl}) = 0,001829$.

7. HCl ни 0,1925 М; 550,0 мл эритмасига титри 0,02370 бўлган 50,00 мл. HCl қўшилди. Ҳосил қилинган эритманинг моляр концентрацияси ва титрини ҳисобланг: Жавоб: 0,2307 М; 0,008412 г/мл.

8. CaO бўйича титри 0,08400, 500,0 мл HCl дан титри CaO бўйича 0,09000 ли эритма ҳосил қилиш учун 4,000 М HCl дан қанча ҳажм қўшиш керак? Жавоб: 135 мл.

9. 1,0 л 0,1 М эритма тайёрлаш учун қанча ҳажм HCl ($d = 1,19$ г/см³) керак бўлади? Жавоб: 8,0 мл.

10. Таркибида NaOH дан бошқа 4,00% Na_2CO_3 ва 8,00% H_2O бўлган 8,50 г тортим натрий гидроксиддан 1,0 л эритма тайёрланди. Агар Na_2CO_3 ни H_2CO_3 гача нейтралланган бўлса, ҳосил қилинган эритмани моляр эквивалент концентрациясини аниқланг. *Жавоб:* 0,1934 н ($f_{\text{эв}}=1/2$).

11. Агар 0,4217 г бурани титрлашга 17,50 мл хлорид кислота сарфланган бўлса, HCl ни моляр концентрацияси ва титрини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,1264 М; 0,004608 г/мл.

12. Моляр эквивалент концентрацияни аниқлаш учун 10,00 мл. H_2SO_4 га мўл миқдорда BaCl_2 қўшилди. Чўкма BaSO_4 филтрланди, ювилди ва уни куйдирилгандан сўнг 0,2762 г тортимга эга бўлди. H_2SO_4 нинг моляр эквивалент концентрацияси ва титрини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,2367 н; 0,01161 г/мл.

13. Тортим 0,6000 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 100,0 мл ҳажмли ўлчов колбада эритилди. Олинган эритмадан 20,0 мл олиб титрланганда 18,34 мл. NaOH ни титрлашга 15,00 мл HCl ни титрлашга 18,70 мл HCl сарфланган бўлса, NaOH нинг моляр концентрацияси ва титрини $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ бўйича ҳисобланг. *Жавоб:* 0,1038 М; 0,004673 г/мл.

14. Агар суперфосфат таркибидаги P_2O_5 ни аниқлашда, 18,00 мл. 0,1 М ($K=0,9064$) HCl ни титрлаш учун 19,32 мл KOH (H_3PO_4 ни KH_2PO_4 гача титрланди) сарфланган бўлса, калий гидроксид эритмасининг $T(\text{KOH}/\text{P}_2\text{O}_5)$ ни ҳисобланг. *Жавоб:* 0,05993 г/мл.

15. Таркибида 92,00% NaOH ва 8,00% индифферент қолдиқ бор 0,5341 г ишқор тортим, 100,0 мл ўлчов колбада эритилди. 15,00 мл NaOH эритмасини титрлаш учун 19,50 мл HCl сарфланган бўлса, $T(\text{HCl})$ ва $T(\text{HCl}/\text{NaOH})$ ни ҳисобланг.

Жавоб: 0,09454 М; $T(\text{HCl})=0,003447$; $T(\text{HCl}/\text{NaOH})=0,003781$.

16. Агар 15,00 мл KOH ни титрлашга 18,70 мл HCl ($T(\text{HCl})=0,002864$) сарфланган бўлса, KOH эритмасининг моляр концентрациясини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,09792 м/л.

17. Таркибида 1,532 г. NaOH бўлган эритманинг 20,00 мл. аликвот қисмини титрлашга 14,70 мл. HCl ($T(\text{HCl})=0,003800$) сарфланди. Эритма ҳажмини қанчагача суюлтириш керак. *Жавоб:* 500,0 мл.

18. Агар 20,00 мл кислотани титрлашга 21,12 мл 0,1120 М NaOH сарфланса, HNO_3 эритмадаги N_2O_5 концентрациясини ҳисобланг. *Жавоб:* 6,387 г/л.

19. 0,1337 г оксалат кислотани титрлашга 22,10 мл. 0,09842 М NaOH сарфланди. Кислотанинг бошланғич маҳсулот таркибида неча молекула кристалл сув борлигини ҳисобланг. *Жавоб:* 2,0.

20. Оксалат кислотани титрлашга 200,00 мл. 0,1 М NaOH сарфланди. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан қанча тортим олиш кераклигини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,13 г.

21. Таркибида 20% Na_2CO_3 ва индифферент қолдиқ бўлган моддани метилоранж ёрдамида титрланганда 20,00 мл 0,1 HCl сарфланди. Модда тортимини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,12 г.

22. Тортим 0,09978 г NaOH ни титрлашга 22,00 мл 0,1 М HCl сарфланди. Хлорид кислота титрини Na_2O бўйича ҳисобланг. *Жавоб:* 0,003514 г/мл.

23. 2,604 г ($\rho=1,68$ г/см³) форфат кислота 250,0 мл. ўлчов колбага солинди. Эритмадан 20,00 мл олиб метилоранж ёрдамида титрланганда 18,00 мл NaOH сарфланди. NaOH нинг моляр концентрациясини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,1000 м/л.

24. Эритмани фенолфталеин бўйича титрланганда 20,00 мл 0,1 М KOH сарфланди. Анализга KH_2PO_4 дан қанча масса олиш керак. *Жавоб:* 0,27 г.

25. Фосфат кислотадан 0,1182 тортим олиб, фенолфталеин бўйича титрланганда 22,18 мл 0,1 М KOH ($K=0,9518$) сарфланди. Препаратдаги

фосфат кислота (%) оғирлигини P_2O_5 бўйича ҳисобланг? *Жавоб:* 87,52% H_3PO_4 ; 63,39% P_2O_5 .

26. Техник КОН дан 3,158 г. тортим олиб, титрланса 27,45 мл ($T(HCl/NaOH) = 0,07862$) HCl сарфланди. Намунадаги КОНнинг умумий (%) миқдорини ҳисобланг. *Жавоб:* 95,86%

27. Олеумни метилоранж иштирокида титрланганда 49,25 мл 0,5202 М $NaOH$ сарфланган. Олеумдаги SO_3 (%) нинг масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 20,85%.

28. 0,1400 г колчедан ёндирилганда ажралган сульфит газ H_2O_2 га шимдирилди. Реакцияда ҳосил қилинган сульфат кислотани титрлашга 24,86 мл 0,1500 М $NaOH$ сарфланди. Колчедандаги олтингугурт масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 42,70.

29. Анализланувчи аралашма тоза Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузларидан иборат. Бу аралашмани 0,1000 г CO_2 га ҳа Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузларидан иборат. Бу аралашмани 0,1000 г CO_2 га ҳа нейтраллашга 22,00 мл HCl сарфланди. Агар аралашмада Na_2CO_3 37,00% ташкил этса, кислотани моляр концентрациясини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,07318 г/м.

30. Таркибида кальций ва барий карбонат тутган 0,2140 г. аралашма нейтралланганда 15,00 мл 0,2000 М HCl эритмаси сарфланди. Эритмадаги $CaCO_3$ ва $BaCO_3$ аралашмасининг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 39,44% $CaCO_3$; 60,56% $BaCO_3$.

31. Таркиби ноаниқ 2,0000 г тортимни модда 100,0 ҳажмли ўлчов колбада эритилди. 25,00 мл эритмани титрлашга 20,00 мл 0,4455 М HCl сарфланди. Анализланувчи модда таркибига нима кирган: КОН ёки $NaOH$. *Жавоб:* КОН.

32. 0,3251 г техник натрий гидроксидни 100,0 мл. ҳажмли ўлчов колбада эритилди. Эритмадан 25,00 мл. олиб фенолфталеин иштирокида титрланганда 18,40 мл 0,1000 М HCl ҳамда шунча ҳажмли аликвотни метилоранж билан титрланганда эса 18,80 мл кислота сарфланди. Намунадаги $NaOH$ нинг масса улушини (%) аниқланг. *Жавоб:* 88,58%.

33. Таркиби Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ ва $NaCl$ бўлган аралашма 0,4478 г тортимини фенолфталеин орқали титрлашда 18,80 мл 0,1998 М HCl эритмаси керак бўлди. Айни миқдорни метилоранж билан титрланганда 40,00 мл. кислота сарфланди. Намунадаги Na_2CO_3 ва $NaHCO_3$ нинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 88,91% Na_2CO_3 ; 9,00% $NaHCO_3$.

34. 0,3251 г техник натрий гидроксидни 100,0 мл ҳажмли ўлчов колбада эритилди. Эритмани 20,00 мл метилоранж иштирокида титрланганда 19,20 мл. ($T(HCl) = 0,003600$) HCl сарфланди. Айни ҳажмли намунадан карбонатларни тўлиқ қўктириш учун 2М $BaCl_2$ қўшилди. Эритмани фенолфталеин билан титрлашга 18,06 мл HCl сарфланди. Намунадаги Na_2CO_3 нинг масса (%) улушини аниқланг. *Жавоб:* 2,62%.

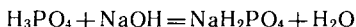
35. 5,00 мл хлорид ва фосфат кислота аралашмаси 200,0 мл гача суюлтирилди. Эритмани 20,00 метилоранж иштирокида титрланганда 18,20 мл 0,1012 М $NaOH$, айни ҳажмли эритмани фенолфталеин билан титрланганда эса 34,70 мл $NaOH$ эритмаси сарфланди. 100,0 мл аралашмада қанча масса HCl ва H_3PO_4 бўлган? *Жавоб:* 1,26 г HCl ; 32,73 г H_3PO_4 .

36. Анализланувчи 500 мл суперфосфат эритма намунаси 250,0 мл га суюлтирилди. Эритмани 25,00 мл метилоранж билан титрланганда 13,00 мл 0,1020 М КОН сарфланди. Сўнгра фенолфталеин билан пушти ранга келгунча титрланганда эса 14,80 мл КОН сарфланди. Пульпадаги H_3PO_4 ва $Ca(H_2PO_4)_2$ концентрациясини ҳисобланг. *Жавоб:* 259,88 г/л H_3PO_4 ; 42,97 г/л $Ca(H_2PO_4)_2$.

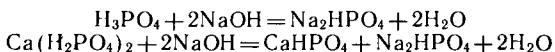
37. Фосфат кислота сўримини олиш учун 10,00 мл анализланувчи намуна 500,0 мл ҳажмгача суюлтирилди. Олинган эритмани 25,00 мл ни

метилоранж ёрдамида титрланганда 20,12 мл NaOH эритмаси ($T_{\text{NaOH}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,004901$), айни ҳажмли эритмани фенолфталеин оркали титрланганда эса 32,01 мл NaOH сарфланди. H_2SO_4 ва H_3PO_4 кислота-ларнинг концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 80,67 г/л H_2O_4 ; 232,90 г/л H_3PO_4 .

38. Ҳажми 5,00 мл фосфат кислота сўрими 250,0 мл.га суюлтирилди. 20,00 мл аликвот қисмини метилоранж билан титрланганда 11,20 мл. NaOH ($T_{\text{NaOH}} = 0,004014$) сарфланди.

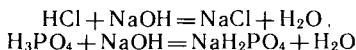


Шунча ҳажмли эритма фенолфталеин билан титрланганда эса 23,60 мл. NaOH сарфланди:



Реакцияга олинган H_3PO_4 ва $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ларнинг концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 275,36 г/л H_3PO_4 ; 35,23 г/л $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

39. 2,500 г фосфорли ўғит тегишлича ишлангандан сўнг сув билан 250,0 мл гача суюлтирилди. Ҳажми 100,0 мл айни эритма H^+ — шакл катионит оркали ўтказилди. Эритма ва ювилган сув 500,0 мл ҳажмли ўлчов колбага йиғилди, белгисига кадар сув билан тўлдирилди. Айни эритмадан 100,0 мл олиб титрланганда (индикатор бромкрезол кўк) 12,87 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,017$) сарфланди:



Шу ҳажмдаги эритма аралаш индикатор билан титрланганда 24,85 мл. NaOH сарфланди. Ўғит таркибидаги P_2O_5 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 43,24%.

40. 1,000 г фторapatит таркибидаги фтор дистилляция билан ажратилди. Уни $\text{pH} = 3,5$ га келгунча NaOH билан нейтралланди. Сўнгра иссиқ эритма K_2SiF_6 фенолфталеин оркали 9,85 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,023$) титрланди:



Намунадаги фторнинг масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 2,87%.

41. 5,00 мл намоқоб H^+ — шаклда катионит колонкадан ўтказилди. Ажралган суюқлик ва ювилган сув 250,0 мл ўлчов колбага йиғилди ва белгисига гача сув билан суюлтирилди. Эритмадан 20,00 мл олиб титрланганда 18,46 мл 0,1 М KOH ($K = 0,9612$) эритмаси сарфланди. Намоқобдаги NaCl нинг концентрацияси (г/л) ни ҳисобланг. *Жавоб:* 259,2 г/л.

42. NaNO_3 таркибидаги NO_3^- ни аммиаккача қайтарилиб 40,0 мл 0,1 М HCl га шимдирилди. Ортиб қолган кислота 20,00 мл 0,1 М NaOH билан титрланди. Анализга олинган NaNO_3 нинг массасини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,17 г.

43. 1,000 г аммоний тузи мўл микдордаги концентрланган NaOH эритмаси билан ишланди. Ажралган аммиак 50,00 мл 1,072 М HCl га шимдирилди ва реакцияга киришмай қолган кислота 25,40 мл NaOH эритмаси ($T(\text{NaOH}) = 0,004120$) билан титрланди. Намунадаги NH_3 нинг (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 86,82%.

44. Таркибида 26,05% азот бор 1,290 г ўғит 250,0 мл ҳажмли колбада эритилди. Айни эритмадан 25,00 мл олиб, устига чумоли альдегид қўшилди ва ҳосил бўлган кислотани 24,2 мл NaOH эритмаси билан

титрланди. Формальдегидни ўзини титрлашга 0,50 мл NaOH сарф бўлди. NaOHнинг моляр концентрациясини аниқланг. *Жавоб:* 0,1011 моль/л.

45. Аммоний азотини аниқлаш учун 2,635 г 250,0 мл ҳажмли ўлчов қолбада эритилди. Эритмадан 25,00 мл олиб устига формальдегид қўшилди, ажралган кислота 24,22 мл NaOH ($T(\text{NaOH}) = 0,003987$) билан титрланди. Алохида тажриба қилиб формальдегид титрланганда 0,50 мл NaOH сарфланди. Ўғитдаги азот масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 9,45%.

46. Текширилаётган 100,0 мл сувга 20,00 мл Na_2CO_3 ($T(\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}) = 0,003000$) эритмаси қўшилди. Аралашма ивтилди ва кальций ва магний карбонат чўкмаси ажратиб олинди. Ортиқча Na_2CO_3 17,30 мл HCl эритма (20,00 мл Na_2CO_3 21,00 мл HCl эритмасига эквивалент) билан титрланди. Сувнинг доимий қаттиқлигини топинг. *Жавоб:* 3,766 м/л ($1/2 \text{ Ca}^{2+} + 1/2 \text{ Mg}^{2+}$).

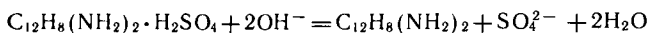
47. 0,1234 г CaCO_3 ни эритиш учун ($T(\text{HCl}) = 0,003638$) ли хлорид кислотадан неча ҳажм олиш керак. Бунда ортиқча кислотани метилоранж билан титрланганда 19,50 мл $T(\text{NaOH}/\text{CaO}) = 0,002910$ NaOH сарфланганини ҳам ҳисобга олиш керак. *Жавоб:* 45 мл.

48. 0,1032 г Na_2CO_3 устига 50,00 мл 0,09436 М HCl қўшилди. Ортиқча кислота метилоранж иштирокида 24,80 мл 0,1 М NaOH ($K = 1,298$) билан титрланди. Намунадаги бетараф қолдик масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 21,40%.

49. 0,4798 г SrCO_3 ва Li_2CO_3 аралашмага 40,00 мл 0,5100 М HCl қўшилди. Ортиқча кислота 20,00 мл ($T_{\text{NaOH}/\text{HCl}} = 0,01825$) NaOH билан метилоранж ёрдамида титрланди. SrCO_3 ва Li_2CO_3 ни масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 39,59% SrCO_3 ; 60,4% Li_2CO_3 .

50. 0,1938 г қотишма хлорид кислотада эритилди ва аммонийли буфер аралашма иштирокида натрий гидрофосфат билан магний чўктирилди. Чўкма 50,00 мл. ($K = 0,9981$ М HCl да эритилди. Эритмани метилоранж бўйича тесқари титрланганда 18,00 мл ($T(\text{NaOH}) = 0,001000$) NaOH сарфланди. Қотишмадаги Mg нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 20,0%.

51. Ҳажми 20,00 мл эритмадан кислотали муҳитда бензидинсульфат чўкмаси олинди. Чўкма иссиқ сувда эритилди ва 18,45 мл, 0,1022 М NaOH билан титрланди:



Бошланғич эритмадаги натрий сульфатнинг концентрациясини (г/л) аниқланг. *Жавоб:* 6,70 г/л.

52. 20,00 мл лантан эритмаси устига ортиқча аммиак қўшилди. Чўкмадаги лантан гидроксид, 40,00 мл 0,1000 М HCl да эритилди. Кислотани ортиқчаси 19,55 мл 0,1108 М NaOH эритмаси билан титрланди. Эритмадаги лантан концентрациясини (г/л) аниқланг. *Жавоб:* 4,246 г/л.

53. 0,8372 г массали карналлит таркибидаги калий динипкрипаминнинг тузи шаклида чўктирилди. Чўкма ацетонда эритилди, устига 50,00 мл 0,1046 М HCl қўшилди. Ацетон йўқотилгандан сўнг, ортиқча HCl 22,34 мл 0,1124 М NaOH билан титрланди. Карналлит таркибидаги KCl нинг масса улушини (%) ҳисобланг. Бу микдорни K_2O га ўтказиб ҳисобланг. *Жавоб:* 24,21% KCl; 15,30% K_2O .

54. Массаси 0,1000 г Na_3PO_4 устига 25,00 мл 0,2000 м H_2SO_4 қўшилди. Ортиқча кислота метилоранж иштирокида қайта титрланганда 15,00 мл NaOH сарфланди. NaOH эритмасининг моляр концентрациясини аниқланг. *Жавоб:* 0,5853 м/л.

55. Массаси 0,2000 г Na_3PO_4 га 0,1012 М HCl қўшилди. Олинган

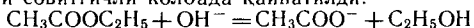
эритма фенолфталеин иштирокида титрланганда 25,00 мл NaOH эритма ($T_{\text{NaOH}} = 0,003400$) сарфланди. Қўшилган кислота ҳажмини топинг. *Жавоб:* 33,05 мл.

56. 2,506 г тоза $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ва Na_2HPO_4 туз аралашмасини 12,60 мл 0,2500 М HCl билан ишланди. Ортикча кислота фенолфталеин оркали 18,50 мл 0,1500 М NaOH эритма билан титрланди. Аралашмадаги компонентларнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 32,82% $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 6018% Na_2HPO_4 .

57. Апатит унини 5,00 г зар сувида қайнатилгандан кейин 250,0 мл ўлчов колбага ўтказилди ва сув билан белгисигача тўлдирилди. Ўлчов колбадан 5,00 мл эритма олиб, аммоний молибдат билан PO_4^{3-} чўктирилди. Чўкма 50,00 мл 0,2000 М KOH эритилди ва ортикча ишқор фенолфталеин иштирокида 30,00 мл 0,1971 М H_2SO_4 ($f_{\text{экв}} = 1/2$) билан рангсизлангунча титрланди. Намунадаги P_2O_5 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 12,61%.

58. 3,458 г чўян тегишлича ишлангандан сўнг 200,0 мл ҳажмли ўлчов колбага солинди. Эритмадан 25,00 мл олиб фосфор аммоний молибдофосфат ҳолида чўктирилди. Чўкма 50,00 мл 0,1075 М NaOH эритмасида эритилди. Ортикча ишқор фенолфталеин иштирокида титрланганда 20,45 мл 0,1 HNO_3 ($K = 0,9817$) эритма сарфланади. Аниқланувчи чўян таркибидаги фосфорнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 1,05%.

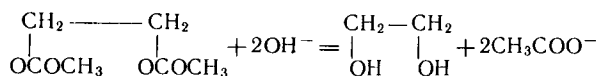
59. Ҳажми 10,00 мл. этилацетатнинг спиртли эритмасини 100,0 мл. га ча суюлтирилди. Эритмадан 20,00 мл олиб устига 40,00 мл 0,0546 М KOH қўшиб тесқари совитгичли колбада қайнатилди:



Эритма совитилди ва ортикча ишқор 12,43 мл 0,0467 М HCl билан титрланди. Аниқланувчи 100,0 мл дастлабки эритмадаги этилацетат массасини аниқланг. *Жавоб:* 7,064 г.

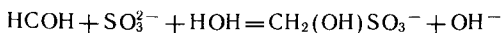
60. Винил ацетатни спиртли эритмасидан 1,00 мл олиб, 15,00 мл 0,02000 М NaOH қўшилди. Аралашма қиздирилди ва совитилгандан кейин ортикча ишқор 12,85 мл 0,02000 М HCl эритмаси билан титрланди. Эритмадаги винилацетат (г/л) микдорини (молекуляр массаси 86,09) ҳисобланг. *Жавоб:* 3,702 г/л.

61. 1,000 г этиленгликолга сирка альдегид қўшилди ва фенолфталеин бўйича NaOH эритмаси билан нейтралланди. Ҳосил бўлган эфирни NaOH билан ювиш учун 25,00 мл ($T_{\text{NaOH}} = 0,04020$) NaOH қўшилди:



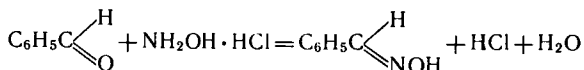
Аралашма қайнатилди ва совитилгандан кейин ортикча ишқор 10,20 мл ($T(\text{HCl}) = 0,03798$) HCl эритма билан титрланди. Эритмадаги этиленгликоль (молекуляр массаси 62,07) масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 45,03%.

62. Формальдегид намунасини 5,00 эритмаси 100,0 мл га суюлтирилди. 5,00 мл аликвот олиб устига натрий сульфит қўшилди. Реакцияси:



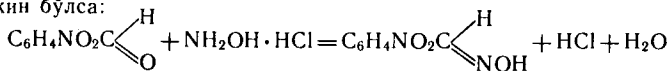
OH^- — ионлари 22,45 мл 0,1000 Н ($f_{\text{экв}} = 1/2$) сульфит кислота эритмаси билан титрланди. Дастлабки эритмадаги CH_2O ни концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 269,64 г/л.

63. 0,4728 г бензальдегид хлорид кислотали гидроксидамин билан ишланди:



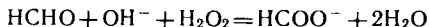
ва ажралиб чиккан хлорид кислота 19,45 мл 0,25 М ($K=0,9845$) NaOH билан титрланди. Алохида хажмли хлорид кислотани гидроксилламин билан титрлашга 1,75 мл NaOH эритмаси сарфланди. Берилган махсулотдаги бензальдегид масса улушини (%) ($M=106,13$) ҳисобланг. *Жавоб:* 97,79%.

64. Таркибида 98% М нитробензальдегид бор ($M=151,13$ г/м) махсулотга хлорид кислотали гидроксилламин қўшилди. Ажралиб чиккан хлорид кислотани 20,00 мл 0,1 М ($K=1,048$) NaOH билан титрлаш мумкин бўлса:



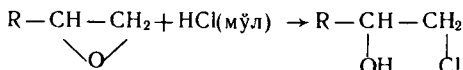
анализланувчи махсулотдан канча олиш кераклигини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,3232 г.

65. Таркибида 20,86% формальдегид бор 3,017 г пестицид водород пероксид иштирокида 50,00 мл 1,0 М NaOH ($K=0,9022$) билан ишланди:



Ортикча ишкор HCl эритма ($T_{(\text{HCl})}=0,03798$) билан титрланди. Титрлашга канча хажм HCl сарфланди? *Жавоб:* 23,19 мл.

66. 0,5248 г эпоксид смола ацетонда эритилди ва 50,00 мл 0,1 М ($K=0,9816$) HCl қўшилди:



Ортикча кислотани титрлашга 18,45 мл ($T_{\text{NaOH}}=0,004060$) NaOH эритмаси сарфланди. Смоладаги эпоксид группасининг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 24,90%.

67. 2,5-динитрофенол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$ таркибидаги азотни Кьельдаль бўйича аниклашда, ажралган аммиакни 50,00 мл 0,2 Н ($f_{\text{кв}}=1/2$) H_2SO_4 га шимдирилди. Ортикча кислота 20,00 мл 0,2 М NaOH билан титрланди. Азотни аниклашга 2,5-динитрофенол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$ дан канча масса олиш керак? *Жавоб:* 0,55 г.

68. 0,8842 г бензанилидаги аммиак 50,00 мл 0,05 М H_2SO_4 ($K=1,071$) эритмаси бор колбага ҳайдалди. Ортикча кислотани титрлашга 18,05 мл ($T_{(\text{NaOH})}=0,004020$) NaOH эритма сарфланди. Намунадаги азотнинг масса улушини ва асосий компонент $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ ($M=197,24$ г/м нинг) (%) масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 5,61% N; 78,98% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$.

69. Таркибида 3% бетараф колдик бор (фенолфталеин) фенол метилэтилкетонли муҳитда титрланганда 5,0 мл 0,1 М тетраэтиламмоний гидроксиднинг бензолметанол эритмаси сарфланди. Фенол массасини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,04851 г.

70. 1,300 г анилин 100,0 мл сувсиз сирка кислотада эритилди. 5,00 мл эритмани титрлашга диоксандаги 0,1 М HClO_4 сарфланди. Намунадаги бетараф колдик масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 2,57%.

71. 0,0500 г биокимёвий лигнин диметилформамидда эритилди ва 5,20 мл 0,03 М калий метилатни бензолдаги эритмаси билан титрланди. Намунадаги фенол OH-группасининг масса улушини (%) аникланг. *Жавоб:* 5,81%.

72. 0,0997 г мойга этилендиамин қўшилди ва уни 9,50 мл 0,1000 М натрий метилатнинг бензол метанол эритмаси билан титрланди. Тортимдаги фенолнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 89,68%.

73. Калий гидрофталат молдасидан 100,00 мл эритма тайёрланди. Эритмадан 10,00 мл олиб титрланганда музлаган сирка кислотадаги HClO_4 эритмадан 10,00 мл 0,1 М ($K=1,082$) сарфланди. Қанча микдорда калий гидрофталат эритиш керак? *Жавоб:* 2,205 г.

74. Таркибида бетараф қолдик бор 0,1758 г салицил кислотанинг натрийли тузини музлаган сирка кислотали муҳитда титрлашга 9,87 мл 0,1 М ($K=1,1008$) HClO_4 сарфланди. Препаратдаги асосий модданинг (%) масса улушини аниқланг. *Жавоб:* 98,95%.

75. Титрлашда индикатор хатолигини ҳисобланг.

75. Титрлашда индикатор хатолигини ҳисобланг.

Вариант	Аниқланувчи модда	Титрант	Индикатор	pT
1	0,0 М HCl	0,01 М NaOH	Фенолфталеин	9
2	0,1 М NaOH	0,1 М Cl	Метил-қизил	5
3	0,1 М NaOH	0,1 М HCl	Тимолфталеин	10
4	0,2 М HCl	0,2 М NaOH	Метил-қизил	5
5	0,1 М HCl	0,2 М NaOH	Метил-қизил	5
6	0,01 М NH_3	0,01 М HCl	Метилоранж	4
7	0,01 М NH_3	0,01 М HCl	Тимолфталеин	10
8	0,1 М HCOOH	0,1 М NaOH	Метилоранж	4
9	0,1 М HF	0,1 М NaOH	Фенолфталеин	9

Жавоб: 1) 0,2%; 2) 0,02%; 3) -0,2%; 4) -0,01%; 5) -0,015%; 6) 2,00%; 7) -85,05%; 8) -35,90%; 9) 0,02%.

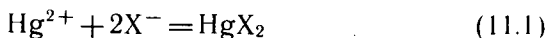
11- б о б

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИҚ ТИТРЛАШ УСУЛЛАРИ

Бу бобни ўрганишдан олдин эритмада комплекс ҳосил бўлиш реакцияларини такрорлаш керак (4- бобга қаранг).

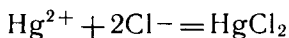
11.1. Меркуриметрия

Меркуриметрияни асосий реакцияси қуйидаги бирикиш реакциялари ҳисобланади,



бунда: $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- ва бошқа баъзи бир ионлар.

Кўпинча меркуриметия усулида ишлатиладиган ишчи эритма симоб (II) нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ҳисобланади, унинг аниқ концентрацияси NaCl нинг титрланган стандарт эритмаси бўйича аниқланади.



Хлор ионларини симоб (II) нитрат билан титрлашда унинг мувозанати реагент концентрациялари ва HgCl_2 нинг барқарорлик константаси билан аниқланади:

$$\beta_{\text{HgCl}_2} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]^2} = 1,7 \cdot 10^{12} \quad (11.2)$$

100,0 мл 0,1 М NaCl эритмасини 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ билан титрлашда Hg^{2+} ва Cl^- ион концентрациялари қандай ўзгаришини топамиз. Ҳисоблашни соддалаштириш учун эритма ҳажми 100,00 мл га тенг ўзгармайди деб ҳисоблаймиз. Эритмадаги $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ симоб (II) нитрат NaCl каби тўлиқ диссоциланган деб ҳисоблаймиз.

Титрлашни биринчи нуктасида хали титрант қўшилмаганда, $[\text{Cl}^-] = 0,10$ моль/л ва $\text{pCl} = -\lg [\text{Cl}^-] = 1,0$ га тенг. Шу эритмага 10,0 мл 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ қўшамиз. Титрлаш эгри чизиги ҳисоблашда (11,1) жараёнини ҳисобга олиш билан чегараланамиз, чунки титрлаш шароитида бу мувозанат устунроқ ҳисобланади. Агар Hg^{2+} ион мувозанат концентрациясида $V(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = 10,0$ мл ни «х» орқали ифодаласак, у ҳолда HgCl_2 ни мувозанат концентрацияси

$\frac{0,05 \cdot 10,0}{100,0} - x = 0,005 - x$, хлорид ионлари эса $[\text{Cl}^-] = 0,1 - 2(0,005 - x) = 0,09 + 2x$ ни ташкил этади. Мувозанат концентрация ифодасини HgCl_2 барқарорлик константа (11.2) сига қўямиз:

$$\beta_{\text{HgCl}_2} = \frac{5 \cdot 10^{-3} - x}{(0,09 + 2x)^2 x} = 1,7 \cdot 10^{13}$$

ва $x = [\text{Hg}^{2+}] = 3,6 \cdot 10^{-14}$ моль/л

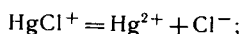
топамиз. Худди шу йўл билан титрлаш эгри чизикларидаги бошқа нукталарини ҳам ҳисобланади (11.1- жадвал).

11.1- жадвал. 100,0 мл 0,1 NaCl га 0,05 М Hg(NO₃)₂ қўшилганда рНг ни ўзгариши

Hg(NO ₃) ₂ қушилган	[Cl ⁻]	pCl	[HgCl ₂]	[Hg ²⁺]	pHg
50,0	5,0 · 10 ⁻²	1,3	0,025	5,9 · 10 ⁻¹³	12,23
90,0	1,0 · 10 ⁻²	2,0	0,045	2,6 · 10 ⁻¹¹	10,58
99,0	1,0 · 10 ⁻³	3,0	0,04995	2,9 · 10 ⁻⁹	8,54
99,9	1,0 · 10 ⁻⁴	4,0	0,04995	2,9 · 10 ⁻⁷	6,54

Эквивалент нуктада эритмада фақат HgCl₂ ва уни босқичли диссоциланиш маҳсулотлари бўлади:

$$\text{HgCl}_2 = \text{HgCl}^+ + \text{Cl}^-; \alpha_{\text{HgCl}} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{HgCl}^+][\text{Cl}^-]} = 3,0 \cdot 10^6; \quad (11.3)$$

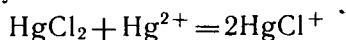


$$\beta_{\text{HgCl}^+} = \frac{[\text{HgCl}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]} = 5,5 \cdot 10^6 \quad (11.4)$$

Мувозанатни (11.3) ҳисоблашда $x = [\text{Cl}^-] = [\text{HgCl}^+]$, ҳамда $[\text{HgCl}_2] = 0,05 - x$ билан белгилаймиз ва бу қийматни босқичли диссоциланиш константа ифодасига қўямиз: $\frac{0,05-x}{x^2} = 3,0 \cdot 10^6$, бундан $x = 1,3 \cdot 10^{-4}$ бўлади.

Мувозанат (11.4) дан $x = [\text{Hg}^{2+}]$; $[\text{Cl}^-] = 1,3 \cdot 10^{-4} + x$ ва $[\text{HgCl}^+] = 1,3 \cdot 10^{-4} - x$ ва уни барқарорлик мувозанат константасига қўямиз: $\frac{1,3 \cdot 10^{-4} - x}{x(1,3 \cdot 10^{-4} + x)} = 5,5 \cdot 10^6$, бундан $x = 1,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л бўлади.

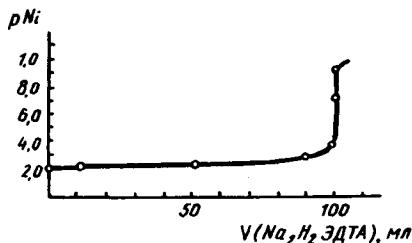
Кейинги қўшиладиган Hg(NO₃)₂ билан қуйидаги реакция содир бўлади.



Натижада Hg²⁺ ионлари мувозанат концентрациялари одатдаги суолтириш бўйича ҳисобланган $5,0 \cdot 10^{-5}$ га нисбатан бирмунча камаяди. Айни натижалар бўйича тузилган титрлаш эгри чизиғи 11.1- расмда кўрсатилган.

Эквивалент нуктага яқин зонада симоб ионлари концентрациясида кескин ўзгариш бўлаётгани, яъни титрлаш сакрамаси вужудга келаётгани кўриниб турибди.

Титрлаш сакрамасининг катталиги ҳосил бўлган комплекс барқарорлиги ва реагент концентрациясига боғлиқ. Симоб (II) хлоридни ҳосил бўлиши экзотермик реакция бўлгани учун ҳароратни ортиши билан HgCl_2 нинг барқарорлик константаси камайди ва бинобарин



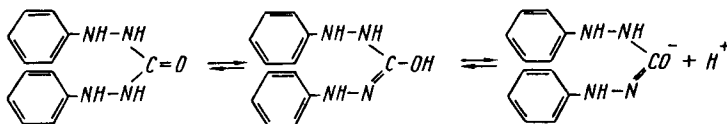
11.1- расм. 100,00 мл 0,1 М NaCl ни 0,05 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

титрлашда сакрама чизиғи кичик бўлади. Симобни бромли комплексини барқарорлиги хлорли комплексга нисбатан анча катта ($\lg\beta_{\text{HgBr}^+}=9,05$; $\lg\beta_{\text{HgBr}_2}=17,33$) бўлгани учун, бром ионларини меркурометрик усул билан аниқлашда титрлаш сакрамаси хлор ионларига нисбатан бирмунча катта бўлади. Хлор ёки бром ион концентрацияларининг камайиши билан титрлаш сакрамаси ҳам камайди. Эквивалент нуктани индикатор орқали аниқлаш мумкин.

Меркурометрия усули аналитик кимё соҳасида кенг қўллана бошланди, айниқса индикатор сифатида натрий нитропруссид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ киритилгандан сўнг усулни амалий аҳамияти янада кенгайди. Индикатор симоб (II) ионлари билан қийин эрувчан ок майда кристалл чўкма $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ни ($\text{ЭК}=1,0 \cdot 10^{-9}$) ҳосил қилади.

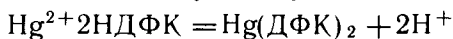
Нитропруссидни кучли кислотали муҳитда, хлор ионларини бевосита аниқлаш имкониятига эга бўлиши унинг муҳим абзаллиги бўлиб қолади.

Меркурометрик титрлаш усулида дифенилкарбозид ва дифенилкарбазонлар юқори самарали индикаторлар ҳисобланади. Бу моддалар кучсиз кислота ҳисобланиб, эритмада эса кислота-асосли индикаторга ўхшаш таъсир кўрсатади. Эритмада дифенилкарбозид мувозанати куйидагича бўлади:

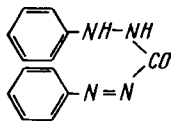


ёки схема кўринишида: $\text{НДФК} = \text{ДФК}^- + \text{H}^+$,
бунда ДФК^- — дифенилкарбозид аниони.

Hg^{2+} ионлари нейтрал ёки кислотали муҳитда индикатор билан қўқ-бинафша тусли бирикма ҳосил қилади:



Эритмада дифенилкарбозид билан ҳам тахминан шунга ўхшаш мувозанат содир бўлади:



Бу индикатор билан титрлашда эритма $\text{PH} = 1,5 - 2,0$ атрофида бўлганда яхши натижалар олинади. Бошқа индикаторлар — дифенилкарбозид дисульфонат, флороглюцин, 8- оксихинолиннинг азобирикмали ҳосилалари ҳам маълум ва ҳоказо.

Табиий оқар ва ер ости сувлар ҳамда турли кристалл ҳолдаги металл хлоридлар ва композициялар ҳамда таркибида хлор бор бирикмалардаги хлорид ионларининг микдорини меркурометрик усулда аниклаш амалий аҳамиятга эгадир.

Айни усул биологик суюқликлар, тиббиёт намуналари ва бошқа буюмлар таркибини анализида ҳам муваффақият билан қўлланилмоқда. Органик бирикмаларни тегишли ўзгаришга учратиб (кислородда ёндириб ёки суюқлантириб), уларнинг таркибидаги хлорни меркуриметрик усулда аниклаш мумкин. Бу усул билан турли металлар таркибидаги бром, тиоцианидлар ва цианидларни индикатор сифатида дифенилкарбозон қўллаш билан аниклаш мумкин.

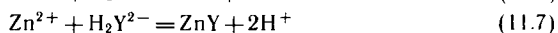
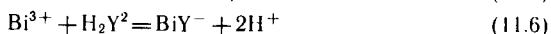
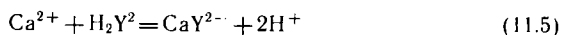
Меркуриметрия усули билан хлор ва бром ионларини бевосита аниклашни 0,1 % катта бўлмаган хатолик билан бажарилади. Бошқа меркурометрия усулида эса бу 0,3.....0,5 % ни ташкил этади.

11.2. Комплексометрия (хелатометрия)

Ҳозирги вақтда, гарчанд, турли хил юздан ортиқ турлича комплекслар бор бўлса ҳам «комплексометрия» термини билан номланган ёки «хелатометрия», сирка кислотани, титрлаш реакциясидаги $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сутувда кенг миқёсда маълум бўлган, афтидан, трилон Б номли натрийли тузни айтилса керак.

Эритмада турли катионларни ЭДТА билан таъсирла-

ниш реакция тенгламаси қуйидагича йўналади:



Тенгламадан маълумки, комплекс ҳосил бўлишида, катион заряди қандай бўлишидан қатъи назар, реакцияга битта анион иштирок этиб, иккита водород ионлари ажралмоқда.

Титрант билан аникланаётган катион моляр масса эквивалентлари уларнинг моляр массасига тенг.

(11.5) — (11.7) тенгламаларида реакция йўналиш даражаси эритма рНга боғлиқ экан. Эритмани кислоталилиги айниқса нисбатан турғунлиги оз бўлган комплекс (Ca^{2+} , Mg^{2+} ва бошқа) учун айниқса сезиларли: уларни фақат ишкорий муҳитда титрлаш мумкин. Кўпчилик катионлар аммиакли буфер эритмалар иштирокида титрланади. Жуда ҳам барқарор комплекс ҳосил қилувчи, масалан, Fe^{3+} каби, кучли кислотали муҳитда титрланиши мумкин.

11.2.1. Ишчи эритмалар

Комплексанометрияда асосий ишчи эритма $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ҳисобланади. Бу туз тоза ҳолда осонгина олинади, сувда яхши эрийди, эритма туриши билан бузилмайди. Оддий шароитда бу реагентда тахминан 0,3 % намлик бўлади, шу сабабли аниқ тортилган тортим бўйича аниқ концентрацияли ЭДТА эритмасини 0,3 % H_2O ни ҳисобга олган ҳолда) тайёрлаш мумкин. Одатда ЭДТА эритма титри рух тузи бўйича топилади. Бироқ тортиб олинган рух металини хлорид кислотада эритиб стандарт эритма титрлаш учун қўлланадиган ЭДТА эритма концентрацияси аксарият 0,01... 0,05 моль/л ва камдан-кам 0,1 моль/л бўлади.

11.2.2. Титрлаш эгри чизиклари

Анализланувчи модда эритмасини ЭДТА билан титрлашда водород ионлар ажралиши ва уларни боғлаш учун ишкор ёки аммиакли буфер аралашма қўшилиши (11.5) (11.7) реакция тенгламаларида кўрсатилган.

100,0 мл 0,010 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ эритмасини рН=9,0 бўлган аммиакли буфер аралашма ва 0,2 М концентрацияли аммиак иштирокида 0,010 моль/л концентрацияли ЭДТА

билан титрлаш эгри чизигини ҳисоблаймиз. Титрлаш вақтида эритма ҳажми 100,0 мл ва ион кучлари ўзгармайди деб қабул қилайлик. Айни система ионлар мувозанати 4 ва 5 бўлимда кўрсатилган. Асосий титрлаш реакцияси қуйидаги схема асосида йўнади, деб ҳисоблаймиз.



Ҳисоблашда, NiY^{2-} нинг шартли барқарорлик константасидан фойдаланамиз, унда никелнинг шартли мувозанат концентрацияси Ni(II) билан комплекс боғланмаган NiY^{2-} ни барча ионлари, Y^{2-} — шартли мувозанат концентрацияси Y^{4-} билан боғланмаган барча NiY^{2-} заррачалари ташкил этади, деб ҳисоблаймиз. -

NiY^{2-} нинг шартли барқарорлик константасини (4.23) бўйича ҳисоблаймиз. Аввало, титрлаш шартли бўйича α -коэффициентларни топамиз:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 1 + 4,7 \cdot 10^2 \cdot 0,2 + 6,2 \cdot 10^4 (0,2)^2 + 2,5 \cdot 10^6 (0,2)^3 + 3,0 \cdot 10^7 (0,2)^4 + 1,3 \cdot 10^8 (0,2)^5 + 10 \cdot 10^8 (0,2)^6 = 1,2 \cdot 10^5;$$

$$\alpha_{\text{Y}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{1,0 \cdot 10^{-9}}{5,5 \cdot 10^{-11}} + \frac{(1,0 \cdot 10^{-9})^2}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7}} +$$

$$+ \frac{(1,0 \cdot 10^{-9})^3}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3}} +$$

$$\frac{(1,0 \cdot 10^{-9})^4}{5,5 \cdot 10^{-11} \cdot 6,9 \cdot 10^{-7} \cdot 2,1 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2}} = 19,2 \quad \text{сўнгра унинг қийматини}$$

(4.23) тенгламага қўямиз:

$$\beta_{\text{NiY}^{2-}}^1 = \frac{4,2 \cdot 10^{18}}{1,19 \cdot 10^5 \cdot 19,2} = 1,8 \cdot 10^{12}$$

Титрлаш эгри чизигини биринчи нуктасида, яъни хали титрант қўшилмаганда, никель ионлари концентрацияси $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ва $\text{pNi} = 2,00$ га тенг бўлади. Эритмага 10,0 мл 0,010 М $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ қўшилганда ҳосил бўлган NiY^{2-} комплекс концентрацияси -

$$\frac{0,010 \cdot 10,0}{100,0} - x = 1,0 \cdot 10^{-3} - x \quad \text{га тенг бўлади.}, \quad \text{бунда } x -$$

— NiY^{2-} билан боғланмаган лиганд концентрацияси; айни комплекс NiY^{2-} га боғланмаган никель ионлари концентрацияси $0,010 - (1,0 \cdot 10^{-3} - x) = 0,009 + x$ ни ташкил этади. Бу концентрацияни шартли барқарорлик константа

тенглама ифодаси (4.23) ва (11.8) га кўямиз:

$$\frac{1,00 \cdot 10^{-3} - x}{(9,0 \cdot 10^{-3} + x)x} = 1,8 \cdot 10^{12}$$

Ундан $x = 6,2 \cdot 10^{-14}$, яъни $[Ni^{2+}] = 9,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ва $pNi = 2,05$ эканини топамиз.

Худди шу йўл билан ҳисобланган турли микдорда қўшилган титрлашга иштирок этувчи титрант концентрацияси қуйидагиларни ташкил этади (11.2-жадвал):

11.2-жадвал. 100,0 мл 0,010 М $Ni(NO_3)_2$ ни $pH=9,0$ ва $C_{NH_3}=0,2$ моль/л эритмага 0,010 М ЭДТА қўшганда pH ни ўзгариши

Қўшилган Na_2H_2Y мл	$[N;Y^2]$	$[Y^4]$	$[Ni^{2+}]$	pNi
50,0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-13}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30
90,0	$9,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	3,00
99,0	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,00
99,9	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	5,00

Эквивалент нуктада $[Ni^{2+}] = [Y^4] = x$, шу сабабли

$$\frac{1,0 \cdot 10^{-2} - x}{x^2} = 1,8 \cdot 10^{12}, \quad \text{бундан} \quad x = 7,4 \cdot 10^{-8}, \quad \text{яъни}$$

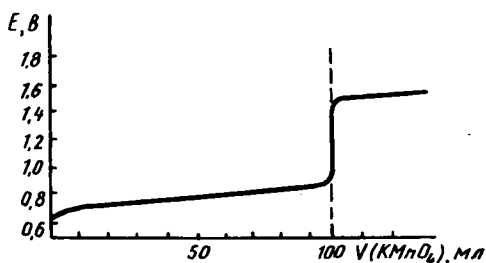
$pNi^1 = 7,13$ бўлади.

Эквивалент нуктадан кейин 0,1 мл ортикча қўшилган Na_2H_2Y айна эритмада $[Y^4] = \frac{0,1 \cdot 0,01}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрацияни вужудга келтиради. Эритмадаги никель ионлари қуйидагига

$$[Ni^{2+}] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{1,0 \cdot 10^{-5} \cdot 1,8 \cdot 10^{12}} = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л ёки } pNi =$$

$= 9,26$ тенг бўлади. Айна маълумотлар бўйича тузилган титрлаш эгри чизиғи 11.2-расмда келтирилган. Расмдан эквивалент нукта яқинида никель ионлари концентрацияси бирдан ўзгариши (титрлаш сакрамаси) кўриниб турибди, буни тегишли индикаторлар оркали белгилаш мумкин.

Бундай сакрама чизиғи ва умуман бошқа эгри чизиклар ҳам титрлаш даврида никелни шартли ион концентрацияси $[Ni^{2+}]$ ни ўзгариши билан характерла-



11.2- расм. 100,0 мл 0,01 М $Ni(NO_3)_2$ ни (рН=9) $NH_3 + NH_4Cl$ ишти-рокида 0,01 М Na_2H_2 ЭДТА эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи

нади. Эритмадаги $[Ni^{2+}]$ нинг ҳақиқий концентрацияси истаган титрлаш эгри чизик нуктасида сакрамасини қўшиб ҳисобга олган ҳолда никель $\alpha_{Ni(NH_3)^{2+}}$ коэффици-ентни (4.20) тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин.

$$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni^{2+}]'}{\alpha_{Ni(NH_3)_2}}$$

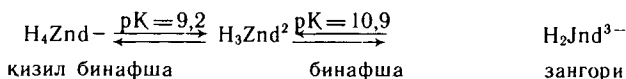
Титрлаш сакрама катталиғи эритмада ҳосил бўлган комплексларнинг барқарорлик константаси ва реагентлар концентрациясига боғлиқ. Комплексларнинг умумий бар-қарорлик самараси ва қўшимча лиганд (айни ҳолда аммиак) концентрациялари шартли барқарорлик кон-стантаси қиймати билан ифодаланади. Шартли барқа-рорлик константаси қанча кичик бўлса титрлаш сакрамаси ҳам шунча кичик бўлади. Шартли барқарорлик константа-си сон қиймати титрлашдан ҳосил бўлган комплексни ҳақиқий константаси, қўшимча (ёрдამчи) лиганд билан ҳосил қилган турғунлик константаси ва эритма рН и билан аниқланади.

Айни ҳолда аммиак концентрацияси қанча катта ва аммиакли комплекс барқарорлиғи юқори бўлса, шартли барқарорлик константа ва титрлаш сакрамаси ҳам шунча кичик бўлади. Масалан, аммиак концентрацияси 1 моль/л бўлганда никель иони α -коэффициенти қуйидагига тенг бўлади:

$$\alpha_{Ni(NH_3)^{2+}} = 1 + 4,7 \cdot 10^{-2} + 6,2 \cdot 10^{-4} + 2,5 \cdot 10^{-6} + 3 \cdot 10^{-7} + 1,3 \cdot 10^{-8} + 1,0 \cdot 10^{-8} = 2,64 \cdot 10^8$$

$\beta'_{NiY^{2-}}$ ни шартли барқарорлик константаси ўша рН ли эритма (рН=9,0) да (4.23) тенглама бўйича қуйидагига тенг бўлади:

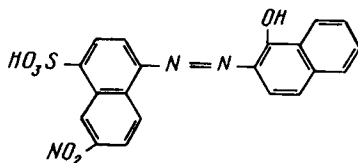
деб белгилаш мумкин, эритмадаги мурексид мувозанатини қуйидаги схема ҳолда келтириш мумкин:



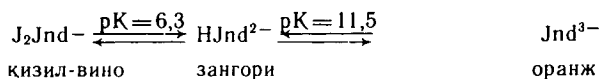
Мурексид Ca^{2+} иони билан қизил, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} -ионлари билан сарик рангли бирикма ҳосил қилади.

Мурексид иштирокда масалан никелни аммиакли муҳитда комплексонометрик усул билан аниқланса сарик рангли комплекс NiH_4Ind^+ айни рН да индикаторга тегишли зангори-бинафша тусга ўтади. Титрлаш вақтида реакция йўналишини тезлатиш учун жараён тахминан 40°C гача иситилади.

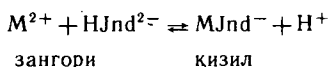
Комплексонометрик усул билан титрлашда ишлатиладиган индикаторлардан бири қора эриохром Т ҳисобланади. У азобўёқлар туркумига кириб молекуласида хелат ҳосил қилувчан OH -группаларига эга:



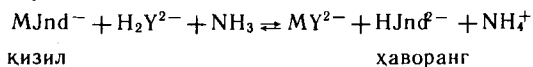
Сульфo гpуппадаги прoтoн эpитмада амалда тўлик диссоциланади. Гидроксил гpуппа OH^- дан прoтoнни кейинги ажpалиши индикaтop рангини ўзгapишига олиб кeлади. Қopа эpиoхpoм Т рангининг ўзгapиши эpитма рН игa бoғлиқ:



Аммиакли эpитмадаги доминaнд aниoн HJnd^{2-} мeтaлл иoнлaри билaн биpикиб қизил ёки бинафша тусли биpикмa ҳoсил қилади.



Аммиакли муҳитда қора эрихром Т билан титрлашда эквивалент нукта яқинида жараён қуйидаги тенглама бўйича йўналади:



Эквивалент нуктада эритма ранги қизил бинафшадан то зангори тусгача ўзгаради.

Эриохром Т билан кўпгина (20 дан ортиқ) катионлар рангли бирикмалар ҳосил қилади, аммо титрлаш усули бўйича фақат уларни айримлари, уларни сони 10 тадан ошмайди, аниқланиши мумкин. Баъзи бир катионлар, масалан, Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} ва бошқалар жуда ҳам барқарор комплекс ҳосил қилади, (11.9) типли тенглама бўйича реакция йўналмайди ёки жуда ҳам секин боради. Тажриба ва ҳисоблаш йўли билан аниқланувчи элемент индикаторга нисбатан Y^{4-} билан бир бирлик катталикидаги жуда ҳам мустаҳкам комплекс ҳосил қилиши кераклигини топилди. Ҳар икки томонга четланиш нохушликка келтиради, чунки индикатор билан бўлган комплекс барқарор бўлса титрлаш олдинроқ ниҳоясига етади, агар комплекс барқарорликидаги фарқ етарли микёсда катта бўлмаса эритмани титрлаб ўтказиб юборилади. Амалда қора эриохром Т билан Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ва бошқа катионларни титрлаш мумкин.

Қора эриохром Тни сувли эритмаси бекарор бўлиб, вақт ўтиши билан парчаланаяди. Қора эриохром Т индикаторга анча барқарор яқин аналог альмагит бўлиб, молекуласида NO_2 гурппа йўқлиги билан фарқ қилади.

Бу моддаларнинг индикаторлик хоссалари деярли бир хилдир. Кислота муҳитда титрлаш учун учфенилметан бўёқларининг баъзи бирларидан индикатор сифатида фойдаланилади. Кўпчилик катионлар, (Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} ва бошқа) ксиленолоранж ёки бинафша пирокатехин индикаторларни билан титрлаш мумкин. Шунга ўхшаш аниқланаётган ионлар билан рангли бирикма берувчи махсус реактивлар ишлатилади, масалан, Fe^{3+} ни сульфасалицил кислота ёки тиоцианат билан Bi^{3+} ни тиомочевина ва ҳ.к. қўллаш билан титрланади. Комплексонометрияда қўлланидиган индикаторлар умумий сони етарли микдорда кўп. Титрлашда индикатор хатоси эритма концентрациясини эквивалент нуктада ва титрлаш охирини яхши кўрсата билмасликдан вужудга келади. У хатоликларни қуйидагича ҳисобланади.

Титрлашни сўнгги нуктасида аниқланувчи ионнинг умумий концентрацияси $c(\text{M})$ ва титрант $c(\text{Y})$ қуйидагига тенг бўлади:

$$\begin{aligned}c(\text{M}) &= [\text{M}]' + [\text{MY}]; \\c(\text{Y}) &= [\text{Y}]' + [\text{MY}].\end{aligned}$$

Еки шартли барқарорлик константаси ҳисобга олинса:

$$c(M) = [M]' + \beta' [M]' [Y]' \quad (11.10)$$

ва

$$[Y]' = \frac{[ML]}{[M]'\beta'} = \frac{c(M) - [M]'}{[M]'\beta'} \quad (11.11)$$

титрлашда йўл қўйилган нисбий хатоликни Δ билан ифодаласак,

$$\Delta = \frac{c(Y) - c(M)}{c(M)} = \frac{[Y]' - [M]'}{c(M)} \quad (11.12)$$

(11.12) тенгламага (11.10) ва (11.12) тенгламаларни қўйсак:

$$\Delta = \frac{\frac{c(M) - [N]'}{[M]'\beta'}}{c(M)} = \frac{c(M) - [M]'}{c_M [M]'\beta'} - \frac{[M]'}{c(M)}$$

Эквивалент нукта яқинида $c(M) \gg [M]'$, шу сабабли $c(M) - [M]' \approx c(M)$ ва бинобарин

$$\Delta = \frac{1}{[M]'\beta'} - \frac{[M]'}{c(M)} \quad (11.13)$$

шартли турғунлик константа β' ва аниқланувчи ион концентрацияси $c(M)$ канча кичик бўлса, титрлашда хатолик шунча катта бўлишини (11.13) тенглама кўрсатапти. Масалан, шартли турғунлик константа қандай минимал қийматга эга бўлганда концентрацияси 10^{-2} мл эртимани титрлаш мумкин. Титрлашда хатолик $\pm 1\%$ дан ортмаслиги керак. Бу қийматларни (11.13) тенгламага қўйилса:

$$0,01 = \frac{1}{10^{-5}\beta'} - \frac{10^{-4}}{10^{-2}} \text{ бўлади, бундан } \beta' = 1,0 \cdot 10^6 \text{ га тенг.}$$

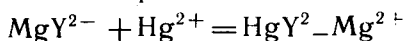
11.2. 4. Амалда қўлланилиши

Металл ионларини Y^{4-} билан таъсирланишидан ҳосил бўлган координацион бирикмалар юқори барқарорлиги комплексонометрик титрлаш усулини жуда ҳам кўп катионларни аниқлаш имконини беради. Координацион бирикмаларни титрант ва индикатор билан барқарорлиги-га ҳамда реакцияга киришувчи бошқа системаларни алоҳида хусусиятларига қараб бевосита ва билвосита усул ва қолдик бўйича ҳамда алмашлаб титрлаш усулини қўллаш имконини беради. Турли индикаторлар ёрдамида Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} Fe^{3+} ва бошқа элементларни бевосита титрлаш усули билан аниқлаш мумкин. Аммо комплексон билан координацион бирикмалар ҳосил бўлиш реакциялари, гарчи осон бўлиб кўринса ҳам кўпчилик элементларни бевосита титрлаш усулида аниқлай олмадилар. Бунга сабаб ё эритмадаги

ион учун айни шароитда тегишли индикаторни йўқлиги одатдаги ҳароратда комплекс ҳосил бўлиш реакция тезлигини сустиги, ёки индикаторни катион билан барқарор комплекс ҳосил қилмаслик учун индикаторни «ажратиш» ва бошқа хусусиятлар билан тушунтирилади.

Магний комплексонатни турли усуллар учун қўллаш кенг миқёсда фойдаланиш имкониятига эга бўлди. Бирикма MgY^{2-} ни барқарорлиги нисбатан катта эмас $lg\beta = 9,12$ шу сабабли деярли истаган аралашмани анализда магний катиони энг охири титрланади. Магнийни эриохром қора Т билан титрланганда эритма ранг ўзгариши яққол белгиланади. Айни хусусиятларни ҳисобга олиб бориш бир қатор усулларни ишлаб чиқишда фойдаланилди.

Эритмалардан бирига титрлаш олдидан аниқланувчи элемент устига унча мўл бўлмаган ва аниқ миқдордаги магний туз эритмаси қўшилади. Эритмада магний энг сўнггида титрлангани учун, анча барқарор комплекс ҳосил қилувчи бошқа катионлар титрлаб бўлмагунча индикатор эриохром қора Т ўз рангини ўзгартирмайди. Айни усулни бошқа вариантида титрлаш олдидан анализланувчи эритмага, бирор аниқ миқдорда магний комплексонати қўшилади. Эритмадаги мавжуд бўлган катионлар магнийни сиқиб чиқаради, барча катионлар титрланиб бўлгандан сўнг охирида магний титрланади. Айни ҳолда титрант факат аниқланувчи элемент сарфланади ва қўшилган магний комплексонати миқдорига боглиқ бўлмайди. Бу усулни мантиқан ривожланиши индикатор билан жуда барқарор комплекслар ҳосил қилувчи (масалан, Hg^{2+} , Cu^{2+} ва бошқалар каби эриохром қора Т) билан катионларни, бу билан бирга ҳимояланган индикаторни аниқлашда алмашлаб титрлаш ҳисобланади. Бундай катионларни анализда эритмага атайин мўл миқдорда магний комплексонат қўшилади ва ажралган магний одатдаги йўл билан титрланади:



Комплексонометрияда титрлаш усулидан ҳам кенг миқёсда фойдаланилади. Анализланувчи эритмага мўл миқдорда титрланган ЭДТА эритмаси қўшилади ва реакцияга киришмаган ортиқчаси магний рух билан титрлаб аниқланади. Тескари титрлаш усули билан масалан, Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ва бошқалар аниқланади. Қўпинча бу элементлар ёки ҳимояловчи индикаторлар

ЭДТА билан одатдаги ҳароратда жуда секин реакцияга киришади. ЭДТА билан сусти бирикувчи алюминий, хром ва бошқа бир қатор ионларни аниқлаш учун, намунага ортикча комплексон қўшилгандан сўнг комплекс ҳосил бўлиш реакцияси тез йўналиши учун эритма киздирилади ва чўктириш тугагандан сўнг аралашма совитилади ҳамда аммоний буферли муҳитда индикатор эриохром кора Т иштирокида ортикча ЭДТА рух тузи эритмаси билан титрланади.

Ҳозирги вақтда жуда кўп маҳсулотларни анализ қилиш учун комплексометрик усуллар топилган. Бир элементни аниқлаш учун ўнлаб анализ усуллари таклиф этилган, булар аниқланувчи элементни ажратиб олиш усуллари ёки ҳалақит берувчи ионларни химоялаш, комплексометрик титрлаш шароитлари ва йўллари ҳамда бошқа хусусиятлари билан фарқланади.

Сувнинг қаттиқлигини аниқлаш. Сувнинг қаттиқлигини аниқлаш аналитик кимё соҳасида ЭДТА қўллашни биринчи бўлиб амалий аҳамиятини кўрсатди. Сувнинг қаттиқлиги, юқорида кўрсатилгани каби кальций ва магний тузларини моляр эквивалент ($f_{\text{экв}} = 1/2$) концентрацияларини характерлайди ва моль/л билан ифодаланади. Бу элементлар миқдори аммиакли буфер аралашма шароитида 0,01 М ЭДТА эритмаси билан бевосита титрлаш усули бўйича аниқланади. Индикатор сифатида эриохром кора Т дан фойдаланилади ва қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$\frac{c(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) Y(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) 2 \cdot 1000}{Y(\text{H}_2\text{O})}$$

бунда, $Y(\text{H}_2\text{O})$ — титрлаш учун олинган сув ҳажми, мл да.

Оғир металллар олдиндан сульфидлар ҳолида чўктирилади ёки циен ионлари билан химояланади. Сувни кальций тузларига муайян қаттиқлигини намунани ишқорий муҳитда мурексид билан титрлаб ҳам аниқлаш мумкин, сўнгга фарқи бўйича магний тузларига тегишли қаттиқлик ҳисобланади. Кальций Ca^{2+} ва Mg^{2+} магнийни титрлашга кўп миқдордаги NaCl ҳалақит бермайди, шу сабабли айни элементларни денгиз сувлари таркибидан комплексометрик усул билан аниқлаш мумкин.

Турли эритмалар ва материаллар таркибидаги Mg^{2+} ва Ca^{2+} ни аниқлаш. Mg^{2+} ва Ca^{2+} миқдорини комплексометрик титрлаш усули билан аммиакли буфер аралашма ҳамда эриохром кора Т индикатори ёрдамида аниқлашга

канд модда микдори таъсир этмайди, шу сабабли канд-шакар ишлаб чиқариш саноатларида тайёрланган турли шарбатлар ва бошқа озик-овқатлар маҳсулот ишлаб чиқариш корхоналари Ca^{2+} , Mg^{2+} микдорини аниқлашда айни усулдан фойдаланилади. Комплексонометрик титрлаш усулида Ca^{2+} ва Mg^{2+} ни аниқлаш қоғоз саноат технологиясида сифатни текшириш (сульфит ва бошқаларни анализи) соҳасида ҳам фойдаланилади. Оҳактош, маъданлар, доломитлар, магнезит, цемент, силикатлар ва шунга ўхшашлар таркибидан, одатдагича силикат кислота ва ярим оксидлар ажратиб олингандан сўнг, комплексонометрик титрлаш усули билан Ca^{2+} ва Mg^{2+} микдори аниқланади. Тупроқ, ўғит, ўсимлик ва ҳайвон организмидаги тўқималар сут, қон ва ҳ.к.лар таркибида Ca^{2+} ва Mg^{2+} микдорини комплексонометрик усул билан жуда тез бажарилиши катта аҳамиятга эгадир. Зарур бўлган тақдирда кальцийни ишқорий муҳитда мурексид билан аниқланса, магнийни эса улар фарқи бўйича ҳисоблаб топилади.

Турли қотишма, маъдан ва концентратларни комплексонометрик анализи. Мураккаб объектларнинг комплексонометрик анализида одатда кимёвий йўл билан ажратиш усулидан (чўктириш, ион алмашиниши экстракция ва ҳ.к.) ва элементни беркитиш (цианид, фторид, тирэтаноламин, оксикислота ва бошқа реагентлар билан) йўли билан аниқланади, деярли ҳамма катионларни комплексонометрик титрлаш усули билан топилади. Масалан, таркибида рангли металллардан, мис, қўрғошин, рух ва алюминий бор қотишмалар (бронза, латун ва ҳ.к.) анализда йодометрик усул билан, мис бутунлай титрланиб бўлгандан сўнг рух ва қалай катионлари комплексонометрик аниқланади. Қўрғошин катионини аниқлаш олдидан рух, цианид ионлари билан ва алюминий эса F' билан беркитилади, титрлашни магний тузлари иштирокида олиб борилади. Сўнггра цианид комплексига боғлиқ рух формалин билан парчалангандан сўнг уни ЭДТА билан титрланади.

Сульфат, фосфат ва бошқа анионларни аниқлаш. Қўпчилик анионларни аниқлашда уларни бирорта титрланган катион эритмаси билан ёмон эрувчи бирикма ҳолда чўктирилади ва реакцияда таъсирланмай қолган ортикча қисми эса ЭДТА билан титрлашга асосланган бўлади. Бу усул бўйича сульфат иони BaCl_2 билан BaSO_4 ҳолда чўктирилади ва ортикча Ba^{2+} ионлари махсус усул

ёрдамида комплексонометрик усулда титрланади. Фосфат ионлари MgNH_4PO_4 кўринишда чўктирилади ва эритмада реакцияга киришмай қолган магний микдори комплексонометрик усулда титрлаб аниқланади. Чўкма MgNH_4PO_4 ни бирор кислотада эритилади сўнг, масалан ион алмашилиш жараёнидан фойдаланиб фосфат ажратилади ва магний ЭДТА ёрдамида аниқланади.

Органик бирикмалар анализи. Органик бирикмаларни комплексонометрик усул билан анализ қилиш ҳақидаги фикр аниқланувчи компонентни рух ёки кадмий билан бирикма ҳосил қилиб ажратишга асосланган. Бирикма ажратиб олингандан сўнг, реакцияга киришмай қолган ортикча рух ёки кадмий, ёки уларнинг чўкмадаги микдорини комплексонометрик усулда аниқланади. Масалан, 8-оксихинолин ва уларнинг ҳосилаларини рух тузлари кўринишида микдорий жиҳатдан тўлиқ чўктириш мумкин, эритмадаги ортикча рух ионлари комплексонометрик титрлаш билан аниқланган. Гексаметилентетрамин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ни ҳар хил препаратлар таркибида аниқлаш учун намунага тиоцианат кадмий қўшиб координацион бирикма $[\text{Cd}_2(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{J}](\text{SCH})_4$ чўкмага туширилади. Чўкма ажратилгандан сўнг, филтратда кадмий микдори комплексон ёрдамида аниқланади.

Комплексонометрик титрлашда физик-кимёвий усул билан эквивалент нуқтани аниқлаш. Одатда, турли физик-кимёвий усуллардан титрлашни оптимал шароитини белгилашда фойдаланилади. Бундан ташқари физик-кимё усуллари ёрдамида, аниқланувчи ионлар учун ҳали рангли индикаторлар топилмаган бўлса, ҳамда, халақит берувчи ионларни олдиндан кимёвий йўл билан ажратилмай, бир эритмадан бир неча элемент аниқланадиган бўлса, ундан фойдаланиш мумкин. Комплексон билан потенциометрик титрлаш усулидан ион селектив электродлар ёки оксидланиш-қайтарилиш потенциал ўзгаришга таъсир кўрсатувчи нодир металллар (Pt, Au) ни инерт электродлари ёрдамида бажарилади. Масалан, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ системаси эквивалент нуқтада Fe^{3+} ионлар концентрациялари тўсатдан ўзгариши потенциал сакрама ҳосил бўлишга олиб келади, ва бу тажриба асосда осонгина қайд этилган. Платина-вольфрам-биметалл электрод жуфтлари ёрдамида кўрғошинни мис, рух, никель, кадмий ва бошқа элементларни титриметрик усулда аниқлаш мумкин. ЭДТА билан амперометрик титрлаш усули билан Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} ва бошқаларни аниқлаш кенг миқёсда қўлланилмоқ-

да. Кондуктометрик, фотометрик, термометрик ва бошқа турдаги индикаторсиз физик-кимёвий титрлаш усулидан эквивалент нуктани топишда қўлланилади.

11.2. 5. Методни умумий баҳолаш

Комплекс бирикма ҳосил қилиш реакциясига асосланган титрлаш усуллари ичида комплексонлар билан бўлган реакциялар муҳим аҳамиятга эга. Деярли ҳамма катионлар комплексон билан барқарор координацион бирикма ҳосил қилади, шу сабабли комплексометрик универсал бўлиб турли объектларни анализда кенг миқёсда қўлланилади. Ишчи эритмалари барқарордир. Эквивалент нуктани белгилаш учун рангли индикаторлар тўплами ва физик-кимёвий индикация усуллари: потенциометрик, амперометрик, фотометрик, термометрик ва бошқ. ишлаб чиқилган. Титриметрик аниқлиги 0,2...0,3 % ни ташкил қилади. Комплексометрик титрлаш усуллари узлуксиз янгилашилмоқда ва ривожланмоқда. Янги юқори танланувчи тип комплексон ва индикаторлар синтез қилинмоқда. Комплексометрик қўллаш соҳаси ҳам кенгайилмоқда.

?

Саволлар

1. 0,1 МКВг ни 0,1 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{кв}} = 1/2$) билан титрлашда аниқланувчи модда 99,9; 100,0 ва 100,1 % ли эритма билан титрланган бўлса, рВг ни ҳисоблаш формуласини чиқаринг?

2. Титрлаш сакрама катталиги комплекс бирикманинг барқарорлик константаси, ҳарорат, концентрация ва РН муҳитга қандай боғлиқ бўлади?

3. Аниқланувчи моддани рН ни 10,0 бўлса, унинг 99,9; 100,0 ва 100,1 % ни титрланган бўлса, 0,01 М CaCl_2 , 0,01 М ЭТДА билан титрланганда рСа ни ҳисоблаш формуласини келтириб чиқаринг?

4. ЭДТА эритмаси билан куйидаги моддалар титрланган бўлса: а) 0,01 М MgSO_4 , CoSO_4 , ZnSO_4 ; рН = 10 да.

Титрлаш сакрамаси қайси ҳолда энг катта ва қайси ҳолда энг кичик бўлади.

5. Нима сабабдан Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} ларни комплексометрик усул билан аниқлаш аммакли буфер иштирокида олиб борилади?

6. Нима учун 3+ ва 4+ валентли катионларни ЭДТА билан кислотали муҳитда аниқланади?

7. Куйидаги катионларни ЭДТА эритмаси билан қайси шароитда (рН, ҳарорат, муҳит) бевосита титрлаш билан олиб борилади? а) Ca^{2+} мурексид билан; б) Bi^{3+} пирокатехин бинафша билан; в) Cu^{2+} ПАН билан; г) Zn^{2+} эриохром кора Т билан; д) Fe^{3+} сульфосалицил кислота билан?

8. Қандай шароитда (РН, ҳарорат муҳит) ЭДТА эритмаси билан тескари қайта титрлаш усули олиб борилади? а) Mn^{2+} ни агар ортикча ЭДТА ZnSO_4 стандарт эритма билан титрланса; б) SO_4^{2-} ни, агар ортик-

ча BaCl_2 стандарт эритма ЭДТА билан магний Mg^{2+} комплексонат иштирокида титрланса; в) Al^{3+} агар ортикча ЭДТА CuSO_4 стандарт эритма билан титрланса?

9. Қандай шароитда (рН, ҳарорат, муҳит) ЭДТА билан алмашлаб титрлаш олиб бориш мумкин: а) Ba^{2+} ни, магний Mg^{2+} комплексонат иштирокида; б) Al^{3+} ни, магний комплексонат иштирокида?

10. Ўғит таркибидаги ортофосфатни $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ фойдаланиб комплексометрик усулда аниқлашнинг моҳияти нимадан иборат?

11. Комплексон III билан титрлаш эгри чизигини ҳисоблаш вақтида шартли турғунлик константа ёрдамида рН қандай ҳисобга олинади?

12. Шартли турғунлик константа ёрдамида, қандай қилиб иккинчи лиганд ҳисобга олинади?

13. Шартли турғунлик константа ёрдамида, оптимал шароит рН бўйича 0,01 М ЭДТА эритмаси билан титрлаш шароити қандай аниқланади; а) 0,01 М CaCl_2 ; б) 0,01 MgCl_2 ; в) 0,01 М SrCl_2 г 00,1 М BaCl_2

14. Шартли турғунлик константа ёрдамида берилган рН да 0,02 М ЭДТА билан титрлашда $c(\text{NH}_3)$ оптимал шароит қандай ҳисобланади? а) 0,02 М NiCl_2 рНу 11,0; г) 0,02 М CoCl_2 рНу 100; д) 0,02 М CuCl_2 рНу 9,0?

15. Аммиак ёки цианидлар иштирокида ЭДТА билан ҳосил қилинган комплексни шартли барқарорлик константасини ҳисобланг ва аралашмадаги компонентлар алоҳида-алоҳида титрлаш мумкинлигини баҳоланг: а) Cu^{2+} ва Pb^{2+} ; рН=11,0; рCN=1,0; б) Zn^{2+} ва Pb^{2+} ; рН=10,0; рCN=2,0; в) Cu^{2+} , Zn^{2+} ва Pb^{2+} ; рН=10,0; рCN=1,0; г) Cu^{2+} ва Ca^{2+} ; рН=10,0; рNH₃=2,0; д) Cd^{2+} ва Mg^{2+} ; рН=11,0; рNH₃=3,0; е) Ni^{2+} ва Ca^{2+} ; рН=11,0; рNH₃=2,0

16. Комплексонометрик усул бўйича аралашмадаги компонентларни изчиллик билан қандай аниқлаш мумкин: а) Fe^{3+} , Al^{3+} ; б) Bi^{3+} , Pb^{2+} ; в) Zn^{2+} , Mg^{2+} ; г) Fe^{3+} , Ca^{2+} ; д) Ni^{2+} , Mg^{2+} ?

17. Аралашмадаги компонентларни ҳимояловчи модда иштирокида алоҳида-алоҳида комплексонометрик титрлашни моҳияти нимадан иборат а) Cu^{2+} , Pb^{2+} KCN иштирокида; б) Ni^{2+} , Fe^{3+} KFi иштирокида; в) Cu^{2+} , Cd^{2+} Na_2SO_3 иштирокида; г) Fe^{3+} , Ni^{2+} триэтаноламин иштирокида; д) Cu^{2+} , Zn^{2+} тиомочевина иштирокида; е) Hg^{2+} , Zn^{2+} KJ иштирокида?

18. Қуйидаги бирикмаларни комплекс ҳосил бўлиш титрлаш эгри чизигини тузинг:

Ва-ри-ант	Аниқланувчи модда	Титрант	Изоҳ
1	2	3	4
1.	0,1 М KBr	0,1 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	реакция маҳсулоти Hg Br_2
2.	0,05 М NH_4SCN	0,05 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	реакция маҳсулоти $\text{Hg}(\text{SCN})_2$
3.	0,02 М Ca Cl_2	0,02 М ЭДТА	рН=12,0
4.	0,01 М $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0,01 М ЭДТА	рН=10,0; моль/л $c(\text{NH}_3)=0,05$

1	2	3	4
5.	0,05 CoSO ₄	0,05 М ЭДТА	pH=8,0; c (NH ₃)=0,5 моль/л
6.	0,02 М CuCl ₂	0,02 М ЭДТА	pH=9,0; c (NH ₃)=0,2 моль/л
7.	0,05 М FeCl ₃	0,05 М ЭДТА	pH=2,0
8.	0,02 М MgSO ₄	0,02 М ЭДТА	pH=10,0
9.	0,01 М Pb(NO ₃) ₂	0,01 М ЭДТА	pH=5,0
10.	0,05 М SrCl ₂	0,05 М ЭДТА	pH=12,0
11.	0,01 М ZnSO ₄	0,01 М ЭДТА	pH=9,0; c (NH ₃)=0,01 моль/л
12.	0,02 М NiCl ₂	0,02 М ЭДТА	pH=10,0; c (NH ₃)=0,2 моль/л
13.	0,05 М Bi(NO ₃) ₂	0,05 М ЭДТА	pH=3,0

М а ш к л а р

1. Аралашма таркиби 25 % KBr, 65 % KCl ва 10 % KNO₃ дан иборат. Аралашмани титрлаш учун 20,0 мл 0,1 н. Hg(NO₃)₂ ($f_{\text{экв}}=1/2$) сарфланган бўлса, анализ учун қанча масса аралашма солиш зарур?

Анализ учун олинган модда тортимини «х» деб олсак, у ҳолда KCl ва KBr модда микдори қуйидагига тенг бўлади:

$$n(\text{KBr}) = \frac{x \cdot 25}{100 \cdot M(\text{KBr})}; \quad n(\text{KCl}) = \frac{x \cdot 65}{100 \cdot M(\text{KCl})}$$

эквивалент нуктада, $n(\text{KBr}) + n(\text{KCl}) = n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$,

$$n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000} \text{ шундай экан,}$$

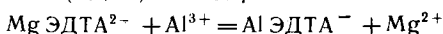
$$\frac{x \cdot 25}{100 \cdot M(\text{KBr})} + \frac{x \cdot 65}{100 \cdot M(\text{KCl})} = \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot V(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000}$$

Сон қийматларини қўйгандан кейин:

$$\frac{x \cdot 25}{100 \cdot 119,0} + \frac{x \cdot 65}{100 \cdot 74,55} = \frac{0,10 \cdot 20}{10000}; \quad x = 0,1848 \text{ г.}$$

2. 1,703 г $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ эритиб 200,0 мл эритма тайёрланади ва уни 20,00 мл эритмасига ортиқча Na_2Mg ЭДТА қўшилди. Ажралиб чиққан Mg^{2+} ни титрлаш учун 17,45 мл 0,02507 М ЭДТА сарфланди. Бошланғич препаратдаги $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ни массасига тегишли (%) улуши ва $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ назарий микдори билан таққосланг.

Алмашиниш реакцияси натижасида ажралган $n(\text{Mg}^{2+})$ ни титрлаш учун сарфлангани $n(\text{ЭДТА})$ – микдори:



шу каби нусхадаги $n(\text{Al}^{3-})$ микдори:

$$n(\text{ЭДТА}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{Al}^{3+})$$

Титрлаш натижаси бўйича

$$n(\text{ЭДТА}) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

Бинобарин, $\omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3)$ ни суюлтиришни ҳисобга олган ҳолда уни умумий массасига тегишли % улуш:

$$\omega(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{c(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

$$\cdot M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) \cdot \frac{200,0}{20,0} \cdot \frac{100}{1,703} = \frac{0,02507 \cdot 17,45}{1000} \cdot 213,00.$$

$$\frac{200,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,703} = 54,73 \%$$

Демак, анализланувчи намуна таркибидаги сув микдори, кристаллгидратга нисбатан кўп эканлигини кўрсатапти, бу $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ни $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ билан таққосланса

$$\frac{M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 100)}{M(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})} = \frac{213,0 \cdot 100}{375,13} = 56,78 \% \text{ бўлади.}$$

3. Анализланувчи 100,0 мл ҳажмли оқар сув намунаси-га иситилган ҳолда 25,0 мл 0,02 М BaCl_2 ($K=0,9816$) қўшилди. Ортиқча BaCl_2 эриохром қора Т индикатори орқали титрланганда 17,00 мл 0,02 М ЭДТА ($K=1,018$) сарфланади. SO_4^{2-} ионларининг концентрацияси (г/л) ни ҳисобланг

Эквивалент нуктадаги ҳақиқий нисбатлар

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{BaCl}_2) - n(\text{ЭДТА}).$$

бўлади. Эритмадаги SO_4^{2-} , BaCl_2 ва ЭДТА эквивалент микдорларини, масалада кўрсатилган бўйича, ҳамда SO_4^{2-} концентрациясини x г/л билан ифодалаймиз:

$$\frac{x \cdot 100}{1000 M(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{BaCl}_2) K \cdot V(\text{BaCl}_2)}{1000} - \frac{c(\text{ЭДТА}) K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000}$$

$$x = \frac{c(\text{BaCl}_2) K \cdot V(\text{BaCl}_2) - c(\text{ЭДТА}) K \cdot V(\text{ЭДТА})}{1000} \cdot M(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \frac{1000}{100,0}$$

Сон қийматлари қўйилгандан сўнг:

$$x = \frac{0,02 \cdot 0,9816 \cdot 25,00 - 0,02 \cdot 1,018 \cdot 17,00}{1000 \cdot 96,06} \cdot 96,06 \cdot \frac{1000}{100,0} = 0,1390 \text{ г/л.}$$

4. 250,0 мл 0,01 М $ZnSO_4$ эритмасини тайёрлаш учун металл ҳолдаги канча рух H_2SO_4 да эритилади? *Жавоб:* 0,16 г.

5. Ишчи А эритма концентрацияси, титри ва аниқланувчи модда бўйича $T_{A/B}$ титрини қайд қилинган модда бўйича топинг.

Ва-ри-ант	ишчи А эритма		қайд қилинган С		Аниқланув-чи модда В
	формуласи	ҳажми	формуласи	ҳажми	
1.	$Hg(NO_3)_2$	19,31	$NaCl$	0,0610	KBr
2.	Na_2H_2 ЭДТА	18,46	Zn	0,0131	Co
3.	Na_2H_2 ЭДТА	20,15	$CaCO_3$	0,1035	CaO

Жавоб: 1) 0,02703; 0,008774; 0,006433; 2) 0,01085; 0,004039; 0,0006394; 3) 0,055132; 0,01910; 0,002878.

6. Таркибида тахминан 7 % индифферант қўшимча бўлган эритмани титрлаш учун 10,0 мл атрофида 0,1 М ЭДТА сарфланган бўлса, анализ учун канча $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ дан олиш керак. *Жавоб:* 0,31 г.

7. 100 мл эритмадан 20,0 мл ни титрлашга 20,00 мл 0,2000 М ЭДТА сарфланган бўлса 100,0 мл эритма тайёрлаш учун рух метали (99,00 %) дан канча масса керак?

Жавоб: 1,31 г.

8. Намуна тегишли усул билан суюклантирилиб, мўл микдорда Na_2Mg ЭДТА қўшилгандан кейин ортикча алюминий 10,0 мл 0,1 М ЭДТА билан титрланса анализ учун таркибида тахминан 20 % Al_2O_3 бўлган силикатдан канча масса олиш керак?

Жавоб: 0,25 г.

9. Меркуриметрик усул билан титрланганда 21,25 мл 0,04966 н $Hg(NO_3)_2$ ($f_{хл} = 1/2$) сарфланган бўлса, таркибида 45,00 % KBr, 48,00 % NaBr ва 7,00 % индифферент қолдик бўлган аралашма тортимини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,1267 г.

10. 250,0 мл эритмадан 50,0 мл олиб 25,00 мл 0,01000 м ЭДТА қўшилди. Ортикча ЭДТА 10,00 мл 0,01000 М $MgSO_4$ билан титрланади. 250,0 мл эритмадаги симоб тортимини ҳисобланг? *Жавоб:* 145,4 мг.

11. Кальций ва магний туз эритмалари 100,0 мл гача сув билан суюлтирилди. Ундан 20,00 мл аликвот қисми олиб, эриохром кора Т билан титрланганда 18,45 мл 0,01020 М ЭДТА сарфланди. Шу ҳажмдаги аликвотни мурексид билан титрланганда 8,22 мл ЭДТА сарфланди. Бошлангич эритмада канча масса Ca^{2+} ва Mg^{2+} бўлган? *Жавоб:* 0,0168 г Са; 0,0127 Мг.

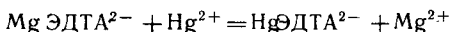
12. Агар 20 мл KCN ни лойкалангунча титрланганда 20,05 мл 0,1215 М $AgNO_3$ сарфланди. 500 мл эритмадаги KCN микдори ҳисоблансин? Эквивалент нуктада ҳосил бўлган $Ag(CN)_2^-$ ни $M(2 KCN)$ моляр эквивалент массага тенг деб ҳисобга олинсин. *Жавоб:* 7,932 г.

13. 20,00 мл $NiCl_2$ эритмасини титрлашда 01,22 0,02065 М ЭДТА сарфланди. Никель тузи эритмасининг концентрациясини (г/л) аниқланг. *Жавоб:* 2,840 г/л.

14. Агар 20,00 мл $Bi(NO_3)_3$ ни титрлашга 17,26 мл 0,06905 М ЭДТА сарфланган бўлса, эритма концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 23,54 г/л.

15. 20,00 мл $Hg(NO_3)_2$ эритмасига мўл микдорда Na_2Mg ЭДТА

кўшилгандан ва алмашилиш реакцияси тугагандан сўнг, титрланганда 19,85 мл 0,05 М ЭДТА ($K=1,055$) сарфланди.



симоб (II) нитрат $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ эритмасининг концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 16,99 г/л.

16. 25,00 мл $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ни $\text{Na}_2\text{Mg ЭДТА}$ иштирокида титрланганда 18,05 мл 0,1 М ЭДТА ($K=0,9878$) сарфланди. Изланувчи $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ эритма концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 18,64 г/л.

17. Намуна таркибидаги натрий ионлари $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ҳолда чўктирилди. Чўкма ажратиб олинди ва эритилди. Уни титрланганда 20,85 мл 0,01 М ЭДТА ($K=0,9194$) сарфланди. Анализланувчи маҳсулотдаги натрий миқдорини топинг. *Жавоб:* 441 мг.

18. 200,0 мл оқар сув таркибидаги темирни аниқлаш учун темир (III) гача оксидланди, аммиак билан чўктирилди, чўкмани ажратиб, HCl да эритилди. 0,005 М ЭДТА ($K=1,101$) билан титрланганда 5,14 мл сарфланди. Сувдаги темирнинг умумий миқдорини (мг/л) топинг. *Жавоб:* 7,90 мг/л.

19. 0,1065 г тоза магний оксид тортими HCl да эритиб магний хлорид стандарт эритмаси тайёрланди. Эритмани ўлчов колбасида 250,0 мл гача сув билан суюлтирилди. Ундан 20,00 мл олиб ЭДТА ни стандартлаш учун сарфланди ва 10,0 да титрланди. Титрлашга 19,75 мл ЭДТА эритмаси сарфланди. ЭДТА концентрациясини (моль/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 0,01070 моль/л.

20. 10,0 мл NiCl_2 эритмасига дистилланган сув, аммиакли буфер ва 20,0 мл 0,01085 М ЭДТА кўшилди. Ортикча ЭДТА ни 0,01292 М MgCl_2 эритмаси билан титрланганда 5,47 мл MgCl_2 сарфланди. Никель хлорид NiCl_2 ни бошланғич концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 1,997 г/л.

21. Саноат чиқинди сувларида 100,0 мл олиб SO_4^{2-} ионлари BaCl_2 билан чўктирилди. Чўкма BaSO_4 филтрланди, ювилди ва 30,00 мл 0,025 М ЭДТА ($K=1,001$) да эритилди. Ортикча ЭДТА миқдори 15,00 мл 0,025 М магний хлорид ($K=0,99871$) билан титрланди. Сульфат-ион (SO_4^{2-}) концентрациясини (мг/л) аниқланг. *Жавоб:* 361,4 мг/л.

22. Минерал сув таркибидаги SO_4^{2-} ионларини аниқлаш учун унинг 1590 мл га 25,00 мл 0,1115 М BaCl_2 кўшилди. Чўкма филтрланмасдан устига таркибида магний комплексон бўлган аммиакли буфер аралашма кўшилди ва 14,00 мл 0,012242 М ЭДТА билан титрланди. Сульфат ионлари концентрациясини (мг/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 67,16 мг/л.

23. Сувнинг карбонат каттиклигини аниқлаш учун ундан 200,0 мл олиб титрланганда 10,25 мл 0,1 М HCl ($K=0,9845$) сарф бўлди. Айни сувнинг умумий каттиклигини аниқлашда унинг 100,0 мл ига 15,12 мл 0,05 М ЭДТА ($K=0,8918$) сарфланди. Сувнинг карбонатли умумий ва доимий каттиклигини ҳисобланг. Унинг моляр эквивалент массаси M^{2+} ни М ($1/2 \text{M}^{2+}$) га тенг деб олинг. *Жавоб:* 5,05; 13,48 ва 8,43 моль/л.

24. 0,5564 г тортимни титрлаш учун 21,20 мл 0,2500 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{кв}}=1/2$) сарфланган бўлса, техникавий натрий бромиддаги (%) ташландик масса улушини ҳисобланг. Уни назарий миқдори билан таққосланг. *Жавоб:* 76,04; назарий 77,66%.

25. Кальцинирланган сода таркибидаги хлорни аниқлаш учун

1,652 г сода сувда эритилди ва ҳажми 100,0 мл га етказилди. Тайёрланган эритмадан 20,00 мл олиб, уни HNO_3 билан нейтралланди ва титрланганда унга 18,38 мл 0,01 н $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{кв}}=1/2$) ($K=1,075$) сарфланди. Текширилаётган намунадаги хлор массаси NaCl га айлантирилиб унинг микдорини ҳисобланг. *Жавоб:* 3,49%.

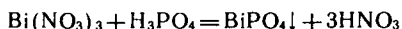
26. Тортими, 1,099 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 100,0 мл эритма тайёрланди, ундан 20,00 мл олиб Na_2Mg ЭДТА кўшилди. Ҳосил қилинган аралашмани титрлашга 17,65 мл 0,05085 М ЭДТА сарфланди. Барийни Mg^{2+} иштирокида титрлашда $n(\text{Ba})=n(\text{ЭДТА})$ деб қабул қилинган ҳолда, намунадаги BaCl_2 га тегишли (%) масса улушини ҳисобланг. Ҳисобланган қийматни $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг назарий қиймати билан таққосланг. *Жавоб:* 85,00%; назарий қиймати 85,25%.

27. Таркибида фосфор бор материал таркибидаги лантаноидларнинг умумий йиғинди микдорини аниқлаш учун 0,2043 г тортим олинди. Уни эритилгандан сўнг, ҳалал берувчи ионлар ажратилди ва эритма ксиленолоранж индикатори кўшиб микробюреткада титрланганда 1,82 мл 0,01078 М ЭДТА сарфланди. Намунадаги лантаноидлар йиғиндисининг масса улушини (%) лантанга нисбатан ҳисобланг. *Жавоб:* 1,33%.

28. 2,885 г қотишма $\text{Pb}-\text{Na}$ — К эритилди ва 250 мл гача сув билан суюлтирилди. Эритмадан 25 мл олиб устига ксиленолоранж индикатори кўшиб титрланганда 12,28 мл 0,1 М ЭДТА ($K=1,086$) сарфланди. Қотишма таркибидаги кўргошинга тегишли масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 95,78%.

29. 0,7634 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ эритилиб 250 мл эритма тайёрланди. Ундан 25,00 мл олиб устига 50 мл 0,01007 М ЭДТА кўшилди. Ортиқча ЭДТА титрланганда 23,83 мл 0,01178 М ZnSO_4 сарфланди. Намунадаги $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ нинг масса улушини ҳисобланг ва кристаллогидратда қанча молекула сув борлигини аниқланг. *Жавоб:* 94,73% $n=1$.

30. 2,503 г ўғит минерал кислотада ишланди ва эритма ҳажми 250,0 мл га келтирилди, чўкмаси филтьрлаб олинди; филтьратдан 50 мл олиб 100,0 мл ўлчов қолбасига солинди ва устига 25,00 мл 0,1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ($K=0,9789$) кўшиб, белгисигача тўлдирилди. Ортофосфат кислота $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ билан реакция қилишиб BiPO_4 чўкма ҳосил бўлади ва уни яна қайтадан филтьрлаб ажратиб олинди.



Эритмадан 50 мл олиб ортиқча V^{5+} ионлари бинафша пирокатехин индикатори ёрдамида титрланганда 15 мл 0,05 М ЭДТА ($K=1,001$) сарфланди. Ўғит таркибидаги P_2O_5 нинг масса улушини (%) аниқланг. *Жавоб:* 13,41%.

31. Иссиқлик энергия ускуналари комплексон билан ювилганда таркибида темир ва мис бўлган комплексонат эритмалари ҳосил бўлади.

Эритмадан 50 мл олиб металл комплексонат ва комплексонни парчалаш мақсадида иситиш йўли билан концентрланган HNO_3 билан ишланди. Қолдиқ ўлчов қолбада 100,0 мл гача суюлтирилди. Эритмадан 25,00 мл олиб темирли эритма аммиак билан чўктирилди. Темир (III) гидроксид чўкмаси ажратиб олинди ва хлорид кислотада эритилди ҳамда сульфасалицил кислота иштирокида ЭДТА билан титрланди. Темир (III) гидроксидни ажратгандан қолган аммиакли эритма йиғиб олинди ва ПАР индикатори кўшиб мис микдорини билиш учун ЭДТА билан титрланди.

Темир ва мисни титрлаш натижалари жадвалда келтирилган.

Вариант	Темирни титрлаш		мисни титрлаш	
	V(ЭДТА) мл	c(ЭДТА) моль/л	V(ЭДТА)мл	c(ЭДТА) моль/л
1.	12,18	0,01021	16,11	0,01021
2.	10,92	0,01095	14,15	0,01095
3.	11,62	0,02516	15,81	0,02516
4.	15,41	0,02498	19,14	0,02498
5.	12,62	0,01203	16,17	0,05013
6.	10,36	0,01142	15,26	0,05212

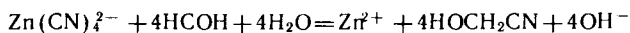
Изданувчи эритмадаги темир ва мис концентрацияларини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 1) 0,5556 г/л Fe; 0,8362 г/л Cu; 2) 0,5342 г/л Fe; 0,7877 г/л Cu; 3) 1,306 г/л Fe; 2,022 г/л Cu; 4) 1,718 г/л Fe; 2,413 г/л Cu; 5) 0,6460 г/л Cu; 6) 0,5281 г/л Fe; 4,043 г/л Cu.

32. Охактош тортими 0,1000 г дан 100,0 мл эритма тайёрланди. Эритмадан 20,00 мл олиб, Ca^{2+} ва Mg^{2+} умумий йигиндисини топиш учун 19,25 мл 0,5140 М ЭДТА сарфланди. Эритмадан 20 мл олиб Ca^{2+} микдорини алоҳида аниклаш учун титрланганда ЭДТА ни ўша эритмасидан 6,25 мл сарфланди. Охактошдаги CaCO_3 ва MgCO_3 ларнинг масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 16,10% CaCO_3 ; 28,15% MgCO_3 .

33. 4,026 г ўғит минерал кислотада парчаланди ва эритма ҳажми 250,0 мл га етказилди. Эритмадан эримай қолган қолдиқ ажратиб олингандан сўнг, намунадан 50,0 мл олиб лойка ҳосил бўлгунча ишқор таъсирида нейтралланди. Устига $\text{pH}=4,6$ бўлгунча ацетат буфер аралашма қўшилди ва эритма ҳажмини 250,0 мл га етказилди. Эритмадан кальцийни аниклаш учун ундан 25,00 мл олинди, индикатор флуорексон қўшиб титрланганда 10,02 мл 0,5121 М ЭДТА сарфланди. Шунча ҳажмли намунадаги кальций ва магнийни умумий микдорини аниклаш учун индикатор хром тўқ-кўк қўшиб титрланганда аввалги ЭДТА дан 18,14 мл сарфланди. Ўғит таркибидаги CaO ва MgO ларнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 35,75% CaO ; 20,80%.

34. 0,5108 г каолин Na_2CO_3 ва $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ билан қориштирилади. Қоришма суюлтирилган HCl да эритилди ва ҳажми 250,0 мл га етказилди. 100,0 мл эритмани устига уротропин қўшилди ва чўкмага тушган силикат кислота филтрланди, чўкма илиқ уротропин эритмаси билан ювилди. Филтрат (эритма) ва ювилган сувли эритма 10,16 мл 0,005040 М ЭДТА индигокармин билан ҳамда 20% ли КОН иштирокида титрланди. Каолин таркибидаги CaO нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 1,41%.

35. Таркибда қўрғошин, магний, рух ва индифферент қолдиқлар бўлган 3,924 г намуна тортимидан 250,0 мл эритма тайёрланди. Эритмадан 25,00 мл олиб, рухни $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ комплекс ҳолда боғлаш учун цианид иони қўшилди. Эритмада қолган магний ва қўрғошин 20,42 мл 0,05037 М ЭДТА билан титрланди. Сўнгра шу эритмадаги қўрғошин 2,3- димеркантапропанол ёрдамида никобланди ва унда ажралган ЭДТА ни 18,47 мл 0,01012 М MgCl_2 билан титрланди. Никобланган рух комплексини бузиш учун, айни эритмага формальдегид қўшилди:



Ажралган рухни 15,07 мл 0,05037 М ЭДТА билан титрланди. Намунадаги кўрғошин, магний ва рухларнинг масса улуши (%) ни ҳисобланг. *Жавоб:* 9,87% Рв; 5,21% Zn; 12,65% Cu.

36. 4,012 г латун HNO_3 да эритилгандан кейин, *мета* — қалай кислота чўкмаси ажратилади. Фильтрат ҳамда ювилган сувдан 500,0 мл эритма тайёрланди. Айни эритмадан 10,00 мл олиб Pb, Zn ва Снинг йиғинди микдорини аниқлаш учун 49,29 мл 0,025 М ЭДТА ($K=0,9613$) сарфланди. Иккинчи идишга 25,00 мл намуна эритмасидан олиб натрий тиосульфат билан мис никобланади ва Zn, Pb ни титрлашга ўша ЭДТА дан 21,33 мл сарфланди. Учинчи қисм 100,0 мл эритмадаги Cu ва Zn цианидлар билан никобланади ҳамда кўрғошин титрланганда ўша концентрацияли ЭДТА дан 10,26 мл сарфланди. Латун таркибидаги компонентларнинг масса улушларини ҳисобланг. *Жавоб:* 6,37% Рв; 14,70% Zn; 77,57% Cu.

37. Таркиби Fe_2O_3 , NiO ва Al_2O_3 дан иборат 0,5192 г феррит тортими эритилиб, эфир билан темир сўрими купферонат ҳолда ажратиб олинди ва 100,0 мл эритма тайёрланди. Намунадаги никель ва алюмининг умумий йиғинди микдорини аниқлаш учун 20,00 мл эритма 50,00 мл 0,05 М ЭДТА ($K=1,071$) қўшилди ва ортиқчаси 18,12 мл 0,05 М ZnSO_4 ($K=1,071$) билан титрланди. Сўнгра ана шу эритмага KF қўшиб алюминий никобланиди ва ажралган ЭДТА ZnSO_4 билан титрланганда 16,48 мл ZnSO_4 сарфланди. Ферритдаги оксидларнинг масса улушларини (%) аниқланг. *Жавоб:* 13,44% Fe_2O_3 ; 43,23% NiO; 43,33% Al_2O_3 .

38. Таркибида Fe_2O_3 — BaO бўлган 0,3822 г феррит тортимидан ҳосил қилинган эритмадан темирни ажратиш учун анионитли колонкадан ўтказилди. Эритма $\text{pH}=10$ га қадар нейтралланди ва 25,00 мл 0,025 М ЭДТА ($K=0,9816$) билан титрланганда 20,92 мл эритма сарфланди. Ферритдаги оксидларнинг масса улушларини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 6,18% BaO; 93,82% Fe_2O_3 .

39. Fe_2O_3 — NiO — CaO таркибли 0,6018 г феррит тортимидан тайёрланган эритма кучли ишқорий анионитдан ўтказилди ва элементларни ажратиш учун куйидагилар қўшилди: 9 М HCl ни анионитдан темир ва кобальт бирикмалари аниқланади, 4 М HCl да кобальтни ювилади ва 1 М HCl да темир ювилиб ажратилади. Натижада ажратиб олинган анионлар эритмаси комплексонометрик усулда титрланди, жумладан эритмадаги никелни титрлашга 19,53 мл 0,05 М ЭДТА ($K=1,102$), кобальтга — 4,81 мл 0,01 М ЭДТА ($K=0,9906$) сарфланди. Ферритдаги оксидларнинг масса улушларини (%) аниқланг. *Жавоб:* 13,36 NiO; 0,59% CaO; 86,05% Fe_2O_3 .

40. Анализга олинган эритма таркибида 0,67 г/л комплексон (III) ва бирор микдор темир бўлган комплекс $\text{pH}=1,0$ да индикатор ксиленолоранж қўшиб титрланганда 20,00 мл 0,01 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ сарфланди. Анализ қилинувчи намуна эритмасининг ҳажмини ҳисобланг. *Жавоб:* 100,00 мл.

41. Таркибида 25% люминал $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ ($M=232,24$ г/моль) бўлган препаратни куйидаги схема бўйича анализ қилиш учун препаратдан канча масса олиш керак: тортим эритилиб ишқорий эритма люминал $\text{Hg}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3)_2$ кўринишда чўктирилади ва сирка кислота таъсирида нейтралланади ва 50,0 мл 0,01 М $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ қўшилади; аралашма ҳажми 100,0 мл га етказилади, чўкмаси фильтрланади. Фильтратдан 20,00 олиб мўл микдорда Na_2Mg ЭДТА қўшиб индикатор эриохром кора Т ва алюминийли буфер эритмада титрланганда 10,00 мл 0,005 М ЭДТА сарфланди. *Жавоб:* 0,46 г.

42. Эритмадаги темир ва мисни комплексон III билан берган комплекс бирикмасидан соф ҳолдаги комплексон III ни аниклаш учун, буғ қозон юзасидан олинган туз қатлам эритмасининг 50 мл ни $pH=4,5$ да ПАР индикатори иштирокида мис сульфат эритмаси билан титрланди. Бир неча намунани титрлаш натижалари жадвалда берилган:

На- му- на	$V(CuSO_4)$ мл	$c(CuSO_4)$	На- му- на	$V(CuSO_4)$ мл	$c(CuSO_4)$
1	10,15	0,05081	3	20,18	0,01019
2	16,41	0,02542	4	11,47	0,2112

Намунадаги соф Na_2H_2 ЭДТА нинг концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 3,486 г/л; 2) 2,759 г/л; 3) 383 г/л; 4) 1,630 г/л.

43. Иситгич қозонидаги туз қатламларини ювишни текшириб туриш учун комплексон эритмаси ёрдамида соф ҳолдаги комплексон III нинг темир иштирокидаги комплекс микдори аникланди. Бунинг учун 50,0 мл дан бир неча марта намуна нитрат кислота билан $pH=1,0$ га келтирилади ва титрант эритмаси сифатида $Bi(NO_3)_3$ олиниб, индикатор қисленолоранж иштирокида изчиллик билан титрланади. Титрлаш натижалари жадвалда келтирилган.

	1-Намуна		2-Намуна		3-Намуна	
	$V(Bi(NO_3)_3)$ мл	$c(Bi(NO_3)_3)$ моль/л	$V(Bi(NO_3)_3)$ мл	$c(Bi(NO_3)_3)$ моль/л	$V(Bi(NO_3)_3)$ мл	$c(Bi(NO_3)_3)$ моль/л
I	19,50	0,002009	9,65	0,002009	4,82	0,002009
II	12,18	0,005162	10,49	0,005162	5,11	0,005162
III	16,91	0,002517	14,12	0,002517	0,84	0,002517

Туз қатламларини ювилишини намунадаги кетма-кет 3 марта ювилаётган титрантдаги эркин комплексон Na_2H_2 ЭДТА концентрациясини (г/л) ҳисоблаш билан кузатиб боринг. *Жавоб:* 1) 0,2634 г/л; 2) 0,1304 г/л; 3) 0,0651 г/л; II. 1) 0,4228 г/л; 2) 0,3641 г/л; 3) 0,1774 г/л; III. 1) 0,2862 г/л; 2) 0,2390 г/л; 3) 0,0142 г/л.

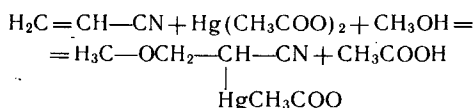
44. Анализ даврида намуна $Cu[C_6H_5CH(OH)COO]_2$ ҳолда чўктирилган бўлиб, чўкма эритмаси ва мис (II) ни титрлашга мурексид иштирокида 20,25 мл 0,011000 М ЭДТА сарфланган бўлса, олинган намунада бодом кислота $C_6H_5CH(OH)COOH$ $M=304,32$ г/моль борлигини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,0616 г.

45. Таркибида бўлган пиридин 10,00 мл изланувчи эритмага $CdCl_2$ нинг спиртли эритмаси қўшилди. Ҳосил бўлган чўкма $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$ филтрланди, эритилди. Индикатор эриохром қора Т ва аммиаки буфер эритмали шароитда 15,25 мл 0,01 М ЭДТА ($K=0,9918$) билан титрланди. Дастлабки эритмадаги пиридин концентрациясини г/л ҳисобланг. *Жавоб:* 2,393 г/л.

46. Таркибида хинингидрохлорид бўлган 0,5200 г тиббиёт препарати

эритилгандан сўнг, ҳажми 50,0° мл гача сув билан суюлтирилади. Эритмадан 20,00 мл олиб ацетон-бензол муҳитда $(C_{20}H_{24}N_2O_2)Cl_2 \cdot (CH_3COCH_3)_x$ чўкмасини ҳосил қилинди. Чўкма филтрланди, аммиакда эритилди ва мурексид иштирокида мис 10,75 мл 0,0500 М ЭДТА билан титрланди. Тибиёт препаратидagi хинин — $C_{20}H_{24}N_2O_2$ ($M = 324,42$ г/моль) нинг масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 83,33 %.

47. Тортими m_1 акрилонитрол ва унинг полимери катализатор сифатида олинган $BF_3O(C_2H_5)_2$ таркибидagi метил спиртда эритилди. Эритмага m_2 $Hg(CH_3COO)_2$ қўшилди. Реакция тугагандан кейин:

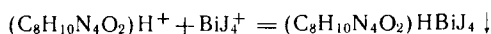


эритмага аммонийли буфер ва рух комплексонат Na_2Zn ЭДТА эритмаси қўшилди. Ортиқча симоб (II) ва рух комплексонат таъсирланиши натижасида ҳосил бўлган рух (II) ионлари V мл ҳажм ва с концентрацияли ЭДТА эритмаси билан титрланди. Жадвалда кўрсатилган маълумотларга асосланиб акрилонитрил мономери $CH_2=CHCN$ ($M = 53,03$ г/моль) нинг масса (%) улушини ҳисобланг.

Вариант	m_1 , г	m_2 , г	V(ЭДТА) мл	$c(\text{ЭДТА})$ моль/л
1	0,5036	0,1593	5,25	0,5017
2	0,8219	0,2361	8,19	0,04895
3	0,9816	0,2519	16,21	0,02512
4	0,4812	0,4014	18,15	0,02016
5	1,244	0,8195	19,48	0,05121
6	1,162	0,9218	20,82	0,04962

Жавоб: 1) 2,49%; 2) 2,19 %; 3) 2,07 %; 4) 9,86 %; 5) 6,71 %; 6) 11,34 %.

48. Тибиёт препаратдagi кофеин $C_8H_{10}N_4O_2$ ($M = 194,192$ г/моль) микдорини аниқлаш учун 0,4882 г намуна эритилди ва ҳажми 50,00 мл га етказилди. Биргалалиб келадиган компонентлар ажратилгандан сўнг, 20,00 мл намуна олиб, 25,00 мл 0,020000 М $KBiI_4$ қўшилди ва шу йўл билан куйдagi реакция бўйича кофеин чўктирилди:



Чўкма филтрланди, филтрат 40 мл гача суюлтирилди ва ундan 20,00 мл олиб, ортиқча висмутни $KBiI_4$ нинг сарик ранги йўқолгунча титрланганда 19,85 мл 0,01000 М ЭДТА сарфланди. Препаратдagi кофеиннинг масса улуши (%) ни ҳисобланг. *Жавоб:* 10,24 %.

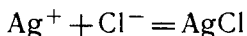
ЧЎКТИРИШГА АСОСЛАНГАН ТИТРЛАШ УСУЛЛАРИ**12.1. Аргентометрия**

Айни бобдаги мавзун и йрганишдан олдин кам эрувчан моддаларни чўкма ҳосил бўлиши ва уни эриши ҳақида берилган маълумотларни такрорлаш керак (5- бобга қаранг).

Чўкма ҳосил бўлишга асосланган титриметрик анализга қўйиладиган энг муҳим талаблар қўйидагилардан иборат: чўкма етарли даражада оз эрувчан ва титрант қўшиш билан тезгина чўкма ҳосил бўлиши. Чўкма жуда ҳам оз миқдорда бошқа қолдиқлар билан ифлосланмаслиги, титрлашни ниҳоясига етганлигини аниқ кўрсатувчи индикатор бўлиши зарур.

Чўкма ҳосил бўлишга асосланган титриметрик усулларга кумуш нитрат (аргентометрия) ва симоб (I) нитрат (меркурометрия) ни қўллашга асосланган чўктириш методлари амалда катта аҳамиятга эга.

Аргентометрик титрлашда асосан галогенлар концентрациясини, асосан уларнинг миқдорини аниқлашда фойдаланилади. Масалан, хлорни аниқлаш реакцияси:



Аргентометрик титрлаш усулида кумуш нитрат, ош тузи ва калий ёки аммоний тиоцианатлар асосий ишчи эритма бўлиб ҳисобланади. У қора идишда сақланади, чунки ёруғлик нури таъсирига кумуш тузлари чидамсиз бўлиб, парчланади.

Эритмалардан, NaCl ва KSCN (ёки NH₄SCN) лар қайта кристаллга туширилган препаратдан тайёрланади. KSCN (ёки NH₄SCN) эритмаларини аниқ концентрацияси титрланган стандарт AgNO₃ бўйича топилади.

12.1.1. Титрлаш эгри чизиклари

Аргентометрик титрлашда эгри чизик одатда $p\text{Ag}$ — V координатлари бўйича тузилади. Бунда $p\text{Ag}$ — кумуш ионлари концентрациясининг манфий логарифми, V — титрант ҳажми. Титрант сифатида AgNO₃ ёки KSCN ва шунга ўхшаш NaCl эритмалардан олиш мумкин. 100 мл 0,10 М NaCl ни 0,10 М AgNO₃ эритмаси билан

титрлаш эгри чизигини ҳисоблайлик. Ҳисоблашни содда-лаштириш учун титрлаш вақтида эритма ҳажми ўзгармай-ди, ҳамда активлик билан ионлар концентрациялари орасидаги фарк сезиларли эмас, деб қараймиз.

Сувли эритмада NaCl тўлиқ диссоциланган бўлади, шу сабабли титрлашни бошида, яъни ҳали титрант қўшилма-ганда Cl^- ионлари концентрацияси NaCl концентрациясига тенг, яъни $0,10$ моль/л ва $p\text{Cl}=1,00$ бўлади.

Эритма NaCl $1,00$ мл AgNO_3 қўшилганда эритмада AgCl чўкма ҳосил бўлади ва Cl^- ионлари концентрацияси камаяди. Эритмада ионлар мувозанат концентрацияси: $[\text{Ag}^+] = x$ $[\text{Cl}^-] = 0,099 + x$ га тенг бўлади. Эрувчанлик кўпайтмаси қондасига биноан $\text{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ моль/л ни ёзиш мумкин: $x(x + 0,099) = 1,78 \cdot 10^{-10}$, бундан $x = [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{0,099} = 1,8 \cdot 10^{-9}$ моль/л ёки $p\text{Ag} = 8,74$

$90,0$ мл AgNO_3 эритмаси қўшилганда, у тахминан 90% хлор ионини бириктириб AgCl чўкмасига айлантиради ва эритмадаги мувозанат концентрация $[\text{Ag}^+] = x$ ва $[\text{Cl}^-] = 0,01 + x$ бўлади. Эрувчанлик кўпайтмасидан: x

$$x = [\text{Ag}^+] = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 1,78 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л ва } p\text{Ag} =$$

$= 7,74$ га тенгдир. Агар $99,0$ мл AgNO_3 қўшилса, у ҳолда эритмада ионлар концентрацияси $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} + x$ бўлади, бундан $x = [\text{Ag}^+] =$

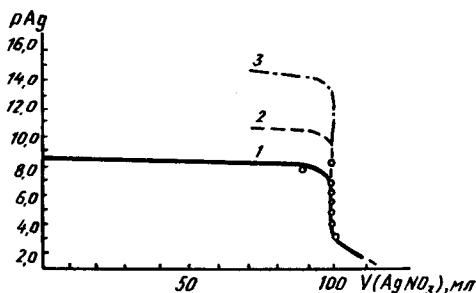
$$\frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,78 \cdot 10^{-7} \text{ ёки } p\text{Ag} = 6,74 \text{ бўлади. Эритмага}$$

$99,9$ мл AgNO_3 қўшилгандан сўнг, анализ қилинувчи эритмада тахминан $0,1\%$ титрлашга олинган хлор ионлари миқдори қолади, $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 10^{-4} + x$ ва

$$x = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 1,78 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л. Ундан } p\text{Ag} = 5,74 \text{ бўла-}$$

ди. Агар $100,00$ мл AgNO_3 қўшилса эквивалент нуктага эришилади, яъни $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ ионлари концентрацияси тенг бўлади. $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,78 \cdot 10^{-10} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Бинобарин $p\text{Ag} = 4,88$ бўлади. Эквивалентдан ортиқча қўшилган $0,1$ мл AgNO_3 эритма концентрацияси $[\text{Ag}^+] = 10^{-4} + x$ ва $[\text{Cl}^-] = x$, чунки $x \ll 1,0 \cdot 10^{-4}$ бўлгани учун, $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ва $p\text{Ag} = 4,0$ бўлади. Ортиқча $1,00$ AgNO_3 эритмаси эса $[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ва $p\text{Ag} = 3,0$ ни беради. Бажарилган ҳисоблаш натижалари график асосда 12.1-расмда келтирилган.

Аргентометрик титрлаш эгри чизиги ҳам расмда кўриниб тургани каби, одатдаги шаклга эга. Дастлаб эритмадаги хлориднинг бир томчи AgNO_3 дан то 90 % гача титрланганга қадар $p\text{Ag}$ ҳаммаси бўлиб бир бирликка ўзгаради, сўнгра шу ўзгаришни фақат 9,0 мл AgNO_3 эритма ҳосил қилади, эквивалент нукта атрофида эса титрлаш сакрамаси кузатилади. Аини зонада 0,2 мл AgNO_3 эритма (99,9 дан 100,1 мл гача) қўшилганда $p\text{Ag}=5,74$ дан 4,00 гача, яъни деярли икки бирликка ўзгаради. Таъсирланувчи модда концентрациялари ортиши ва ҳароратнинг камайиши билан титрлаш сакрамаси ортади, чунки ҳароратни пасайиши ЭК камайишига олиб келади. Агар AgNO_3 ни натрий бромид ва натрий йодид билан ўзаро реакцияларида титрлаш сакрама чегараси ҳисоблаб борилса, у ҳолда титрлаш сакрама катталигининг ЭК га боғлиқлигини кузатиб бориш мумкин. Ҳисоблаш натижалари ҳам



12.1- расм. Аргентометрик титрлаш эгри чизиклари:
1 — NaCl ; 2 — NaBr ; 3 — NaJ .

расм- 12.1 да келтирилган, бунда титрлашдан ҳосил бўлган кумуш тузлари ЭК сени камайиши билан титрлаш сакрамани ўсиши яққол кузатилади.

12.1.2. Индикаторлар

Аргентометрияда эквивалент нуктани ҳар хил белгилаш йўллари, индикаторлар ёрдамида ҳам индикаторсиз ҳам мавжуд.

Тенг миқёсда лойқаланиш усули. Бу фикрни Гей-Люссак таклиф этган. Хлор ионларини титрлаш вақтида эквивалент нукта яқинида тиниқ эритмадан бир қисм олиб, унинг бирига AgNO_3 ва иккинчисига NaCl томизилади. Агар эквивалент нуктага эришилган бўлса, ҳар икки ҳолда лойқаланиш бир хил бўлади. Эритмани титрлаш ниҳоясига

етмаган бўлса, у ҳолда AgNO_3 қўшилган эритма лойкаланади, титрлаш ўтказиб юборилган бўлса, унда NaCl қўшилган эритма лойкаланади. Тенг микёсда лойкаланиш усули юкори даражада аниқлиги билан характерланади.

Мор усули (индикатор-калий бихромат). Бу усул, титрлаш охирида қизил-ғишт рангли кумуш хромат, Ag_2CrO_4 чўкмаси ҳосил бўлишига асосланган. Хлоридли аргентометрик усул билан титрлашда эквивалент нуктада ионлар концентрацияси $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] =$

$= \sqrt{ЭК_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л ни ташкил килади. Айни $[\text{Ag}^+]$ ионлари концентрациясида $ЭК_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ кийматига етиш учун зарур бўлган $[\text{CrO}_4^{2-}]$ ионларининг концентрацияси $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{ЭК_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = 6,2 \cdot$

$\cdot 10^{-3}$ моль/л ни ташкил этади. Бирок бу концентрацияда кумуш хромат чўкмасини кўз билан кўриб бўлмайди. Чўкма Ag_2CrO_4 ҳосил бўлганини кўриш учун анализ килинувчи эритмага AgNO_3 дан бир томчи қўшиб титрлашни ўтказиб юбориш мумкин.

Хромат билан титрлашни нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда, эритма $\text{pH} > 6,5$ дан катта, аммо 10,5 дан кичик бўлганда, хромат индикатори иштирокида олиб борилади. Анча кучли кислотали муҳитда хромат ионлари протонлашади ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$) ва индикатор сезгирлиги сусаяди, эритма $\text{pH} = 10,5$ га нисбатан анча катта бўлса хроматдан олдин кумуш оксид ёки гидроксид чўкмаси ҳосил бўлиши мумкин.

Мор усули одатда хлорид ва бромидларни аниқлашда қўлланади. Йодид, тиоцианатлар эса аниқланмайди, чунки адсорбцияланиш ҳисобига эквивалент нуктани белгилаш қийинлашади ва анализ хатолиги ортади.

Фольгард усули (индикатор — темир (III) — тиоцианат комплекси). Кумушни тиоцианат билан ўзаро таъсирлашувидан фойдаланиб галогенларни аниқлашда қайта титрлаш усулидан фойдаланилади. Бу усул бўйича анализ килинувчи галогенли эритмага (хлорид ёки бромид) AgNO_3 нинг титрланган эритмасидан ортикча қўшилади ва реакцияга киришмай қолган Ag^+ микдори темир Fe^{3+} иштирокида калий ёки аммоний тиоцианат билан титрланади (Фольгард усули).

Темирни тиоцианат билан реакциясидан фойдаланиб тиоцианат концентрацияси 10^{-5} моль/л бўлса ҳам, уни аниқлаш имконини беради.

Эквивалент нуктада ионлар концентрацияси тенг бўлади:

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{SCN}^-] = \sqrt{E_{\text{AgSCN}}} = \\ &= \sqrt{1,1 \cdot 10^{-12}} = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Тиоцианатни айни концентрациясида эритма рангсизланмайди. Ортиқча бир томчи калий тиоцианат (аммоний) қўшилиши эса, эритмани тиниқ ковок сарик рангга ўзгартиради.

Фольгард усулида Ag^+ билан ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-} ва б.) кам эрувчан бирикма ҳосил қилувчи бошқа ионларни ҳам титрлаш мумкин. Айни усул галогенларни кислотали муҳитда аниқлаш имконияти билан бошқалардан устун туради.

Фаянс усули (адсорбциловчи индикаторлар билан титрлаш). Чўкмага ютилиб ўз рангини ўзгартирувчи бирикмага адсорбциловчи индикатор дейилади. Биринчи навбатда бир исмли ионлар чўкмага адсорбцияланиши аниқланган ва исботланган. Масалан, хлоридларни кумуш нитрат билан титрлашда эквивалент нуктага қадар AgCl чўкмасига аксарият Cl^- ионлари ютилади. Бундан чўкма заррачаси манфий зарядланиб, уни нейтраллаш учун эритмадаги мусбат заррачали ионларни ўзига бириктиради. Эквивалент нуктадан сўнг ортиқча Ag^+ ионлари чўкмага ютилади (адсорбцияланади) ва мусбат заррачани нейтраллаш учун чўкма эритмадаги манфий зарядли ионларни, жумладан, индикатор ионларини ҳам бириктиради. Баъзи бир бўёқ анионлари чўкмага адсорбцияланиб ўз рангини ўзгартиради.

Хлор ионларини титрлашда энг яхши адсорбцияланувчи индикатор флуоресцеин ҳисобланади. Эритмада флуоресцеин кўкимтир-сарғиш рангли бўлиб, эквивалент нуктада AgCl чўкмаси ни қизил рангга бўййди. Флуоресцеин билан титрлаш эритма $\text{pH} = 7 \dots 10$ да бўлади, индикатор кучсиз кислота ($\text{pH} = 8$) ҳисобланади. Индикатор ди-хлорфлуоресцеин анча кучли кислота ($\text{pH} = 4$) бўлгани учун хлор ионларини $\text{pH} = 4$ да титрлаш мумкин.

Еозин бромид, йодид ва роданид ионларини $\text{pH} = 2$ да титрлашда муваффақиятли қўлланмоқда, чунки у анча кучли кислота ($\text{pH} = 2$). Шунингдек катионли — адсорбциловчи индикаторлар ҳам маълум бўлиб, улар манфий зарядланган чўкмаларга ютилади. Бундай индикаторлардан бири роданин ҳисобланади. Оптимал шароитда

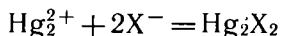
адсорбцион индикаторлар билан титрлаш аниқ ва ишончли натижа беради.

12.1.3. Амалда қўлланилиши

Чўкма ҳосил бўлишга асосланган усуллардан амалда кенг фойдаланадиган Фольгард (тиоцианатометрия) усулидир, унинг ёрдамида кислотали муҳитда галогенларни миқдори топилади. Айни усул билан галогенлардан ташкари Ag^+ ионлари билан қийин эрийдиган чўкма ҳосил қилувчи арсенат, оксалат, фосфат, сульфид ва бошқа анионларнинг миқдорини ҳам аниқлаш мумкин. Эритмадаги F^- ионларини аниқлаш имконияти ҳам бор, аммо у анча мураккаб усул. Фторид PbFCl ҳолда чўктирилади, чўкма кислотада эритилгандан сўнг эритмадаги Cl^- Фольгард усули бўйича аниқланади. Мор усули унча кенг қўлланилмайди, адсорбцион индикаторли усул эса ундан ҳам кам қўлланади.

12.2. Меркурометрия

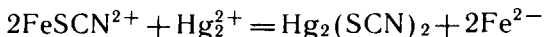
Меркурометрик титрлаш усули, бир валентли симоб билан галогенлар ва бошқа баъзи бир анионлар билан кам эрувчан бирикмалар ҳосил қилишга асосланган:



Меркурометрияда симоб (I) тузи титрант ҳисобланади. Бундай тузлар $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бўлиб, унинг титри NaCl ёки BaBr бўйича топилади.

Меркурометрик титрлаш эгри чизигини ҳисоблаш айнан аргентометрик титрлашга ўхшаш бўлади.

Индикатор сифатида кўпинча темир (III) нинг тиоцианатли комплекси ёки дифенилкарбазон қўлланади. Биринчи индикаторнинг қўлланилиши темир (III) нинг тиоцианатли комплексини Hg_2^{2+} таъсирида чўкма $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ ҳосил қилиб, эритманинг рангсизланишига асосланган:



Қийин эрувчан чўкма $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ Hg_2Cl_2 билан бир вақтда ҳосил бўлиб, титрлаш сакрамаси яқинида эритма рангсизланади. Индикатор билан таъсирланган $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ишчи эритма ҳажми ёлғиз тажриба билан топилади.

Дифенилкарбазонни адсорбцион индикатор деб қараш мумкин, эквивалент нуктада Hg_2Cl_2 чўкмасини очик-яшил

ёки кўк-бинафша рангга бўяйди. Дифенилкарбазон билан титрлаш кучли кислотали ($5M HNO_3$) муҳитда бажарилади, бу усулнинг ютуқларидан бири ҳисобланади.

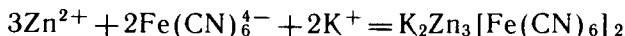
Рангли индикатор сифатида бромфенол кўки ҳамда бромкрезол пурпур ва бошқалар қўлланади.

Меркурометрик титрлаш усули хлор ва бром ионларини аниқлашда қўлланади. Титрлашни жуда суюқ эритма $0,01 M$ лар билан ҳам олиб бориш мумкин. Бундай кичик концентрацияли эритмалар билан йод ионларини ҳам титрлаш мумкин.

12.3. Чўктиришни бошқа усуллари

Амалда титриметрик усулни калий гексацианоферрат (II) (барий, қўрғошин, ва цирконий), диметилглиоксим ва бошқа реагентлар билан чўкма ҳосил қилиш реакцияларида ҳам қўлланади. Аммо комплексон реагентни пайдо бўлиши билан чўкма ҳосил бўлишга асосланган титриметрик усулни амалда қўллаш бирдан камайди, чунки комплексонометрик титрлаш усуллари анча тез, аниқ ва ишонарли бўлиб чиқди.

Эритмадаги рух ионларини $K_4[Fe(CN)_6]$ билан нейтрал ёки кучсиз кислотали муҳитда титрлаш маълум амалий аҳамиятга эга:



?

Саволлар

1. Қуйидаги реакцияларда аниқланадиган моддаларнинг моляр эквивалент массасини (биринчи қўрсатилгани) ҳисобланг:

- а) $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2 \downarrow + 2NaNO_3$
- б) $Ba(NO_3)_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 \downarrow + 2KNO_3$
- в) $Hg_2(NO_3)_2 + 2NH_4SCN = Hg_2(SCN)_2 + 2NH_4NO_3$
- г) $AlCl_3 + 3AgNO_3 = 3AgCl \downarrow + Al(NO_3)_3$
- д) $BaCl_2 + 2AgNO_3 = 2AgCl \downarrow + Ba(NO_3)_2$
- е) $2K_4[Fe(CN)_6] + 3ZnSO_4 = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3K_2SO_4$
- ж) $Ba(NO_3)_2 + 2KJO_3 = Ba(JO_3)_2 \downarrow + 2KNO_3$
- з) $Na_2PtCl_6 + 2TiNO_3 = Ti_2PtCl_6 \downarrow + 2NaNO_3$
- и) $3Pb(CH_3COO)_2 + 2Na_3AsO_4 = Pb_3(AsO_4)_2 + 6CH_3COONa$
- к) $2Na_3PO_4 + 3Pb(CH_3COO)_2 = Pb_3(PO_4)_2 \downarrow + 6CH_3COONa$
- л) $KAl(SO_4)_2 + 6NaF = Na_3AlF_6 \downarrow + Na_2SO_4 + KNaSO_4$
- м) $Th(NO_3)_4 + 4NaF = ThF_4 \downarrow + 4NaNO_3$

2. Титрлаш сакрамаси эрувчанлик қўпайтмаси, ҳарорат ва эритма концентрациясига қандай боғлиқ бўлади?

3. Агар AgNO_3 а) 0,1 М КJ, KBr, KCl; б) 0,01 М КJ, 0,1 М КJ, 1М КJ эритмалари билан титрланса қандай ҳолатда титрлаш сакрамаси энг катта ва қайси ҳолда энг кичик бўлади?

4. Моляр концентрациялари бир хил бўлган Cl^- , Br^- , J^- ионлар аралашмалари аргентометрик усулда аниқланса, улар қандай изчиллик билан чўкмага тушади?

5. 0,1 М NaCl ни 0,1 н қуйидаги эритмалар билан титрлашда рН ни ҳисоблаш формуласини келтириб чиқаринг: а) AgNO_3 ; б) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$) агар аниқланадиган модда 0,99; 100,0 ва 100,1 % титрланган бўлса-чи.

6. Бир хил концентрацияли галоген эритмалар (NaCl ёки NaBr) ни тиоцианатометрик титрлаб топишда қайси бирини аниқлиги юқори бўлади?

7. Қуйидаги эритмаларни қайси бирини титрлаш сакрамаси катта бўлади, агарда $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$) билан титрланса; а) 0,01 М NaCl , 0,1 М NaCl ; б) 0,1 М NaCl , NaBr , NaJ ?

8. Агар 0,1 М KBr эритмаси билан қуйидагилар титрланса, қайси ҳолда титрлаш сакрамаси катта бўлади: а) 0,1 М AgNO_3 ёки б) 0,1 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=\frac{1}{2}$).

9. Қуйидаги эритмаларни чўктириш усули бўйича титрлашда қайси индикаторлар қўлланилади: а) кам эрувчи рангли бирикмаларда; б) рангли комплекς бирикмаларда; в) тўйинган адсорбциланган бирикмаларда;

10. Чўктириш усули бўйича титрлаш эгри чизигини тузинг:

Вариант	Аниқланувчи модда	Титрант	Реакция маҳсулоти
1	0,05 М NaBr	0,05 М AgNO_3	AgBr
2	0,2 н K_2CrO_4 ($f_{\text{экв}}=1/2$)	0,2 М AgNO_3	Ag_2CrO_4
3	0,1 М NaCl	0,1 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	Hg_2Cl_2
4	0,05 М KBr	0,05 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	Hg_2Br_2
5	0,1 н BaCl_2 ($f_{\text{экв}}=1/2$)	0,1 н Na_2SO_4 ($f_{\text{экв}}=1/2$)	BaSO_4
6	0,2 н $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	0,2 н K_2CrO_4 ($f_{\text{экв}}=1/2$)	BaCrO_4
7	0,1 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	0,1 н K_2CrO_4 ($f_{\text{экв}}=1/2$)	PbCrO_4
8	0,05 М NH_4SCN	0,05 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	$\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$
9	0,1 н Na_3PO_4 ($f_{\text{экв}}=1/2$)	0,1 н $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$)	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$

Масалалар

1. Титрлашга тахминан 20,00 мл 0,1 М AgNO_3 сарфланиши учун, таркибида 60 % NaCl ва 37 % KCl (колганлари индефферент моддалар) бўлган моддадан анализга қанча масса олиш керак?

Агар анализ учун олинган модда x г бўлса, у ҳолда тортимдаги NaCl ва KCl моддалари тенг бўлади:

$$n(\text{NaCl}) = \frac{x \cdot 60}{100M(\text{NaCl})}; \quad n(\text{KCl}) = \frac{x \cdot 37}{100M(\text{KCl})}$$

Эквивалент нуктада $n(\text{NaCl}) + n(\text{KCl}) = n(\text{AgNO}_3)$

Унда $n(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$ — хлоридларни титрлашга

сарфланган AgNO_3 модда миқдори.

Бинобарин,

$$\frac{x \cdot 60}{100M(\text{NaCl})} + \frac{x \cdot 37}{100M(\text{KCl})} = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

Сон қийматларини қўйилса, олинади:

$$\frac{x \cdot 60}{100 \cdot 58,443} + \frac{x \cdot 37}{100 \cdot 74,551} = \frac{0,1 \cdot 20,00}{1000}$$

Бундан $x = 0,1313$ г.

2. Ҳажми 500,0 мл. ли ўлчов колбасида 5,360 г KCl эритилди. Эритмани 25,00 мл га 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K = 0,8470$) қўшилди. Ортиқча AgNO_3 ни титрлаш учун 23,88 мл ($T_{\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}} = 0,01063$) аммоний тиоцианат ишлатилди. Намунадаги KCl ни масса улушини (%) ҳисобланг.

KCl миқдори унинг фарқи бўйича аникланади:

$$\begin{aligned} n(\text{KCl}) &= n(\text{AgNO}_3) - n(\text{NH}_4\text{SCN}) = \\ &= \frac{c(\text{AgNO}_3)KV(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{T(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{Ag}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{M(\text{Ag})} \end{aligned}$$

Намунадаги KCl ни масса (%) улуши қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$\begin{aligned} \omega(\text{KCl}) &= n(\text{KCl}) \cdot M(\text{KCl}) \cdot \frac{500,0}{25,00} \cdot \frac{100}{5,3600} = \\ &= \left(\frac{0,1 \cdot 0,8470 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,01068 \cdot 23,88}{107,878} \right) 74,55 \cdot \frac{500,0}{25,00} \cdot \frac{100}{5,3600} = 52,05 \% \end{aligned}$$

3. 1,013 г бромоформ CHBr_3 массасига KOH нинг

спиртли эритмаси қўшилди ва КВг га айлантирилди. Эритма нейтралланди ҳамда 250,0 мл гача суюлтирилди. Ундан 20,0 мл олиб индикатор FeSCN^{2+} иштирокида 0,05 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эқв}}=1/2$) билан титрланганда 19,48 мл сарфланди. Индикаторни алоҳида титрланганда ўша эритма $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ дан 0,56 мл кетди. Намунадаги бромформнинг масса улушини ҳисобланг.

Бромформ КОН ни спиртли эритмаси билан ишланганда, 1 моль CHBr_3 дан совуллашиш реакцияси билан 3 моль КВг ҳосил бўлади, шу сабабли

$$n(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) = n(1/3 \text{CHBr}_3) \text{ бўлади.}$$

Бромформдан ҳосил бўлган КВг ни титрлашга сарфланган $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ни ҳажми унинг умумий ҳажмидан, индикаторни титрлашга $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ кетган ҳажмини айирмасига тенг:

$$V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = 19,48 - 0,56 = 18,92 \text{ мл.}$$

Намунадаги бромформнинг масса улуши (%) да:

$$\begin{aligned} \omega(\text{CHBr}_3) &= \frac{c(1/2 \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) K \cdot V \cdot (\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)}{1000} \times \\ &\times M(1/2 \text{CHBr}_3) \cdot \frac{V_k}{V_n} \cdot \frac{100}{m}; \\ \omega(\text{CHBr}_3) &= \frac{0,05 \cdot 0,9816 \cdot 18,92}{1000} \cdot 84,26 \cdot \frac{250,0}{20,00} \cdot \frac{100}{1,013} = 96,55 \%. \end{aligned}$$

4. Агар эритманинг 250 мл ни титрлаш учун 20,0 мл 0,1 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эқв}}=1/2$) сарфланган бўлса, таркибида 75 % КСl бўлган минерал 200 мл тайёрлаш учун қанча масса минерал олиш керак? *Жавоб:* 1,59 г.

5. Агар эритманинг 25 мл ни титрлаш учун 20 мл 0,1 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эқв}}=1/2$) сарфланган бўлса, тузли эритмадан 200 мл тайёрлаш учун таркибида 66 г/л КСl бўлган моддадан қанча масса олиш керак? *Жавоб:* 7,8 мл.

6. Агар 0,2382 г намуна Мор усули бўйича титрланганда 18,77 мл 0,1044 М AgNO_3 сарфланган бўлса, қайси модда (NaBr ёки КВг) титрлашга олинди? *Жавоб:* КВг

7. Таркибида 60 % кумуш бўлган қотишма эритилгандан сўнг, устига 20 мл 0,2 М NH_4SCN қўшилди ва ортиқчаси титрланганда 20,00 мл 0,1 М AgNO_3 сарфланди. Анализ учун олинган қотишма массасини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,36 г.

8. Таркибида 63 % NaCl ва 37 % KCl бўлган модда эритмасига 40,0 мл AgNO_3 қўшилди. Кумушнинг ортиқча NH_4SCN билан $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ иштирокида титрланганда 15 мл сарфланди. (1,000 мл NH_4SCN эритмаси 1,10 мг AgNO_3 эритмасига эквивалент. Анализ учун қанча модда олинди? *Жавоб:* 0,16 г.

9. Агар 25,00 мл KCl ни титрлашга 17 мл 0,05252 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эқв}}=1/2$) сарфланган бўлса, 250,0 мл эритмада қанча масса KCl бўлади? *Жавоб:* 0,665 г.

10. Ош тузи эритмасининг 25 мл га 50 мл 0,11 М AgNO_3 қўшиб, сув билан 100,0 мл гача суюлтирилди, анализ учун 50,00 мл олиб, 5,23 мл

0,09800 М KSCN билан титрланди. NaCl нинг бошланғич 400,0 мл эритмасыда канча масса ош тузи бўлган? *Жавоб:* 4,184 г.

11. 25 мл эритмага 40,00 мл 0,1020 М AgNO_3 кўшиб ортикчаси қайта титрланганда 15,00 мл 0,09800 М NH_4SCN сарфланди. 250,0 мл эритмада канча масса BaCl_2 бўлади? *Жавоб:* 2,718 г.

12. Туз эритмасидан 10,00 мл олиб, сув билан 100,0 мл га суюлтирилди ва ундан 20,00 мл олиб меркурометрик усул билан индикатор ёрдамида титрланганда 18,98 мл 0,04805 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$) эритма сарфланди. Тузли эритмадаги NaCl концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 64,80 г/л.

13. 6,700 г техник BaCl_2 100,0 мл ҳажмли ўлчов колбасида эритилди. Айни эритмани 25,00 мл ни титрлашга 23,95 мл AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3}=0,08048$) сарфланди. Намунадаги BaCl_2 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 70,53 %.

14. 1,745 г кумушли қотишмани HNO_3 да эритилди ва сув билан 200,0 мл га суюлтирилди. Эритмадан 10,00 мл олиб титрланганда 11,75 мл 0,05 М NH_4SCN ($K=0,9344$) сарфланди. Қотишмадаги Ag нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 67,87 %.

15. 0,3838 г техник KBг сувда эритилди ва эритма 23,80 мл AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3/\text{C}}=0,003546$) билан титрланди. Намунадаги KBг нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 73,81 %.

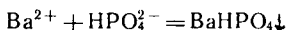
16. Маркаси «х.т» бўлган NaCl ва NaNO_3 ли аралашма 0,1180 г 200,0 мл ҳажмли ўлчов колбасида эритилди. Эритмани 20,00 мл ни титрлаш учун 18,35 мл AgNO_3 ($T_{\text{AgNO}_3/\text{KSCN}}=0,003442$) сарфланди. Аралашмадаги NaCl ва NaNO_3 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 60,53 %, 39,47 %.

17. 250,0 мл ли ўлчов колбасида 2,002 г техник KBг эритилди. Шу эритмани 25,00 мл га 50,00 мл 0,05560 н $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{экв}}=1/2$) кўшилди. Ортикча микдор $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ни титрлаш учун 21,02 мл ($T=0,0003522$) NaCl сарфланди. Намунадаги KBг нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 89,93 %.

18. Хлоридларни аниклаш учун 3,256 г кальцинирланган содани сувда эритилди, эритма нитрат кислота билан нейтралланди ва ҳажми 200,0 мл га етказилди. Олинган эритманинг 20,00 мл га 50,0 мл 0,01 М AgNO_3 ($K=0,9854$) кўшилди. Ортикча AgNO_3 ни титрлашга 21,48 мл NH_4SCN ($T_{(\text{NH}_4\text{SCN}/\text{AgNO}_3)}=0,001952$) сарфланди. Анализ қилинаётган намунадаги хлоридларни NaCl бўйича ҳисоблангандаги масса улушини (%) топинг. *Жавоб:* 4,41 %.

19. 1,479 г KCl ва NaCl аралашмасини 250,0 мл ҳажмли колбада эритилди. Ҳосил бўлган эритманинг 20,00 мл устига 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K=0,958$) кўйилди. Ортикча AgNO_3 ни титрлашга 23,50 мл 0,1 М KSCN ($K=1,256$) сарфланди. Аралашмадаги KCl масса улушини (%) топинг. *Жавоб:* 83,63 %.

20. 25,00 мл барий тузи эритмасыга метил кизили бўйича кислота кўшилди ва этил спирти кўшилгандан сўнг барий ионларини 22,50 мл 0,05080 М Na_2HPO_4 эритма билан титрланди:

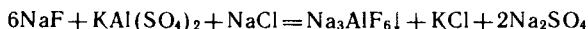


Эритмадаги барий концентрациясини аниқланг (г/л). *Жавоб:* 6,279 г/л.

21. 0,1224 г рух белили эритилиб ҳосил қилинган эритмага 50,00 мл $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ кўшилди, ортикчасини қайта титрлаш учун 12,82 мл ZnSO_4 сарфланди. Агар $T(\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6)=0,008517$ ҳамда уни 1 мл и 1,18 мл ZnSO_4 га эквивалент бўлса (титрлашда $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ҳосил бўлади), белил таркибидаги ZnO нинг масса улушини (%) топинг. *Жавоб:* 90,26 %.

22. Тортими 5,000 г маъдан натрий карбонат билан кориштирилди. Қоришма ишқорлангандан, филтрлангандан ва нейтраллангандан сўнг 500,0 гача суюлтирилди. Аликвот қисм 50,00 мл эритмадан PbClF чўктирилди. Чўкма филтрланди, ювилди ва нитрат кислотада эритилди. Хлоридларни титрлашга 12,25 мл 0,1 М AgNO_3 ($K=0,9941$) сарфланди. Намунадаги фторнинг масса улушини (%) топинг. Жавоб: 4,63 %.

23. 2,500 г озукка концентратидан фтор ҳайдаб олинди. Ундан 100,0 мл эритма тайёрланди. Унинг 25,00 мл га морин индикатори ва этанол қўшилди ва фторидни титрлашга 12,25 мл 0,001667 М $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ куйидаги реакция бўйича сарфланди:



Намунадаги фтор масса улушини (%) ҳисобланг. Жавоб: 0,38 %.

24. Таркибида чамаси 7 % хлор бўлган органик модда парчаланди, сўнггра уни титрланганда 18,00 мл 0,1 М AgNO_3 сарфланди. Органик моддадан қанча масса олиш керак? Жавоб: 0,91 г.

25. Хлортетрациклин $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_2\text{Cl}$ ($m=478,688$) парчалангандан сўнг ундаги хлорни титрлашга 20,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K=0,8592$) сарфланди. Анализ учун қанча масса хлортетрациклин олиш керак? Жавоб: 0,4115 г.

26. Монохлорсирка кислота ($M=94,50$ г/моль) 500,0 мл сувда эритилди. Ундан 20,00 мл олиб КОН нинг спиртли эритмаси билан ишланди ва ҳосил бўлган хлор ионини чўктириш учун 50,00 0,1 М қўшилди. Ортикча кумушни титрлашга 18,50 мл 0,1 М AgNO_3 сарфланди. Монохлорсирка кислотадан қанча масса эритиш керак? Жавоб: 7,44 г.

27. Хлортрианизен (хлорен) $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$ ($M=380,22$ г/моль) ни қуйдириб парчаланди ва анорганик чўкмани эритиб хлор ионлари индикатор сифатида сарфланди (индикатор учун 0,50 мл ўша $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ дан сарфланди). Хлорендан қанча масса ёндирилди? Жавоб: 0,6654 г.

28. Метилхлорид CH_3Cl ($M=50,49$ г/моль) таркибини аниқлаш учун намунани ҳавода этил спирти солинган 20,00 л. ли ютувчи идишдан ўтказилди. Олинган эритма ишқорли эритмада гидролизланади ва ажралган хлор ионларини AgCl ҳолда чўктириш учун 20,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K=1,085$) қўшилди. Ортикча кумушни титрлашга 15,600 мл 0,05 М NH_4SCN ($K=0,985$) сарфланди. CH_3Cl ҳаводаги концентрацияси (г/л) ҳисобланг. Жавоб: 0,008188 г/л.

29. 2,500 г уруғни захарлаш учун сув буғи билан формальдегид ҳайдалди. Уни 250,0 мл ҳажмли қолбага йиғилди ва белгисигача сув билан суюлтирилди. Эритмадан 20,00 мл аликвот қисм олиб, 25,00 мл 0,1145 М KSCN эритмаси билан ишланди, бунда калий циангидрин ҳосил бўлди:



Ортикча KCN ни 50,00 мл 0,0900 М AgNO_3 эритма қўшиб (бунда AgCN чўкмаси ҳосил бўлди) йўқотилди. Филтрат ва ювилган эритмадаги AgNO_3 ни ортикчаси 21,50 мл 0,1076 М NH_4SCN билан титрланди. Агар $M(\text{CH}_2\text{Cl}_3)$ 30,03 г/моль бўлса, CH_2O нинг масса улушини (%) топинг. Жавоб: 23,66 %.

30. Тортими 0,1386 г хлороформ CHCl_3 КОН нинг спиртли эритмасида иситилган ҳолда бир соат ишланди ва бунда хлороформ KCl га айланди. Совитилган ва нитрат кислота билан нейтралланган эритма ҳажми 200,0 мл га келтирилди. Намуна ҳажми 20,00 мл бўлган эритмага 40,00 мл

0,01 М AgNO_3 ($K=1,087$) қўшгандан сўнг, 10,28 мл 0,01 М NH_4SCN ($K=0,09118$) сарфланди. Агар $M(\text{CHCl}_3)=119,38$ г/моль бўлса анализ қилинаётган маҳсулотдаги хлороформ масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 97,92 %.

31. Таркибида индиферент колдик бўлган 0,3501 г массали йодоформ, CHJ_3 тортими этил спиртда эритилди ва 40,00 мл 0,1082 М кумуш нитрат ҳамда концентрланган нитрат кислота эритмаси қўшилди. Ортикча кумуш нитрат 18,20 мл ($T=0,0096$) калий тиоцианат билан титрланди. Агар $M_{\text{CHJ}_3}=393,72$ г/моль бўлса, йодоформ масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 94,15 %.

32. 0,1041 г ($M=128,56$ г/моль) *n*-хлорфенол хлорид бошқа маҳсулотларгача парчалангандан сўнг, 20,00 мл $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}}=0,002810$ AgNO_3 қўшилди. Ортикча AgNO_3 ни титрлашга 12,18 мл 0,06558 М NH_4SCN сарфланди. Анализ қилинаётган намунадаги хлорнинг масса улушини (%) ҳисобланг. Уни $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$ учун назарий катталиқ билан таққосланг. *Жавоб:* 26,78%; назарий 27,58 %.

33. Таркибида мышьяк қўшимчаси бор 2,00 г органик модданинг ёнишдаги маҳсулоти H_2O_2 ли ишқорий эритмага шимдирилди. Ҳосил бўлган арсенат пиридилазорезорцин иштирокида 15,85 мл 0,01 М ($K=0,9612$) билан титрланди. Агар титрлаш натижасида $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ ҳосил бўлса, намунадаги арсеннинг масса улушини (%) ҳисобланг.

34. Хлорацетофенондаги хлорни аниқлаш учун $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl}$ ($M=154,6$ г/моль) 0,6110 г намуна кислород токида қуйиديرилгандан ва тўлиқ парчалангандан сўнг 50,00 мл 0,1 М AgNO_3 ($K=0,9392$) ва ортикча AgNO_3 ни титрлашга 11,08 мл 0,1 М NH_4SCN ($K=1,043$) сарф қилинди. Изланувчи намунадаги хлорнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 21,99 %.

35. 0,1212 г ($M=260,79$ г/моль) массали перхлорвинил C_2Cl_6 водород пероксид билан қуйиديرилгандан сўнг, 250,0 мл суюлтирилган нитрат кислотада эритилди. Айни эритманинг 50,00 мл га 25,00 мл 0,05 М AgNO_3 ($K=1,025$) қўшилди ва ортикчаси 13,24 0,05 М ($K=1,107$) KSCN эритма билан титрланди. Намунадаги хлорнинг масса улушини (%) ҳисобланг ва уни назарий қиймати билан таққосланг. *Жавоб:* 80,21 %, назарий 81,57 %.

13- б о б.

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ТИТРЛАШ УСУЛЛАРИ

13.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида модданинг моляр эквивалент массаси

Айни бобдаги материални ўрганишдан олдин оксидланиш-қайтарилиш реакция йўналишлари ҳақидаги материални такрорлашни тавсия этилади (6- бобга қаранг).

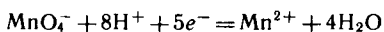
Оксидловчи ёки қайтарувчини моляр эквивалент массаси айни реакцияда иштирок этаётган электрон сонига боғлиқ. Бунда моддани моляр эквивалент массаси кимёвий

реакцияда йўқотган ёки қабул қилган электрон сони нисбатига тенгдир яъни:

$$M(f_{\text{эв}}(x)) = \frac{M(x)}{n}$$

Бунда $M(f_{\text{эв}}(x))$ — эквивалентнинг моляр массаси; $M(x)$ — моддани молекуляр массаси; n — айти реакцияда иштирок этган электрон сони.

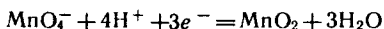
Кислотали мухитда $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ гача қайтарилади:



Шу сабабли айти реакция йўналишидан KMnO_4 ни моляр эквивалент массаси

$$M(f_{\text{эв}}(\text{KMnO}_4)) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$$

Кучсиз кислота, нейтрал ва ишқорий мухитда қайтарилиш MnO_2 гача содир бўлади:



ва бу ҳолда уни моляр эквивалент массаси:

$$M(f_{\text{эв}}(\text{KMnO}_4)) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3}$$

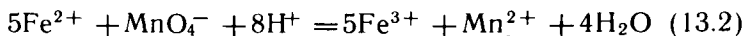
Кимёвий реакция тенгламасини тузиш, коэффициентлаштириш ва бошқа оксидланиш-қайтарилиш ҳолатлари 6- бобда кўрилган. Моляр эквивалент массани ҳисоблаш эквивалент фактори ва бошқа катталиклар 9- бобда берилган.

13.2. Титрлаш эгри чизиклари

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида титрлаш эгри чизикларини координаталарга ёки титрлаш учун сарфланган титрант ҳажмининг функцияси бўлган ион кўрсаткичи ёки редокс потенциалининг қиймати қўшилган ишчи эритмага боғлиқлигини қўйиб тузиш мумкин. Одатда практикада иккинчи ҳолдан фойдаланилади.

100,0 мл 0,1 н FeSO_4 ни кислотали мухитда KMnO_4 ($f_{\text{эв}} = \frac{1}{5}$) билан кислотали мухитда $[\text{H}^+] = 1,0$ да титрлаш эгри чизигини ҳисоблаймиз.

Реакция тенгламаси:



Бу реакция мувозанат константаси (6.25) тенглама бўйича куйидагига тенг:

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77) \cdot 5}{0,059} = 62 \text{ ва } K = 10^{62}$$

Айни катталик кимёвий реакция охиригача боришини кўрсатади, чунки мувозанат константа қиймати жуда ҳам катта бирликка эгадир.

Эритмага биринчи томчи калий перманганат қўшилганда иккита редокс потенциал жуфти: $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ ва $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ҳосил бўлади. Уларнинг ҳар бирининг потенциал жуфтини Нернст формуласи билан ҳисобласа бўлади:

$$E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (13.3)$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + 0,06 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (13.4)$$

Бу формулани қайси бири билан ҳисобламанг потенциал қиймати бир хил бўлиб чиқади. Кўпинча «Е» ни эквивалент нуктага қадар (13.4) формула бўйича ҳисоблаш қабул қилинган. Эквивалент нуктадан кейин эса (13.3) формула бўйича ҳисобланади. Эквивалент нуктага қадар Fe^{3+} модда микдори қўшилган KMnO_4 нинг эквивалент микдорига тенг бўлади, чунки мувозанат константа сон қийматини катта эканлиги, амалда мувозанатни ўнг томонга тўлиқ силжишини кўрсатади. Агар 100,0 мл 0,1 н FeSO_4 га 1,0 н KMnO_4 ($f_{\text{эқв}} = 1/5$) қўшилса, у ҳолда реакция (13.2) тенгламасига биноан эквивалент микдорда Fe^{3+} ҳосил бўлади, уни эритмадаги концентрацияси

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,1 \cdot 10}{100,0} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л бўлиб, темир (II) ион-}$$

нинг концентрацияси 0,099 моль/л га тенг бўлади. Редокс потенциал тенглама (13.4) бўйича ҳисобланади:

$$E = 0,77 + 0,059 \lg \frac{10^{-3}}{0,099} = 0,65 \text{ В}$$

Эквивалент нуктага қадар титрлаш эгри чизигининг қолган қисмини ҳисоблаш ҳам худди (13.1-жадвал) шу асосда олиб борилади.

13.1- жадвал. 100 мл 0,1 М FeSO₄ эритмасига 0,1 М KMnO₄ ($f_{\text{экв}} = \frac{1}{5}$)
кўшилганда Е ни ўзгариши $c[\text{H}^+] = 1$ моль/л да

Кўшилган KMnO ₄ ни микрол мл ҳисобида	[Fe ³⁺]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]/[Fe ²⁺]	E _в
50,00	0,05	0,05	1,0	0,77
91,00	0,91	0,009	10,0	0,83
99,00	0,099	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^2$	0,89
99,90	0,0999	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^3$	0,95

Эквивалент нуктада модда концентрацияси мувозанат константаси орқали ҳисобланади:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^5 [\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^5 [\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8} \quad (13.5)$$

Агар MnO₄⁻ нинг эквивалент нуктадаги мувозанат концентрациясини x деб белгиласак, у ҳолда $[\text{Fe}^{2+}] = 5x$ бўлади ва қолган ионлар концентрациялари: $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 - 5x = 5(0,02 - x)$ ва $[\text{Mn}^{2+}] = 0,02 - x$; ва $[\text{H}^+] = 1$ деб оламиз.

Мувозанат концентрация кийматини (13.5) формулага қўйиб « x » ни ҳисоблаймиз:

$$x = \frac{5^5 (0,02 - x)^5 \cdot (0,02 - x)}{5^5 x^5} = 10^{62}$$

« x » ни ҳисоблаганда, қуйидаги ҳосил қилинади:

$$x = \frac{0,02}{10^{10}} = 2,0 \cdot 10^{-12}, \text{ бинобарин } [\text{MnO}_4^-] = x = 2,0 \cdot 10^{-12}$$

моль/л; $[\text{Fe}^{2+}] = 5x = 1,0 \cdot 10^{-11}$ моль/л. (13.3) тенглама бўйича $E = 1,51 + 0,012 \cdot \lg \frac{2 \cdot 10^{-12} \cdot 1^8}{2 \cdot 10^{-2}} = 1,39\text{В}$ ҳамда

$$(13.4) \text{ тенглама бўйича } E = 0,77 + 0,06 \cdot \lg \frac{0,1}{1,0 \cdot 10^{11}} = 1,37\text{В}$$

Потенциал E кийматини бироз фаркланиши мувозанат концентрацияларининг кийматини яхлитлаб олиш натижа-сида эканлиги ўз-ўзидан тушунарлидир. Шунга ўхшаш эквивалент нуктада потенциал кийматини қуйидаги

формула билан ҳисобласа ҳам бўлади.

$$E_{э.н.} = \frac{E_1^{\circ}n_1 + E_2^{\circ}n_2}{n_1 + n_2}, E_{э.н.} = \frac{1,51 \cdot 5 + 0,77 \cdot 1}{5 + 1} = 1,39В$$

Бунда E_1° ва E_2° лар стандарт потенциаллар; n_1 ва n_2 — ярим реакцияда иштирок этган электронлар сони.

Ортикча қўшилган 0,1 мл $KMnO_4$ эритма 100,0 мл гача суюлтирилганда перманганат концентрацияси $[MnO_4^-] = \frac{0,02 \cdot 0,1}{100} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ бўлади ва $[Mn^{2+} = 0,02$ моль/л.

концентрация эса амалда эквивалент нуктадаги каби ўзгармай қолади. Бу қийматларни (13.3) тенгламага қўйилса, $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,47В$ ни олинади.

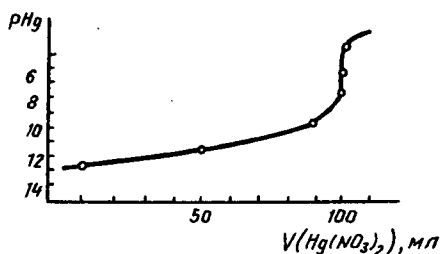
Агар титрлашни 1,0 га ўтказиб юборилса, у ҳолда $[MnO_4^-] = \frac{0,02 \cdot 1,0}{100} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ва

$E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,49В$ бўлади. Агар 10,0 мл

ортикча бўлса, у ҳолда $[MnO_4^-] = \frac{0,02 \cdot 10}{100} = 2,0 \cdot 10^{-3}$

моль/л ва $E = 1,51 + 0,012 \lg \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 1,50 В$ бўлади. Те-

мир (II) ни $KMnO_4$ билан титрлаш эгри чизиги 13.1-расмда кўрсатилган.



13.1-расм. 100,0 мл 0,1 М $FeSO_4$ ни 0,02 М $KMnO_4$ эритмаси билан титрлаш эгри чизиги

Эквивалент нукта атрофида, яъни эритма 0,1 % титрланмай қолган бўлса, аммо титрлашни 0,1 % га ўтказиб юборилса, потенциал 0,5 В дан катта қийматга ўзгаради. Потенциал сакрамасининг бирдан ўзгариши эквивалент нуктани потенциометрик усул билан ёки потенциални ўзгариши билан ўз рангини ўзгартувчи (редокс) индикаторлар ёрдамида топиш имконини беради. Титриметрик анализ шароитида MnO_4^- / Mn^{2+} системаси қайтмас бўлгани учун кузатиладиган реал сакрама ҳисоблаб топилганга нисбатан бирмунча кичик бўлади. Титрлашнинг эквивалент ва бошқа нуқталарида модда мувозанат концентрациясини эгри чизиқ концентрациясига боғлиқ бўлиши ўз навбатида мувозанат константа стандарт потенциаллар фарқи билан аниқланади ва буни (6.25) тенгламадан қўриш мумкин. Стандарт потенциаллар фарқи канча катта бўлса, мувозанат константаси ва титрлаш сакрамаси ҳам ўшанча катта бўлади. Агар компонентлардан бирини барқарор комплекс, қийин эрувчан бирикма ва ҳ.к. га айлантирилса, у ҳолда янги потенциал жуфт ҳосил бўлиб, уни стандарт потенциали бошланғич потенциал билан ва тегишли кимёвий реакция константа логарифмига боғлиқ бўлади.

13.3. Индикаторлар

Оксидланиш-қайтарилиш титриметрик анализ усулларида икки турдаги индикаторлар қўлланилади. Биринчи турдаги индикаторлар аниқланувчи модда ёки титрант билан рангли бирикма ҳосил қилади. Бу турдаги индикаторларни қўллашда эритмани рангсизланиши бўйича, агар индикатор аниқланувчи билан таъсирланиб рангли бирикма берган бўлса, ёки индикатор титрант билан бирикиб рангли бирикма ҳосил қилган бўлса, эквивалент нукта аниқланади. Масалан, турли йодометрик аниқлашларда, титрант сифатида йод эритмаси ишлатилса, эквивалент нуктани аниқлашда қўқ рангли йод — крахмал ҳосил бўлишидан фойдаланилади. Агар йод натрий тиосульфат билан титрланса, эквивалент нукта қўқ рангини йўқотиши бўйича белгиланади. Бу типдаги индикаторга интенсив ранг берувчи титрант, масалан $KMnO_4$ ни киритиш мумкин. Бундай ҳолатда титрлаш охирини қўшилган бир томчи ортиқча $KMnO_4$ дан ҳосил бўлган ва йўқолмайдиган кизил ранг бўйича аниқланади.

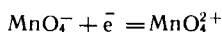
Иккинчи турдаги индикаторларни оксидланиш-

кайтарилиш ёки редокс индикаторлар деб аталади. Бундай моддалар системанинг потенциали ўзгариши билан ўз рангини ўзгартиради. Ана шундай индикаторларнинг асосий характерлари ва таъсир этиш хусусиятлари 6-боб (6,7-бўлим) да кўрилган.

13.4. Перманганатометрия

Перманганатометрик анализ усули калий перманганатни қайтарувчилар билан кислотали муҳитда (13.1) схема бўйича йўналиш реакциясига асосланган.

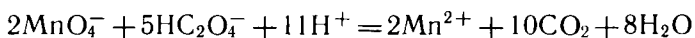
Баъзи бир органик бирикмаларни анализидида қайтарилиш жараёни кучли ишқорий муҳитда ва қуйидаги реакция тенгламаси бўйича боради:



13.4.1. Ишчи эритмалар

Титрланган калий перманганат эритмасини уни кристалл ҳолдаги препаратидан аниқ тортим бўйича тайёрлаш мумкин эмас, чунки доимо уни таркибида парчала-нишдан ҳосил бўлган MnO_2 ва бошқа маҳсулотлар бўлади. Калий перманганатни аниқ концентрациясини топишдан олдин эритмасини қорамтир идишда 7—10 кун саклаб турилади. Бу вақт ичида қайтарувчи маҳсулот оксидланади, натижада эритмада сувда эримайдиган турли микдордаги чанглар, органик бирикма қолдиқлари ва бошқалар бўлади. Бу жараёнларни тезлаштириш учун баъзан калий перманганат эритмаси қайнатилади. Сувда ҳам оксидланиш-қайтирилиш хосса бўлиб, у перманганатни қайтариши ҳам мумкинлигини ҳисобга олиш керак. Бу реакция жуда ҳам секин боради, аммо тўғридан-тўғри ёруғлик нурунинг таъсири KMnO_4 ни парчалаб, MnO_2 ҳосил бўлишини тезлаштиради, шу сабабли 7—10 кундан кейин чўкма MnO_2 ни йўқотиш шарт. Эритма одатда эҳтиётлик билан бошқа идишга қуйилади ёки шиша филтрдан фойдаланиб филтрланади. Шу асосда тайёрланган унча кичик бўлмаган концентрацияли KMnO_4 (0,05 н ва ундан юқори ($f_{\text{экв}} = 1/5$) эритма ўз титрини узоқ вақтгача ўзгартирмайди. Калий перманганат эритмасининг титри сувсиз натрий оксалат, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ёки оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ёрдамида топилади. Калий перманганат билан оксалат кислотанинг бирикиш реакцияси

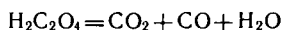
автокаталитик жараён ҳисобланади:



Бунда Mn^{2+} ионлари катализатор бўлади. Биринчи томчи калий перманганат, ҳатто иссик бўлса ҳам, жуда сустрангсизланади. Титрлаш даврида айни реакция учун катализатор бўладиган Mn^{2+} ионлари концентрациясини ўсиши билан реакция тезлиги ҳам ортади. Яъни реакция ўз-ўзидан катализаторлик ҳолига ўтади.

Калий перманганатнинг эритма титрини мишьяк (III) ёки темир метали билан ҳам аниқлаш мумкин. Агарда кейинчалик анализда айни элемент миқдорини аниқлаш керак бўлса, темир метали оркали KMnO_4 эритмасини стандартлаш янада яхши бўлади.

Перманганометрик усулда қайтарувчилар Fe (II) тузлари, оксалат кислота ва бир қатор бошқа эритмаларни ҳам қўллаш мумкин. Айни ҳолда оксидловчилар миқдори билвосита усул билан аниқланади. Ҳавода Fe (II) эритмаси секин-аста оксидланади, айниқса нейтрал эритмада. Кислотали ҳолга келтириш оксидланиш жараёнини сусайтиради. Лекин одатда Fe(II) эритмасини ишлатиш олдиндан уни титрини текшириш тавсия этилади. Эритмада оксалатлар ва $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ лар суслук билан парчаланади:



Еруғлик таъсирида бу жараён тезлашади, шу сабабли оксалатларни ҳам қоронғи ерда сақлаш тавсия этилади. Кислоталанган оксалат эритмалари нейтрал ёки ишқорий муҳитдагига нисбатан анча барқарордир.

13.4.2. Индикаторлар

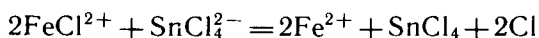
Перманганометрияда кўпинча индикаторларни четлаб ўтилади, чунки KMnO_4 ўзи интенсив рангга эга ва бир томчи ортикча реагент ўз рангини сақлаб қолади. Эритмани 30 секунд оралиғида ўзгармайдиган оч-пушти ранг ҳосил бўлгунча титрланади. Бу эквивалент нуктани белгилашни одатдаги усули ҳисобланади. Суюлтирилган эритмалар билан титрлашда дифениламинсульфоқислота ёки ферроин каби редокс индикаторлар (Fe(II) ни 1,10-фенилантринил билан координацион бирикмаси) ишлатилади.

13.4.3. Амалда қўлланилиши

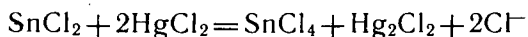
Перманганатометрия усули амалий аҳамиятга эга бўлиб, бевосита титрлаб қайтарувчилар миқдори ёки билвосита йўл билан оксидловчилар миқдори топилади. Айрим моддаларни қолдиқ ёки эквивалент нуктада бошқа моддаларга алмаштириб титрланади.

Қайтарувчи модда миқдорини аниқлаш (бевосита титрлаш). Перманганотометрик усул темир, уран, оксалатлар, нитрит ва бошқа модда миқдорини аниқлашда қўлланилади.

Перманганотометриянинг амалда муҳим қўлланишларидан бири темир миқдорини аниқлашдир. Анализ учун келтирилган намуна таркибида одатда уч валентли темир бўлади, шу сабабли титрлаш олдидан уни темир (II) га қайтариш керак. Агар анализ қилинувчи намунада фақат темир (II) бўлса, уни сульфат кислотали муҳитда бевосита KMnO_4 эритмаси билан титрланади. Титрлаш натижасида ҳосил бўлган Fe^{3+} ионлари сариқ рангга бўялгани учун эквивалент нуктани белгилашда бир оз қийинчилик туғдиради. Эквивалент нуктани аниқ белгилаш учун эритмага фосфат кислота қўшилса, темир (III) рангсиз комплекс ион ҳосил қилади ва эквивалент нукта аниқ кўринади. Темир (III) ни темир (II) га айлантиришда ҳар хил қайтарувчилардан фойдаланиш мумкин. Аммо қайтарилиш тез бориб Fe^{2+} дан бошқа маҳсулот бермасин. Қайтарувчини ортиқча қисмини титрлаш олдидан осонлик билан йўқотиш имкони бўлсин. Темир (III) ни қайтариш усулларида кенг қўлланиладигани SnCl_2 дан фойдаланишдир. Хлорид кислотали муҳитда Fe(III) ни SnCl_2 билан қайтарилиш жараёни қуйидаги тенглама бўйича боради.



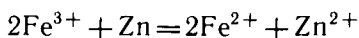
Эритмадаги Sn(II) ни ортиқча қисми сулема билан йўқотилади:



Чўкма Hg_2Cl_2 филтрланиб, эритмаси калий перманганат билан титрланади. Анализ давомида хлор ионларини KMnO_4 билан оксидланиши мумкинлигини ҳисобга олиш керак. Хлорид ионлари Hg_2Cl_2 ни KMnO_4 билан оксидлашидан ҳосил бўлади. Бу жараён натижасида анализ мураккабланиши ва хатолик катта бўлиши мумкин. Титрант билан Hg_2Cl_2 ни таъсирлашувидан вужудга

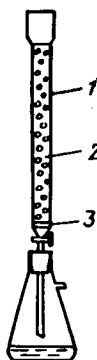
келган хатоликни йўқотиш учун SnCl_2 ни мўл микдорда олмаслик керак. Айни шароитда оз микдордаги чўкма Hg_2Cl_2 анализ натижасига сезиларли меъёрда таъсир кўрсата олмайди. Қалай (II) мўл микдорда кўшилса, у титрлаш давомида Hg_2Cl_2 билан бирикиб бир вақтда симоб металини ҳам ажратиши ва Hg_2Cl_2 ни KMnO_4 билан бирикиш реакциясини тезлаштириши ҳамда хатоликка олиб келиши мумкин. Эритмадаги хлор ионларини оксидланишини олдини олиш учун анализланувчи эритмага химояловчи Циммерман — Рейнгард аралашмаси кўшилади. Бу аралашма MnSO_4 сульфат кислота ва фосфат кислота эритмалари аралашмаларидан иборат. Марганец сульфат хлор ионларини оксидланишини олдини олса, фосфат кислота Fe(III) билан рангсиз комплекс бериб, эквивалент нуктани аниқ белгилашга имкон беради ва H_2SO_4 кислота эса керакли муҳитни таъминлайди.

Темир (III) ионларини кайтарилиш жараёни кенг тарқалганларидан яна бири рух амальгамаси билан тўлдирилган Жонс редукторидан фойдаланиш усулидир. Редукторнинг схематик тузилиши 13.2-расмда кўрсатилган. Шиша найча (I) нинг пастки қисмида чинни бўлаклари бўлиб, у азбест кавати (2) га ўрнатилган. Найча рух амальгамаси билан тўлдирилган. Анализланувчи эритма Fe(III) Жонс редукторидан ўтказилганда кайтарилиш жараёни содир бўлади:



кайтирилиш жараёнининг тўлиқ содир бўлганини тиоцианат реакцияси билан Fe^{3+} ионлари кузатиб турилади. Қайтарилган эритма калий перманганат билан титрланади. Шунга ўхшаш Fe(III) ни водород сульфид, турли металллар ва бошқа қайтарувчилар билан ҳам кайтариш мумкин, лекин амалда ҳар доим қалай хлор (II) ёки Жонс редукторидан фойдаланилади.

Айни усулдан фойдаланиб уран (IV) кайтарилади ва унинг микдори аникланади, бошқа элементлар ҳам шундай. Перманганатометрия усулидан фойдаланиб Sn(II) , Sb(III) , нитритлар, водород пероксид ва бошқа

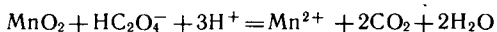


13.2- расм. Жонс регулятори:

1 — шиша най; 2 — рух амальгамаси; 3 — чинни пластинка.

бирикмаларни анализ қилиш мумкин.

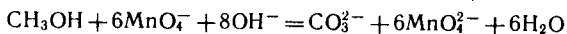
Оксидловчиларни аниқлаш (билвосита ёки қолдик бўйича титрлаш). Оксидловчилар оксалат кислота ёки натрий арсенатларни стандарт эритмалари билан қайтарилади ва ортикча қайтарувчи эса калий перманганат билан титрланади. Масалан, пиролюзит анализида намуна сульфат кислотали оксалат кислотада эритилади:



ва ортикча оксалат кислотани калий перманганат билан титрланади. Шунга ўхшаш PbO_2 , сурик ва бошқа оксидловчилар ҳам анализ қилинади.

Оксидланиш-қайтарилиш хусусиятига эга бўлмаган ионларни аниқлаш (алмаштириб титрлаш билан). Бу усул билан кам эрувчан оксалатлар ҳосил қилувчи катионлар, масалан кальций, стронций, барий, қўрғошин, рух ва бошқаларни аниқлаш мумкин. Эритмадаги калий микдорини аниқлаш учун уни CaC_2O_4 ҳолда чўктирилади, филтрланади ва яхшилаб ювилгандан сўнг, чўкма сульфат кислотада эритилади ва ажралиб чиққан оксалат кислота калий перманганат билан титрланади.

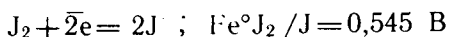
Органик бирикмаларни анализи. Органик бирикмаларни KMnO_4 билан оксидлаш жараёни анча секин боради. Шу сабабли органик бирикмаларни анализга қўлланилиши анча чегараланган бўлади. Шунга қарамай ишқорий муҳитда MnO_4^- ни (13.6) схема бўйича қайтариб, органик бирикмалар муваффақият билан анализ қилинмоқда. Бунда органик бирикмалар одатда карбонатгача оксидланади. Ишқорий муҳитда перманганатни оксалат кислота билан қайтарилиш реакция тамом бўлгандан сўнг, эритма кислоталанади ва MnO_4^- темир (II) ёки тегишли қайтарувчи эритмалар билан титрланади. Худди шу услуб билан масалан, метанол ишқорий муҳитда калий перманганат билан оксидланиб қуйидаги схема бўйича аниқланади.



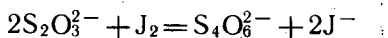
Шунга ўхшаш бу усул билан чумоли, вино, лимон ва бошқа кислоталар, ҳамда глицерин, фенол, формальдегид ва бошқа органик бирикмалар аниқланиши мумкин.

13.5. Йодометрия

Йодометрия усулининг асосини ярим реакция ташкил этади:



(13.7) тенглама схематик кўринишда ёзилган, амалда эса J_2 ни эрувчанлигини орттириш учун йодни KJ да эритилади, бу системада J_3^- типли комплекс ҳосил бўлади. Аммо одатда содда ҳолда (13.7) схема шакли қолдирилади, бинобарин ҳосил бўлган J_3^- стандарт потенциали катталигига жуда ҳам оз таъсир кўрсатади. Стандарт потенциал жуфти $J_2 / 2J^-$ (0,545 В) бўлганини эътиборга олиб эритмада эркин йод (J_3^-) ўртача кучга эга бўлган оксидловчи ҳисобланади, лекин йод иони J^- — ўртача кучли қайтарувчидир. Титриметрик усулда йоднинг оксидловчи ва қайтарувчи хоссаларидан фойдаланилади. Модда йод эритмаси билан бевосита оксидлангани учун — йодометрик усул дейилади. Аммо ҳар икки терминология катъиян сақланмайди ва ҳар икки группа усули кўпинча йодометрик усул деб аталади. Йод ионларини оксидланиши натижасида ажралган J^- одатда натрий гипосульфат билан титрланади:

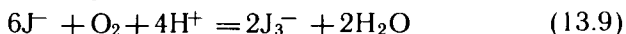


Йодометрик усулда (13.8) реакция энг муҳим ҳисобланади.

13.5.1. Ишчи эритмалар

Сувда йоднинг эрувчанлиги унча катта (0,2 г/л атрофида ёки тахминан $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) эмас, шу сабабли эркин йодни аниқ тортими концентрланган KJ да эритилиб уни титрланган эритмаси тайёрланади. Бунинг натижасида эритмада комплекс ион J_3^- ҳосил бўлиб, йоднинг эрувчанлигини сезиларли микёсда оширади. Бу амалда айни редокс системанинг стандарт потенциал катталигига таъсир этмайди. Айрим вақтда йод эритма титри As_2O_3 бўйича аниқланади.

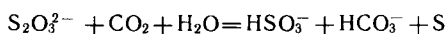
Гарчанд йодни, ҳатто калий йодид эритмасида ҳам учувчан хусусияти бўлса-да, оғзи шиша ёпғичли идишда тўғри сақлаш йод концентрациясини камайишига амалда таъсир этмайди. Эритмани сақлаш даврида йод ионлари сувдаги кислород билан оксидланиб, йодни концентрацияси ортиши ҳам мумкин:



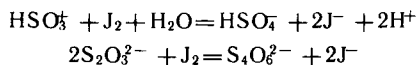
Нейтрал эритмада оксидланиш жуда суст боради. Кислотали муҳитда, ёруғлик нури таъсири ва иситиш ҳамда оғир металллар иштирокида (13.9) жараён тезлаша-

ди, шу сабабли J_2 эритмасини сақлашда турли эхтиёткорлик чораларга амал қилиш керак. (Эритма кора идишда, совуқ жойда сақланиши керак). Йод эритма титри гипосульфат ёки арсен стандарт эритмаси билан бир неча кун ўтгач текшириб туриш тавсия этилади. Натрий гипосульфат ишчи эритмасини қайта кристалланиш йўли билан тозаланган $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ дан аниқ тортим олиб тайёрлаш мумкин, титри эса кейинчалик стандарт йод, бихромат, мис метали ёки бошқа моддалар бўйича топилади. Қонун бўйича $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ тортими бўйича аниқ концентрацияли эритма тайёрламайди, у парчаланмаслиги учун фақат махсус шароит (масалан, $CaCl_2$ ни тўйинган эритмаси устида) сақланади. Натрий гипосульфат эритмаси тайёрлангандан 1—2 кун ўтгач унинг аниқ концентрацияси топилади. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ эритмаси сақлаш даврида мураккаб кимёвий ўзгаришларга учрайди, уни бир қисми эритма титрини оширса, бошқа бир қисми эса камайтиради.

Натрий тиосульфат титрини йод бўйича ортиши эритма тайёрлангандан сўнг кислота, ҳатто кучсиз карбонат кислота таъсирида, тиосульфатни қисман сульфитга айланиши билан содир бўлади:

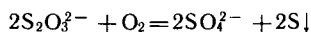


Бир моль сульфитни оксидлашга тиосульфатга нисбатан икки марта кўп йод сарфланади:



Тиосульфат титрини J_2 бўйича бир оз ортиши ана шу ҳол билан тушунтирилади.

Эритмани сақлаш вақтида тиосульфат титрини камайиши уни ҳаво кислороди билан оксидланиши натижасида содир бўлади:



Оксидланиш жараёнига жуда оз микдордаги мис (II) тузлари катализатор бўла олади. Тиосульфат эритмасини барқарор қилиш учун унга оз микдорда натрий карбонат қўшиш тавсия этилади. Эритмани барқарорлик самараси бўлишига сабаб, карбонат мис ионларини боғлайди. Шу билан бирга уни катализаторлик таъсирини камайтиради, ҳамда қисман эритма рН ни орттиради, деб қаралади.

Тиосульфат титрининг камайишини бошқа сабабларидан бири микроорганизм (тиобактерия) лар таъсирида парчаланиши сабабдир. Улар ҳамма вақт ҳаво атмосфера-сида бўлади ва эритмага осонгина ўта олади. Эритма рН и 9...10 бўлганда бактерия таъсири сусаяди, шу сабабли тиосульфат эритмасига дезинфекцияловчи реагент кирити-лиши микроорганизмлар ҳаракатини сусайтиради ва барқарор бўлиши учун яхши самара беради. Бундай самара берувчи реагентлар хлороформ, симоб (II) йод ҳамда қуёш нури таъсиридан эритмани қорамтир ёки рангли идишда ёки қоронғида сақлаш керак бўлади. Натрий тиосульфатни парчаланиш маҳсулотини ўзаро таъсирланиши ҳам эритма мувозанатини ва ундаги ўзгаришларни умумий кўринишини янада такомиллашти-ради. Суюлтирилган тиосульфат эритма титрини ҳар ҳафтада текшириб туриш тавсия этилади. Агар эритма лойқаланса, уни тўкилади, чунки олтингугуртни чўкиши тиосульфатни парчаланганлигини кўрсатади.

13.5.2. Индикаторлар

Эритмада шахсан йодни сарик ранги (янтар—қўнғир-гача) етарлича равшан бўлгани учун рангсиз эритмаларни титрлашда индикатор қўлланмаса ҳам бўлади. Эритмани 100,0 мл га 1 томчи 0,1 М йод томизилса кўз билан кўриб олиш мумкин бўладиган сарик ранг беради. Суюлтирилган ёки рангли эритмаларни титрлашда индикатор сифатида кўк ранг берувчи йоднинг крахмал бирикмаси қўлланади. Реакция сезгирлиги йод рангига нисбатан бир бирликка кичикдир. Ҳароратни ортиши билан реакция сезгирлиги камаёди.

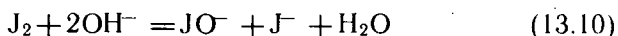
Крахмал эритмаси бир неча кун туриши билан бактериялар таъсирида бузилади. Хлороформ ва йод симоб (II) бактериялар таъсирини сусайтиради. Улар иштирокида крахмалнинг парчаланиш тезлиги бирдан пасаяди ва эритмани узок вақтгача сақлаш мумкин бўлади. Крахмални анализ қилинаётган эритмага титрлаш охирида, яъни эритма кучсиз сарик сомон рангли тусга ўтгандан кейин қўшилади, чунки йоднинг юкори кон-центрацияси крахмални парчалайди.

Йод билан аниқ кўк рангли крахмалдан ташкари, коллоид эритма ҳосил қилувчи қўпгина бошқа моддалар ҳам бериши мумкин, шу жумладан баъзи бир ишқорий-ер элементларининг ацетатлари, кумарин, флавор, α -нарта-

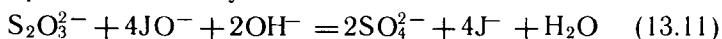
флавон, вариант кўки, йодид, уч фенилметиларсон ва бошқа моддалар. Айрим ҳолларда бу индикаторлар титрлаш охирги нуктасини жуда ҳам яққол кўрсатади, аммо йод-крахмал реакциясининг юқори сезгирлиги уни бошқа турли объект анализларида янада кенгрок қўллаш имконини беради.

13.5.3. Йодни тиосульфат билан таъсирлашув реакцияларининг асосий шарт-шароитлари

Кўпчилик йодометрик аниқлашларни охирги босқичи, йодни натрий тиосульфат билан титрлаш реакцияси ҳисобланади. Йодометрик титрлаш совукда (уй ҳароратида) олиб борилади, чунки иситиш йодни эритмадан сезиларли даражада учиб кетишига олиб келади. Бундан ташқари иситиш йод-крахмал реакцияда крахмал сезгирлигини камайтиради. Ишқорий эритмада титрлашни олиб бориш мумкин эмас, чунки ишқорий муҳитда йод гипойодит ва баъзи бир бошқа маҳсулотларни ҳосил қилади:



(13.10) реакцияни тўлиқ йўналиши OH^- ионлари концентрациясига боғлиқ. Эритма pH и ортиши билан реакция тезлиги ҳам ортади. Гипойодит тиосульфатни сульфатга кадар оксидлаши мумкин:



(13.11) реакцияни йўналиш даражаси ҳам эритма pH га боғлиқ. Шундай қилиб, ишқорий муҳитда (13.8) реакция билан бирга (13.11) схемали бирикиш ҳам бўлиши мумкин экан. Ҳар бир реакцияни қўшган ноаниқлиги анализ натижасини ҳисоблашни мушкуллаштиради. Шу сабабли йодометрик титрлашда $pH < 8,0$, ҳамда суюлтирилган (0,01) эритмалар учун $pH < 7,0$ бўлишни тавсия этилади. Кучли кислотали эритмалар билан титрлашда ҳаво кислороди таъсирида йод ионларини оксидланиш хавфи вужудга келади. Эритма pH 0,0 дан 7,0 гача бўлган оралик титрлаш реакцияси (13.8) схема бўйича тез ва аниқ стехиометрик равишда йўналади.

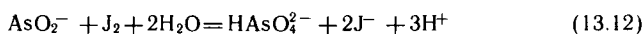
13.5.4. Амалда қўлланилиши

Йодометрия жуда ҳам универсал усуллардан ҳисобланади, Йодометрик усул билан оксидловчилар, қайтарувчи-

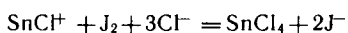
лар, кислоталар ва оксидланиш-қайтарилиш хоссага эга бўлмаган, аммо оксидловчи-қайтарувчи системалар билан бирика оладиган моддалар аниқланади.

Қайтарувчиларни аниқлаш. Йод эритмаси билан As(III) , Sb(III) , Sn(II) , сульфит, водород сульфид ва бошқа қайтарувчиларни бевосита титрлаш мумкин.

Арсенит ионини титрлаш куйидаги реакция билан боради.

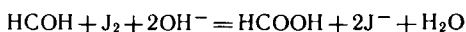


Кимёвий реакция тўлиқ йўналиши учун эритма pH 7 ҳамда NaHCO_3 иштирокида олиб борилади. Бикарбонат реакция натижасида маҳсулотлардан ажралган водород ионларини боғлаш учун қўшилади. Стандарт потенциаллар жуфти $\text{J}_2/2\text{J}^-$ (0,545 В) ва $\text{As(v)}/\text{As(III)}$ (0,156 В) бир-бирига жуда яқин бўлгани учун (13.12) реакция йўналишини водород ионлар концентрациясини ўзгартиш билан таъминлаш мумкин. Ҳақиқатдан ҳам кучли кислотали муҳитда (13.12) реакция йўналиши ўнгдан чапга томон, яъни As(v) йодни оксидлайди. Йодомертрик усул билан қалай микдорини HCl ли муҳитда ҳаво кислороди билан оксидланмаслиги учун CO_2 иштирокида аниқланади:



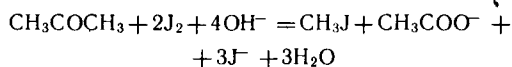
Титрлаш олдидан қалай иони рух, кўрғошин ёки никель билан қайтарилади.

Рух, кадмий ва бошқа баъзи бир элемент сульфидларини хлорид кислотада эритиб, уларнинг микдорини ҳам аниқлаш мумкин. Бунда эритмадаги стандарт йод эритмаси водород сульфидни эркин олтингугуртгача оксидлайди ва ортиқча йод микдори натрий тиосульфат билан титрланади. Йодомертрик усули кўпчилик органик моддаларни, жумладан чумоли альдегид (формальдегид), канд, ацетон, спиртлар, азот ва олтингугурт бўлган бирикмалар (семикарбазид, тиомочевина ва бошқалар) ни аниқлашда кенг миқёсда қўлланади. Кўпчилик органик бирикмаларни оксидлаш ишқорий муҳитда олиб борилади. Реакция тугагандан сўнг эритмани кислотали муҳитга келтирилади ва ортиқча йод тиосульфат билан титрланади. Масалан шу усулда формальдегид аниқланади:

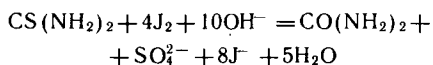


Ацетон ишқорий эритмада йод таъсирида йодоформ

ҳосил қилади:

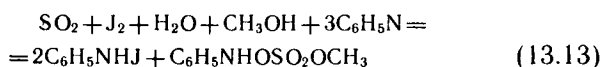


Тиомочевинани кислотали муҳитда титрлаш мумкин, аммо ишқорий муҳитда оксидлаш анча яхши натижа беради:



Кислотали эритмада йодни тескари йўл билан титрлаб аниқлаш усули тугатилади.

Оргаңик ва бошқа бирикмалар таркибидаги сувнинг микдорини Фишер реактиви — йод, олтингугурт диоксид, пириданни метанолли эритмаси билан аниқланади. Анализ қилинувчи маҳсулот метил спиртига солинади ва ундаги сув Фишер реagentи билан титрланади. Реакция йўналиши икки босқичда боради, уни соддалашган ҳолда ёзиш мумкин:



Стехиометрик тенглама (13.13) тўғри ҳисобланади. Титрлаш охирини йодни пиридин билан таъсирланишидан ҳосил бўлган жигаррангли комплекси бирикмадан сезилади.

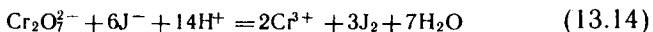
Фишер реagentи анча бекарор, шу сабабли уни турли анча барқарор модификацияли эритмаси ишлатилади. Масалан, уни икки хил эритмаси билан ишлатиш тавсия этилади.

Биринчи, анализ қилинувчи намунани олтингугурт диоксид, пиридин ва метанол бўлган аралашмада эритилади ва иккинчи билан, яъни йодни метанолли эритмаси билан титрланади. Бу эритмаларни ҳар бир аралашмаси нисбатан анча барқарор ва озрок гигроскопик хусусиятга эга. Фишер реактивининг титри метанолнинг сувдаги эритмаси, тоза сув, турли барқарор кристаллгидратлар билан аниқланади. Бу титрантлар ичида дигидрат натрий титрант энг қулай ҳисобланади.

Деярли органик бирикмаларнинг барча синфлари таркибидаги сувнинг микдорини аниқлашда Фишер реактивидан фойдаланилади. Фишер реактиви аорганик бирикмалар таркибидаги сувни аниқлаш учун ҳам гарчанд

органик бирикмаларга нисбатан халакит берувчилари кўп бўлса ҳам қўлланади. Перхлоратлар реакция йўналишида портловчи моддалар бергани учун уларни Фишер реактиви билан анализ қилиш мумкин эмас.

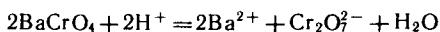
Оксидловчиларни аниқлаш. Оксидловчиларни бу усулда аниқлаш йод ионларини оксидланиши ҳамда ажралган эркин йодни натрий тиосульфат билан титрлашга асосланган. Бу усулни энг аҳамиятли реакцияларидан бири йодид ионларини бихромат билан оксидлашдир:



(13.14) реакциядан тиосульфатнинг титрини топишда фойдаланилади. Айни усулдан пўлат ва бошқа материаллар таркибидаги хромни Cr(VI) гача оксидлаб, шунга ўхшаш хроматлар билан ҳам эрийдиган катионлар (Pb^{2+} , Ba^{2+}) ва бошқаларни миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

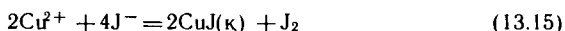
Кимёвий реакция йўналиши кислотали муҳитда содир бўлиб, йодни тўлиқ ажралиш учун аралашма коронги жойда 10—15 минут сақлаб турилади. Эритма кислоталиги 0,2 дан ...0,4 моль/л оралиғида бўлганда яхши натижа олинади. Кислота юқори концентрацияда бўлганда йодид йони ҳаво кислороди билан қисман оксидланади, аммо жуда паст концентрацияли кислотада реакция йўналиши сусаяди. Агар реакцияга киришувчи аралашма коронги жойда сақланмаса, у ҳолда диҳроматни қайтарилишидан ҳосил бўлган Cr^{3+} ионлари тиосульфат ионлари билан бирикиши мумкин. Натижада йодни титрлаш учун тиосульфат эритмаси ортиқча сарфланади, чунки $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ йод билан жуда секин бирикади. Юқоридаги (13.14) реакция бўйича йод тўлиқ ажралгандан сўнг, уни натрий тиосульфат билан титрланса, унда кийинчилик туғилмайди. Мис (II) (13.14) нинг кимёвий реакция йўналишига каталитик самара бериб, ҳатто сирка кислотали муҳитда ҳам таъсирланиши жуда тез бўлади. Кимёвий реакция маҳсулоти хромни ацетат—комплекс рангни интенсивлиги камаяди ва эквивалент нуктани аниқ ифодалашга имкон беради.

(13.14) кимёвий реакцияни қўллашни амалий аҳамияти шундаки, кам эрийдиган хроматлар (барий, кўрғошин) ни йодометрик усул билан аниқлаш ҳисобланади. Бу усул анализ қилинувчи катион хромат ҳолда чўктирилади, сўнг кислотада эритилади:



Эритмадаги бихромат (13.14) реакция бўйича йодометрик усул билан аниқланади. Эритмага титрланган бихромат эритмасидан мўл микдорда қўшиб, барий хромат ҳосил қилиш ва реакцияда таъсирланмай қолган бихроматни йод билан титрлаш билан аниқлаш ҳам мумкин.

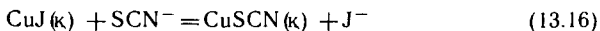
Мис миқдорини аниқлаш. Мис (II) ни стандарт йод эритмаси билан таъсирланганда иккита потенциал жуфти ҳосил бўлади. Масалан, $E_{J_2/2J^-} = 0,545$ В ва $E_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,159$ В. Кўриниб турибдики, йод потенциал жуфти мисниқидан анча катта. Шу сабабли йодидларни мис (II) билан оксидлаб бўлмайди. Нормал стандарт потенциалларни таққослаш шуни изоҳлайдики, йод билан оксидлаш йодидга нисбатан мумкин экан. Аммо Cu^{2+} ионлари билан йодидларни микдорий жиҳатдан оксидлаш мумкин экан:



Cu^{2+} билан J^- бирикиши натижасида мис (II) фақат Cu^+ гагина қайтарилмай, балки кам эрийдиган CuJ ҳосил бўлади, бу эса Cu^{2+}/Cu^+ потенциали кийматини етарли микдорда орттиради, яъни Cu^{2+}/Cu^+ нормал стандарт потенциал жуфти 0,865 га тенг бўлиб олади (бу 6,3 бўлимда кўрсатилган). Айни киймат $J_2/2J^-$ потенциалдан анча катта бўлади. Реакциядан ажралган йод натрий тиосульфат билан титрланади.

(13.15) кимёвий реакция йўналишига йод микдори концентрацияси стехиометрик ҳисоблашга нисбатан 4—5 марта ортик бўлиши керак ва эритманинг кислоталилиги унга катта таъсир кўрсатади. Аммо водород иони кимёвий реакцияга киришмаса ҳам, ўз таъсирини кўрсатади. Анализ бажарилаётганда эритма кучсиз кислотали муҳитда бўлгани яхши, акс ҳолда нейтрал муҳитда Cu^{2+} гидролизланиб, у йод ионлари билан жуда секин реакцияга киришади ва жараёни бажариш вақти чўзилади ҳамда эквивалент нуқтани белгилаш мураккаблашади. Мисни йодометрик усул билан титрлашда эритма $pH < 4$ бўлгани яхши. Кучли кислотали муҳитда ($[H^+] > 0,3$ моль/л) йод ионлари ҳаво кислороди билан оксидланади ва юқори натижа беради.

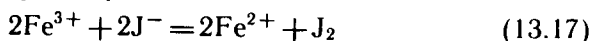
Анализ натижасини камайиши J_3^- ионларини қисман CuJ га адсорбцияланиши билан тушунтирилади. Агар эритмага калий тиоционат қўшилса ва у CuJ билан реакцияга киришиб айни таъсирлашувни анча камайитириши мумкин:



Мис (I) тиоционатни эрувчанлиги CuJ га нисбатан 10 марта оз бўлгани учун (13.16) реакция йўналишини тўлик таъминлайди. Мис тиоцианат CuSCNJ_3^- ни адсорбламайди ва SCN^- ни киритилиши титрлаш сакрама чизиғини катталаштиради. Лекин тиоцианатни титрлаш олдидан қўшиш ярамайди, чунки у йод билан оксидланиши мумкин.

Мисни йодометрик усулда аниқлаш катта амалий аҳамиятга эга. Бу усул таркибида бронза, латунь, мис бўлган ҳар хил рудалар ва ҳоказоларни анализ қилишда ишлатилади. Анализга ҳалакит берувчи Fe(III) ни эритмага фтор ёки пирофосфат ионлари қўшиб, уни олди олинади, бунда Fe^{3+} барқарор комплекс ҳосил қилиб, йодни оксидламайди. Йодометрик усул мис (II) ни аниқлашда барча шароитларга амал қилинса олинadиган натижани тўғрилиги электрокимёвий усулдан қолишмайди, аммо бажарилиш вақти билан ундан устун туради.

Темир миқдорини аниқлаш. Кислотали муҳитда Fe(III) ионларини эркин йодгача оксидлайди:

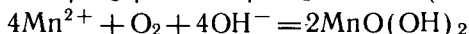
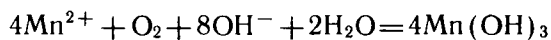


Оксидланиш жараёни миқдорий жиҳатдан тўлик боради. Йодометрик усул билан (13.17) реакция Fe(III) ни аниқлашнинг асосини ташкил қилади. Эритма етарли миқёсда кислотали ($\sim 0,1 \text{ M HCl}$) бўлиши зарур, акс ҳолда Fe(III) гидролизланади. Бирок жуда кучли кислота-ли муҳит яратиш ҳам яхши эмас, чунки йодид ионлари ҳаво кислороди билан оксидланиши мумкин. Эритма таркибида фосфат, пирофосфат, фтор ионлари бўлиши мумкин эмас, чунки темир айни ионлар билан комплекс бирикма ҳосил қилади, натижада йод иони Fe(III) ни умуман оксидламайди. Хлорид кислота мўл миқдорда бўлмаслиги керак, акс ҳолда темирни хлорли комплекси ҳосил бўлиб (13.17) реакциянинг йўналишини қийинлаштиради.

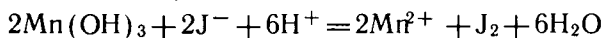
Темирни пирофосфат ва бошқа ионлар йод ионлари билан таъсирланмайдиган комплекс ҳосил қилиш мойиллигидан фойдаланиб, уни бошқа оксидловчилар, жумладан $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ёки Cu^{2+} аралашмаларидан ҳам аниқлаш мумкин. Одатда оксидловчи аралашмаларини анализини эритмани икки қисмини титрлаш билан аниқланади. Эритмани биринчи қисмига калий йодид қўшилади ва ажралган йод миқдорига қараб оксидловчини умумий йиғиндиси аниқланади. Эритманинг иккинчи қисмига Fe(III) ни боғлаш учун калий ёки натрий пирофосфат ва

ундан кейин КJ қўшилади. Эритмани бу қисмидан ажралган йод микдори иккинчи оксидловчи таркибини белгилайди. Эритманинг биринчи ва иккинчи қисмини титрлаш учун сарфланган тиосульфат айирмаси бўйича анализ қилиш учун олинган намунадан темир микдорини ҳисобланади.

Сувда эриган кислороднинг миқдорини аниқлаш. Сувда эриган кислороднинг микдори Винклернинг классик усули ишқорий муҳитда $Mn(II)$ ни сувда эриган кислород билан ва сўнгра йод ионларини $Mn(III)$ ва $Mn(IV)$ гидроксидлари билан кислотали шароитда оксидлашга асосланган. Бу усулда таркибида эриган кислород бўлган сувдан анализ учун намуна олинади, устига марганец сульфат ва калий йодиднинг ишқорли эритмаси қўшилади. Сувда эриган кислород билан Mn^{2+} ишқорий муҳитда тезгина оксидланади:



Марганец (III) ва $Mn(IV)$ гидроксидлар кислотали муҳитда йод ионларини оксидлайди ва чўкма эрийди:

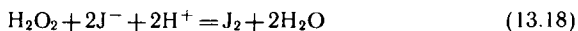


Ажралиб чиққан йод тиосульфат билан титрланади ва сувда эриган кислород микдори ҳисобланади. Гарчи марганец (II) кислород компонентлари номаълум нисбатда бўлган $Mn(OH)_3$ ва $MnO(OH)_2$ аралашмаларини ҳосил қилса ҳам у анализни мураккаблаштирмайди, чунки реакцияда ажралган йод микдори сувда эриган кислородга эквивалент бўлиб қолади.

Винклер усули бўйича кислород микдорини аниқлашда эритмада кислороддан ташқари Mn^{2+} ни оксидланиши $Mn(III)$ ёки $Mn(IV)$ гидроксидлари ҳамда кислотали йодни қайтарувчи моддаларни бўлиши, хатоликни содир бўлишига асосий манба ҳисобланади. Шу каби, реактивлар билан киритиладиган сувда эриган кислородни эътиборга олиш ҳам қийин вазифадир. Винклер усулини турли кўринишлардаги манбалар ҳисобида бўлган бундай хатоликлар сезиларли камаяди. Бу эса Винклер усулини бажаришда эркин тажрибалар ҳамда намунани олдиндан қайта ишлаш соҳаларини ўз ичига олади.

Пероксидларни аниқлаш. Водород пероксид ҳамда анорганмик ва органик пероксидларни кислотали муҳитда

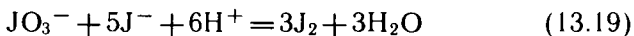
йод иони билан қайтарилади:



Эркин йод одатдагидек натрий тиосульфат билан титрланади.

Водород пероксид йодид ионлари билан секин реакцияга киришади (13.18). Кимёвий реакцияни тезлиги катализатор иштирокида ортади. Реакция тезлигини ошириш учун молибден, вольфрам бирикмалари ва бошқа элементларни реакцион аралашмага қўшиш керак. Ёғ таркибидаги пероксидларни аниқлашда эритувчи сифатида сувсиз сирка кислота ёки уни хлороформли аралашмаси ёки углерод (IV)-хлорид ишлатилади. Одатда йодидларни ҳаво кислотаси билан оксидланмаслиги учун титрлашни атмосферада инерт газ иштирокида олиб борилади.

Кислота микдорини аниқлаш. Кислота микдорини аниқлаш усули асосида қуйидаги реакция ётади.

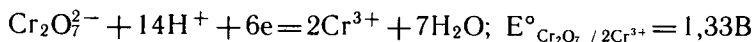


Кимёвий реакция натижасида ажралган йод микдори реакцияга киришган водород микдорига тенг. Кислота микдорини аниқлаш учун нейтрал эритмага KClO_3 ва KCl аралашмаси қўшилади ва ажралган йод натрий тиосульфат билан титрланади. Бу усул билан кучли кислота, ҳатто суюлтирилган эритма (10^{-3}M) бўлса ҳам анализ жуда ҳам яхши натижа беради. Кучсиз кислотани титрлаш анча мураккаб, чунки улар (13.19) реакция схемаси бўйича йўналиши тўлиқ бўлмайди. Масалан, сирка, оксалат, вино ва бошқа кислоталар ҳатто 24 соат давомида ҳам тўлиқ реакцияга киришмайди. Лекин бу каби ва бошқа кислоталарни ҳам, агар улар диссоциланиш константаси 10^{-6}M ва ундан катта бўлса тескари титрлаш усули бўйича аниқлаш мумкин. Анализга олинган эритмага KJO_3 ва KJ аралашмаси ҳамда титрланган мўл микдорда тиосульфат қўшилади ва 20—30 минутдан сўнг ортикча $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ни стандарт йод эритмаси билан титрланади.

Вино, лимон ва бир қатор оксикислоталарни кальций, барий, магний ёки бошқа оксикислоталар билан барқарор комплекс бирикма ҳосил қилувчи катионларни йодометрик усул билан титрлаш мумкин. Бундай шароитда оксикислоталарни одатдагича кучли кислоталар каби титрласа бўлади.

13.6. Хроматометрия усули

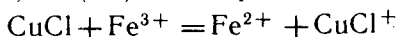
Хроматометрия усулини асосий реакцияси кислотали муҳитда калий бихромат билан оксидлаш реакцияси ҳисобланади:



Реактив ролида $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ қўллангани учун айрим вақтда бихроматометрия усули деб ҳам номланади. Бихроматни стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциалли перманганатга нисбатан анча кучсиз бўлгани учун ундан кенг миқёсда фойдаланиш имконини бермайди.

Хроматометрия усулида ишчи эритма сифатида калий бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ишлатилади. Кристалл ҳолдаги $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тоза, ташқи шаронгга чидамли, барқарор бўлгани учун бирламчи титрланган эритмани аниқ тортим бўйича кристалл тузидан тайёрланади. Калий бихромат эритма титри узок вақт тура оладиган, ҳатто қиздирганда ҳам парчаланмайдиган барқарор ҳисобланади. Темир (II) бихромат эритмаси билан хлорид кислота иштирокида бевосита титрланади. Бунда ҳеч қандай мураккаб, қийин вазият бўлмайди ҳамда оралик маҳсулот ҳосил бўлмайди. Реактивнинг камчилиги реакция маҳсулотида рангли Cr^{3+} ионларини ҳосил бўлишидир. Чунки унинг ранги эквивалент нуктани белгилашга ҳалақит беради. Индикатор сифатида дифениламин, дифениламинсульфо кислота, фенилантринил кислота ва бошқалар ишлатилади.

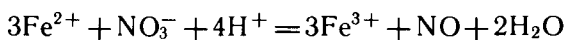
Темир ва шунга ўхшаш уран миқдорини турли бирикмалар таркибидан аниқлашда хроматометрияни аҳамияти катта. Қотишма, шлак, тоғ жинслари ва шу каби бошқа моддалар эритилганда Fe(II) одатда уран U(IV) ионларига айлантиради. Шу сабабли титрлашдан аввал Fe(III) Fe(II) га қадар қайтарилиши керак. Бундан ташқари темир (II) ни бихромат билан титрлаш реакцияси Fe(III) Fe(II) ларнинг аниқланувчи моддалар билан таъсирланувчи реакциясига асосланган турли аналитик усулларнинг якуновчи босқичи ҳисобланади. Қайтарувчилар алмашилиш усули бўйича анализ қилинади. Масалан, Cu(I) Fe(III) билан реакцияга киришади:



Кимёвий реакция натижасида эритмада бошланғич маҳсулотдаги CuCl га эквивалент миқдорда Fe^{2+} ионлари ажралади. Оксидловчиларни колдик бўйича титрланади.

Масалан, пўлат таркибидаги хромни $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ гача оксидланади, устига титрланган Мор $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ туз эритмасидан ортикча қўшилади ва реакцияга киришмаган микдор дихромат билан титрланади.

Нитратларни инерт фазода молибдат катализатори иштирокида Мор тузи эритмаси билан аралаштириб қайнатилади ва аниқланади:



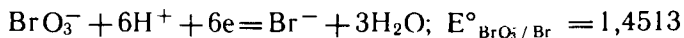
Эритма совигандан сўнг, уни бихромат билан титрланади.

Баъзи бир катионлар дихромат эритмаси билан бевосита титрланади. (Масалан, Sn(II) , Sb(III) ва бошқалар).

Органик бирикмаларни анализ қилишда хроматометрия усули амалда кенг қўлланмайди. Чунки кўпчилик реакциялар тўлиқ йўналмайди ва орalik маҳсулот (CO билан бирга CO_2 ва бошқалар) ҳосил бўлади. Буларнинг микдорини ҳисобга олишни имкони бўлмайди. Кўпчилик моддалар бихромат билан CO_2 ва H_2O гача оксидланади. Уларни хроматометрик усул бўйича аниқлаш амалий аҳамиятга эга. Булар метанол, глицерин ва бир қатор бошқа моддалардир.

13.7. Броматометрия

Броматометрик аниқлаш қуйидаги реакцияда аниқланган.



Биринчи ортикча қўшилган бромат томчиси бром ионини эркин бромгача оксидлайди:



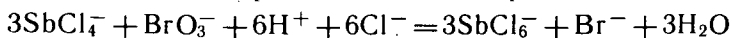
Айни реакция (13.20) нейтрал муҳитда бормайди. Шу сабабли таркибида KBrO_3 ва KBr бўлган нейтрал эритмани узоқ вақтгача сақлаш мумкин. Эритмага кислота қўшилса реакция (13.20) жуда тез йўналади ва анча кучли оксидловчи ҳисобланган ($E_{\text{Br}_2/2\text{Br}} = 1,087\text{В}$) эркин бром ажралади. Шундай қилиб, иккита асосий типдаги броматометрик аниқлаш усулини кўрсатиш мумкин. Кимёвий реакцияни биринчи тури (типида) да броматларни бевосита қайтарувчиларни аниқлашда фойдаланилса, иккинчи турида (13.20) схема бўйича броматни бромид ионлари билан реакцияга киришиб эркин бромни ажрали-

шига асосланган. Биринчи типли реакцияда оралик маҳсулот сифатида эркин бром ҳам ажралиши мумкин, лекин бундан реакцияларда таъсирлашувчи системага калий бромид қўшилмайди.

Броматометрияда калий бромат эритмаси аник тортим бўйича бевосита KBrO_3 ни кристалл тузидан тайёрланади. KBrO_3 ни сувда қайта кристалланиб ва уни $150\text{—}180^\circ\text{C}$ да қуришиб тозалаш мумкин. Бромат эритма титри баъзан йодометрик усулда аниқланса ҳам бўлади. Унинг учун аник ўлчаб олинган бромат эритмасига KJ эритмаси қўшилади ва ажралган йод натрий тиосульфат билан титрланади. Броматнинг сувли эритмаси жуда ҳам барқарор ва узок вақт тура олади. Лекин калий бромат концентрацияси стандарт бўлиб ундаги бромидга нисбатан 5 марта ортикча бўлиши керак. Бундай эритмага кислота қўшилганда олинган броматга эквивалент миқдорда эркин бром ажралади.

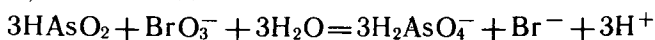
Броматометрияда азобўёқлар, жумладан, метилоранж ёки метил қизил индикаторлари ишлатилади. Эквивалент нуктада индикатор оксидланиб қайтмас рангсиз маҳсулот беради. Азобўёқлар бевосита броматлар билан оксидланиши мумкин. Шу сабабли эквивалент нукта яқинида бир неча томчи индикатор қўшилади ва у эквивалент нуктада рангсизланади. Баъзи органик бўёқлар ҳам индикатор ролини бажаради, аммо улар қайтмас жараён бўлади. Жумладан *n*-этоксихризоидин, α -нафтофлавон, хиолин—сарик ва бошқалар броматометрик титрлашда эквивалент нуктада ранги қайта ўзгаради.

Броматометрия усули билан кўпчилик аноорганик ва органик оксидловчи ва қайтарувчилар аниқланади. Сурма (III) миқдорини аниқлашда броматометрия усулини қўллаш муҳим ўрин тутди. Титрлаш хлорид кислотали муҳитда 70°C киздириш билан олиб борилади.



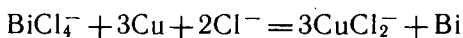
Метилоранж индикатори рангсизлангунча титрлаш давом эттирилади.

Шунга ўхшаш иситиш билан хлорид кислотали муҳитда As(III) аниқланади:



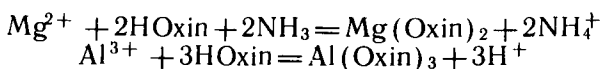
Сувли эритмадан Sb(III) ва As(III) ларнинг бирини иккинчисидан ажратмай ҳам аниқлаш мумкин. Бошида ҳар икки қайтарувчи бирга титрланади, сўнг бу эритмадаги

Sb(V) симоб метали билан Sb(III) гача қайтарилади ва яна калий бромат билан титрланади. Эритмадаги As(V) симоб билан қайтарилмайди, шунинг учун у иккинчи титрлашда халакит бермайди. Қалай (II), мис (I), таллий (I), водород пероксид, гидразин ва бошқа бирикмаларни бромат билан бевосита бирикишидан фойдаланиб аниклаш мумкин. Хлорид кислотали муҳитда висмут микдорини броматометрик усулда аниклаш катта аҳамиятга эга. Бу реакция металл ҳолидаги мис билан оксидлашга асосланган:

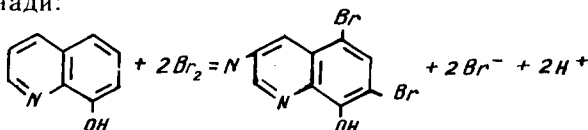


Реакция маҳсулоти бўлган мис (I) метилоранж иштирокида калий бромат эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуктада индикатор парчаланади ва эритма Cu^{2+} ҳисобига ҳаво ранг тусга киради. Селенитлар, гидроксилламин ва баъзи бир моддаларнинг микдорини аниклаш икки марта қайта титрлаш йўли билан бажарилади: а) анализ қилинувчи эритмага бироз мўл микдорда бромат солинади, сўнг унга ортиқча арсенит қўшилади ва ортиқча арсенит бромат билан титрланади. Броматометрик усул билан оксидловчиларни аниклашда (жумладан перманганат, пероксидлар, гипохлоритлар ва бошқалар) анализ қилинаётган эритмага ортиқча арсенит қўшиб, таъсирланмай қолган қисми калий бромат билан титрланади.

8-Оксихинолин билан чўкадиган металл ионларини броматометрия усулида аниклаш муҳим амалий аҳамиятга эга:



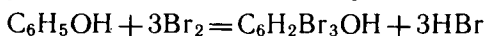
Чўкма металл 8-оксихинолин филтрланади, хлорид кислотада эритилади ва бромат—бромид эритмаси билан титрланади:



Броматометрия усули бўйича алюминий, кадмий, кобальт, мис, қўрғошин, уран, рух ва бошқа кўпгина элементлар микдори аникланади.

Айни усулдан антранил кислота қўллаш билан ҳам фойдаланилади. Унинг учун реакция маҳсулоти металл

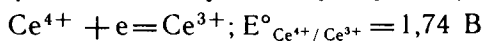
антранилатлар филътрлаб ажратиб олинади. Чўкма хлорид кислотада эритилади. Устига мўл микдорда бромат—бромид қўшиб йодометрик усул билан титрланади. Шу усул билан рух, кобальт, мис ва бошқа элементлар аниқланади. Броматометрик анализни органик бирикмаларни анализ қилишда ҳам фойдаланилади. Тиомочевина, тиоэфирлар, оксалат кислота ва бошқа моддаларни бевосита бромат билан титрлаш мумкин. Бромат—бромид эритмалари, кўпчилик органик бирикмаларни бромлаш реакциялари бўйича, уларнинг микдори аниқлашда кенг фойдаланишга имконият яратади. Масалан, фенолни бромлаш куйидаги схема асосида боради:



Ортиқча бромат йодометрик усул билан титрланади. Айни усул билан фенол ва уни ҳосилалари, салицил кислота, антипирин ва кўпчилик моддаларнинг микдори аниқланади.

13.8. Цериметрия

Цериметрия асосида куйидаги ўзгариш бўлади:



Церий кучли оксидловчилардан эканлиги унинг стандарт потенциал қийматидан маълум. Потенциал жуфти $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ эритма кислоталиги ва кислота табиатига боғлиқ. Нитрат ва хлорат кислотада потенциаллари сульфат ва хлорид кислотага нисбатан 0,3 В ... 0,4 В юқори бўлади. Кислота концентрациясига боғлиқ бўлиши Ce^{4+} ни гидролизланиш хусусиятига боғлиқ. Шу сабабли Ce^{4+} эритмаси кислота иштирокида тайёрланади ва цериметрик титрлаш кислотали муҳитда олиб борилади. Церий потенциаллини кислота табиатига боғлиқ бўлиши гидролизланувчи Ce^{4+} ионларини тегишли комплекс бирикмага айланиб $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ потенциал жуфтининг қийматини пасайиши бўлса керак.

Ишчи эритма тайёрлаш учун $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ёки CeO_2 препаратларидан фойдаланилади. Церий нитратни титрланган эритмаси унинг аниқ тортими бўйича тайёрланади. Қолган ҳолларда церий (IV) эритма концентрацияси As(III) оксид, натрий оксалат ёки Мор тузи $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва бошқа моддалар бўйича аниқланади. Катализатор иштирокисиз As(III) билан реакция жуда секин боради: осмий

кислотасининг колдиги реакция йўналишини тезлаштиради.

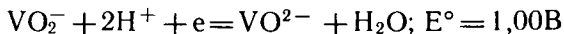
Эритмадаги Ce(IV) ионининг сарик ранги баъзи бир моддаларни титрлашда махсус индикатор қўллашни ҳам талаб қилмайди. Айниқса сарик ранг ҳарорат ортиши билан кучаяди. Аммо махсус индикаторларнинг қўлланиши аниқ натижа олишга имкон беради. Шу сабабли улардан кўпроқ фойдаланилади. Цериметрияда ферроин (темир (II) ни фенантролин билан комплекси), дефениламин ҳосилалари ва бошқалар индикатор сифатида ишлатилади. Яна Ce(IV) билан оксидланиб барқарор ранг берувчи метилоранж, метил қизил ва бошқалар ҳам ишлатилади.

Цериметрия усули билан темир (II), қалай (II), сурьма (III), арсен (III), уран (IV) ва бошқа қайтарувчиларни бевосита титрлаш мумкин. Турли оксидловчилар, жумладан, манган диоксида, қўрғошин диоксида ва бошқаларни колдик бўйича титрланади. Цериметрияда иккинчи ишчи эритма натрий арсенит (арсенит кислота) ёки Мор тузи ҳисобланади. Цериметрия усули билан баъзи бир органик бирикмалар: оксалат, тартрат, лимон, олма ва бошқа кислоталар ҳамда спиртлар, кетонлар ва бошқалар ҳам аниқланади.

13.9. Ванадотометрия

Турли валентликдаги ванадий бирикмалари билан титрлашга асосланган усул ванадотометрия усули дейилади. Булар ичида ванадий (V) тузлари билан титрлаш кенг қўлланиб, амалий аҳамиятга эгадир. Ванадий (V) титрлаш шароитига қараб (II), (III), ва (IV) валентлигача қайтарилиши мумкин. Кислотали муҳитда ванадий (V) иони реакцияга киришувчи заррача ванадил билан VO_2^+ ёки поливанадатлар бўлади.

Кимёвий реакция тенгламасини қуйидагича тасвирлаш мумкин.



Кислота концентрацияси ортиши билан V^{III}/V^{IV} потенциал жуфти ортиб боради.

Ванадотометрияда титрланган эритма аммоний ванадат NH_4NO_3 бўлади. Уни аниқ тортим препарат миқдори бўйича тайёрлаш мумкин. Ванадий эритмаси узок вақтгача бузилмайди. Ванадотометрияда кўпинча фенилантранил

кислотаси индикатор сифатида ишлатилади.

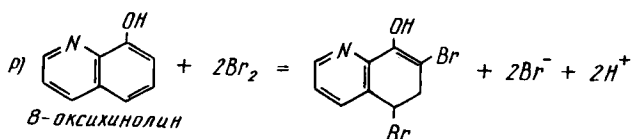
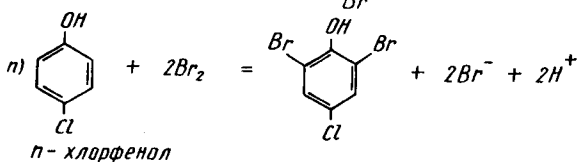
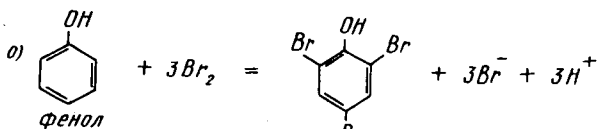
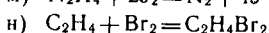
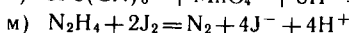
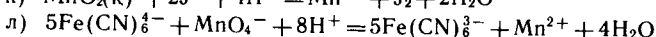
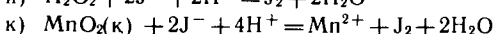
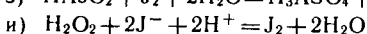
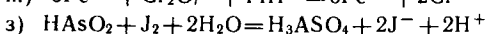
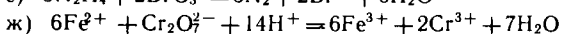
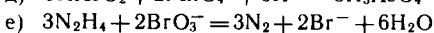
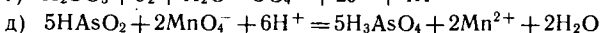
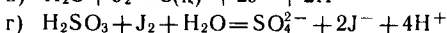
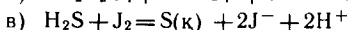
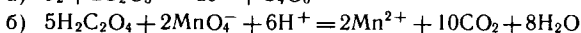
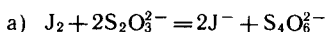
Ванадометрия усули бўйича темир (II), вольфрам (IV), уран (IV) ва бошқа металлларни аниқлаш мумкин. Қайтарувчилар билвосита усул билан титрлаб аниқланади, яъни ортикча ванадат эритмаси қўшилади ва колдик Мор тузи билан титрланади.

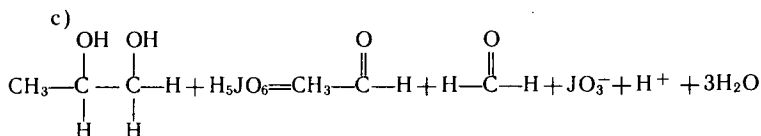
Саволлар

1. Сувли эритмадаги энг кучли оксидловчи ва энг кучли қайтарувчиларни айтинг ва уларни стандарт потенциал кийматларини келтиринг.

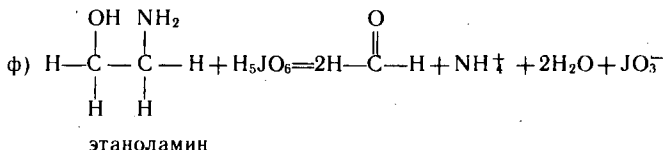
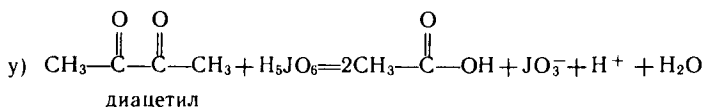
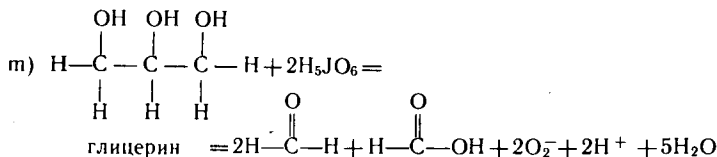
2. Титриметрик анализда фойдаланиладиган оксидланиш ва қайтарилиш реакцияларига қандай талаблар қўйилади?

3. Қуйидаги реакциялардаги оксидловчи ва қайтарувчиларнинг моляр эквивалент массасини аниқланг.



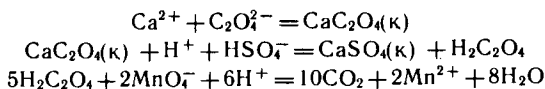


пропиленгликоль

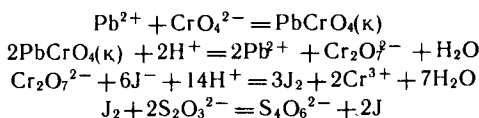


4. Куйидаги кўрсатилган реакциялар бўйича алмашиб титрлашдаги моддаларнинг моляр массасини аниқланг:

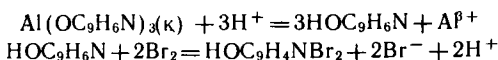
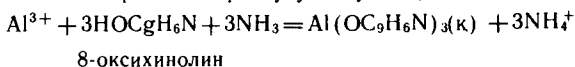
а) кальцийни (перманганатометрия усули бўйича):



б) кўрғошинни (йодометрия усули бўйича):



в) алюминий броматометрия усули бўйича):



5. Оксидланиш-қайтарилиш усули бўйича эритманинг бошлангич концентрацияси, водород ионлари концентрацияси, редокс потенциаллар фарқи титрлаш сакрама катталигига қандай таъсир қилади.

6. Қуйидаги кўрсатилган қандай ҳолларда титрлаш сакрамаси катта бўлади ва нима учун?

а) $pH=0,00$ да $0,1\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни $0,02\text{ M KMnO}_4$ билан; $pH=0,00$ да;
б) $0,1\text{ M H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни $0,02\text{ M KBrO}_3$ билан;

7. Эритмага PO_4^{3-} ёки F^- ионлари қўшиб Fe^{2+} ни KMnO_4 билан титрланганда сакрама катталигига қандай таъсир этади?

8. Бир хил кислотали муҳитда HNO_2 эритмаси $0,02\text{ M KMnO}_4$ ёки $0,02\text{ M KClO}_3$ билан титрланганда, қайси усулда сакрама чизиғи катта бўлади ва нима учун?

9. H_2SO_4 эритмаси $0,02\text{ M J}_2$ билан турли pH да ($0,00$ ва $3,00$) титрланади. Сакрама чизиғи қайси pH да катта бўлади?

10. Реакция $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{J}^- = 2\text{CuJ}(\kappa) + \text{J}_2$ чапдан ўнгга кетишини тушунтиринг. Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциал жуфтлари ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ва J_2/J^-) бўйича аксинча бўлиши керак эди-ку?

11. Оксидланиш-қайтарилиш усулида эквивалент нукта қандай белгиланади? Аниқ мисоллар келтиринг.

12. Оксидланиш-қайтарилиш усулида қўлланиладиган махсус ва редокс индикатор ўртасидаги фарк нимадан иборат?

13. Оксидланиш-қайтарилиш усули билан титрлашда охириги нукта белгилашни қайси ҳолати кенг тарқалган. Редокс индикаторли, индикаторсиз ёки махсус индикаторли усулларми?

14. Редокс индикаторларининг ўтиш оралиғи билан унинг стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали ўртасида қандай боғланиш бор?

15. Редокс индикаторлар қандай титрланади?

16. Титрлаш сакрамаси $0,84 \dots 1,02\text{ В}$ қийматга эга. Аини титрлашда қайси редокс индикаторидан фойдаланиш мумкин?

17. Эквивалент нуктадаги потенциал $1,05\text{ В}$ га тенг бўлади. Эквивалент нуктани белгилашда қайси индикатор тўғри келади?

18. Эритма $pH=0$ бўлганда $0,05\text{ M HNO}_2$ ни $0,02\text{ M KClO}_3$ титрлашда индикатор сифатида фенилантранил кислота қўллаш мумкинми?

19. Уч хил оксидланиш-қайтарилиш реакциялари учун эквивалент нуктадаги потенциал қиймати: $1,16$; $0,97$ ва $0,75$. Буларнинг қайси бири учун дифенилбензидин индикаторини қўллаш мумкин?

20. Қандай реакцияларни автокаталитик жараён дейилади? Автокатализ механизмининг аниқ мисолда кўрсатинг.

21. Қандай реакцияларни индуцирланган деб аталади? Туташ оксидланиш реакцияларини қандай тушунтириш мумкин?

22. Fe^{2+} ни хлорид кислотали муҳитда KMnO_4 билан титрлашда хлорид ионларининг туташ оксидланиш реакция механизми қандай бўлади?

23. Эритмада Fe^{2+} ва Cl^- ионлари бўлса уни KMnO_4 билан титрлашда қандай реагент киритилади ва унинг вазифаси нимадан иборат?

24. Натрий оксалатни KMnO_4 эритмаси билан титрлашда шаронт (ҳарорат, pH , титрантни қўшиш тезлиги) қандай бўлиши керак? Керакли тушунчани беринг.

25. Калий перманганат титрини аниқлашда натрий оксалат қандай ҳолда $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ га нисбатан анча қулай бўлади.

26. Перманганометрия усули бўйича бевосита, билвосита ва алмашлаб титрлашга мисоллар келтиринг.

27. Агар эритмада темир Fe^{2+} ва Fe^{3+} ионлари кўринишда бўлса, унда Fe(II) , Fe(III) ҳамда темирнинг умумий миқдорини аниқлаш йўллари тақлиф этинг.

28. Перманганометрия ва хроматометрия усулларини ютук ва камчиликларини таққосланг.

29. Йодометрик аниқлаш қандай шароитда (ҳарорат, эритма кислоталилиги, титрлаш муддати ва бошқа) бажарилади?

30. КJ билан қайтариш мумкинми?: а) H_2SO_4 иштирокида Fe^{3+} ни Fe^{2+} гача; б) H_3PO_4 иштирокида Fe^{3+} ни Fe^{2+} гача; в) $\text{pH}=3,0$ да H_3PO_4 ни HASO_2 гача; г) Sn^{4+} ни Sn^{2+} га; д) Cu^{2+} ни Cu^+ га?

31. Сульфатларни йодометрик усул билан бевоcита ва билвосита титрлаш мумкин. Бу қандай амалга оширилади ва нима учун қайта (билвосита) титрлаш афзалликка эга?

32. Қуйидаги моддаларни йодометрик усулда қандай аниқланади? а) оксидловчиларни; б) қайтарувчиларни; в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ва Fe^{3+} бирга бўлса? Ҳар бир усул учун қимёвий реакция тенгламасини ёзинг, ҳисоблаш формуласини ва аниқланувчи модданинг моляр эквивалент масса қийматини кўрсатинг.

33. Броматометрия усулида қандай индикаторлар ишлатилади? Уларни таъсири нимага асосланган?

34. Бромат-бромидли эритма қайси моддани титрлашда қўлланилади? Бу эритманинг концентрацияси қандай белгиланади ва уни қўллашда амалда нима титрант бўлади? Қимёвий реакция тенгламасини ёзинг?

35. Сувли эритмадаги қучли кислота микдорини аниқлашда оксидланиш-қайтарилиш усулини кўрсатинг. Реакция тенгламасини ёзинг.

36. Титрлаш усули бўйича аниқланадиган моддаларни олдиндан қайтариш учун ишлатиладиган асосий реактив ва жиҳозларни (асбоблар) айтиб беринг. Бу қайтарувчилар қандай талабларга жавоб бериши керак?

37. Қуйидаги моддаларни титрлаш эгри чизигини тузинг ва уларга индикатор танланг: а) $\text{pH}=0,0$ ва $\text{pH}=3,0$ да $0,1 \text{ M FeSO}_4$ ни $0,02 \text{ M KMnO}_4$ билан; б) $\text{pH}=2,0$ да $0,05 \text{ M HASO}_2$ ни $0,02 \text{ M KMnO}_4$ билан; в) $0,02 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ни $0,01 \text{ M J}_2$ билан; г) $0,1 \text{ M FeSO}_4$ ни $0,1 \text{ M Ge(SO}_4)_2$ билан; д) $c(\text{H}^+)=1,0 \text{ моль/л}$ да $0,05 \text{ M SnCl}_2$ ни $0,05 \text{ M NH}_4\text{VO}_3$ эритмаси билан?

38. Эквивалент нукта атрофида титрлаш сакрамаси, оксидланиш-қайтарилиш потенциалини ҳисобланг ва титрлашдаги индикаторларни танланг:

- а) $c(\text{H}^+)=0,1 \text{ моль/л}$ $0,05 \text{ M FeSO}_4$ ни $0,01 \text{ M KClO}_3$ билан;
б) $c(\text{H}^+)=0,1 \text{ моль/л}$ $0,1 \text{ M FeSO}_4$ ни $0,02 \text{ M KBrO}_3$ билан;
в) $c(\text{H}^+)=0,1 \text{ моль/л}$ ва 10^{-3} моль/л да $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_3$ ни $0,02 \text{ M KMnO}_4$ билан;
г) $c(\text{H}^+)=0,1 \text{ моль/л}$ да $0,05 \text{ M HNO}_2$ ни $0,02 \text{ M KMnO}_4$ билан;
д) $c(\text{H}^+)=0,1 \text{ моль/л}$ да $0,05 \text{ M FeSO}_4$ ни $0,01 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан;
е) $c(\text{H}^+)=1,0 \text{ моль/л}$ да ва $0,1 \text{ моль/л}$ да HNO_2 ни $0,02 \text{ M KClO}_3$ билан;
ж) $\text{pH}=0,0$ ва $\text{pH}=2,0$ да $0,06 \text{ M SnCl}_2$ $0,02 \text{ M KBrO}_3$ билан;
з) $\text{pH}=0,0$ ва $\text{pH}=2,0$ да $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_3$ $0,01 \text{ M J}_2$ билан;
и) $c(\text{H}^+)=3,0 \text{ моль/л}$ да $0,03 \text{ M HASO}_2$ ни $0,01 \text{ M KJO}_3$ билан;
к) $c(\text{H}^+)=10^{-3} \text{ моль/л}$ да $0,05 \text{ M HASO}_2$ ни $0,05 \text{ M J}_2$ билан;
л) $c(\text{H}^+)=0,1 \text{ моль/л}$ да $0,1 \text{ M K}_4\text{Fe(CN)}_6$ ни $0,02 \text{ M KMnO}_4$ билан;
м) $\text{pH}=1,0$ да $0,05 \text{ M U(SO}_4)_2$ ни $0,05 \text{ M KMnO}_4$ билан; н) $\text{pH}=0,0$ да $0,03 \text{ M HASO}_2$ $0,01 \text{ M NaClO}_3$ билан; о) $\text{pH}=0,0$ да $0,03 \text{ M SbCl}_3$ ни $0,05 \text{ M KBrO}_3$ эритмалари билан?



Масалалар

1. Уранни U^{3+} гача қайтарилди ва эритмани ҳаво билан пуфлаб U^{4+} га оксидланди. Уран эритмасининг

25,00 мл ни титрлаш учун 0,08520 н KMnO_4 эритмасидан ($f_{\text{эқв}}=1/5$) 18,35 мл сарфланди. Эритмадаги уран концентрациясини (г/л) ҳисобланг.

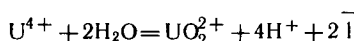
Изланувчи 25,00 мл эритмани уран массаси куйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$m(\text{U}) = \frac{c(1/5 \text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4) M(f_{\text{эқв}}(\text{U}) \text{U})}{1000}$$

Эритмадаги уран концентрациясини (г/л) куйидагича ифодалаш мумкин:

$$c(\text{U}) = \frac{c(1/5 \text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4) M(f_{\text{эқв}}(\text{U}) \text{U}) \cdot 1000}{1000 \cdot 25,00}$$

Эритма KMnO_4 билан титрланганда уран куйидаги схема бўйича оксидланади:



Бинобарин, уран эквивалентлигининг фактори:

$$f_{\text{эқв}}(\text{U}) = 1/2 \text{ ва } M(1/2 \text{U}) = 1/2 \cdot 238,029 = 119,015$$

Шундай қилиб, эритмадаги уран концентрацияси:

$$c(\text{U}) = \frac{0,08520 \cdot 18,35 \cdot 119,015 \cdot 1000}{1000 \cdot 25,00} = 7,4428 = 7,443 \text{ г/л}$$

ни ташкил қилади.

2. Таркибида 0,405° г MnO_2 бўлган руда H_2SO_4 иштирокида 50,00 мл 0,1000 н $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{эқв}}=1/2$) эритмаси билан ишланди. Реакциядан ортиб қолган оксалат кислотани титрланганда $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) = 0,005836$ бўлган эритмадан 21,42 мл сарфланди. Руда таркибидаги марганецни (%) микдорини ҳисобланг.

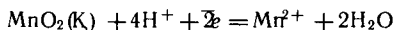
Марганецни билвосита усул бўйича титрлаб аниқланади, шу сабабли:

$$w(\text{Mn}) = \frac{c(1/2 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) V(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(1/5 \text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4)}{1000} \times \\ \times M(f_{\text{эқв}}(\text{Mn}) \text{Mn}) \frac{100}{m(\text{намуна})}$$

Масала шартида $c(1/5 \text{KMnO}_4)$ қиймати йўқ бўлиб, лекин титр $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$ қиймати берилган. KMnO_4 нинг концентрациясини айни шартли титр билан ифодалаймиз:

$$c(1/5 \text{KMnO}_4) = \frac{T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}) 1000}{M(\text{Fe})}; f_{\text{эқв}}(\text{Fe}) = 1$$

MnO_2 нинг кайтарилиши қуйидаги схема бўйича боради:



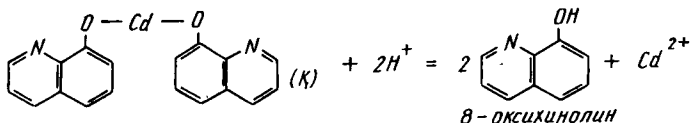
Бинобарин марганецнинг эквивалент фактори: $f_{\text{экв}}(\text{Mn}) = 1/2$, бундан $M(1/2 \text{ Mn}) = 1/2 \cdot 54,938 = 27,469$ га тенг бўлади.

Айни қийматни бошланғич формулага қўямиз ва рудадаги марганецнинг микдорини топамиз:

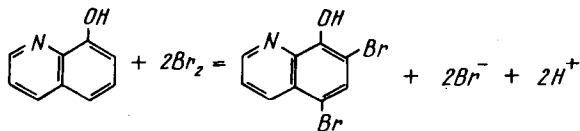
$$\left(\frac{0,1000 \cdot 50,00}{1000} - \frac{0,005836 \cdot 1000 \cdot 21,42}{1000 \cdot 55,847} \right) \cdot 27,469 \cdot \frac{100}{0,4050} = 18,7305 = 18,73\%$$

3. 20,00 мл ҳажмли CdSO_4 эритмасига оксихинолин қўшилди. Чўкма филтрланди, ювилди ва хлорид кислотада эритилди; ажралиб чиққан 8- оксихинолин устига KBrO_3 ($f_{\text{экв}} = 1/16$) эритмаси билан титрланди. CdSO_4 эритмасининг моляр концентрацияси ва титрини ҳисобланг.

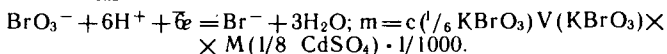
Кадмий оксихинолатнинг эриш реакциясини ёзамиз:



Ажралиб чиққан 8- оксихинолинни KBrO_3 эритмаси билан титрланади, лекин аслида $\text{KBrO}_3 + \text{Br}_2$ билан бирикувчи Br_2 титрант ($\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$) ҳисобланади:



Тенгламадан, ҳар бир моль 8- оксихинолинга 2 моль Br_2 яъни 4 та электрон ($\text{Br}_2 + \text{Z} = 2\text{Br}^-$) сарфланмокда, аммо бир моль CdOX_2 га $4 \cdot 2 = 8$ га электрон тўғри келади. Шу сабабли, кадмийни оксихинолат орқали броматометрик усул билан алмашлаб титрлашда кадмий сульфатни эквивалент фактори $1/8$ га тўғри келади. Ҳажми 20,00 мл CdSO_4 нинг моляр эквивалент концентрациясини KBrO_3 орқали ифодаласак $f_{\text{экв}}(\text{KBrO}_3) = 1/6$ бўлади. Чунки



Дастлабки эритмадаги CdSO_4 нинг моляр концентрациясини топамиз:

$$c(\text{CdSO}_4) = \frac{c(1/6 \text{ KBrO}_3) \cdot V(\text{KBrO}_3) \cdot M(1/8 \text{ CdSO}_4) \cdot 1000}{1000 M(\text{CdSO}_4) \cdot 20,0}$$

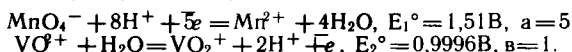
$$= \frac{0,1010 \cdot 18,20}{8 \cdot 20,00} = 0,01149 \text{ моль/л.}$$

Айни эритманинг титрини моляр концентрацияси бўйича ҳисоблаймиз:

$$T(\text{CdSO}_4) = c(\text{CdSO}_4) \cdot M(\text{CdSO}_4) \cdot 1/1000 = 0,01149 \cdot 208,47 \cdot 10^{-3} = 2,395 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

4. 0,1 н 20,00 мл ванадил сульфат VOSO_4 ($f_{\text{экв}}=1$) ни N-фенилантринил кислота индикатори иштирокида $[\text{H}^+] = 1$ моль/л бўлган 0,1н KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$) эритмаси билан титрланади. Индикатор хатосини (ўтиш оралиғи $E_{\text{инд}} \pm 0,03 = 1,08 \pm 0,03 \text{ В}$) ҳисобланг.

Қуйидаги ярим реакцияларда E° қийматидан фойдаланамиз:



бунда a ва b лар тегишли ярим реакциялардаги йўқотилган ёки бириктирилган электрон сонлари. Эквивалент нуктада оксидланиш-қайтарилиш системасининг потенциал қийматини топамиз:

$$E = \frac{aE_1^\circ + bE_2^\circ}{a+b} = \frac{5 \cdot 1,51 + 1,09996}{6} = 1,42 \text{ В}$$

Бу тенгламада E_1° ва E_2° лар $[\text{H}^+] = 1$ моль/л бўлган эритмадаги нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциал жуфт қиймати.

Қўлланилган индикаторни ўтиш оралиғи 1,05–1,11 В ни кўрсатади (масала шартига қаранг. Эквивалент нуктада E қиймати (1,42 В) индикаторни ўтиш интервали юқори қисми қийматидан катта бўлгани учун, индикатор сифатида ишлатилган N-фенилантринил кислотада VOSO_4 эритмани бир қисми титрланмай қолади, шу билан бирга титрлаш охирида потенциал қиймати 1,11 В ни (айни ҳолда ўтиш интервалининг юқори қисмини оламиз) ташкил этади. Бу катталикни Нернст тенгламасига ванадий потенциал жуфти учун қўйилади ва хатолик топилади:

$$1,11 = 0,9996 + 0,059 \lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]};$$

$$\lg \frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}^{2+}]} = \frac{1,11 - 0,9996}{0,059} = \frac{0,1106}{0,059} = 1,87;$$

$$\frac{[\text{VO}_2^+]}{[\text{VO}_2^{2+}]} = 10^{1,87} = 74, \text{ яъни } [\text{VO}_2^+] = 74 \cdot [\text{VO}^{2+}]$$

$$\begin{aligned} \text{Хатолик} &= \frac{[\text{VO}_2^+] 100}{[\text{VO}_2^+] + [\text{VO}_2^{2+}]} = \\ &= \frac{[\text{VO}_2^+] \cdot 100}{[\text{VO}_2^+] + 74 [\text{VO}_2^{2+}]} = \frac{100 [\text{VO}_2^+]}{75 [\text{VO}_2^{2+}]} = 1,33\%. \end{aligned}$$

Эритма титрланмай қолгани сабабли, титрлаш хатоси манфий, яъни — 1,33% бўлиши керак. Айни ҳолда хатолик анча катта бўлгани

учун VO^{2+} ни эритмаси билан титрлашда айни индикаторни тавсия этилмайди.

5. Куйидаги эритмаларни тайёрлаш учун KMnO_4 массасидан канчадан олиш керак:

а) 500,00 мл 0,05 н ($f_{\text{экв}}=1/5$) эритма; б) $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,005932$ ли эритмадан 500,00 мл; в) $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO})=0,005246$ ли эритмадан 250 мл.

Ҳамма ҳолатларда ҳам титрлаш кислотали муҳитда бажарилиши кўзда тутилган. Жавоб: а) 0,7902 г; б) 1,6786 г; в) 1,4783 г.

6. 500,00 мл $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})$ эритма тайёрлаш учун неча миллилитр 0,5000 н KMnO_4 эритмадан канча ҳажм қўшиш керак? Эритма титрлари:

а) $T(\text{KMnO}_4)=0,004250$; б) $T(\text{KMnO}_4/\text{Fe})=0,00400$ бўлсин. Жавоби: а) 111,35 мл; б) 25,07 мл.

7. 500,0 мл 0,1000 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}}=1/6$) дан куйидаги концентрацияли эритма олиш учун канча ҳажмгача суюлтириш керак: а) $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe})=0,003922$ б) $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe})=0,00500$? Жавоби: а) 625,1 мл; б) 558,5 мл.

8. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ да куйидаги эритма тайёрлаш учун ундан канча масса олиш керак: а) 500,0 мл 0,02 н ($f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=1$; б) 200,0 мл $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{J}_2)=0,006432$ в) 250,0 мл $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})=0,001345$? Жавоби: а) 2,48182; б) 2,5157; в) 1,3132 г.

9. Сульфат кислотали муҳитда 20,00 мл FeSO_4 эритмасини титрлаш учун 22,50 мл 0,1000 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{экв}}=1/6$) сарфланди. 200,0 мл темир сульфатнинг эритмасини 0,0500 н ($f_{\text{экв}}=1$) га келтириш учун неча миллилитр сув қўшиш керак? Жавоб: 0,1019 моль/л.

11. Таркибида 1,09% марганец бўлган 0,2548 г пўлат тортими эритилди, марганец MnO_4^- гача оксидланди ва 18,50 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланди. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг моляр эквивалент концентрациясини ва унинг титрини Mn бўйича ҳисобланг. Жавоб: 0,01366 моль/л. $1/2 \text{Na}_3\text{AsO}_4$; 0,0001501 г мл.

12. Агарда уни тегишли усул бўйича эритиб ҳосил қилинган Fe(II) ни титрланганда 20,00 мл 0,1 н KMnO_4 ($f_{\text{экв}}=1/5$) сарфланган бўлса, анализ учун таркибида 60% Fe_2O_3 бўлган рудадан канча олиш керак? Жавоб: 0,27 г.

13. Таркибида 0,3% олингурут бор моддадан ҳосил қилинган H_2S ни титрлашга 10,00 мл 0,0500 н ($f_{\text{экв}}(\text{J}_2)=1/2$) эритмаси сарфланди. Ўша моддадан канча олинганлигини ҳисобланг? Жавоб: 2,6717 г.

14. Кислотали KJ эритмасига 20,00 мл 0,1133 н ($f_{\text{экв}}=\frac{1}{5}$) KMnO_4 қўшилди. Реакциядан ажралган йодни 25,90 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан титрланди. Эритма $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг моляр эквивалент концентрациясини ҳисобланг. Жавоб: 0,08749 моль/л.

15. Агар 20,00 мл $T(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{Fe})=0,005584$ г/мл эритмага KJ қўшилди, ажралган J_2 32,46 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан титрланди. Эритма $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ концентрациясини (моль/л) ҳисобланг. Жавоб: 0,06161 моль/л.

16. Тортими 0,1500 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ устига HCl ва мўл микдорда HJ қўшилди. Гипосульфат эритмасининг моляр эквивалент концентрациясини ва $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{J}_2)$ ни ҳисобланг. Жавоби: 0,1413 моль/л; 0,01793 г/мл.

17. 0,5600 г техник натрий сульфиддан 200,0 мл эритма тайёрланди. Эритмани 20,00 мл ни титрлаш учун $T(\text{J}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,002473$ ли 20,20 мл йод эритмаси сарфланди, намунадаги $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг % масса улушини ҳисобланг. Жавоби: 91,15%.

18. 20,00 мл FeCl_3 эритмасидаги темир SnCl_2 билан Fe^{2+} га

кайтирилди (ортикча SnCl_2 симоб (II) хлорид йўкотилди) ва 20,00 мл 0,1045 н KMnO_4 ($f_{\text{эқв}} = \frac{1}{5}$) билан титрланди. Бошланғич эритмани

100,00 мл да қанча Fe^{2+} бўлган? *Жавоб:* 0,5603 г.

19. 2,5000 г пергидрол 500,00 мл хажмли ўлчов колбасига солинди ва сув билан тўлдириб яхшилаб аралаштирилди. Унинг 25,00 мл га 0,1 н KMnO_4 ($f_{\text{эқв}} = 1/5$) ($K = 1,124$) эритмасидан 18,72 мл сарфланди. Пергидролдаги H_2O_2 нинг масса улушини % ҳисобланг. *Жавоб:* 28,63%.

20. Анализга олинган намуна фақат Fe ва Fe_2O_3 дан иборат, ундан 0,2250 г тортим олинди. Темирни Fe^{2+} га кайтарилди ва 37,50 мл 0,0991 н KMnO_4 ($f_{\text{эқв}} = 1/5$) билан титрланди. Анализ намунасидаги Fe ва Fe_2O_3 га тегишли масса (%) улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 74,618% Fe ва 25,82% Fe_2O_3 .

21. 0,5020 г цемент эритилиб, силикат кислота ажратилгандан сўнг темирни Fe^{2+} га кайтарилди ҳамда 15,41 мл дихромат калий ($f_{\text{эқв}} = 1/6$) билан титрланди. Цементдаги Fe_2O_3 нинг % масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 2,50%.

22. Массаси 0,1000 г темир оксид эритилиб, темирни Fe^{3+} гача кайтарилгандан сўнг титрлашга 12,61 мл 0,9931 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{эқв}} = 1/6$) эритмаси сарфланди. Анализланувчи оксид қайси формулага эга (FeO , Fe_2O_3 ёки Fe_3O_4) эканлигини аниқланг. *Жавоби:* Fe_2O_3 .

23. 0,2600 г техник CuCl_2 хлорид кислотали $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ да эритилди. Эритмада ҳосил бўлган Fe^{2+} ионлари 20,18 мл 0,1200 н билан титрланди. Намунадаги % масса улушни топинг. *Жавоб:* 92,21%.

24. Агар 0,9122 г бронзани титрлаш учун 15,73 мл 0,03523 н J_2 ($f_{\text{эқв}}(\text{J}_2) = 1/2$) сарфланди. Бронза таркибидаги Sn нинг масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 3,61%.

25. 0,1906 г кўмир таркибидаги гугурт SO_2 га айлантилди. Суюлтирилган крахмал эритмасига шимдирилди ва 20,45 мл 0,02088 н J_2 ($f_{\text{эқв}}(\text{J}_2) = 1/2$) эритмаси билан титрланди. Кўмирдаги олтингугуртнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 3,59%.

26. Охактошни 0,1862 г тортими HCl да эритилди ва ундаги Ca^{2+} ионлари $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ҳолда чўктирилди. Чўкма филтрланди, ювилди ва суюлтирилган сульфат кислотада эритилди. Ҳосил қилинган $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 22,15 мл калий перманганат ($T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820$) эритмаси билан титрланди. Охактош таркибидаги CaCO_3 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 69,23%.

27. Эритмадаги Ca^{2+} ни CaC_2O_4 ҳолда чўктирилди, чўкма филтрланди, ювилди ва суюлтирилган H_2SO_4 да эритилди. Ҳосил бўлган кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 20,15 мл $T(\text{KMnO}_4/\text{CaO}) = 0,01752$ KMnO_4 билан титрланди. Эритмадаги Ca^{2+} нинг массасини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,2523 г.

28. 50,00 мл эритма таркибидаги урани, U^{3+} га кайтариш учун Джанс редуктори орқали ўтказилди. Эритмага ҳаво пуфлаб, урани U^{4+} га оксидланди ва уни титрлаш учун 21,30 мл 0,09940 н ($f_{\text{эқв}} = 1/6$) эритмаси сарфланди. Эритмадаги уран концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 5,04 г/л.

29. 25,00 мл эритмадаги вольфрам гранулаланган кўрғошин ёрдамида W(III) гача кайтарилди. Сўнгра эритмага темир аммоний аччиктош мўл микдорда қўшилди ($\text{W(III)} + 3\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{W(VI)} + 3\text{Fe}^{2+}$). Ажралган Fe^{2+} ионлари индикатор дифениламино сульфат кислота ёрдамида ($f_{\text{эқв}} = 1/6$) 21,20 мл 0,05025 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмаси билан титрланди. Эритмадаги вольфрам концентрациясини (м/мл) аниқланг. *Жавоб:* 2,61 мг/мл.

30. Таркибида 0,1510 г техник KClO_3 бўлган эритмага 100,00 мл 0,09852 н $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{кв}}=1/2$) қўшилди. Ортикча қисми 22,00 мл 0,1146 н KMnO_4 ($f_{\text{кв}}=1/5$) эритмаси билан титрланди. Анализ қилинувчи намунадаги KClO_3 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 98,23%.

31. Таркибида 0,6600 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бўлган сукултирилган H_2SO_4 билан ишланди ва ортикча оксалат кислота 23,26 мл 0,1129 н KMnO_4 ($f_{\text{кв}}=1/5$) эритма билан титрланди. Табiiй пиролюзит таркибидagi MnO_2 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 74,91%.

32. Таркибида 65% атрофида MnO_2 бўлган намуна, 50,0 мл 0,1 н оксалат кислота ($f_{\text{кв}}=1/2$) билан ўзаро таъсирлашувидан сўнг, ортикча $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 25,0 мл KMnO_4 (1,00 мл KMnO_4 1,05 мл оксалат кислотага эквивалент бўлсин) эритмаси билан титрланди. Намунанинг масса улушини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,1588 г.

33. KClO_3 эритмага 50,00 мл 0,1048 М FeSO_4 эритмаси қўшилди, уни ортикчаси 20,00 мл 0,09450 н KMnO_4 ($f_{\text{кв}}=1/5$) билан титрланди. Эритмада қанча масса KClO_3 бўлган? *Жавоб:* 0,0684 г.

34. Агарда уни 25,00 мл CaCl_2 эритмасига 40,00 мл 0,1000 н $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($f_{\text{кв}}=1/2$) қўшилса ва чўкма $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ажратилиб ортикча $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ни титрлаш учун 15,00 мл 0,02000 н KMnO_4 ($f_{\text{кв}}=1/5$) сарфланган бўлса 250 мл эритмада қанча кальций массаси бор? *Жавоб:* 0,7415 г.

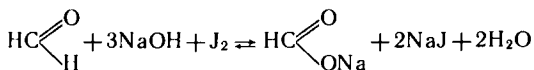
35. 1,2430 г пўлат эритилгандан сўнг ва ундаги хром $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ гача оксидланди. Эритмага 35,00 мл Мор тузи қўшилди ва ортикча Fe^{2+} 16,12 мл KMnO_4 билан титрланди. Агар $T(\text{KMnO}_4)=0,001510$ бўлиб, 25,00 мл Мор тузи эритмаси 24,10 мл KMnO_4 эритмага эквивалент бўлса, пўлат таркибидagi Cr нинг масса улуши (%) ни ҳисобланг. *Жавоб:* 1,17%.

36. Оғзи берк шиша найчада 1,025 г нитроза (H_2SO_4 ни азот оксидлари аралашмаси) тортиб олиб, уни 25,00 мл 0,1000 н KMnO_4 ($f_{\text{кв}}=1/5$) солинди. Реакция тугагандан сўнг 20,00 мл 0,1000 М FeSO_4 қўшилди ва ортикча темир (II) 17,50 мл 0,1000 н KMnO_4 эритмаси билан титрланди. Нитроза таркибидagi N_2O_3 ни масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 4,17%.

37. Na_2SO_3 дан 0,4680 г тортиб олиб, унга 100,0 мл 0,1000 н J_2 ($f_{\text{кв}}=1/2$) эритмаси қўшилди. Ортикча йодни 42,40 мл $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})=0,006215$ титрли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан титрланди. Намунадаги Na_2CO_3 нинг умумий масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 80,53%.

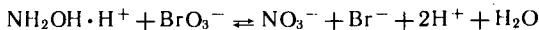
38. 25 мл H_2S эритмаси устига 50,00 мл 0,01960 н қўшилди ва ортикча йод 11,00 мл 0,02040 н J_2 ($f_{\text{кв}}=1/2$) билан титрланди. Эритмадаги H_2S нинг концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 0,5150 г/л.

39. Таркибида формальдегид HCON бўлган 0,2879 г техник препарат сувда эритилди. Устига 50,00 мл 0,1004 н J_2 ($f_{\text{кв}}(\text{J}_2)=1/2$) қўшилди.



Эритмага кислота қўшилгандан сўнг ортикча йодни титрлашга 15,20 мл титри $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,01600$ г/мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сарфланди. Препаратдаги формальдегиднинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 18,16%.

40. Хлорид кислотали гидроксиланини 26,00 мл га 25,00 мл 0,1 н KBrO_3 ($f_{\text{кв}}=1/6$) ($K=0,9876$) эритма қўшилди.



Ортикча броматни йодометрик усул билан 15,00 мл $T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,01634$ тиосульфат эритмаси билан титрланди. Гидроксиланин NH_2OH эритмаси.

нинг концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 0,2023 г/л.

41. 20 мл CrO_4^{2-} ионлари бўлган эритмадан хром (III) ни аниклаш учун 50,00 мл 0,1032 н NaBrO_3 ($f_{\text{кв}}=1/2$) ва бир оз микдорда концентранланган NaOH қўшилди. Ортикча гипобромит 21,45 мл 0,1014 н H_2O_2 ($f_{\text{кв}}=1/2$) эритма билан титрланди. Cr^{3+} концентрацияси аналлизланувчи намунада (г/л) қандай бўлган? *Жавоб:* 2,5868 г/л.

42. Агар 0,6215 г руда таркибидаги мис Cu^{2+} ҳолда эритмага ўтказилди. Устига KJ қўшиб, ажралган J_2 ни титрлаш учун титри $T_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Cu})}=0,006208$ бўлган 18,23 мл натрий гипосульфат эритма сарфланди. Руда таркибидаги миснинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 18,21%.

43. Кислотали H_2O_2 устига мўл микдорда KJ ва катализатор сифатида бир неча томчи молибден тузи қўшилди. Ажралган J_2 22,40 мл 0,1000 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) эритма билан титрланди. Эритмада қанча масса H_2O_2 бўлган? *Жавоб:* 0,03848 г.

44. 3% ли 25,00 мл H_2O_2 250,0 мл га суюлтирилди. Уни HCl ва KJ билан ишлангандан сўнг, уни йодометрик усулда титрлашма 25,00 мл 0,1500 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сарфланди. Водород пероксид эритмасидан неча мл олиш керак бўлади. *Жавоб:* 21,26 мл.

45. Таркибида 2% хлор тутган хлорли сувдан қанча ҳажм олиш керак. Уни йодометрик усул билан титрлаш учун 20,00 мл атрофида титри $T_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}=0,02453$ бўлган натрий тиосульфат сарфланди? *Жавоб:* 3,50 мл.

46. Ҳажми 250,0 мл колбага 3,359 г белил оҳак олиб белгисига қадар сув солинди. Айни эритмани 25,00 мл титрлаш учун 18,29 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $T_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}=0,2453$ гипосульфат керак бўлди. Белил оҳак таркибидаги актив хлор масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 19,08%.

47. Оксидловчи хоссали эритмадан 20,00 мл олиб 250,0 мл га суюлтирилди. Ундан 50,00 мл олиб йодометрик усул билан титрланганда 21,16 мл 0,1241 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) эритмаси сарфланди. Бошланғич эритма таркибидаги актив хлор концентрациясини (г/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 23,2745 г/л.

48. Техник FeCl_3 ни 4,208 г тортими 250,0 мл ўлчов колбада эритилди. Эритмадан 20,00 мл олиб устига KJ ва кислота қўшилди. Ажралган йод 22,10 мл 0,09230 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) билан титрланди. Намунадаги FeCl_3 масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 98,28%.

49. Таркибида MnO_2 бўлган 0,1000 г руда тортими концентранланган HCl билан ишланди. Ҳосил бўлган хлор ҳайдалди ва KJ эритмасига шимдирилди. Ажралган йод 21,25 мл 0,05200 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) эритмаси билан титрланди. Руда таркибидаги MnO_2 нинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 48,03%.

50. 25,00 мл ҳажмли эритмадаги кўрғошин PbCrO_4 кўринишда чўктирилди. Чўкма филтрланди, ювилди, кислотада эритилди ва мўл микдорда KJ қўшилди. Ажралган йод титрланганда 21,50 мл 0,1000 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) эритма сарфланди. Эритмадаги кўрғошин концентрациясини (моль/л) ҳисобланг. *Жавоб:* 0,0290 моль/л.

51. Эритма таркибидаги Na_2SO_4 ни йодометрия усули билан аниклашда SO_4^{2-} ионлари турли ўзгаришларга учратиб эквивалент микдорда аралаштирилди. Эритма кислотали ҳолга келтирилиб устига CrO_4^{2-} қўшилди. Ажралган йод титрланганда 20,40 мл 0,01980 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) эритмаси сарфланди. Изланувчи эритмада қанча масса Na_2SO_4 бўлган?

52. 20,00 мл эритмани HCl ва мўл микдорда KJO_3 ва KJ қўшилганда ажралган J_2 ни титрлашга 18,25 мл 0,02 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

($f_{\text{экв}}=1$) $K=0,9825$ эритма сарфланди. HCl билан KJO_3 ва KJ ни таъсирлашув реакция тенгламасини ёзинг ва анализланувчи 200,0 мл эритмадаги HCl массасини ҳисобланг. *Жавоб:* 0,1308 г.

53. Эритмадаги FeCl_3 ва $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ аралашма ҳажми 100,0 мл га келтирилди ва иккита алоҳида намуна (20,00 мл) олиб йодометрик усул билан титрланди. Титрлашни биринчи намунасига $V_{\text{мл}} 0,02000$ н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{экв}}=1$) сарфланди ва бу Fe ва Cr ни йиғиндисига тўғри келади. Эритмани иккинчи қисмига Fe^{3+} ни комплекс ҳолда боғлаш учун натрий пирофосфат қўшилди ва титрлашда ўша концентрацияли эритмадан V_2 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сарфланди. Эритмадаги темир ва хром массасини (жадвалга қаранг) ҳисобланг.

T/н	V ₁ мл	V ₂ мл	T/н	V ₁ мл	V ₂ мл
1.	19,45	12,20	4.	18,67	9,23
2.	20,50	11,40	5.	22,05	15,80
3.	21,72	10,35	6.	12,12	6,60

Жавоб: 1) 0,0405 г Fe ва 0,0212 г Cr ; 2) 0,0508 г Fe ва 0,0198 г Cr ; 3) 0,0635 г Fe ва 0,0179 г Cr ; 4) 0,0527 г Fe ва 0,0160 г Cr ; 5) 0,0349 г Fe ва 0,0274 г Cr ; 6) 0,0755 г Fe ва 0,0114 г Cr .

54. Туз эритмаси таркибидаги металл (вариантлар бўйича жадвалга қаранг) оксиди ҳолда чўктирилди, чўкма филтрланди, ювилди ва HCl да эритилди. Ажралган 8-оксидининг KBg қўшгандан сўнг, метил-қизил индикатори орқали KBgO_3 эритмаси билан (асосан KBgO_3 ва KBg таъсирланишидан ҳосил бўлган Bg_2 титрант ҳисобланади) титрланди. 25,00 мл анализланувчи эритмани титрлашга $V_{\text{мл}} 0,1085$ н KBgO_3 ($f_{\text{экв}}=1$) сарфланган бўлса (жадвалга қаранг) металл туз эритмасининг концентрациясини (моль/л ва мг/мл) ҳисобланг.

Вариантлар	Туз формуласи	Р-я бўйича туздаги металл атомига биноан моль/л	Титрлаш	Вариантлар	Туз формуласи	Р-яга биноан туздаги металлнинг атомига биноан мольда	Титрлаш
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	6	23,00	7	Mg_2SiO_4	4	19,95
2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	6	20,75	8	MnCl_2	4	19,06
3	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	6	18,41	9	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4	21,91
4	$\text{Cd}_2\text{P}_2\text{O}_7$	4	21,20	10	SbCl_3	6	23,14
5	CuSO_4	4	21,84	11	SnCl_2	4	20,82
6	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	4	20,90	12	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	4	22,65

Жавоб: 1) 0,004156 моль/л ва 1,423 мг/мл; 2) 0,007505 моль/л ва 1,598 мг/мл; 3) 0,006658 моль/л ва 2,638 мг/мл; 4) 0,005750 моль/л ва 2,293 мг/мл; 5) 0,01185 моль/л ва 1,891 мг/мл; 6) 0,005669 моль/л ва 1,254 мг/мл; 7) 0,005411 моль/л ва 0,761 мг/мл; 8) 0,01034 моль/л ва 1,301 мг/мл; 9) 0,01189 моль/л ва 3,867 мг/мл; 10) 0,008369 моль/л ва 1,909 мг/мл; 11) 0,01130 моль/л ва 1,539 мг/мл; 12) 0,004096 моль/л ва 1581 мг/мл;

– 55. Органик бирикмалардан бири (жадвалга қаранг) 0,1000 г 250,0 мл ҳажмли ўлчов колбада эритилди ва белгисигача сув билан тўлдирилди. Айни эритмадан 20,00 мл олиб устига 50,00 мл 0,09815 н калий бромат-бромид ($f_{\text{кв}}(\text{KBrO}_3) = 1/6$) қўшиб ортикчаси йодометрик усули билан титрланганда V мл 0,1049 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}} = 1$) сарфланди. Анализланувчи намунадаги асосий модданинг масса улушини (%) ҳисобланг.

Вариант	Модда	Формуласи	М г/моль	р-я бўйича $n(\text{Br}_2)$ ни мод- да моль ҳисоби- да	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, мл
1	н-Толуидин	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	107,16	3	10,15
2	Резорцин	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	110,12	3	9,41
3	Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,12	3	8,95
4	О-крезол	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	108,14	3	11,36
5	Анилин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	99,13	3	8,15
6	Ацетанилид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$	135,16	3	15,62
7	о-нитрофенол	$\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	139,12	2	28,06
8	Тимол	$\text{CH}_3(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$	150,21	2	27,15
9	Сульфаниламид	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$	278,34	2	36,05
10	8-оксихинолин	$\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$	145,17	2	27,62
11	β-нафтол	$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{OH}$	144,17	1	36,41
12	2,4-Динитрофе- нол	$\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_2$	184,11	1	39,17

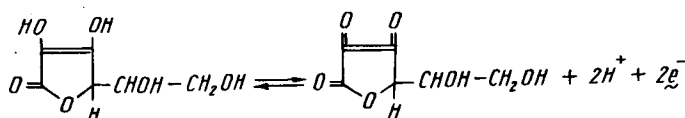
Жавоб: 1) 85,79% 2) 89,94% 3) 77,82% 4) 83,71% 5) 78,63% 6) 92,05% 7) 85,39% 8) 96,67% 9) 97,93% 10) 91,19% 11) 98,04% 12) 94,39%.

56. 0,1000 г органик бирикма (жадвалга қаранг) эритилди ва ўнга 50,00 мл 0,500 М NH_4NO_3 эритмаси қўшилди, бунда V(V) (IV) га ўтади. Ортикча NH_4NO_3 ни индикатор сифатида фенилантранил кислота қўшиб, V мл 0,0250 М FeSO_4 эритма билан титрланди. Намунадаги асосий модданинг масса улушини (%) ҳисобланг.

Вариант	Модда	М, г/моль	K(NH ₄ VO ₃) реакция бўйича бир мольга тегишли моль ҳисобида	V(FeSO ₄), мл
1	Диметилглиоксим (CH ₃ C=NOH) ₂	116,12	4	3,45
2	β-фурфуральдоксим C ₅ H ₅ O ₂ N	111,10	6	2,25
3	Купферон C ₆ H ₅ (NO)ONH ₄	155,16	2	48,45

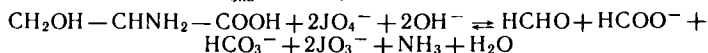
Жавоб: 1) 70,07%; 2) 45,25%; 3) 99,98%.

57. Мева шарбатидан аскорбин кислота ($M=176,13$ г/моль) ни аниклаш учун 100,0 мл ҳажмда намуна олинди ва крахмал ҳамда йодид ионлари иштирокида 15,25 мл 0,0100 н хлорамин Т ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) билан титрланди. Агар у титрланганда аини схема бўйича оксидланса, аскорбин кислота концентрациясини ҳисобланг (мг/мл).



Жавоб: 0,1343 мг/мл.

58. Аминокислотани 20,00 мл эритмасига (серин, $M=105,09$ г/м) 25,00 мл 0,0200 н NaJO_4 ($f_{\text{кв}}=1/2$) кўшилди. Ишкорий мухитда реакция:



Эритма CH_3COOH билан кислотали ҳолга келтирилди, устига NaHCO_3 ва KJ кўшилди. Йод ионлар ва перйодатни оксидланишидан ажралган йод крахмал иштирокида 9,26 мл 0,0212 н NaASO_2 ($f_{\text{кв}}=1/2$) билан титрланди. Бошлангич эритмадаги серин концентрациясини (г/л) ҳисобланг. Жавоб: 0,3992 г/л.

59. Кондаги этил спиртининг микдорини аниклаш учун массаси 0,100 г намунага HNO_3 кўшилди ва 25,00 мл 0,0200 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($f_{\text{кв}}=1/6$) эритмаси (бунда этанол сирка кислотагача оксидланади) кўшилди. Ортикча бихромат йодометрик усулда титрланганда 22,25 мл 0,0200 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($f_{\text{кв}}=1$) эритма сарфланди. Кондаги $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ концентрациясини (мг/л) ҳисобланг. Жавоб: 0,6335 мг/л.

60. Йодоформ тортими CHJ_3 куруқ KOH билан қориштирилди, қоришма эритилди. Ҳосил қилинган KJ га кислота ва хлорли сув таъсирида J^- ионларини JO_3^- гача оксидланди. Ортикча хлор қайнатиш билан йукотилди. Сўнгга эритмага KJ кўшиб, ажралган J_2 ни титрлан-

ганда 23,22 мл натрий гипосульфат $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,02560 = 0,02560$ сарфланди. Анализга қанча масса йодоформ олинган? *Жавоб:* 0,1025.

61. Массаси 1,500 г ўғит таркибидаги сувнинг микдорини аниқлаш учун уни 9,82 мл йодопиридин (SO_2 , J_2 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Фишер реактиви) билан титрланди. Реагент титри ($T_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0100$) метанол таркибидаги сувни стандарт эритмаси билан топилди. 2,00 мл сувнинг стандарт эритмасини титрлаш учун 5,85 мл Фишер реактиви сарфланди. Ўғит таркибидаги сувнинг масса улушини (%) ҳисобланг. *Жавоб:* 2,24%.

62. Эритма $\text{pH} = 0$ да $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан сульфат кислотали муҳитда титрланди, индикатор хатосини ҳисобланг, агарда:

а) Ферроин билан (индикаторни ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,05 \text{ В}$);
б) о-дианизидин билан (ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,06 \text{ В}$); в) дифениламин билан (ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$) бўлса.

Жавоб: 1) $\ll 0,01\%$; 2) $\ll 0,01$; 3) $-0,01\%$.

63. Кучли кислотали муҳитда Молибден (V) ни $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ эритмаси билан титрланди, индикатор хатосини ҳисобланг. а) Дифениламин билан (ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$); б) натрийдифениламиносульфонат билан (ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$) в) N-фенилантринил кислота билан (ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$)

Жавоб: а) $< 0,01\%$; 2) $\ll 0,01\%$; 3) $\ll 0,01\%$.

64. 2 н H_2SO_4 ли муҳитда FeSO_4 ни KMnO_4 эритмаси билан титрланди. Индикатор хатосини топинг.

а) Ферроин билан (индикатор ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,06 \text{ В}$);
б) Дифениламин билан (ўтиш оралиғи $E^\circ \pm 0,03 \text{ В}$). *Жавоб:*
а) $\ll 0,01\%$; б) $-32,4\%$.

АДАБИЁТ

Алексеев В. Н. Микдорий анализ, Ўқитувчи, 1976.

Булатов М. И. Расчеты равновесий аналитической химии. Химия, 1984.

Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов — М., Высшая школа, 1982.

Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии — М., Изд-во МГУ 1984.

Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ — М, Химия, 1979.

Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии, Химия, 1979. 5-е изд. перераб. и доп. — М., Химия 1979.

Мусакин А. П., Храпковский А. И., Шайкинд С. П., Эфрос С. М. Задачник по количественному анализу. Изд. доп. Химия, 1972.

Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Ч. Химическое разделение и измерение. Теория и практики аналитической химии. — М, Химия 1978 т. 1,2

Пиккеринг У. Ф. Современная аналитическая химия М., Химия 1978

Скуг Д., К Уэст Д. Основы аналитической химии М, Мир 1979 т. 1,2.

Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексное соединение в аналитической химии. — М, Мир 1975.

Фритц Дж., Шенк Ч. Количественный анализ — М., Мир 1978.

Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа, Л, Химия, 1984.

Янсон Э. Ю. Теоритические основы аналитической химии: М., Высшая школа, 1987.

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
1- БОБ. АНАЛИТИК КИМЕНИ АСОСИЙ РИВОЖЛАНИШ БОСКИЧЛАРИ ВА УНИ АҲАМИЯТИ	5
1.1. Аналитик кимё предмети	5
1.2. Аналитик кимёни аҳамияти	7
1.3. Аналитик кимёни асосий ривожланиш боскичлари	8
1.4. Аналитик кимё усуллари	13
1.5. Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни ва аналитик кимё	15
1.6. Аналитик аниқлашларни умумий схемаси	18
А. АНАЛИТИК КИМЁНИ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ	24
2- БОБ. ЭРИТМАДАГИ РЕАКЦИЯНИ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ	24
2.1. Асосий тушунчалар	24
2.2. Мувозанат константни ҳароратга боғлиқлиги	30
2.3. Мувозанат константи ва Гиббснн стандарт энергияси ўзгариши	31
2.4. Кимёвий реакция тезлиги	32
3- БОБ. КИСЛОТА-АСОС ТАЪСИРЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ	34
3.1. Бренстед-Лоуларни кислота-асосли протолитик назариялари	34
3.2. Люисни электрон назарияси. Ксанович ва бошқа назариялар	37
3.3. Эритувчиларнинг кислота-асосли ва бошқа баъзи бир ҳоссалари	38
3.4. Автопротолитиз	42
3.5. Кислота-асосларни сувли эритмалардаги мувозанати	46
3.5.1. Бир негизли кислота-асослар	47
3.5.2. Қўп негизли кислота-асослар	54
3.6. Буфер эритмалар	63
3.7. Кислота-асосли индикаторлар	68
3.8. Гамметни кислотали функцияси	72
3.9. Кислота-асосли мувозанатга ион кучи ва ҳароратни таъсири	73
3.10. Кислота-асос таъсирланиш реакцияси мувозанат константи ва Гиббснн стандарт энергиясини ўзгариши	75
4- БОБ. КОМПЛЕКС ҲОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ	82
4.1. Комплекс бирикмаларнинг асосий характеристикалари	82
4.2. Координацион бирикмали эритмаларда мувозанат	84
4.3. Барқарорлик константи ва Гиббснн стандарт энергиясини ўзгариши	90

4.4. Эритмадаги координацион бирикма мувозанатига ҳароратни таъсири	91
4.5. Шартли барқарорлик константи	92
4.6. Эритмада комплекс бирикма ҳосил бўлиш реакция тезлиги	95
5- БОБ. ҚИЙИН ЭРУВЧИ БИРИҚМАЛАРНИ ЧЎҚТИРИШ ВА ЭРИТИШ	101
5.1. Эрувчанлик кўпайтмаси	101
5.1.1. Эрувчанлик кўпайтмаси ва чўқтиришда Гиббс стандарт энергиясини ўзгариши	103
5.1.2. Чўкма ҳосил бўлиш шартлари	104
5.2.3. Қийин эрувчи бирикмаларнинг тўлиқ ионланмаган вақтидаги эрувчанлик кўпайтмалари	105
5.2. Шартли эрувчанлик кўпайтма	107
5.3. Қийин эрувчи бирикмаларни эрувчанлиги	109
5.3.1. Кучли кислота таъсирида эрувчанлик	109
5.3.2. Комплекс ҳосил бўлиш ҳисобига чўкmani эриши	111
5.3.3. Оксидланиш-қайтарилиш натижасида эриши	112
5.3.4. Эрувчанликка эритувчиларни таъсири	113
5.4. Эрувчанликка ҳароратни таъсири	115
5.5. Икки кам эрувчини чўқтиришдаги мувозанат	115
5.6. Бирлашиб чўқиш	117
5.6.1. Адсорбция	117
5.6.2. Окклюзия	119
5.6.3. Изоморфизм	120
5.7. Коллоид эритмалар	121
6- БОБ. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ	127
6.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакция тенгламалари	127
6.2. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари	128
6.3. Кислота-асосли бириқиш, комплекс ҳосил бўлишини ва қийин эрувчи бирикмаларни ҳосил бўлишини редокс потенциалига таъсири	133
6.4. Сувни оксидланиш-қайтарилиш хоссалари	136
6.5. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида мувозанат константи	137
6.6. Оксидланиш-қайтарилиш реакция тезлиги ва механизми	139
6.7. Редокс-индикаторлар	141
6.8. Оксидланиш-қайтарилиш реакция йўналишига ион кучи ва ҳароратни таъсири	142
6.9. Оксидланиш-қайтарилиш реакция мувозанат константи ЭЮК ва Гиббс стандарт энергиясини ўзгариши	144
Б. АСОСИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ	149
7- БОБ. АНАЛИЗ УСУЛЛАРИНИ МЕТРОЛОГИК ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРИ	149
7.1. Хатоликларни синфларга бўлиниши	149
7.1.1. Систематик хатоликлар	150
7.1.2. Тасодифий хатоликлар	152

7.1.3. Анализни аниқлиги ва ўхшашлиги. Ўртача қиймат ва стандартдан четланиш	153
7.2. Нормал таксимланиш	155
7.3. Таксимланиш	157
7.4. Хатоликлар йиғиндисини ва қўпайтмасини топиш	162
7.5. Хатоликларни топиш	163
7.6. Икки ўртача натижани таққослаш	167
8- БОБ. ГРАВИМЕТРИҚ АНАЛИЗ	176
8.1. Гравиметрик анализнинг моҳияти	176
8.2. Чўктириш шакллари	177
8.2.1. Тўлик чўктириш	177
8.2.2. Чўкманинг тозаллиги	179
8.2.3. Чўкмаларни ювиш	183
8.3. Гравиметрик шакл	185
8.4. Гравиметрик анализ натижаларини ҳисоблаш	186
8.5. Чўктириш усули бўйича миқдоран ажратиш	191
8.5.1. Гидроксид ва кучсиз кислота тузларини ажратиш	192
8.5.2. Комплекс ҳосил бўлишидан фойдаланиб ажратиш	197
8.5.3. Органик реагентлар ёрдамида ажратиш	197
8.5.4. Коллектор билан чўктириш	200
8.6. Амалда қўлланилиши	201
8.7. Усулни умумий баҳолаш	205
9- БОБ. ТИТРИМЕТРИҚ АНАЛИЗ	216
9.1. Титриметрик анализ моҳияти	216
9.1.1. Титрант эритмаларни стандартлаш	217
9.1.2. Титрлашни асосий кондалари	218
9.2. Титриметрик анализ натижаларини ҳисоблаш	219
9.2.1. Эритма концентрациясини турлича ифодалаш билан титрлаш натижаларини бевосита ҳисоблаш	222
9.2.2. Қайта титрлаш усули бўйича натижаларини ҳисоблаш	225
9.3. Титрлаш эгри чизиклари	228
9.4. Титриметрик анализнинг асосий усуллари	228
10- БОБ. КИСЛОТА-АСОСЛИ ТИТРЛАШ	231
10.1. Ишчи эритмалари	231
10.2. Титрлаш эгри чизиклари ва индикатор танлаш	232
10.2.1. Кучли кислоталарни кучли асос билан титрлаш эгри чизиклари	232
10.2.2. Кучсиз бир негизли кислотани кучли асос билан титрлаш эгри чизиги	240
10.2.3. Кучсиз асосли кучли кислота билан титрлаш эгри чизиги	240
10.2.4. Қўп негизли (полипропонли) кислота ва асосларни титрлаш эгри чизиклари	247
10.2.5. Кислота-асос аралашмаларини титрлаш эгри чизиклари	257
10.3. Эквивалент нуктани физик-кимёвий усул билан аниқлаш	259
10.4. Кислота-асосли титрлаш усулини амалда қўлланилиши	259

10.4.1. Карбонат ва фосфатли аралашмаларни анализи	260
10.4.2. Сувнинг қаттиқлигини аниқлаш	268
10.4.3. Органик бирикмалар таркибидаги аммиак ва азотни Кьельдал усули бўйича аниқлаш	263
10.4.4. Фосфорни аниқлаш	265
10.4.5. Спиртларни аниқлаш	265
10.4.6. Сувсиз муҳитда титрлаш	266
10.5. Усулни умумий баҳолаш	269
11- БОБ. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ УСУЛЛАРИ	281
11.1. Меркуриметрия	281
11.2. Комплексонометрия (Хелотометрия)	285
11.2.1. Ишчи эритмалар	286
11.2.2. Титрлаш эгри чизиклари	286
11.2.3. Индикаторлар	290
11.2.4. Амалда қўлланилиши	293
11.2.5. Усулни умумий баҳоланиши	298
12- БОБ. ЧЎҚТИРИШГА АСОСЛАНГАН ТИТРЛАШ УСУЛ- ЛАРИ	309
12.1. АРГОНОМЕТРИЯ	309
12.1.1. Титрлаш эгри чизиклари	309
12.1.2. Индикаторлар	311
12.1.3. Амалда қўлланилиши	314
12.2. Меркурометрия	314
12.3. Чўқтиришни бошқа усуллари	315
13- БОБ. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ ТИТРЛАШ УСУЛ- ЛАРИ	321
13.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида модданинг моляр эквивалент массаси	321
13.2. Титрлаш эгри чизиклари	322
13.3. Индикаторлар	326
13.4. Перманганометрия	327
13.4.1. Ишчи эритмалар	327
13.4.2. Индикаторлар	328
13.4.3. Амалда қўлланилиши	329
13.5. Йодометрия	331
13.5.1. Ишчи эритмалар	332
13.5.2. Индикаторлар	334
13.5.3. Йодни тиосульфат билан таъсирлашув реакциялари- нинг асосий шарт-шароитлари	335
13.5.4. Амалда қўлланилиши	335
13.6. Хроматометрия усули	343
13.7. Броматометрия	344
13.8. Цериметрия	347
13.9. Ванадотометрия	348
Адабиёт	364

Васильев Владимир Павлович

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебник для студентов вузов

На узбекском языке

Издательство «Ўзбекистон»—1999,
700129. Ташкент, Навои, 30.

Таржимон А. Тошхўжаев
Бадий муҳаррир Т. Қаноатов
Техник муҳаррир С. Собирова
Мусахҳиҳ Ў. Абдуқодирова

Теришга берилди 06.05 96. Босишга рухсат этилди 11.02.99. Бичими
84×108¹/₃₂. Босма қоғозга литературная гарнитурада офсет усулида
босилди. Шартли б. т. 19,32. Нашр т. 19,4. Нусхаси 1000.
Буюртма № 726. Баҳоси шартнома асосида.

«Ўзбекистон» нашриёти, 700129. Тошкент, Навоий кўчаси, 30.
Нашр № 125—94.

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитасининг
ижарадаги Тошкент матбаа комбинатида босилди.
700129, Тошкент, Навоий, 30.