

Ш.Н.НАЗАРОВ, З.А.АМИНОВ

АНАЛИТИК ХИМИЯ

Ш. Н. НАЗАРОВ, З. А. АМИНОВ

243
H18

АНАЛИТИК ХИМИЯ

ҚИШЛОҚ ХЎЖАЛИК ИНСТИТУТЛАРИ
СТУДЕНТЛАРИ УЧУН ДАРСЛИК

*СССР Қишлоқ хўжалик министрлиги қишлоқ хў-
жалик институтларининг студентлари учун
дарслик сифатида тавсия этган*

Қозоғистон ССР ФА нинг академиги Ш. Т. ТОЛИПОВнинг умумий

тахрири остида



ТОШКЕНТ «ЎҚИТУВЧИ» 1984

Махсус муҳаррир: профессор Х. Р. РАҲИМОВ

*Рецензентлар: химия фанлари кандидатлари:
Н. С. ЗОКИРОВ, Н. К. ХОЛМИРЗАЕВ*

Ушбу дарслик қишлоқ хужалиқ институтларининг студентлари учун мўлжалланган. Унда сифат ва миқдор анализ методлари ҳамда уларнинг назарий асослари ёритилган. Катионлар ва анионлар классификацияси ва уларга мувофиқ анализ утказиш тартиби, қўлланиладиган реактивлар ҳақида маълумот берилган. Ҳар қайси бобнинг охирида ув-узини текшириш учун савол ва топшириқлар ўқувчилар диққатига ҳавола этилган.

Китобдан бошқа олий ўқув юртларининг студентлари, шунингдек қишлоқ хужалиқ техникумларининг ўқувчилари ҳам фойдаланиши мумкин.

На узбекском языке

НАЗАРОВ ШАРИП, АМИНОВ ЗАЙИР

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Учебник для студентов
сельскохозяйственных институтов*

Ташкент «Ўқитувчи» 1984

Редактор *К. Турдиева*

Расмлар редактори *И. Е. Митирёв*

Техредактор *Т. Г. Золотилова*

Корректор *Н. Абдуллаева*

ИБ № 2599

Теризга берилди 20.03.84. Босишга рухсат этилди 24.10.84. Формати 60×90/16. Тип. қоғози № 1. Кег ли 10 шпониз. Литературная гарн. Юқори босма усулида босилди. Шартли б. и. 22,0. Шартли кр-отт. 22,0. Нашр. л. 23,76. Тиражи 3000. Зак. № 2687. Баҳоси 1 с. 20 т.

«Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Шартнома 8—196—83.

Ўзбекистон ССР нашриётлар, полиграфия ва китоб савдоси ишлари Давлат комитети Тошкент «Матбуот» полиграфия ишлаб чиқариш бирлашмасининг Бош корхонаси, Тошкент, Навоий кўчаси, 30, 1984.

Главное предприятие ТППО «Матбуот» Государственного комитета УзССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Ташкент, ул. Навои, 30.

Н 1804000000—244
353 (04)—84 162—84

© «Ўқитувчи» нашриёти, 1984

1120

І БОБ

ҚИРИШ

1-§. АНАЛИТИК ХИМИЯ ФАНИ ВА УНИНГ МЕТОДЛАРИ

Ҳар қандай модда бир ёки бир неча химиявий элементдан ташкил топганлигини сиз биласиз. Масалан, графит биргина углерод элементидан, сув эса водород ва кислород элементларидан ташкил топган. Модданинг қандай элементлардан ташкил топганлигини аниқлаш учун уни химиявий анализ қилиш зарур. Химиявий анализ аини модда таркибида қандай элементлар борлигини аниқлаш билан чекланмасдан, балки бу моддада улар узаро қандай миқдорий нисбатларда эканлигини ҳам аниқлайди. Аналитик химия — моддаларни анализ қилиш методлари ҳақидаги фан бўлиб, унинг мазмуни анализ қилишнинг назарий ва амалиётга оид масалаларни ҳал қилишдан иборат. Ҳозирги кунда аналитик химия олдиға анча мураккаб масалалар қўйиладиган бўлди. Энди химиявий элементларнинг фақат узигина эмас, уларнинг изотопларини ҳам аниқлаш талаб этилмоқда. Ҳозирги вақтда «модда таркиби» деган тушунчанинг узи ҳам кенг маъно касб этади. Эндиликда «модда таркиби» деган тушунча аини моддадаги химиявий элементлар, бир неча атомдан иборат функционал группалар, ион, молекула ва изотопларни ҳам ўз ичига олади.

Анализдан мақсад ҳамда уни ҳал этиш методларига қараб аналитик химия «сифат анализ» ва «миқдорий анализ» қисмларига бўлинади.

Сифат анализда текшириладиган модда таркибида қандай элементлар группаси ва қандай ионлар бор-йўқлиги аниқланади. Масалан, аммофосда N_3 , P , H_2 , O_2 , элементлар ёки NH_4^+ ва $H_2PO_4^-$ ионларнинг мавжудлиги аниқланади.

Миқдорий анализда мураккаб модда таркибидаги элементларнинг миқдори — масса проценти аниқланади. Масалан, аммофос таркибида P_2O_5 дан m % борлиги аниқланади.

Мураккаб моддалар, аввало, сифат анализ қилиниб, сунгра текшириладиган элементларнинг масса процентлари, яъни миқдорлари аниқланади. Демак, сифат анализ миқдор анализидан олдин утказилиши шарт. Миқдор анализи натижаларига кўра реакциянинг мувозанат константаси, модданинг эрувчанлик кўпайтмаси ва бошқа қийматлар ҳисоблаб чиқарилиши мумкин.

Бошқа фанлар каби аналитик химия ҳам мустақил фанлар қаторида урганилади.

Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системаси, электролитик диссоциланиш назарияси, массалар таъсири қонуни, химиявий мувозанат, оксидланиш-қайтарилиш процесслари, координацион бирикмалар ҳосил бўлиши, тузларнинг гидролизланиши ва асосларнинг амфотерлиги каби темалар химиявий анализнинг назарий асосини ташкил этади.

Ҳозирги даврда аналитик химия замонавий мукаммал методларга эга. Улар химиявий моддаларнинг турли хусусиятларига асосланган. Масалан, моддаларнинг чўкмага тушиши, ранги, газ ҳолатда бўлиши каби хоссаларига асосланиб аналитик методлар яратилади. Барча методларни уч гурппага: химиявий, физикавий ва физик-химиявий методларга ажратиш мумкин.

Химиявий методлар химиявий реакцияларга асосланади. Анализ процессида фойдаланиладиган ана шундай химиявий реакциялар аналитик реакциялар, уларни вужудга келтирувчи моддалар эса реагентлар деб аталади. Химиявий анализ методлари пухта синовдан утказилади, шу сабабли улар аниқ натижа беради. Лекин қўччилик химиявий методларнинг сезгирлиги у қадар юқори эмас, анализ бажарилиши учун ҳам кўп вақт талаб қилинади.

Қишлоқ хўжалигида баъзи бир биологик муаммоларни ҳал этишда тез ва аниқ натижалар берадиган физикавий ва физик-химиявий методларнинг роли беқийс. Физикавий ва физик-химиявий методлар «инструментал» методлар деб ҳам аталади.

Физикавий методларда химиявий реакциялардан фойдаланилмайди, фақат моддаларнинг физикавий хусусиятлари текширилади. Спектрал анализ, люминесцент анализ, рефрактометрик анализ, рентген-структур анализ ва ҳоказолар физикавий методлар жумласига киради. Моддаларнинг радиоактивлик хусусиятига асосланган нишонланган атомлар методи биологик илмий изланишларда алоҳида аҳамиятга эга.

Спектрал анализ жуда сезгир метод бўлиб, граммнинг юз миллиондан бир улишини ҳам аниқлаш имконини беради. Ҳосил қилинган спектр чизигининг кўриниши моддани сифат жиҳатдан, спектрнинг интенсивлиги эса миқдор жиҳатдан анализ қилиш имконини беради.

Люминесцент анализ айрим моддаларнинг ультрабинафша нурлар таъсирида совуқ ҳолатда чиқарадиган нурлари интенсивлигини ўлчашга асосланган. Махсус реактивлар ёрдамида моддаларда люминесценция ҳодисасини вужудга келтириш мумкин.

Ушбу методнинг сезгирлик даражаси спектрал анализникидан қарийб 100 000 марта ортқ.

Ҳаводан суюқликка утаётган нурнинг синиш ҳодисасига асосланиб эритма концентрациясини аниқлаш рефрактометрия методининг асосини ташкил этади. Бу метод ёрдамида мева шарбати таркибидаги қанд миқдорини аниқлаш мумкин.

Анализнинг физик-химиявий методлари химиявий реакциялар вақтида содир бўладиган физикавий ўзгаришларни текширишга асосланган. Физик-химиявий методлардан бири—колориметрик анализ. Колориметрик анализ модданинг концентрацияси ўзгариши билан эритма рангининг интенсивлиги ўзгаришини аниқлашга асосланган. Анализнинг кондуктометрик методида эса эритма концентрацияси ўзгарганида электр-ўтказувчанликнинг ўзгариши аниқланади.

Турли моддалар уз табиатига боғлиқ равишда бир хил адсорбентга турлича ютилиши мумкин. Адсорбент сифатида алюминий оксидидан фойдаланиб моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажратилади. Бу усул хроматография усули номи билан машҳур.

Шуни эслатиб утиш лозимки, физикавий ва физик-химиявий методлар хилма-хил мураккаб тузилишдаги асбоблар қўллашни талаб қилади. Ана шу сабабли химиявий анализ методлари қўлай ва уларнинг қишлоқ хўжалигида қўлланилиш соҳаси ҳам кенг. Булажак мутахассислар химиявий анализ методлари буйича мукамал билимга эга булишлари керак.

2- §. АНАЛИТИК ХИМИЯНИНГ ҚИШЛОҚ ХЎЖАЛИГИДАГИ АҲАМИЯТИ

Аналитик химия назарий ва амалий муаммоларни ечишда катта аҳамиятга эга. Химия фанининг ривожланиши ҳам аналитик химия билан бевосита боғлиқ. Моддаларнинг молекуляр массасини аниқлаш, эквивалентини топиш, молекуляр формулаларини келтириб чиқариш аналитик химия методлари ёрдамида амалга оширилади.

Аналитик химия билан агрономия, физиология, микробиология, ветеринария, зоогигиена, қишлоқ хўжалиги ҳайвонларини озиқлантириш фанлари бевосита боғлиқ.

Ҳозирги вақтда химиявий технологик жараёни назорат қилинмайдиган бирорта ҳам химиявий корхона йуқ. Химиявий анализсиз хомашё ва тайёр маҳсулот сифатига баҳо бериш, ишлаб чиқариш жараёнларини тушунтириш мумкин эмас.

Экинлардан мул ҳосил олиш ва чорвачиликда маҳсулдорликни ошириш вазифаси тупроқ таркибини урганиш, ўғитлар, ем-хашак таркибини мукамал билишни талаб этади. Бу муаммони ҳал этишда бевосита аналитик химия методларидан фойдаланилади. Чорвачилик фермаларида ва комплексларида, санитария ва гигиена лабораторияларида, ишлаб чиқариш биноларидаги ҳавонинг таркибини ва унинг ифлосланиш даражасини аниқлашда, ичимлик ва оқар сувларни, озиқ-овқат маҳсулотларини анализ қилишда аналитик химия методлари қўлланилади.

Ветеринарияда қон, сийдик, меъда ширасини анализ қилиш врачга касалликни туғри аниқлаш ва даволаш имконини беради. Доривор моддаларнинг организмга таъсири ҳам анализлар воситасида урганилади. Ҳозирги даврда атроф-муҳитни ҳимоя қилиш масаласи муҳим муаммолар қаторида туради. Аналитик химия методларисиз бу борада биринчи қадамни қўйиш ҳам мумкин эмас. Чунки сув, атмосфера ҳавоси таркибидаги узгаришларни аниқлашдан уларни тозалашга киришиб булмайди.

Аналитик химиядан етарли даражада билимга эга булган агрономлар, зоотехниклар ва ветеринарларга илмий изланишлар ўтказаетганда биологик процесслар моҳиятини тулиқ тушуна олиш имконини ҳам аналитик химия беради.

3- §. АНАЛИТИК ХИМИЯНИНГ РИВОЖЛАНИШ ДАВРЛАРИ

«Химиявий анализ» иборасининг фанга киритилиши инглиз олими Р.Бойль (1627 — 1691) номи билан бевосита боғлиқ. Мураккаб хи-

миявий моддалар элементлардан ташкил топганлиги ҳақидаги фикр-ни ҳам Р.Бойль айтган. У мавжуд химиявий реакцияларни тартибга солди. Лакмус индикаторидан фойдаланиб кислоталар ва ишқорларни бир-биридан фарқлаш мумкинлигини амалда курсатди. Р.Бойлнинг бу ишлари сифат анализга қўйилган биринчи қадам булди.

Аналитик химия мустақил фан сифатида улуғ рус олими М.В.Ломоносов замонда ривожлана бошлади. У узининг «Металлургия и основы первичной обработки руд» китобида бир қанча анализ методларини ёзган эди.

Т.Е.Ловиц (1757 — 1804) моддаларнинг кристалл панжараларининг тузилиши билан уларнинг химиявий таркиби узаро боғлиқлигини исботлади ва микрокристаллоскопик анализга асос солди. Кальций тузлари иштирокида аланганинг қизил тусга бўялишидаи фойдаланиб, тузлар таркибида кальций мавжудлигини билиб олиш мумкинлигини амалда курсатди.

Француз олими А.Лавуазье (1743 — 1794) сув ва турли оксидларни химиявий анализ қилиб, улар таркибидаги элементлардан бири кислород эканлигини тажрибалар ёрдамида исботлади.

Мамлакатимизда аналитик химиянинг ривожланишига В.И.Севергин (1765 — 1826) анча салмоқли ҳисса қўшди. Унинг «Руководство по приборному искусству и химическому испытанию других ископаемых металлических руд» номли биринчи китоби 1801 йилда чоп этилди.

Мураккаб таркибли тузлар аралашмасини водород сульфид асосида системали анализ қилиш тартибини швециялик олим Т.Бергман (1735—1784) таклиф этди.

Аналитик химиянинг муҳим назарий ва амалий муаммоларини ҳал этишда Д.И.Менделеевнинг элементлар даврий системаси ва даврий қонуни, унинг гидратлар назарияси муҳим аҳамият касб этди. Д.И.Менделеевнинг фикрларини давом эттириб Н.А.Меншуткин (1824—1907) катионларнинг аналитик группалар буйича энг қулай классификациясини фанга киритди. У 1871 йилда «Аналитик химия» дарслигини босмадан чиқарди.

Кейинги йилларда аналитик химия фанининг ривожланиши машҳур олимларимиздан А.П.Виноградов, И.П.Алимарин, И.И.Черняев, Л.А.Чугаев, Н.А.Тананаевларнинг номи билан бевосита боғлиқ. Шунингдек чет эллик Р.Бунзен, Г.Кирхгоф, Берцелиус, Гей-Люссак, Дэвилар ҳам самарали меҳнат қилиб, бу соҳага ўз ҳиссаларини қўшдилар.

Аналитик химия фанининг ривожланишида узбекистонлик олимларнинг ҳам ҳиссалари катта. Академик Ш.Т.Толипов раҳбарлигида олимларнинг катта группаси аналитик химия соҳасида самарали меҳнат қилмоқдалар.

Ҳозирги давр қудратли химия саноати ва унга муносиб химия фанининг мавжудлиги билан характерланади. Химия фанлари орасида аналитик химияда янги, замонвий анализ методлари вужудга келмоқда; шунингдек, аналитик химия методлари қўлланиладиган соҳалар кенгайиб бормоқда.

БИРИНЧИ БЎЛИМ

СИФАТ АНАЛИЗИ

II БОБ

4-§. СИФАТ АНАЛИЗИ МЕТОДЛАРИ

Текширилаётган модда миқдорига, анализда ишлатиладиган эритмаларнинг ҳажмига кура анализ методлари макро-, ярим микро-, микро- ва ультрамикрометодларга бўлинади.

Макрометодда реакция утказиш учун 0,1 г ва ундан кўп модда ёки 1,0-10,0 мл ва ундан кам миқдорда эритма олинади. Ҳосил бўлган чўкмаларни ажратиш ва тозалашда аорганик химиядаги усуллардан фойдаланилади.

Анализлар микрометод билан бажарилишида моддадан макроанализдагига нисбатан 100 марта, ультрамикрометодда эса 1000 марта кам олинади. Реакциялар махсус пробиркачаларда утказилади. Баъзан анализ натижаларини кузатиш мақсадида микроскопдан ҳам фойдаланилади.

Макро- ҳамда микрометодлардан ташқари ярим микрометод ҳам қўлланилади. Бу усул билан анализ қилиш учун қаттиқ моддадан 10-50 мг, эритмадан эса 0,1—5 мл олинади. Реакциялар туби кичрайтирилган аналитик пробиркаларда утказилади. Чўкмаларни эритмалардан ажратиш учун аксарият ҳолларда центрифугалардан фойдаланилади. Қиздириш махсус микроҳаммомда, буглатиш эса чинни косачаларда сув ҳаммоми ёки микрогорелка билан иситиш орқали асбестланган тўр устида утказилади.

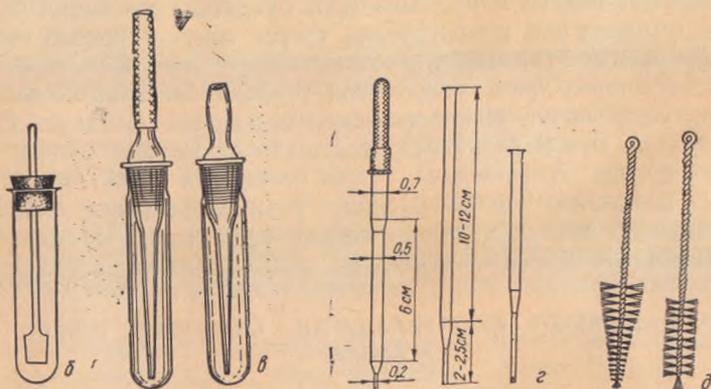
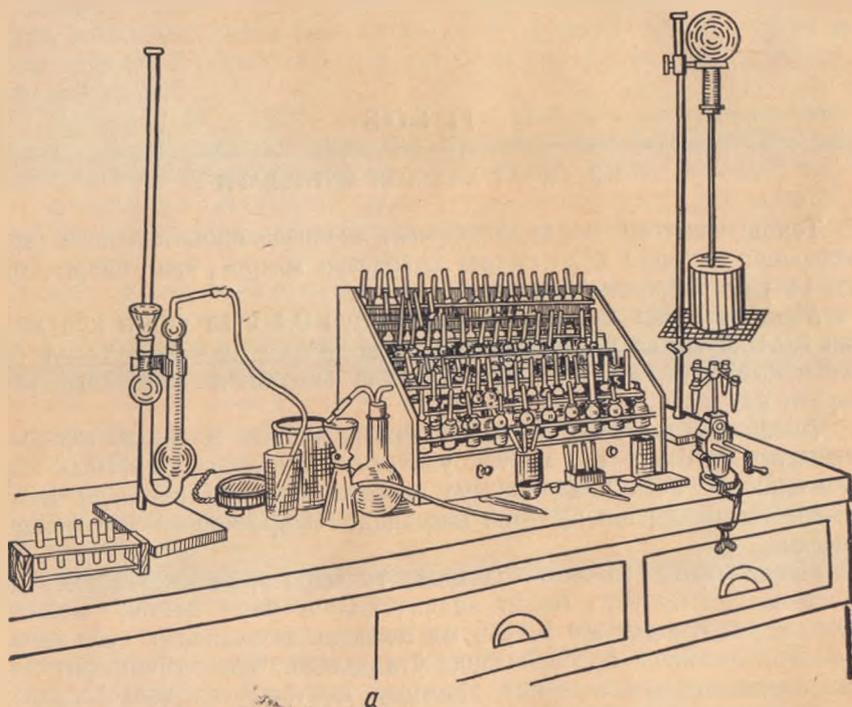
Химиявий анализ ярим микрометод усулида бажарилганида реактивлар кам сарфланади, кичик ҳажмли идишлардан фойдаланиш ҳам мумкин булади. Бунда реактивлар тежалди ва умуман анализ утказиш қулай булади. Агар анализ тўғри бажарилса ярим микрометод жуда аниқ натижалар беради. Шунинг учун моддаларни сифат жиҳатдан химиявий анализ қилишда асосан ярим микрометоддан кенг фойдаланилади.

5-§. СИФАТ АНАЛИЗДА ИШЛАТИЛАДИГАН ХИМИЯВИЙ ИДИШЛАР ВА АСБОБЛАР

Анализ давомида студентлар кам эрийдиган тузлар ҳосил қилиш, центрифугалаш ёки филтрлаш йўли билан чўкмаларни ажратиш, чўкмаларни ювиш йўли билан тозалаш, чўкмаларни эритиш ва шу каби ишларни бажарадилар.

Бунинг учун қиздириш, буғлатиш, органик эритувчилар ёрдамида моддани сувдаги эритмадан ажратиш (экстракциялаш), кислота ёки ишқорлар ёрдамида эритиш каби тадбирлар, пробирка, стакан, колба ва тигеллар ишлатилади.

Иш жойини жиҳозлаш. Аналитик химия курсидан лаборатория машғулотлари утказиладиган хоналарда ҳар бир студент учун



1-расм.

а — студентнинг иш жойи; **б** — қуруқ реактивларни сақлаш учун микрошпатель билан жиҳозланган пробирка; **в** — эритмалар сақлаш учун пробирка; **г** — капиллярли пипеткалар; **д** — пробиркаларни ювиш учун шётка.

алоҳида иш жойи ажратилиши керак. Иш жойида газ горелкаси, металл штатив, пробирка тутгич, пробиркалар учун штатив, асбестланган тур, пробирка ювиш учун шчётка, реактивлар турадиган штатив, пипетка ва шиша таёқчалар бўлиши шарт (1-расм).

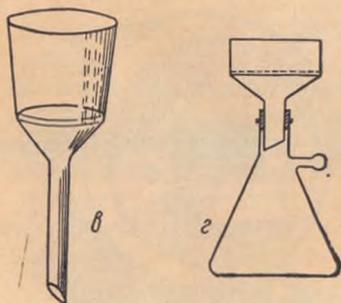
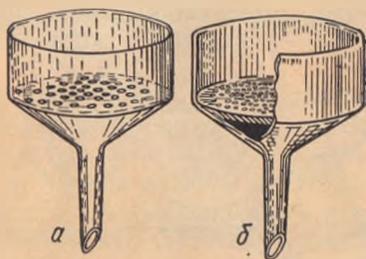
Химиявий идишлар. Аналитик химия лабораториясида купинча пробиркалар, химиявий стаканлар, колбалар ва шу каби бошқа идишлар ишлатилади.

Катта ҳажмли эритмалар билан ишлашда махсус (пирекс) шишадан ясалган химиявий стаканлар, колбалар қулланилади.

Эритма ҳажмини аниқлашда улчов цилиндрлардан фойдаланилади. Ўлчов цилиндрларининг ҳажми 5 мл дан 1000 мл гача ва ундан катта ҳам бўлиши мумкин (цилиндрларни қиздириш мумкин эмас).

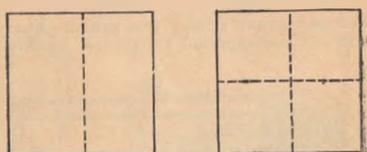
Чукмаларни ажратишнинг турли усуллари мавжуд. Катта миқдордаги чукмалар қоғоз фильтр ёрдамида ажратилади. Қоғоз фильтр тайёрлаш 2-расмда курсатилган. Қоғоз фильтрли воронкадан фойдаланилганда филтрянинг чети воронканинг четидан 0,5 см пастда туриши керак. Баъзан говакли шиша ёки чинни воронкалардан (3-расм) ҳам фойдаланилади. Оз миқдордаги чукма одатда центрифуга ёрдамида ажратилади (4-расм).

Бир томчи билан иккинчи томчи орасида амалга ошадиган химиявий реакцияларни кузатиш учун баъзан соат ойнаси (5-расм) фойдаланилади.

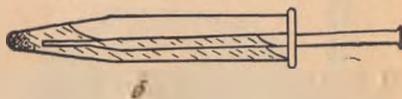
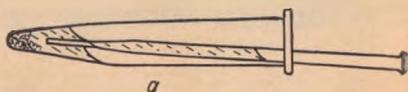


3-расм. Воронкалар:

a — оддий шиша воронка; *b* — чинни воронка; *в* — Шотта воронкаси; *г* — вакуумда филтрлаш асбоби.



2-расм. Филтрянинг букланиши.

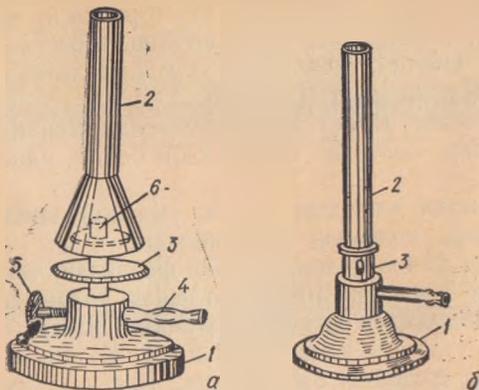


4-расм. Центрифугатни пипетка ёрдамида чукмадан ажратиш:

a — тўғри; *б* — нотўғри.



5-расм. Соат ойнаси.



6-расм. а)Теклю газ горелкаси:

1 — горелканинг асоси; 2 — найи; 3 — ҳаво кириши тартибга солинадиган диск; 4 — газ кирадиган найча; 5 — газ камайтрилиб ёки кўпайтрилиб турадиган винт; 6 — горелкага газ бериладиган найча

б) Бунзен газ горелкаси:

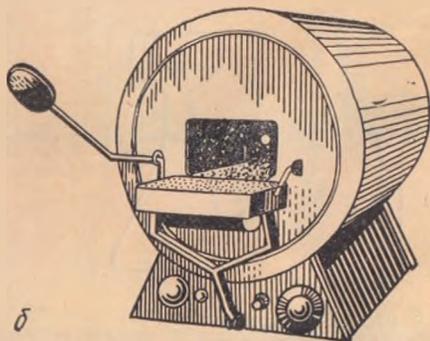
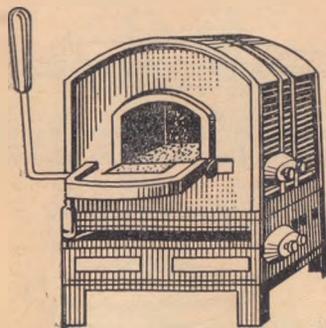
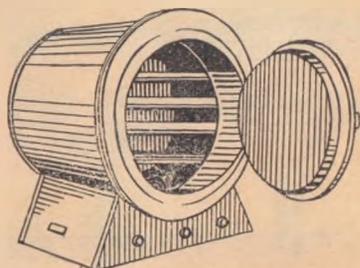
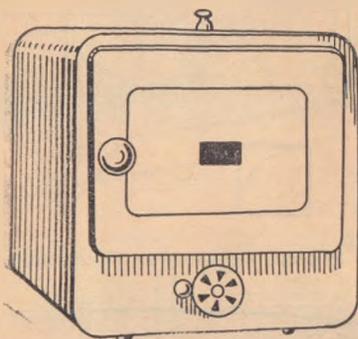
1 — горелканинг асоси; 2 — найча; 3 — ҳаво кириши бошқарилиб турадиган мослама.

Чукма ёки эритмаларни қиздириш, қаттиқ моддаларни суюқлантириш, ёндириш, буғлатиш ишлари тигелларда бажарилади.

Анализ учун ишлатиладиган оз миқдордаги қуруқ реактивлар махсус пробиркаларда, эритмалар эса томизгич шиша идишларда сақланади (1-расм, б, в).

Химиявий идишларни ювиш. Анализ утказилдиган идишлар тоза булиши шарт. Бунинг учун идишларни тоза сув ёки кислота, ишқор, баъзан хромли аралашма ($K_2Cr_2O_7 + \text{конц. } H_2SO_4$) билан ювилади.

Идиш олдин водопровод суви билан ювилади. Идишни ювиб булгандан кейин сирти



7-расм. Электр печлар:

а — қуритиш печлари; б — муфель печлар.

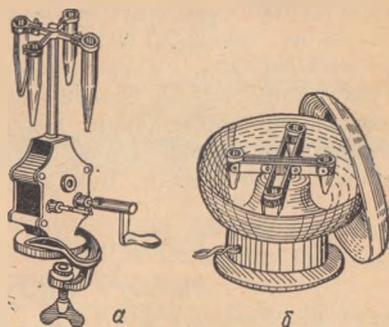
бир текис ҳулланса уни «тоза» дейиш мумкин. Агар сиртида доғлар булса уни юқорида қайд этилган эритмалардан бири билан ювиш керак. Анализ учун ишлатиладиган тоза ювилган идиш аввал дис-тилланган сув билан чайқалиб, сунг куритилади ёки туғридан-туғри ишлатилиши мумкин.

Лаборатория асбоблари. Газ горелкалари (6-расм), электр плиталар, муфель ва қуритиш печлари (7-расм), центрифугалар химиявий анализ процессида кенг қўлланилади.

Газ горелкаси ва электр плиталар эритмаларни қиздириш ёки буғлатиш учун ишлатилади. Қуритиш печларида моддалар сувсиз-лантирилади, ювилган идишлар эса қуритилади. Муфель печларида модда жуда юқори температурага қадар қиздирилиши мумкин.

Оз миқдорда чукмани ажратиш учун центрифугадан фойдаланиш мумкин (8-расм). Центрифуганинг ишлаши марказдан қочувчи куч-нинг ҳосил булишига асосланган. Ана шу куч таъсирида чукма про-бирка тубида йиғилади. Лаборатория шароитида қул кучи билан ёки электр токи энергияси билан айлантриладиган центрифугалардан фойдаланилади. Центрифуганинг металдан ясалган патронларига тах-минан бир хил массадаги эритма солинган пробиркалар жойлаштирилади.

Агар чукмани фақат битта пробир-када хосил қилиш керак булса, муво-занатни сақлаш учун иккинчи про-биркага биринчи пробиркадаги суюқ-лик сатҳига тенг миқдорда сув қуйи-лади. Иккала пробиркани бир-бирига нисбатан қарама-қарши жойлашти-риб, центрифуга қопқоғи ёпилади. Қул кучи билан ишлайдиган центри-фуга аввал секин, сунгра максимал тез-ликда айлантрилади, 3—5 минутдан сунг пробиркаларни центрифугадан олиш мумкин. Центрифуга ишлаётган-нида уни қул билан тўхтатиш мумкин эмас. Унинг айланиш тезлиги жуда катта.



8. расм. Центрифугалар:
а—дастаки центрифуга; б—электр цент-рифуга.

Чукмани центрифугатдан (суюқликдан) ажратиш учун капиллярли найчалардан фойдаланилади.

Баъзан чукиш тулиқ булмаслиги мумкин. Уни текшириш мақсади-да пробирка патрондан чиқарилади ва унга бир неча томчи реактив эритмаси қушилади. Агар центрифугат лойқаланса, реактивдан яна 2—3 томчи қушилади ва қайта центрифугаланади.

Чукмани ювиш керак булса, уни центрифугатдан ажратилади. Чукма устига чайиш суюқлигидан 1—2 мл қуйиб шиша таёқча билан аралаштрилади ва яна центрифугаланади.

6. §. АНАЛИТИҚ РЕАКЦИЯЛАРНИ ЎТҚАЗИШ УСУЛЛАРИ

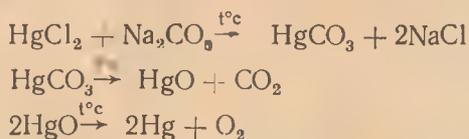
Анорганик химия курсида урганилган реакцияларнинг баъзилари-ни аналитик реакциялар қаторига киритиш мумкин. Кузатиш мумкин булган эффект содир буладиган химиявий реакция аналитик

реакция деб аталади. Эффект дейилганда чуқманинг ҳосил булиши ёки унинг эриши, эритма рангининг узгариши, айрим газсимон моддаларнинг ҳосил булиши тушунилади. Ҳар бир химиявий реакция узига хос ташқи эффектга эга. Аналитик реакциялар «ҳул» ва «қуруқ» усуллар билан утказилиши мумкин.

1. Агар реакция эритмада бажарилса, у «ҳул» усулда бажарилган деб аталади. Модда сувда, кислота ёки ишқорда эритилади, ҳосил булган эритмадан эса изланаётган ионлар тегишли реактивлар ёрдамида топилади. Масалан, Fe^{2+} ионнинг эритмада мавжудлигини аниқлаш учун Fe^{2+} нинг бирор тузи эритмасидан пробиркага 1—2 томчи солиб, устига $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ тузи эритмасидан 1—2 томчи қушилади. Кук рангли чуқма $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN}_6)]_2$ ҳосил булиши кузатилади.

2. Эритувчилардан фойдаланмаган ҳолда фақат қуруқ моддаларнинг ўзи билан бажариладиган анализ методлари «қуруқ» методлар деб аталади.

Баъзан моддаларни эритма ҳолатига утказмасдан туриб қуруқлигича анализ қилиш мумкин. Бу ерда моддаларни эзиб ишқалаш ва пирохимиявий йўллар қўлланилади. Модданинг таркибини аниқлаш учун горелканинг рангсиз алангасига айни элементнинг бирон бирикмаси киритилади. Бунда аланга айни элементга хос рангга буялади ёки бура қушиб суюқлантирилганда рангли «мунчоклар» ҳосил булади. Баъзи бир моддалар сифат жиҳатдан анализ қилинаётганида уларнинг учувчанлигидан, сублиматланишидан фойдаланилади. Масалан, симоб тузи билан Na_2CO_3 аралашмаси пробиркада қиздирилса, симоб тузи парчаланиб пробирканинг совуқ деворларида кул ранг тусдаги ялтираш кузатилади, чунки симоб металининг майда томчиларидан иборат чуқма ҳосил булади. Бунда қуйидагича реакция боради:



Қуруқ усулда бажариладиган реакциялар, асосан тақрибий текширишларда қўлланилади.

3. Аланганинг буялишига асосланган метод. Купгина элементларнинг бирикмалари рангсиз алангани буяйди. Масалан: натрий—сарик, калий—бинафша, кальций—қизил-ғишт, барий—сарғиш-яшил, мис—яшил ранг беради. Бундай анализ утказиш учун модда кукун ҳолига келгунича яхшилаб майдаланади. Шиша таёқчага кавшарланган платина сим (9-расм) чуғлангунича қиздирилади ва дарҳол кукунга (модда эритмага утказилган бўлса эритмага) ботирилади. Модда ёпиш-



9- расм. Аланганинг буялиши методи билан ионларни билиб олиш учун ишлатиладиган платина симли шиша таёқча.

ган платина симни алангага тутиб, аланга рангининг буялиши кузатилади ва тегишли хулоса чиқарилади.

4. Микрорекристаллоскопик анализ методи. Химиявий реакциялар ёрдамида элементларнинг шундай бирикмалари ҳосил қилинадики, уларнинг кристаллари аниқ геометрик шаклга эга булади. Ҳосил қилинган кристалларнинг шаклини аниқроқ кузатиш учун [микроскоплардан фойдаланилади.

5. Н. А. Тананаевнинг томчилар методи. Сезгирлик даражаси юқори булган айрим аналитик реакциялар реагентларнинг бир неча томчиси билан соат ойнаси ёки фильтр қоғози устида утказилиши мумкин. Анализ қилинадиган модда ва реактив эритмаларидан бир томчидан олиб, соат ойнаси ёки фильтр қоғозга томизилади. Реакциянинг характерли, ташқи эффектидан фойдаланиб, эритма таркиби туғрисида бирор хулосага келинади. Бу метод геологик, техник ва биохимиявий анализларда ҳам қўлланилади.

6. Н. А. Тананаевнинг кукунсиз анализ методи. Купгина металлларнинг қотишмаларини анализ қилиш учун уларни аввал кукун ҳолига келтириш ёки эритмага утказиш керак. Аммо баъзи бир заргарлик буюмларидан, машина ва аппаратларнинг деталларидан намуна олиб булмайди. Агар ана шу мақсадда Н. А. Тананаев усулидан фойдаланилса, сифат анализини тез ва осон утказиш мумкин.

Бунинг учун металл сиртига уни эрита оладиган бирор эритувчи томизилади. Бунда ҳосил булган эритмани капилляр ёрдамида металл сиртидан олиб, у билан сифат анализи утказилади.

7. Кукунлар аралашмасини эзиб ишқалаш методи. Ф. А. Флавицкий томонидан таклиф этилган. Анализ қилинаётган моддадан тахминан 0,01 г ва шунча миқдор реактив кукуни чинни ҳовончага солиниб, аралаштирилади ва эзилади. Аралашма рангининг ўзгаришидан ёки узига хос ҳид пайдо бўлишидан аниқланаётган элементнинг бирикма таркибида борлиги ҳақида тегишли хулоса чиқарилади.

Масалан, темирнинг кукун ҳолидаги бирор тузига роданид тузи кукуни қўшиб эзилса, қизил ранг ҳосил булади (чунки $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ қизил рангли модда) ёки аммонийли бирор тузга ишқор қўшиб ишқаланса аммиак ҳиди келади.

7-§. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ СЕЗГИРЛИГИ, ЎЗИГА ХОСЛИГИ ВА РЕАКЦИЯ ОЛИБ БОРИЛАДИГАН МУҲИТНИНГ РОЛИ

Барча химиявий реакциялар муайян шароитларда утказилиши керак. Ундан четга чиқиш нотўғри натижаларга олиб келади. Реакция амалга ошаётган муҳит реакциянинг натижасига таъсир этадиган муҳим омиллардан биридир. Масалан, NH_4OH ли муҳитда Ag^+ ни AgCl ҳолида чуқмага тушириб булмайди. Шунинг учун аналитик реакцияларни утказишдан аввал муҳитнинг рН ини аниқлаш керак. Маълум рН қиймагига эга булган муҳит яратиш мақсадида ишқор ёки кислоталардан фойдаланиш мумкин.

Аналитик реакцияларни амалга оширишда температура ҳам сезиларли таъсир кўрсатади. Баъзи бир реакцияларни совуқда, айрим-

ларини хона температурасида, яна бошқаларини юқори температура шароитида утказишга туғри келади. Масалан, Na^+ ва K^+ ионларни чуқутириш реакцияси совуқда олиб борилади.

Концентрация ҳам реакция тезлигига таъсир қилувчи муҳим омиллардан биридир. Агар аниқланаётган ионнинг концентрацияси ушбу реактив таъсирида топилиши мумкин булган минимал концентрациядан кам бўлса, у ҳолда реакция ижобий натижа бермайди. Кушилаётган реактив таъсирида ҳосил буладиган бирикма ута туйинган эритма ҳосил қиладиган миқдорда булиши керак, ана шундагина чуқма ҳосил бўлади.

Аналитик реакциялар сезгир бўлиши шарт. Реакциянинг сезгирлиги қанча юқори бўлса, у шунча кам миқдордаги моддани аниқлашга имкон беради. Реакциянинг сезгирлиги топилиш минимуми ва минимал (ёки чегара) концентрация (ва чегара суюлтириш) билан характерланади.

Топилиш минимуми. Модда ёки ионнинг айна реакция ёрдамида маълум шароитда топилиши мумкин булган энг кичик миқдори унинг топилиш минимуми дейилади. Топилиш минимуми граммнинг миллиондан бир улушлари, яъни микрограммлар билан (мкг) ифодаланади. У грекча γ (гамма) ҳарфи билан белгиланади. $1 \gamma = 10^{-6}$ мг = 0,000001 г = $1 \cdot 10^{-6}$ г. Масалан, K^+ ионини $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ комплекс тузи курунишида аниқлаш реакциясининг топилиш минимуми 0,1 γ .

Чегара суюлтириш V эритма неча марта суюлтирилганда аналитик реакциянинг ижобий натижа бериши сақланиб қолишини курсатади. $C = 1/V$ — модданинг минимал концентрацияси деб аталади. K^+ ионини $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ҳолида аниқлашда минимал концентрация 1:100000 нисбат билан ифодаланади. Демак, ушбу реакция ёрдамида калий катионини 100000 мл сувда 1 граммдан куп миқдорларда калий иони булган эритмаларда аниқлаш мумкин. Эритманинг айна модда борлигини очиш мумкин булган минимал ҳажми $v = q \cdot V / 10^6$.

Минимал концентрация, эритманинг минимал ҳажми ва топилиш минимуми орасида қуйидаги боғланиш мавжуд:

$$q = C \cdot v \cdot 10^6 \quad \text{ёки} \quad C = q \cdot v \cdot 10^6$$

бу ерда C — минимал концентрация;

q — топилиш минимуми;

v — анализ учун олинган минимал концентрацияли эритма ҳажми, мл ҳисобида.

Мисол. Cu^{2+} ионларининг минимал концентрацияси 1:250000 г/мл га тенг. Аммоний гидроксид таъсир эттириб Cu^{2+} ионининг бор-йўқлигини аниқлаш учун минимал концентрацияли эритмадан энг камида 0,05 мл ишлатилади. Бу реакция ёрдами билан мис ионининг топилиш минимуми ҳисоблаб чиқарилсин.

Ечиш. $q = C \cdot v \cdot 10^6$ дан фоидаланамиз:

$$C = 1:250000 \text{ г/мл}; v = 0,05 \text{ мл}; q = ?$$

$$q = 1 \cdot 0,05 \cdot 10^6 / 250000 = 0,2 \text{ мкг.}$$

Эритмаларнинг таркибини сифат жиҳатдан аниқлашда аналитик реакцияларнинг топилиш минимуми 50 γ дан юқори, минимал концентрацияси $1/5 \cdot 10^7$ г/мл дан кам булмаслиги керак.

Текширилатган эритма таркибдаги модда миқдори кам бўлса, эритмани буглатиш билан концентрацияси оширилади. Сунгра реактив таъсир эттирилади.

Химиявий тоза реактивларни қўллаш, айти реакцияга халат берадиган моддаларни ажратиш ёки халат бермайдиган бирикмалар ҳолига ўтказиш (маскировка қилиш), экстракциялаш, катионит ва анионитлар ёрдамида эритмани концентрлаш каби тадбирлар билан аналитик реакцияларнинг сезгирлигини ошириш мумкин.

Аналитик химияда у ёки бу элементга хос (хусусий) реакциялар алоҳида аҳамиятга эга. Хусусий реакция ушбу ионни бошқа ионлар иштирокида ҳам аниқлаш имконини беради. Масалан, крахмалнинг йод таъсирида кукариши, аммоний тузларига ишқорлар таъсир эттирилганда аммиак газининг ажралиб чиқиши сингари реакциялар бунга мисол бўлади.

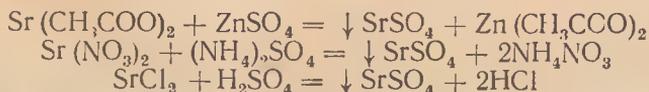
Агар ионлар аралашмасига қушилган реактив фақат баъзи ионлар билан реакцияга киришса, бундай реакциялар селектив реакциялар деб аталади.

Масалан, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ тузи катионлар аралашмасига қушилганида фақат Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} катионлар билан реакцияга киришади.

8-§. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР — ИОНИ РЕАКЦИЯЛАРДИР

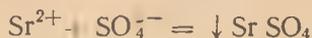
Моддаларни анализ қилиш процесси купинча эритма муҳитида утказилади. Тузлар, асослар ва кислоталар эритмада ионларга диссоциланган бўлади. Ҳар бир ион хусусий хоссалари билан бошқа ионлардан фарқланади. Масалан, гидроксид ионлари ишқорлар эритмаларида қанси катион билан боғланганлигидан қатъи назар фенолфталеин рангини қизил тусга киритади. Химиявий анализ учун қўлланиладиган бирикмалар эритувчиларда (хусусан сувда) яхши эрийди, уларнинг аксарияти кучли электролитлардир. Демак, бирикмалар сувдаги эритмада ионларга тулиқ диссоциланган бўлади. Шундай қилиб, анализ қилинаётган эритмага реагент эритмасидан томизилганда химиявий реакция ионлар орасида содир бўлади. Реакцияни амалга оширишда айрим ионлар асосий роль уйнайди, қолган ионлар эса реакцияга киришмайди.

Бунга куйидаги реакцияларни куриб чиқиш билан тулиқ ишонч ҳосил қилиш мумкин:



Барча реакцияларда оқ рангли чуқма — SrSO_4 тузи ҳосил бўлади. Шунга кура эритмада Sr^{2+} катионлари бор-йўқлиги аниқланади.

Юқорида келтирилган учала реакция тенгламаларини умумлаштириб, қуйидаги ионли тенглама билан ифодалаш ҳам мумкин:



Демак, Sr^{2+} катиони ёрдамида SO_4^{2-} анионини ва аксинча SO_4^{2-} анион билан Sr^{2+} катионини аниқлаш мумкин. Аналитик реакция-

лар ионлар орасида содир бўлувчи реакциялар бўлиб, анализ натижасида биз химиявий модда эритувчида эришидан ҳосил булган катион ва анионларнинг эритмада мавжудлигини аниқлаймиз.

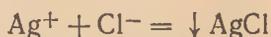
Агар эритмада Ag^+ катиони ҳамда NO_3^- аниони борлиги билиб олинса, эритилган модда AgNO_3 формулага туғри келади деб хулоса чиқариш мумкин.

9- §. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАРНИНГ ЙЎНАЛГАНЛИГИ

Сифат анализида асосан алмашилиш реакцияларига дуч келинади. Уларнинг амалга ошиши бир қанча омилларга боғлиқ. Реакцияни амалга оширувчи омиллардан бири реакция натижасида ҳосил бўлаётган маҳсулотлардан бирининг кам эрувчан булишидир, масалан:



ёки



ҳосил булган AgCl тузи жуда кам эрувчан булганлиги учун чўкмага тушади.

Агар эритмада концентрацияси ҳамда валентликлари бир хил булган бир қанча ионлар булса, улар бир реактив билан чуқтирилганида дастлаб эрувчанлиги кам бирикма чўкмага тушади. Масалан, бир хил концентрацияли J^- ва Cl^- ионлари аралашмасидан иборат эритмага AgNO_3 тузи эритмасидан аста-секин қушилганида, биринчи бўлиб AgJ тузи чўкмага тушади. Чунки AgJ тузининг эрувчанлиги AgCl нинг эрувчанлигидан кам. Шунинг учун эритмадан J^- ионлари батамом чуқиб булганидан сунг эритмада ортиқча Ag^+ ионлари мавжуд булса, Cl^- ионлари AgCl ҳолида чўкмага туша бошлайди.

Реакцияни вужудга келтирувчи омиллардан яна бири реакция маҳсулотларидан бирининг газсимон булишидир. Масалан, CO_3^{2-} анионининг бор-йўқлигини аниқлаш учун утказиладиган сифат реакциялардан бири карбонат кислота тузларининг кучли кислота HCl билан реакцияга киришидир:



ёки



Алмашилиш реакцияси маҳсулотларидан бирининг кам диссоциланувчан булишини аниқ реакцияни амалга оширувчи омиллардан учинчиси деб қараш мумкин.

Бунга мисол қилиб нейтралланиш реакциясини кўрсатиш мумкин:

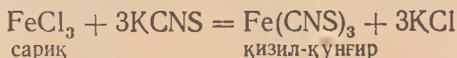


ёки



Демак, OH^- ва H^+ ионларининг ўзаро бирикishi туфайли кам диссоциланадиган H_2O молекуласи ҳосил булади.

Реакция маҳсулотларидан бирининг ўзига хос рангга эга бўлиши ҳам аналитик реакциянинг йуналишини аниқлашда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, Fe^{3+} катионини калий роданид KCNS билан аниқлашда қўлланиладиган реакция қизил-қўнғир тусли темир роданид ҳосил бўлиши билан амалга ошади:



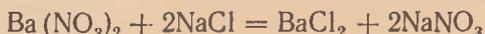
ёки



Ҳосил бўлган $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ тузи сувда яхши эрийди.

Кам эрийдиган, газ ҳолида ажралиб чиқадиган, кам диссоцила-
нувчан моддалар ҳосил қилиш йули билан айрим ионлар эритма му-
ҳитидан четлантирилса, алмашилиш реакциялари кутилган натижа
беради.

Реакция натижасида юқорида эслатилган характердаги моддалар-
дан бирортаси ҳосил булмаса, реактив ва анализ қилинаётган эритма
таркибидаги ионлар орасидаги химиявий реакция амалга ошмайди,
масалан:



ёки



ионли тенгламанинг чап ва унг томонидаги барча ионлар эритмада
ўзгармай қолаверади.

Алмашиниш реакцияларининг йуналишини урганишдан келиб чи-
қадиган қонуниятлар анализ утказиш процессларида муҳим аҳамият-
га эга. Баъзан анализ қилинаётган эритмага кучли кислотанинг таъ-
сирини йўқотиш мақсадида эритмага кучсиз кислотанинг тузи қўши-
лади. Бу тадбирни амалга ошириш қўйдаги алмашиниш реакцияси
асосланган, масалан:



ёки

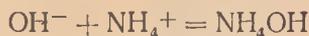


сульфат кислота урнида кучсиз сирка кислота ҳосил булади.

Кучли ишқорни кучсиз асос билан алмаштириш ҳам алмашиниш
реакциясига асосланган, масалан:



ёки



Реакция маҳсулотларидан бири NH_4OH кучсиз асосдир.

Қўнғина аналитик реакцияларни утказишда эритмада NO_3^- анио-
нининг мавжудлиги анализ натижасига салбий таъсир курсатади,
чунки нитрат иони оксидловчи хоссаларини намоён этади. Нитрат

ионларини йўқотиш учун эритмага сульфат кислота қушиб, эритма қуруқ қолдиқ ҳосил булгунча буғлатилади:



Реакция натижасида ҳосил булган нитрат кислота буғлари учиб кетади. Аналитик химияда юқорида эслатилган тадбирлардан кенг фойдаланилади.

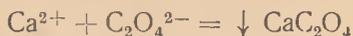
10- §. ЭРИТМАЛАРНИ БЎЛИБ-БЎЛИБ ЁКИ СИСТЕМАЛИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ

Сифат анализида қўлланиладиган реактивлар

Хусусий реакциялар ёрдамида ионларни топишда уларни группаларга ажратиб утирмай, текшириладиган эритмаларнинг бир қисмидан топиш (ёки бўлиб-бўлиб анализ қилиш) усули қўлланилади.

Бўлиб-бўлиб анализ қилиш усули исталган кетма-кетлик билан утказилиши мумкин. Н. А. Тананаев таклиф этган бу метод эритмани анализ қилишда бир қадар қулайликлар яратди. Ундан заводларда ва агрохимия лабораторияларида кенг фойдаланилади.

Анализ давомида ишлатиладиган аналитик реакциялар хусусий бўлмаса, чет ионларнинг халал берадиган таъсирини йўқотиш мумкин бўлмаса, ионлар аралашмаси системали усулда анализ қилинади. Анализ қатъий кетма-кетликка мувофиқ амалга оширилади. Ионлар аралашмаси алоҳида группаларга бўлинади, реагентлар қўллаб айрим чет ионлар эритмадан ажратилади. Сунгра айни ион халал берувчи омиллар булмаган шароитларда сифат реакцияси ёрдамида аниқланади. Масалан, Ca^{2+} катиони учун қўлланиладиган хусусий реагент мавжуд эмас. Ca^{2+} катионини аниқлашда $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ тузидан фойдаланилади. Аммо у Ba^{2+} катиони билан ҳам оқ рангли чуқма ҳосил қилади. Шунинг учун Ca^{2+} катиони



реакцияси ёрдамида чуқтирилиши учун эритмада Ba^{2+} катиони бор-йўқлигини текшириб куриш керак. Бунинг учун эритманинг бир қисмидан фойдаланиб, Ba^{2+} катионига хос сифат реакция утказилади. Бу мақсадда K_4CrO_4 реагентидан фойдаланиш мумкин:



Реакция натижасида сариқ тусли чуқма ҳосил булади. CaCrO_4 тузи эса сувда яхши эрийди. Чуқма ажратилиб, эритмадан $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ёрдамида Ca^{2+} катионини аниқлаш мумкин.

Агар Ba^{2+} катиони эритмада йўқ булса, туғридан-туғри Ca^{2+} катиони юқорида айтилган реакция ёрдамида топилиши керак.

Системали ва бўлиб-бўлиб анализ қилиш усулларини бир-бирига карама-қарши қўйиш мумкин эмас. Купгина анализларда ҳар иккаласидан ҳам биргаликда фойдаланилади.

Мураккаб таркибли аралашмалар системали усул билан анализ қилинаётганда ионлар группасини ажратишга ёрдам берувчи группавий реакциялардан фойдаланилади. Бундай реакцияларни юзага келтирадиган моддалар эса группавий реактивлар деб аталади. Масалан:

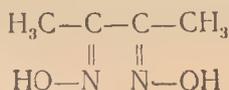
As^{3+} , Pb^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} ва Bi^{3+} суюлтирилган минерал кислотали муҳитда H_2S таъсирида сульфидлар куринишида чуқтирилади. Демак, H_2S катионларнинг мазкур группаси учун группавий реактивдир.

Аналитик химияда қулланиладиган реактивлар хилма-хил булади. Кенинги йилларда органик моддалар катионлар учун хусусий реагент сифатида кенг қулланилмоқда. Органик бирикмаларнинг аналитик химияда реактив сифатида қулланиши олимлардан М. А. Ильинский, Л. А. Чугаев, И. И. Черняев, А. К. Бабколар номи билан боғлиқ.

Аналитик химияда реактив сифатида куп ишлатиладиган баъзи бир органик реактивлар устида тухталиб утамир:

α-нитроза β-нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{OH})$ — Ильинский реактиви деб ҳам аталади. Ундан кобальт ионини аниқлашда фойдаланилади. Бу реактивнинг сирка кислотали эритмаси нейтрал кобальт тузи эритмасидан Co^{3+} катиони билан $\text{Co}[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{O}]_3$ таркибли қизил-қунғир ранг комплекс бирикма ҳосил қилади ва бу бирикма чуқмага тушади.

α-Диметилглиоксим $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ ёки Чугаев реактиви Ni^{2+} катиони билан аммиакли муҳитда лола ранг қизил чуқма $[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{NOHN}]_2\text{Ni}$ ҳосил қилади. Диметилглиоксимнинг структура формуласи:



Дифенилтиокарбазон (дитизон) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{CS}-\text{NHNHC}_6\text{H}_5$ кукумтир-қора кристалл модда, учинчи аналитик группа катионлари учун жуда сезгир реактивлардан бири ҳисобланади.

Дипикриламиин $[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2\text{NH}$ сариқ ранг кристалл модда, портловчан, заҳарли, калий катиони билан қизғиш-туқ сариқ рангли майда кристаллардан иборат чуқма ҳосил қилади.

Оксихинолин $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ аммиакли муҳитда Mg^{2+} катиони билан сарғиш яшил рангли чуқма $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{Mg}$ ҳосил қилади.

Ализарин $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2(\text{OH})_2$ алюминий гидроксид билан кам эрувчан оч-қизил рангли бирикма ҳосил қилади.

Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ оқ кристалл, ҳавода қораяди, сульфат кислотали муҳитда NO_2^- анионлари билан зангори тусли бирикмалар ҳосил қилади. Оксидловчилар ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 ва ҳоказолар) иштирокида ҳам оксидланиб, зангори тусли бирикмалар ҳосил қилади.

Аналитик химияда реактив сифатида ишлатиладиган органик моддалар руйхатини яна давом эттириш мумкин.

Реактив сифатида органик модда ишлатиладиган аналитик реакция узининг ута сезгирлиги билан ажралиб туради; улар ёрдамида жуда оз миқдордаги моддаларни ҳам аниқлаш мумкин.

Қўпгина органик реактивлар айрим ионлар учун хусусий ҳисобланади. Бундай хусусий реактивлар ёрдамида анализ учун берилган эритманинг бир қисми билан туғридан-туғри аналитик реакция утказилиши мумкин. Шунинг учун ҳам кишлоқ хўжалиги практикасида тупроқ, усимлик ва хайвон организмдаги (мис, рух, кобальт, марганец, никель ва бошқа) микроэлементлар миқдорини аниқлашда органик реактивлардан фойдаланилади.

11 - §. КАТИОНЛАРНИНГ АНАЛИТИК ГРУППАЛАРГА БЎЛИНИШ ПРИНЦИПЛАРИ

Катионларни аналитик группаларга бўлишнинг бир неча усули мавжуд. Улардан энг қулай ва кўпроқ қўлланиладигани сульфид метод ҳисобланади. Катионларни водород сульфидга булган муносабати буйича аналитик группаларга ажратишни 1871 йилда Н. А. Меншуткин таклиф этган. Катионларнинг аналитик группаларга бўлиниши Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системаси билан чамбарчас боғлиқ бўлиб, у элементларнинг атом ва ионларининг тузилишидан келиб чиқади. Бу боғланиш даврий системанинг узун даврли вариантыда яққол намоён бўлади.

Катионларнинг аналитик группалари бир-биридан водород сульфид ёрдамида қуйидагича ажратилади:

1. Берилган эритмага дастлаб $2n\text{HCl}$ эритмасидан қушиб сувда эримайдиган хлоридлар AgCl , Hg_2Cl_2 ва PbCl_2 ҳосил қиладиган катионлар чуқтирилади. Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} катионлари сувда ва кислоталарда эримайдиган сульфидлар ҳам ҳосил қилади. Лекин уларни хлоридлар ҳолида чуқтириб, чуқмани алоҳида текшириш керак. PbCl_2 сувда яхши эрийди, шуинг учун Pb^{2+} нинг бир қисми эритмада қолади; группавий реагент H_2S таъсир эттирилганда PbS чуқмага тушади.

Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} катионлари тўртинчи группа, кумуш группачасини ташкил этади.

2. Хлоридлар чуқма ҳолида ажратиб олинганидан сўнг хлорид кислотали эритмани маълум кислотали муҳитга келтириб, унга H_2S таъсир эттирилса, сульфидлари суюлтирилган кислоталарда эримайдиган катионларнинг ҳаммаси чуқмага тушади. Булар жумласига Cd^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} (тўртинчи аналитик группа), As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} ва Sn^{4+} (бешинчи аналитик группа) катионлари киради.

3. Сульфидлар чуқмасини эритмадан ажратиб олиб, эритмага аммиакли муҳитда $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (группа реагенти) қушилса, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ва Co^{2+} катионлари сульфидлар ҳолида, Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} катионлари эса гидроксидлар ҳолида чуқмага тушади (чунки бу уч катионнинг сульфидлари гидроксидларига қараганда яхшироқ эрийди). Аммиак иштирокида $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида чуқадиган катионлар учинчи аналитик группани ташкил этади.

4. Учинчи аналитик группа катионларининг бирикмаларидан иборат чуқма ажратиб олинганидан сўнг аммиакли муҳитдаги эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсир эттириб BaCO_3 , SrCO_3 ва CaCO_3 лардан иборат чуқма ҳосил қилинади. Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} катионлари иккинчи аналитик группани ташкил этади.

5. Иккинчи группа карбонатларидан холи этилган эритмада MgCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ва $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ тузлари мавжуд бўлади. MgCO_3 тузи тоза ҳолда сувда эримайди, аммо аммонийли тузлар иштирокида унинг эрувчанлиги ортади.

Демак, K^+ , Na^+ , NH_4^+ ва Mg^{2+} катионлари биринчи аналитик группани ташкил этади (NH_4^+ катиони анализ бошланмасдан илгари

эритманинг бир қисмидан фойдаланиб аниқланиши керак, акс ҳолда $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ва $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ лар группа реагентлари бўлганлиги учун эритмага аммоний иони кириб қолади). Бу группага кирувчи катионлар учун группа реактиви мавжуд эмас.

Катионларнинг аналитик группалари ва уларга мос келувчи группани реагентлари 1- жадвалда келтирилган.

1- жадвал

Катионлар классификацияси

Сульфидлар ҳолида				
Сувда эрувчан		Сувда эримайди		
Карбонатли тузлари Сувда яхши эрийди	Карбонатли тузлари Сувда эримайди	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсир эттирилганда ҳосил буладиган сульфидлар ёки гидроксидлар, кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида эрувчан		Сульфидлари кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида эримайди
I группа $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	II группа $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	III группа $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	IV группа 1) $\text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ag}^+$ хлоридли тузлари сувда эримайди; 2) $\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Hg}^{2+}$ хлоридли тузлари сувда яхши эрийди	V группа $\text{As}, \text{Sb}, \text{Sn}$ элементларининг ионлари, уларнинг сульфидлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ да эрийди.
Группавий реагенти	Группавий реагенти	Группавий реагенти	Группавий реагенти	Группавий реагенти
йуқ	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	H_2S (кислотали муҳитда). Биринчи группача учун HCl	чүкүтириш учун H_2S (кислотали муҳит) сульфидлар эритмаси учун группавий реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$

Катионларнинг аниқланиш групулари по Д. И. Менделеевнинг элементлар системаси

Група Давр	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H																					He	
2	Li	Be														B	C	N	O	F		Ne	
3	Na	Mg	Al													Si	P	S	Cl		Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br				Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J				Xe		
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At				Rn		
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md								
Чўкма- га ту- шади	Чўкма- га ту- майди	Карбо- натлар ҳолида	Гидроксидлар ҳолида				Сульфидлар ҳолида										Чўкмага ту- майди						

 I группа катионларичи ҳосил қилувчи элементлар

 II группа катионларичи ҳосил қилувчи элементлар

III группа катионларичи ҳосил қилувчи элементлар

 $(NH_4)_2S$ таъсирида гидроксидлар ҳолида чуқувчилар

 $(NH_4)_2S$ таъсирида сульфидлар ҳолида чуқувчилар

 IV ва V группа катионларичи ҳосил қилувчи элементлар

 Типик анионларни ҳосил қилувчи элементлар

 Инерт газлар

КАТИОНЛАРНИ.1Г БИРИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИ

12- §. БИРИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИ АНАЛИЗИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Катионлар группалари сифат анализини урганишдан олдин сифат реакцияларини утказишнинг назарий асослари, электролитик диссоциация назарияси, химиявий мувозанат, буфер эритмаларнинг таъсир этиш механизми каби масалаларни қисман куриб чиқамиз.

1. **Электролитик диссоциланиш назарияси.** Аналитик реакцияларнинг тезлиги моддага таъсир эттириладиган реагентнинг ионларга парчаланиш даражасига боғлиқ булгани учун, биринчи навбатда, электролитларнинг диссоциланиш даражаси ҳақида тухталиб утамиз. Электролит эритмасининг умумий миқдоридан қанча қисми ионларга ажралганлигини курсатадиган сон диссоциланиш ёки ионланиш даражаси дейилади. Қуйидаги мисолда диссоциланиш даражасининг аҳамиятини курсатамиз. Икки пробиркада CaCO_3 берилган, шулардан бирига HCl , иккинчисига CH_3COOH қуйилса, биринчи пробиркада химиявий реакция иккинчи пробиркадагига нисбатан жуда тез амалга ошади, чунки HCl нинг диссоциланиш даражаси 100% га яқин, CH_3COOH ники эса анча кичик.

Аналитик химияда индикаторлардан кенг фойдаланилади. Индикаторлар рангининг узгариши уларга ионлар таъсир этиши туфайли вужудга келади. Масалан, лакмус рангининг узгариши HCl молекуласи таъсирида эмас, балки HCl нинг ионларга ажралишидан ҳосил булган H^+ иони туфайли содир булади.

Катионларни аниқлаш мақсадида утказиладиган аналитик реакциялар аксарият ҳолларда ионли тенгламалар куринишида ёзилади. Ионли тенгламаларни ёзиш учун реакцияда иштирок этадиган моддалардан ҳар бирининг диссоциланиш даражаси қандай таркибий қийматга эга эканлиги талаб қилинади.

Аналитик реакциянинг натижасига муҳитнинг кислоталилиги ва ишқорийлиги бевосита таъсир курсатади. Эритма муҳитини характерлаш учун эритмадаги H^+ ва OH^- ионларининг концентрациясидан фойдаланамиз. Кислоталар диссоциланганида, албатта, H^+ катионидан бошқа мусбат зарядли, ишқорлар парчаланганида OH^- анионидан бошқа манфий зарядли заррачалар ҳосил булмайди. Маълумки, сув молекуласи $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ёки, қисқача, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ тенгламага мувофиқ диссоциланади. H^+ ва OH^- ионларининг концентрацияси 22°C да 10^{-7} моль/л га тенг. Шунинг учун $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л (нейтрал муҳит); $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л ёки $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ (кислотали муҳит); $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ёки $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$ моль/л (ишқорий муҳит) $-\lg \text{H}^+$ ни рН (водород курсаткич) катталиги билан белгиланади. Турли муҳитдаги эритмалар учун рН нинг қиймати қуйидагича булади;

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 \text{ нейтрал муҳит} \\ \text{pH} &< 7 \text{ кислотали муҳит} \\ \text{pH} &> 7 \text{ ишқорий муҳит} \end{aligned}$$

pH ва pOH қуйидаги формулалар буйича ҳисобланади:
 $pH = -\lg[H^+]$; $pOH = -\lg[OH^-]$; $pH + pOH = 14$.

Аналитик химияда эритма муҳити pH ёрдамида назорат қилиб турилади. pH нинг ўзгариши чуқмаларнинг ҳосил булишига ёки эришига, эритма рангининг ўзгаришига сабаб бўлади. Демак, аналитик реакцияни бажаришга киришишдан аввал эритма муҳитини текшириб куриш мақсадга мувофиқдир. Қуйида келтирилган мисолларни тушуниш жуда осон ва уларнинг фойдаси катта:

1. Алюминий тузи эритмасига ишқор таъсир эттирилганда $pH = 5$ булгандагина $Al(OH)_3$ чуқмага тушади; 2. $Fe(OH)_3$ эса $pH = 3$ булганда чуқади; 3. MnS $pH = 6,5$ булганда чуқмага утади; 4. ZnS эса $pH = 2 - 3$ оралигида чуқмага тушди.

2. **Химиявий мувозанат.** Қайтар реакцияларда химиявий мувозанат қарор топади. Химиявий мувозанат мувозанат константаси (K) билан характерланади. K га температура таъсир этади. Мувозанат константа учун ифода ёзишни, мувозанатнинг силжишини Fe^{3+} катионининг NH_4CNS реагентдан фойдаланиб аниқлаш реакцияси мисолида куриш мумкин:



Ушбу қайтар реакциянинг мувозанат константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{[Fe(CNS)_3][NH_4Cl]^3}{[FeCl_3][NH_4CNS]^3}$$

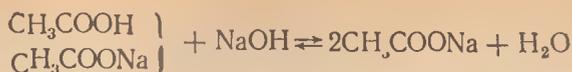
Ле-Шателье принципига мувофиқ $FeCl_3$ ёки NH_4CNS дан бирининг миқдори ортиқча булса, мувозанат унг томонга силжийди. Аксинча, аралашмага NH_4Cl тузининг қушилиши мувозанатни тескари томонга силжитади. Демак, қайтар реакциялардан тулиқ натижа олиш учун ёки, бошқача айтганда, Fe^{3+} катионини батамом $Fe(CNS)_3$ бирикмаси ҳолатига утказиш учун фойдаланадиган реактивлардан (NH_4CNS) дан мул миқдорда қушиш мақсадга мувофиқдир.

3. **Буфер эритмалар.** Химиявий анализ вақтида чуқтириш, эритиш, рангли бирикмалар ҳосил қилиш каби турли процессларда эритмадаги водород ионларининг концентрацияси ва pH ни зарурий қийматда сақлаб туриш керак. Бунинг учун аналитик реакцияларни буфер эритмали муҳитда олиб бориш тавсия этилади. Буфер эритмаларнинг pH қиймати эритма суюлтирилганда ёки концентрацияси оширилганда, аралашмага кислота ёки ишқор қушилганда ниҳоятда кам ўзгаради. Буфер эритмалар икки хил бўлади:

а) кучсиз кислота ва унинг кучли асос билан ҳосил қилган тузи аралашмасидан иборат система, масалан, ацетат буфер $CH_3COOH + CH_3COONa$; фосфат буфер $H_3PO_4 + NaH_2PO_4$;

б) кучсиз асос ва унинг кучли кислота билан ҳосил қилган туздан иборат система ҳам, масалан, аммоний гидроксид билан аммоний хлориддан иборат система $NH_4OH + NH_4Cl$ ҳам буферлик хоссалар намоён қилади.

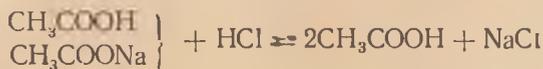
Буфер эритмаларнинг буфер таъсирини қуйидагича тушунтириш мумкин. Масалан, ацетат буфер эритмасига кучли ишқор таъсир эттирилганда қуйидаги мувозанат қарор топади:



ёки ионли формада:



ацетат буфер эритмага кучли кислота таъсир эттирилса қуйидагича реакция содир бўлади:

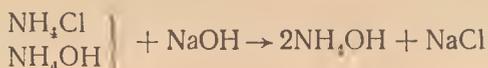


ёки ионли кўринишда:

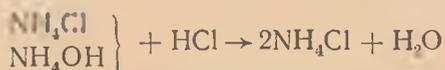


Бяринчи ҳолда OH^- ионлари сирка кислотадан ҳосил булган H^+ катионни бириктириб, диссоциланмайдиган H_2O молекуласини, иккинчи ҳолда H^+ катиони CH_3COO^- аниони билан бирикиб, кам диссоциланадиган CH_3COOH молекуласини ҳосил қилади. Яъни кучли ишқор ўрнида нейтрал модда — сув, кучли кислота ўрнига кучсиз кислота—сирка кислота ҳосил бўлиши туфайли эритманинг муҳити ўзининг рН қийматини сақлаб қолади.

Шунингдек, аммиакли буфер эритмаларнинг буфер таъсирини қуйидаги реакциялар ёрдами билан тушунтириш мумкин. Буфер эритмага кучли ишқор, масалан, NaOH таъсир эттирилса, кучсиз асос ҳосил бўлади:



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



ёки ионли кўринишда:



Юқорида ёзилган тенгламалар асосида буфер эритма ҳар қандай миқдордаги кислота ёки ишқор таъсиридан ҳам узининг рН қийматини сақлаб қолади деган хулоса келиб чиқмайди. Эритмаларнинг буферлигини улчаш учун буфер сиғим деган тушунча киритилган. Буфер эритманинг буфер сиғими қанча катта бўлса, у шунча кўп миқдордаги кислота ёки ишқор таъсиридан уз рН қийматини сақлай олади.

1 литр буфер эритмага қушилганида эритма рНни бир катталика узгартириш учун сарфланиши керак булган кучли кислота ёки асоснинг г-эквивалентлар сони айни эритманинг буфер сиғими деб аталади.

$$B = \frac{C}{\rho\text{H}_2 - \rho\text{H}_1}$$

B — буфер сиғими;
 C — кучли кислота ёки кучли асос г-эқв сони.

pH_1 — буфер эритманинг ишқор ёки кислота қушилишидан илгариги водород курсаткичи; pH_2 — ишқор ёки кислота қушилганидан кейинги рНнинг қиймати.

Буфер эритма усимлик ва ҳайвонлар организмида муҳим аҳамиятга эга. Қон, лимфа ва бошқа суюқликларнинг рН қийматини буфер эритмалар бир хилда сақлаб туради. Тупроқ ҳам маълум буфер хоссага эга. Бу буферликни тупроқ эритмасидаги гидрокарбонат тупроқ коллоидлари ва фосфатлар ҳосил қилади. Тупроқнинг буферлиги экиннинг нормал ривожланиши учун катта аҳамиятга эга.

Таркибини ўзгартириш йули билан рН қиймати турлича булган буфер эритмалар тайёрлаш мумкин (3- жадвал).

3- жадвал

Ацетагли буфер эритма тайёрлаш

pH	CH_3COOH 1н, мл	pH	CH_3COOH 1н, мл	pH	CH_3COOH 1н, мл
3,8	421,5	4,67	100,0	5,5	57,4
3,9	345,4	4,7	96,8	5,6	55,9
4,0	284,4	4,8	87,2	5,7	54,7
4,1	236,2	4,9	79,5	5,8	53,7
4,2	197,6	5,0	73,4	5,9	53,0
4,3	137,4	5,1	68,6	6,0	52,3
4,4	143,3	5,2	64,8	6,1	51,9
4,5	124,1	5,3	61,7	6,2	51,5
4,6	108,9	5,4	59,3	6,3	51,2

Зарурий рН га эга булган буфер эритма тайёрлаш учун 1 н сирка кислота эритмасидан 3- жадвалда курсатилган ҳажмда улчаб олинади, унга 50 мл 1 н NaOH эритмасидан қушилади ва дистилланган сув солиб умумий ҳажми 500 мл га етказилади.

Ўз-ўзини текшириш учун саволлар

1. Сифат анализнинг вазифалари нимадан иборат?
2. Макро-, микро- ва ярим микрометодлар билан анализлар утказишни тавсифлаб беринг.
3. Электролитик диссоциланиш назариясининг асослари нимадан иборат?
4. Электролитик диссоциланиш даражаси нима?
5. Электролитик диссоциланиш константаси нима?
6. KCl эритмасига кумуш нитрат эритмаси таъсир эттирилганда чукма ҳосил булади. Лекин $KClO_3$ эритмасига $AgNO_3$ қушилганида чукма пайдо булмайди. Бунинг сабабини тушунтириб беринг.
7. Аналитик реакциянинг сезгирлиги нималарга боғлиқ?
8. «Умумий реакция», «группа учун реакция», «характеристик реакция», «максус реакция» тушунчаларига характеристика беринг.
9. Қандай шароитда $(NH_4)_2C_2O_4$ таркибли реактив Ca^{2+} ионлари учун хос реактивга айланади?
10. Катсионларни водород сульфид ёрдамида аналитик группаларга ажратиш нимага асосланган?
11. Системали анализ методи билан булиб-булиб анализ қилиш методи орасида қандай фарқ бор?

13- §. КАТИОНЛАРНИНГ БИРИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИГА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

Катионлар бирикмаларининг биологик аҳамияти

Биринчи аналитик группага K^+ , Na^+ , NH_4^+ ва Mg^{2+} катионлари киради. Бу катионларнинг ҳаммаси рангсиз, шунинг учун ҳам анион рангли булган тақдирдагина (масалан, CrO_4^{2-} , MnO_4^- ва бошқалар) уларнинг тузлари ҳам рангли булади. Калий, натрий ва аммонийнинг деярли ҳамма тузлари, шунингдек, уларнинг гидроксидлари сувда яхши эрийди. Биринчи группа катионлари бир валентли. Бу группа катионларининг ҳаммасини биргалликда чуқтирувчи группавий реактив йуқ, чунки биринчи группа катионларининг куччилик тузлари сувда яхши эрийди.

Калий ва натрий металлари Д. И. Менделеев даврий системасининг I группа элементларига киради. Уларнинг гидроксидлари кучли ишқорлардир. Натрий, аммоний ва калийнинг нитрат, хлорид, карбонат, фосфат ва сульфидлари яхши эрувчан тузлардир. Аммоний иони узининг хоссаларига кура ишқорий металллар ионлари группасига яқин туради, лекин у ҳосил қиладиган аммоний гидроксид кучсиз ишқордир.

Аммоний тузлари узининг сувдаги эритмаларида гидролизланади, натрий ва калий тузларидан эса кучсиз кислоталарнинг (сирка кислота, карбонат кислота ва бошқаларнинг) тузларигина гидролизланади. Аммонийнинг ҳамма тузлари, калий ва натрий тузларидан фарқли улароқ, қиздирилганда парчаланиб учиб кетади. Аммоний тузларининг шу хоссасидан эритмалардан унинг ионларини йуқотишда фойдаланилади.

Магний метали даврий системанинг иккинчи группасига жойлашган, у K^+ , Na^+ ва NH_4^+ катионларидан уз хоссаларига кура фарқ қиладн. $Mg(OH)_2$ сувда ёмон эрийди, кучсиз асослар қаторида туради. $MgCO_3$, $Mg_3(OH)_2CO_3$, $Mg_3(PO_4)_2$, $MgHPO_4$ ва $(MgOH)_3PO_4$ иккинчи аналитик группа катионларининг тузларига ухшаб сувда кам эрийди. Лекин кислота ва аммоний тузлари эритмаларида яхши эрийди. $MgCO_3$ нинг аммоний тузлари эритмаларида эриши туфайли магний биринчи катионлар группасига киритилган.

Биринчи аналитик группа катионларининг бирикмалари муҳим биологик аҳамиятга эга. Уларнинг хлорид, нитрат, сульфат ва карбонат тузлари тупроқдан сувга тез утади. Шурланган тупроқ таркибида хусусан $NaCl$, Na_2SO_4 ва $NaHCO_3$ тузлари куп миқдорда учрайди. Ўсимликлар учун энг хавфлиси $NaHCO_3$ тузидир.

K^+ ҳамда NH_4^+ катионлари минерал уғитлар таркибига киради. Ўсимлик калийсиз уса олмайди. Бу катионлар $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3 , KCl ва K_2SO_4 тузлари ҳолида уғит сифатнда ишлатилади.

Магний катиони ўсимликлардаги яшил пигмент хлорофилл заррачлари таркибида учрайди.

Тирик организмда овқат ҳазм қилиш, нафас олиш, нерв импульсларини узатиш Na^+ ва K^+ ионлари иштирокида боради. Молларнинг

озуқаларига NaCl қушиб берилади. Унинг 0,9% ли эритмаси медицинада физиологик эритма сифатида ишлатилади. NaHCO_3 ва MgO ошқозон ширасидаги ортиқча кислоталиликни нейтраллаш учун ишлатилади.

Натрий сульфат $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ сурги дори сифатида ишлатилади.

Аммиакнинг сувдаги 10% ли эритмаси «новшадил спирт» номи билан маълум. Аммоний тузлари ва аммиак табиатда оқсил моддаларнинг чиришидан ҳосил булади. Уларнинг ферма биноларида, сув ҳавзаларида пайдо бўлишига ва микдорига қараб ифлосланиш даражаси аниқланади.

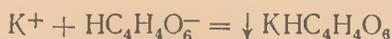
14. §. K^+ КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Реакциялар KCl , K_2SO_4 ёки KNO_3 тузларидан бирортасининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб ўтказилади.

1. Натрий гидротартрат $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ тузи K^+ ионлари бор эритмага таъсир эттирилганда оқ кристалл чўкма ҳосил булади:

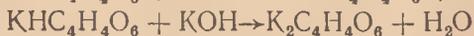
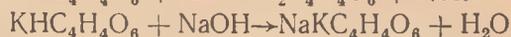
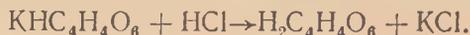


ёки ионли формада:



Ҳосил бўлган чўкма кучли кислоталарда, ишқорларда ва иссиқ сувда эрийди. Фақат CH_3COOH да эримайди. Купроқ микдор совуқ сувда ҳам эрийди. $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ тузининг эрувчанлиги бирмунча юқори бўлгани учун реакцияни калий тузларининг юқори концентрацияли эритмаларида рН 5—7 бўлган эритмаларда совуқ шароитда ўтказиш керак. Суюлтирилган эритмалар буғлатиш йули билан концентрланади.

Анализ учун қўлланиладиган эритманинг муҳити нейтрал (ёки жуда кучсиз кислотали) бўлишининг сабаби шундаки, кислотали муҳитда чўкма тартрат кислота ҳосил қилиб эрийди, ишқорий муҳитда урта ёки қушалоқ тузлар ҳосил булади:



Эритманинг рН > 7 булса CH_3COOH , аксинча рН < 7 булса CH_3COONa ишлатиб, муҳит нейтрал ҳолатга келтирилади.

Реакция ўтказиლაётган пробиркани сув оқимига тутиб туриш, шиша таёқча билан пробирка деворларини ишқалаш чўкма ҳосил бўлишини тезлаштиради.

K^+ ионини аниқлаш реакциясига эритмада иштирок этаётган NH_4^+ катиони ҳалал беради.

Реакциянинг бажарилиши. Калий тузининг 2—4 томчи эритмасига ушанча реактив қушилади. Пробиркани совуқ сув оқимида совитиб туриб, шиша таёқча билан пробирка деворларининг ички юзаси ишқаланади.

2. Натрий кобальтинитрит (натрий гексанитрокобальтиат) $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ калий ионлари билан $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ таркибли сариқ кристалл чукма ҳосил қилади:

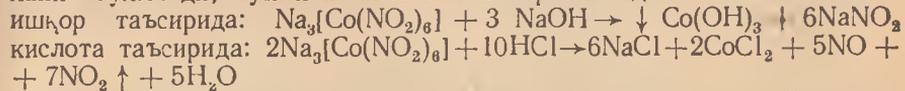


NH_4^+ иони ҳам худди шундай чукма ҳосил қилиб, калий ионини топишга халал беради, шунинг учун ҳам реакцияни унинг иштирокисиз ўтказиш керак.

Анализ ўтказиш учун янги тайёрланган $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ эритмасини ишлатиш лозим, чунки у сақланганида парчаланиб, пушти рангли Co^{3+} ионлари ажралиб чиқади. Бундай реактив иш учун яроқсиздир.

Эритмада CH_3COOH ёки CH_3COONa ёрдамида нейтрал ёки кучсиз кислотали муҳит ҳосил қилинади.

Ишқорий ҳамда кучли кислотали шароитларда реактивдан фойдаланиб бўлмайди, чунки комплекс ион парчаланаяди:



NH_4^+ иони ҳам худди шундай чукма ҳосил қилиб, калий ионини топишга халал беради, шунинг учун ҳам реакцияни унинг иштирокисиз ўтказиш керак.

Аммо сирка кислотали муҳитда реактив ҳам, ҳосил бўлган чукма ҳам барқарор. Анализ қилинаётган аралашмада йодидлар булса, реактив бузилади, чунки $2\text{J}^- \rightarrow \text{J}_2$ оксидланиш процессида реактив таркибидаги нитрит иони қатнашади.

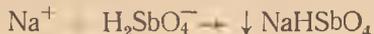
Реакциянинг бажарилиши. Калий тузи эритмасидан 2 — 3 томчи олиб, пробиркага солинади ва устига ушанча реактив қушилади. Реакция етарли даражада сезгир.

3. Аланганинг буялиши. Калий тузлари горелканинг рангсиз алангасини бинафша тусга киритади. Калий тузларига оз миқдорда натрий тузлари аралашган булади. Натрий эса алангани сариқ тусга киритади. Алангага кук шиша орқали қаралса, сариқ ранг шишада ютилиб бинафша ранг яхши кўринади. Шиша таёқчага қавшарланган Pt ёки нихром симни аввал конц. хлорид кислотада ювиб тозаланади. Тозаланган сим KCl эритмасида ёки конц. хлорид кислотада ҳулланиб, калийнинг бирорта қаттиқ тузига тегизилганида, симга кристалларидан бир нечтаси юқиб қолади. Сим горелка алангасининг пастки қисмидан киритилиб, унинг юқори температурали қисмига томон аста-секин кўтарилади. Аланга рангининг буялиши кўзатилади.

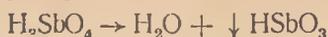
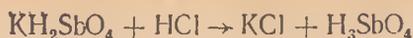
15- §. Na^+ КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Реакциялар NaCl , Na_2SO_4 ёки NaNO_3 тузларидан бирортасининг сувдаги эритмаси билан ўтказилади.

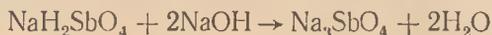
1. Калий дигидроантимонат KH_2SbO_4 натрий ионлари билан оқ кристалл чукма — натрий дигидроантимонат ҳосил қилади:



Реакция нейтрал муҳитда ўтказилади. Кислотали муҳитда реактив парчаланиб, метаантимонат кислота HSbO_3 нинг аморф чукмаси ҳосил бўлади:

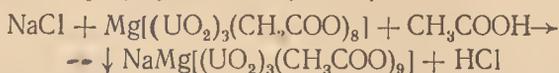


Реакцион аралашманинг кислотали муҳитини ишқор таъсир эттириб нейтраллаш керак. Кучли ишқорий муҳитда чукма эриб кетади:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий тузининг 4 — 5 томчи эритмасига тенг хажмда реактив қушилади. Текширилаётган эритмали пробирка совуқ сув оқимиға тутиб турилади, айни вақтда пробирка деворларининг ички юзаси шиша таёқча билан ишқаланиб борилади.

2. Магний уранилацетат ёки рух уранилацетат билан утказиладиган микрокристаллоскопик реакция. Натрий тузларининг нейтрал ёки сирка кислотали эритмалари юқорида айтилган реагентларнинг бири билан натрий магний уранилацетат ёки рух уранилацетат кристалларининг кукиш-сариқ чукмасини ҳосил қилади:



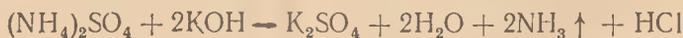
Реакциянинг бажарилиши. Шиша пластинкаға ёки соат ойнасиға натрий тузи эритмасидан бир томчи томизилади ва қуригунча буғлатилади. Шиша совутилади ва қуруқ қолдиқ ёниға сирка кислотанинг 2н. эритмаси билан туйинтирилган магний уранилацетат эритмасидан бир томчи томизилади. 1 — 2 минутдан сунг сариқ тусли октаэдр ва тетраэдр формадаги кристаллар ҳосил булиши кузатилади.

3. Аланганинг буялиши. Натрий тузлари горелканинг рангсиз алангасини сариқ тусға киритади. Реакция бажарилишида худди калий учун қилинган усулдан фойдаланилади.

16- §. NH_4^+ КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Реакциялар NH_4Cl ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тузларидан бирортасининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб утказилади.

1. Ишқорлар ёрдамида утказиладиган реакциялар. Аммоний тузларига уювчи ишқорлар NaOH ёки KOH қушиб қиздирилганда аммиак ажралиб чиқади:

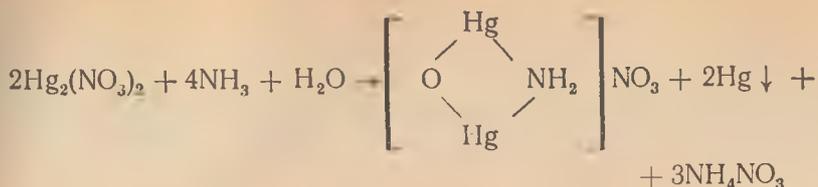


ёки



Ажралиб чиқаётган аммиакни уткир ҳидидан, қизил лакмус қоғозининг кукаришидан, концентранган хлорид кислота билан ҳулланган шиша таёқча аммиак ажралаётган пробирка оғзига яқинлаштирилганда «оқ тутун» ҳосил булишидан, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ тузининг эритмаси билан ҳулланган фильтр қоғоз пробиркадан чиқаётган газ таъсирида қорайишидан билиб олиш мумкин.

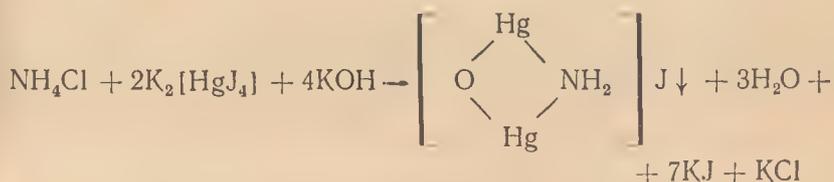
Симоб (I) нитрат тузи билан NH_3 нинг узаро таъсирлашув реакцияси қуйидагича боради:



Ҳисил булган симоб метали қоғозни қора тусга киритади.

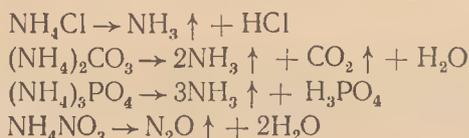
Реакциянинг бажарилиши. Аммоний тузининг 2—3 томчи эритмаси ёки озгина қуруқ тузи солинган пробиркага 3—4 томчи ишқор қушилади ва пробирканинг озига лакмус қоғоз тутиб турган ҳолда пробирка сув ҳаммомида қиздирилади. Лакмус қоғоз рангининг узгаришига эътибор бериш керак.

2. Несслер реактиви билан ўтказиладиган реакция. Несслер реактиви $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ ва KOH аралашмаси аммоний ионлари билан оксиди-меркураммоний йодиднинг қизил-қунғир чуқмасини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Аммоний тузининг 1 томчи эритмасига 5—6 томчи сув ва 1—2 томчи Несслер реактиви қушилади. Туқ сариқ ёки қоғоқ ранг чуқма ҳосил бўлиши кузатилади. (NH_4^+ нинг концентрацияси паст булса, эритма туқ сариқ рангга киради.) Бу реакция катта сезгирлик билан ажралиб туради.

3. NH_4^+ катионини эритмадан йўқотиш. Эритмадаги натрий ва калий катионларини аниқлаш реакцияларига аммоний катионлари ҳалал беришини дастлаб айтиб ўтган эдик. Шунинг учун текшири-лаётган эритмадан озроқ олиб, аммоний катионига сифат реакция ўтказилади. Агар эритмада аммоний иони булса уни, албатта, йўқо-тиш керак. Бу ишни амалга оширишда аммоний тузларининг хосса-ларидан, яъни улар қиздирилганда парчаланиб учиб кетишидан ёки газсимон моддалар ҳосил бўлишидан фойдаланиш керак, масалан:



Баъзан аммоний иони бор эритма формальдегид ва ишқор қушиб қиздирилади. Бунда оқ тусли чуқма — уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ҳосил бу-лади:



Чуқмани центрифугалаб ёки филтрлаб ажратиш мумкин. Центрифугатдан калий ионини аниқлаш учун фойдаланилади.

Реакциянинг бажарилиши. Таркибида биринчи аналитик группанинг ҳамма катионлари бўлган эритмадан 5—6 томчи олиб, тигелга ёки чинни косачага солинади ва қуригунича эҳтиётлик билан буғлатилади. Қуруқ қолдиқ «оқ тутун» ажралиб чиқиши тухтагунича қиздирилади. Кейин тигель совига, қуруқ модданинг бир неча заррачасидан олиб, 3—4 томчи сувда эритилади ва ишқор ёки Несслер реактиви ёрдамида аммоний ионининг эритмада қолмаганлигига ишонч ҳосил қилинади.

17-§. Mg^{2+} КАТИОНИГА ХСС РЕАКЦИЯЛАР

Реакциялар $MgCl_2$ ёки $MgSO_4$ тузларидан бирортасининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб ўтказилади.

1. Ўювчи ишқорлар билан бўладиган реакция.

Ўювчи ишқорлар $NaOH$ ёки KOH магний катионлари билан оқ аморф чукма $Mg(OH)_2$ ҳосил қилади:

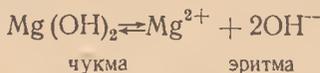


ёки



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

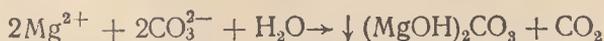
$Mg(OH)_2$ чукмаси кислоталарда ва аммоний тузларида эрийди. Бунга сабаб магний гидроксидининг асос эканлиги ҳамда аммоний тузларининг диссоциланишидан ҳосил булган NH_4^+ катиони эритмадаги OH^- ионларини боғлаб жуда кам диссоциланадиган NH_4OH ҳосил қилади ва эритмадаги OH^- ионлари концентрациясини кескин камайтиради. Натижада реакциянинг мувозанати унга силжийди, яъни чукма эриб кетади:



Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага магнийнинг бирор тузи эритмасидан 2—3 томчи олиб, унга ушанча миқдор ишқор эритмаси қушилади. Аморф чукма ҳосил булишига эътибор беринг. Бошқа пробиркага магний тузи эритмасидан 2 томчи олиб, унга дастлаб 2 томчи NH_4Cl нинг туйинган эритмасидан, сунгра 2 томчи NH_4OH эритмасидан томизинг. Чукма ҳосил бўлмайди.

2. Эрувчан карбонатлар билан бўладиган реакция. Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузларининг эритмалари таъсирида Mg^{2+} катиони асос тузлар ҳосил қилиб чукмага тушади:





Реакция суст боради, одатда эритма қайнатилганида ёки узоқ вақт тургандан сўнг чуқма ҳосил була бошлайди. Чуқма кислоталарда ва аммоний тузларида эрийди.

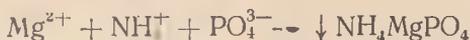
Аммоний карбонат таъсирида магний катиони чуқмага тушади:



Бу қайтар реакция, унинг мувозанати чапга томон силжиган бўлади. Агар аралашмада NH_4Cl тузи мавжуд бўлса, чуқма умуман ҳосил бўлмайди. $(\text{MgOH})_2\text{CO}_3$ тузининг аммоний тузларида эрувчанлигидан фойдаланиб, магний катиони иккинчи группа катионларидан ажрати-либ, биринчи группа катионлари қаторида урганилади.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркадаги магний тузининг 2—3 томчи эритмасига худди ушанча Na_2CO_3 эритмасидан қушилади ва ҳосил бўлган аралашма қайнагунича қиздирилади.

3. Натрий гидрофосфат Na_2HPO_4 магний тузлари билан NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида реакцияга киришиб, минерал кислоталарда ва CH_3COOH да эрийдиган қушалоқ туз—аммоний магнийфосфат NH_4MgPO_4 нинг оқ кристалл чуқмасини ҳосил қилади:

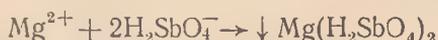


Бу туз 6 молекула сув билан бирга кристалланади; унинг формуласи $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дир.

Реакциянинг бажарилиши. Магний тузининг 2—3 томчи эритмасига худди ушанча миқдорда NH_4OH ва ҳосил бўлган чуқма $\text{Mg}(\text{OH})_2$ эригунича аралашмани чайқатиб турган ҳолда NH_4Cl эритмасидан қушилади.

Тиниқ эритмага Na_2HPO_4 реактивидан 4—5 томчи қушиб, шиша таёқча билан аралаштириб турилади. Баъзан чуқма ҳосил булиши учун 15—20 минут вақт кетади.

4. Калий дигидроантимонат билан буладиган реакция. Mg^{2+} ионлари KH_2SbO_4 билан $\text{Mg}(\text{H}_2\text{SbO}_4)_2$ нинг оқ кристалл чуқмасини ҳосил қилади. Чуқма кислоталарда эрийди:

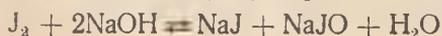


Агар эритмада Mg^{2+} иони мавжуд бўлса, натрий катионини KH_2SbO_4 билан аниқлаш мумкин эмас. Бунинг учун олдин Mg^{2+} ионини ишқорлар ёрдамида эритмадан йуқотиш керак.

Реакциянинг бажарилиши. MgCl_2 тузининг 2—3 томчи эритмасига шунча KH_2SbO_4 реактиви қушилади ва пробирка деворларининг ички томони шиша таёқча билан ишқалаб турилади.

5. В. И. Петрашень реакцияси. Йодли сув, ишқор иштирокида Mg^{2+} ионлари билан қизил-қуңғир чуқма ҳосил қилади.

Реакциянинг бажарилиши. 2 томчи йодли сувга 1 томчи NaOH эритмасидан қушилади ва суюқлик рангсизлангунча чайқатилади:



Сунгра $MgCl_2$ тузи эритмасидан 1 томчи қўшилади ва қизил-қўнғир чўкма ҳосил булиши кузатилади. Mg^{2+} ионлари ишқорнинг гидроксил ионларини боғлайди ва мувозанатни J_2 ҳосил булиш томонига силжитади.

Mg^{2+} ионига $NaOH$ таъсири туфайли ҳосил булган $Mg(OH)_2$ чўкмасига аралашиб ютилади ва чўкмани қизил-қўнғир тусга киритади.

18- §. БИРИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

Na^+ , K^+ , NH_4^+ ва Mg^{2+} ионларининг аралашмаси анализига киришар эканмиз, уч нарсани унутмаслик керак: 1. Биринчи группанинг Na^+ ва K^+ ионлари аммоний ионини ва NaH_2PO_4 ёрдамида магний ионини топишга халал бермайди. 2. K^+ ионини топишга аммоний ионлари халал беради. 3. KH_2SbO_4 ёрдами билан Na^+ ионлари борлигини аниқлашга NH_4^+ ва Mg^{2+} ионлар халал беради. Шунинг учун биринчи группа катионлари аралашмаси қуйидаги тартибда анализ қилинади. Энг аввал берилган эритманинг рН и аниқланади (бунинг учун индикаторлардан ёки универсал индикаторли қоғоздан фойдаланилади). Шундан кейин аммоний ионининг бор-йўқлиги аниқланади, чунки аммоний иони калий ва натрий ионларини топишга халал беради. Агар аралашма таркибида аммоний катион булса, эритма буғлатилади ва қуруқ қолдиқ қаттиқ қиздирилиб ундан аммоний иони йўқотилади. Сунгра қуруқ қолдиқ сувда эритилиб, Na^+ ва K^+ катионларини аниқлаш учун қолдирилади.

Натрий катионини KH_2SbO_4 реактиви билан аниқлашда Mg^{2+} иони

4- жадвал

Катионларнинг I аналитик группасига хос реактивлар

Реактивлар	катионлар			
	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{2+}
KH_2SbO_4	NaH_2SbO_4 оқ чўкма	—	$HSbO_3$ оқ чўкма	$Mg(H_2SbO_4)_2$ оқ чўкма
$NaNH_4H_4O_6$	—	$KHC_4H_4O_6$ оқ чўкма	$NH_4HC_4H_4O_6$ оқ чўкма	—
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	—	$K_3[Co(NO_2)_6]$ сарик чўкма	$(NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$ сарик чўкма	—
$NaOH$ ёки KOH	—	—	NH_3 газ ажралади	$Mg(OH)_2$ оқ чўкма
Тузларнинг қиздиришга муносабати	қийин учувчан	қийин учувчан	учувчан	қийин учувчан
Алангани буяши	сарик	оч бинафша	—	—

халал беради, зарур булганда Mg^{2+} иони ишқор КОН таъсир эттирилиб, $Mg(OH)_2$ ҳолида чуқтирилади.

K^+ ионини $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ёки $NaHC_4H_4O_6$ реактивлари билан аниқлашга Na^+ ва Mg^{2+} катионлари халал бермайди.

Аммоний ва магний катионларига хос сифат реакцияларни утказишга натрий ва калий катионлари халал бермайди.

Катионларнинг биринчи аналитик ГРУППАСИГА реактивларнинг хусусий таъсирини 4-жадвалдан кўриш мумкин. Ана шу хусусиятларни ҳисобга олган ҳолда, биринчи группа катионларининг аралашмаси қуйидаги тартибда анализ қилинади.

1. Аммоний ионини аниқлаш. Пробиркага 5 томчи анализ қилинадиган эритмадан солинади, устига ушанча 2 н концентрацияли Na_2CO_3 ёки $NaOH$ эритмасидан томизилади. Пробиркадаги аралашма чайқатилади ва горелканинг кучсиз алангасида эритма қайнагунича қиздирилади. Аммиак ажралиб чиқаётганлигини хидидан ёки ҳул қизил лакмус қоғозининг пробирка оғзида ажралиб чиқаётган аммиак таъсирида кукаринишдан билиш мумкин.

Несслер реактиви ёрдамида ҳам аммоний катионини аниқлаш мумкин (15-§ га қараи).

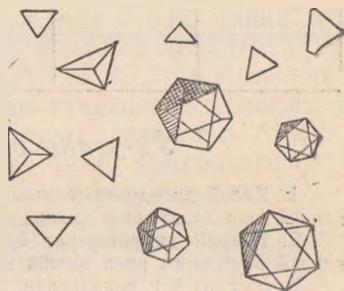
2. Магний ионини аниқлаш. Текшириляётган эритманинг 2—3 томчисига 2—3 томчи 2н HCl қушиб кислотали муҳит ҳосил қилинади, сунгра 2—3 томчи Na_2HPO_4 томизилади (зарур булса, яна бир неча томчи Na_2HPO_4 эритмаси қушилади). Бундан кейин то аммиак ҳиди келгунча 2н NH_4OH эритмасидан қушиб аралаштирилади. Агар берилган аралашма таркибида магний булса, магний-аммоний фосфат $MgNH_4PO_4$ нинг оқ кристалл чуқмаси ҳосил булади.

3. Калий ионини аниқлаш. Бунинг учун $Na_3[Co(NO_2)_6]$ реактивидан фойдаланилади.

Пробиркага анализ қилинаётган эритмадан 1—2 томчи солинади, лакмус қоғоз ёрдамида унинг муҳити текширилади. Кислотали эритмани $NaOH$ билан, ишқорий муҳитни эса CH_3COOH билан нейтраллаб, нейтрал эритмага 2—3 томчи $Na_3[Co(NO_2)_6]$ эритмасидан қушилади. Сарик тусли чуқманинг $K_3Na[Co(NO_2)_6]$ ҳосил бўлиши эритмада K^+ иони борлигини кўрсатади (15-§ га қараи).

4. Натрий ионини аниқлаш. Na^+ ионини аниқлаш мақсадида KH_2SbO_4 ёки магний ёки рух уранилацетат тузлари ишланилади (15-§ га қараи).

Анализ қилинаётган эритма кислотали муҳитга эга булса KOH билан, ишқорий булса CH_3COOH билан нейтралланиши. Нейтрал муҳитли эритмадан 2—3 томчи олиб, унинг устига шунча миқдорда KH_2SbO_4 эритмаси қушилади. Оқ кристалл чуқма ҳосил бўлиши эритмада Na^+ ионлари борлигини кўрсатади. (Магний халал беради, шунинг учун аввал магнийни йуқотиш керак. KOH қушиб, магний $Mg(OH)_2$ ҳолида чуқтирилади)



10- расм. $CH_3COONa \cdot (CH_3COO)_2CO_2$ кристаллари.

Магний ёки рух уранилацетатдан ҳам микрокристаллоскопик усул билан Na^+ ионларини аниқлаш мақсадида фойдаланиш мумкин.

Биринчи группа катионларидан иборат аралашмани анализ қилиш тартиби схемаси 5-жадвалда берилган.

5-жадвал

Биринчи группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби

<p>Дастлабки синовлар: (эритманинг бир қисмидан)</p> <p>а) NH_4^+ ни аниқлаш (ишқор қушиб қиздириш ёки Несслер реактиви билан)</p> <p>б) Mg^{2+} ни аниқлаш ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ иштирокида Na_2HPO_4 билан)</p>		
<p>Эритмадан NH_4^+ ионини йуқотиш учун эритма буғлатилади, қолган қуруқ қолдиқ аммоний тузлари тулиқ парчалангунча қиздирилади, қуруқ қолдиқдан озгина сулда эритилади ва Несслер реактиви ёрдамида NH_4^+ иони йуқлигига ишонч ҳосил қилинади.</p> <p>Қуруқ қолдиқ сулда эритилади, лойқа ҳосил булса центрифугаланади.</p>		
<p>Чукма (Mg(OH)Cl) ташланади</p>	<p>Центрифугат: K^+, Na^+, Mg^{2+} ионлари. $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ёрдамида эритманинг бир қисмидан K^+ ионини аниқлаш.</p> <p>Эритмага KOH таъсир эттириб, Mg^{2+} ионини Mg(OH)_2 ҳолида чукмага тушириш.</p>	
	<p>Чукма: Mg(OH)_2</p>	<p>Центрифугат: Na^+, K^+ ионлари (ортиқча KOH) K_2SbO_4 ёрдамида Na^+ ионини аниқлаш. (Эритма буғлатилади ва Na^+ ионларининг концентрацияси купайтирилади, муҳит HCl билан нейтралланади).</p>

Ўз-ўзини текшириш учун саволлар

1. Қалий дигидроантимонат ёрдамида Na^+ нинг бор-йуқлигини аниқлаш учун қандай шартларга риоя қилиш керак?
2. Натрий гидротартрат ёрдамида K^+ ионининг бор-йуқлигини аниқлаш учун қандай шартларга риоя қилиш керак?
3. Na^+ ва K^+ ионларининг бор-йуқлигини Mg^{2+} катиони иштирокида аниқлаш мумкинми?
4. Эритмадан қандай қилиб NH_4^+ ионларини йуқотиш мумкин?
5. Эритмадан Mg^{2+} ионларини қандай йуқотиш мумкин?
6. Магний гидроксид ва магний гидроксикарбонатнинг аммоний тузларида эришни қандай изоқлаш мумкин?
7. Mg^{2+} катионини учун энг характерли реакцияни кўрсатинг. Уша реакцияни амалда утказиш учун қандай шароит талаб қилинади?
8. Аммоний карбонат нима сабабдан Mg^{2+} ионини тулиқ чуктира олмайди?
9. Mg^{2+} ионининг бор-йуқлигини аниқлашга қайси ионлар халал беради?

КАТИОНЛАРНИНГ ИККИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИ

10-§. ИККИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИ АНАЛИЗИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Иккинчи аналитик группа катионларининг хоссаларини урганиш процессида катионларни бир-бирдан ажратишдек муаммога илк бор дуч келамиз. Ана шу туфайли чуқмаларнинг ҳосил булиши ёки эриши билан боғлиқ процессларнинг назарий асосларини билиш муҳим аҳамиятга эга.

1. Эрувчанлик кўпайтмаси. III бобда гомоген (бир жинсли) системалар ҳосил қилган электролитлар ионлари орасидаги баъзи бир мувозанатларни ургандик (11-§).

Анализ процессида анчагина мураккаб гетероген (кўп жинсли) системалар билан ҳам иш олиб боришга тўғри келади. Модданинг туйинган эритмаси ва унинг шу эритма тагидаги чуқмадан иборат система узаро аралашмайдиган икки суюқлик каби гетероген системалар жумласига киради.

Гетероген системанинг бир-бирдан чегара сиртлари билан ажраладиган айрим қисмлари фаза деб аталади.

Масалан: чуқма билан туйинган эритмадан иборат система икки фазали системадир.

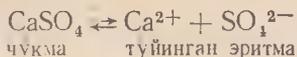
Чуқтириш реакциялари аналитик ишларда кенг қўлланилади. Шунинг учун ҳам уларни урганиш аналитик химия учун ниҳоятда муҳим аҳамиятга эга.

Бирор қийин эрувчан туз, масалан CaSO_4 чуқмаси (биринчи фаза) юзасига тегиб турадиган шу тузнинг туйинган эритмаси (иккинчи фаза) бор деб фарз қилайлик. Иккала фаза орасида мувозанат ҳолаги қарор топади, чунки бу ерда икки қарама-қарши процесс содир бўлади:

а) чуқманинг эриши; CaSO_4 кристалл панжараси таркибидаги Ca^{2+} ҳамда SO_4^{2-} ионларининг, сувнинг қутбланган молекулалари таъсирида аста-секин қаттиқ модда сиртидан эритмага ўтади, унинг тезлиги v_1 бўлсин.

б) чуқманинг ҳосил булиши; эритмадаги Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионларининг ўзаро еки чуқмадаги кристаллар сирти билан туқнашиши натижасида CaSO_4 тузи ҳолида чуқмага туша боради; унинг тезлиги v_2 бўлсин.

Шундай қилиб, CaSO_4 тузининг чуқмаси билан эритмадаги Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионлари орасида динамик мувозанат қарор топади:



Динамик мувозанат қарор топган вақтдан бошлаб эритмадаги Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионларининг ёки чуқмадаги CaSO_4 молекулаларининг сони таърифе қийматга тенг бўлиб қолади (бошқача айтганда, неча молекула CaSO_4 эритмага ўтса, туйинган эритмадаги Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионларининг худди ушанча молекула ҳосил бўлади). Эриш ҳамда чуқма ҳосил булиш процесслари учун массалар таъсири қонунини қўллаш туфайли (таърифе температурада) қарор топган динамик мувозанат-

ни бошқариш учун аҳамиятга эга булган қонуниятлар келтириб чиқарилиши мумкин.

Чукманинг эриш тезлиги v_1 вақт бирлиги ичида қанча Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионлари эритмага утишини кўрсатади. Тезлик сирт бирлигидаги Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионлари сонига пропорционалдир. Вақт утиши билан ушбу ионларнинг кристаллар юзасидаги сонини ўзгармас деб қабул қилиш мумкин: $v_1 = k_1 S$

бу ерда: k_1 — ўзгармас температурада доимий миқдор.

S — чукманинг эритмага тегиб турган сирти. Қайтар процесс, яъни Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионларининг CaSO_4 кристаллари сиртига чуқиш тезлиги v_2 ана шу ионларнинг чукмадаги кристаллар сирти билан тўқнашиши сонига боғлиқ. Охирги катталик ионларнинг эритмадаги концентрациясига тўғри пропорционал равишда ўзгаради.

Демак, $v_2 = k_2 [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot S$

бу ерда S — чукма сирти, k_2 — ўзгармас температурада доимий миқдор.

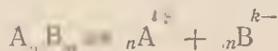
Туйинган эритмада мувозанат қарор толгани учун $v_2 = v_1$ бўлади, уларнинг қиймати қуйилса $k_2 [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot S = k_1 \cdot S$

ёки $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{k_1}{k_2}$

Икки ўзгармас доимий қийматларнинг нисбати $\frac{k_1}{k_2}$ ҳам ўзгармас катталикдир, уни ЭК (эрувчанлик купайтмаси) билан белгилаймиз.

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} = \text{const}$$

ЭК қиймати тузнинг эрувчанлигини характерлайди. Қийин эрувчан электролитнинг туйинган эритмасидаги ионлар концентрациясининг купайтмаси ўзгармас температурада ўзгармас миқдордир. Агар кам эрувчан электролитнинг таркиби $A_n B_m$ формулага мувофиқ келса унинг электролитик диссоциланиш тенгламаси



эрувчанлик купайтмаси

$$\text{ЭК}_{A_n B_m} = [A^{l+}]^n \cdot [B^{k-}]^m$$

ифодага мувофиқ келади:

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

Моддаларнинг эрувчанлик купайтмаси эрувчи модданинг табиатига, температурага ва эритувчига боғлиқ.

Модданинг эрувчанлиги маълум булса, ундан фойдаланиб ЭКнинг қийматини ҳисоблаш мумкин. Аксинча ЭКнинг қийматидан фойдаланиб модданинг эрувчанлигини (1 литр эритмадаги молекулар ёки граммлар сонини) аниқлаш мумкин.

Буни қуйидаги мисолларда куриб чиқамиз:

1- мисол. PbCl_2 туйинган эритмасининг 1 литрида 25°C да 11г PbCl_2 борлиги маълум. $\text{ЭК}_{\text{PbCl}_2}$ ни ҳисобланг.

Ечиш: 1 г-моль $PbCl_2$, 278 га тенг, эрувчанлик моль/л билан ифодаланса $11:278 = 0,039$ ёки $3,9 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Бу туз қуйидаги тенглама буйича диссоциланади: $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$. Эритмадаги $PbCl_2$ тузи ионлар ҳолатида бўлади. Ионларнинг концентрацияси

$$[Pb^{2+}] = 3,9 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

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

$$\begin{aligned} \mathcal{E}K_{PbCl_2} &= [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 3,9 \cdot 10^{-2} \cdot (7,8 \cdot 10^{-2})^2 = 237,9 \cdot 10^{-6} \approx \\ &\approx 2,4 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

2-мисол. Хона температурасида $\mathcal{E}K_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$, $BaSO_4$ тузининг эрувчанлигини ҳисобланг.

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

$$\text{Демак, } [Ba^{2+}] = X \text{ моль/л}$$

$$[SO_4^{2-}] = X \text{ моль/л}$$

$$\mathcal{E}K_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = X \cdot X = X^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}$$

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

$BaSO_4$ тузининг граммларда ифодаланган эрувчанлиги қуйидагича топилади:

$$1 \text{ моль } BaSO_4 \text{ тузи} - 233,4 \text{ г келади}$$

$$1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \text{ —»— } x \text{ г —»—}$$

$$X = \frac{233,4 \cdot 1,05 \cdot 10^{-5}}{1} = 2,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л}$$

2. Чукма ҳосил бўлиши ва унинг эриши билан $\mathcal{E}K$ орасидаги боғланиш. Эрувчанлик купайтмаси қондасидан фойдаланиб тўйинмаган, тўйинган ва ута тўйинган эритмаларда содир буладиган процессларнинг моҳиятини тулиқ тушуниш мумкин. Эрувчанлик купайтмасига асосланиб, бирор тузнинг тўйинмаган эритмасини тўйинган эритмага ва ҳатто ута тўйинган эритмага айланишини назарий жиҳатдан изоҳлаш мумкин. Бунинг учун шу эритмага у билан ўмумий ионга эга булган бошқа электролит қушиш лозим. Масалан, $CaSO_4$ нинг тўйинмаган эритмасига $CaCl_2$ қушиш туфайли Ca^{2+} ионларининг концентрацияси оширилса, у ҳолда эритмада эркин ионлар концентрацияси $\mathcal{E}K_{CaSO_4}$ дан катта бўлиб қолади. Эритма тўйинмаган эритмадан тўйинган эритмага, сунг эса ута тўйинган эритмага айланилади ва $CaSO_4$ чукмаси ҳосил булади. Эритмада Ca^{2+} ва SO_4^{2-} ионларининг концентрациялари купайтмаси $\mathcal{E}K_{CaSO_4}$ қиматига тенг бўлувчи чуқиш давом этади:

$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \mathcal{E}K_{CaSO_4}$ булганда тўйинмаган эритмага эгамиз, бу ҳолда чукма ҳосил булмайди;

$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = \mathcal{E}K_{CaSO_4}$ булганда туйинган эритмага эгамиз; чукмадаги туз билан эритмадаги туз орасида динамик мувозанат қарор толади:

$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > \mathcal{E}K_{CaSO_4}$ булганда ута туйинган эритмага эгамиз; бу ҳолда чукма ҳосил булиш тезлиги v_2 эриш тезлиги v_1 дан катта:

$$v_2 > v_1.$$

Шундай қилиб, ҳар қандай қийин эрийдиган электролит унинг эритмасидаги ионлар концентрациялари кўпайтмаси айни температурадаги ЭК қийматидан катта булгандагина электролит чукмага тушади.

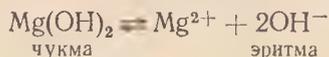
Ўшаш таркибли тузларнинг ЭК қийматлари маълум бўлса, уларнинг чукмага тушиш кетма-кетлигини олдиндан антиб бериш мумкин.

Масалан, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} катионлари сульфатлари чукмага тушиш тартиби шундайки, аввал $BaSO_4$, сунгра $SrSO_4$ ва охирида $CaSO_4$ чукмага тушади, чунки

$$\mathcal{E}K_{BaSO_4} = 9,9 \cdot 10^{-11} < \mathcal{E}K_{SrSO_4} = 3,6 \cdot 10^{-7} < \mathcal{E}K_{CaSO_4} = 6,62 \cdot 10^{-4}$$

Бу конуниятни таркиби ҳар хил булган тузлар учун куллаш мумкин эмас. Масалан: $\mathcal{E}K_{AgCl} > \mathcal{E}K_{Ag_2CrO_4}$ булишига қарамасдан кумуш хлорид тузининг эрувчанлиги Ag_2CrO_4 нинг эрувчанлигидан кам.

Сувда қийин эрийдиган электролит чукмасини эритиш учун шу чукмага чукма ионларидан бирини боғлай оладиган бошқа электролит қушиш керак. Шу сабабли магний гидроксид $Mg(OH)_2$ чукмаси ва магнийнинг асосли тузлари аммоний тузлари мавжуд булган муҳитда эриб кетади. Магний гидроксид учун қуйидаги мувозанат ҳолати мавжуд:



Бу гетероген системага NH_4Cl эритмасидан қушилганда NH_4^+ ионлари OH^- ионларини боғлаб, кам диссоцилладиган NH_4OH молекуларини ҳосил қилади. Бунинг натижасида эркин ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 < \mathcal{E}K_{Mg(OH)_2}$ бўлиб қолади, яъни туйинган эритма туйинмаган эритмага айланади. Натижада $Mg(OH)_2$ чукмаси эритмага ўтади. Эриш процесси

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = \mathcal{E}K_{Mg(OH)_2}$$

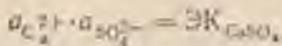
булгунча давом этади.

Хулоса: өз эрийдиган кучли электролит эритмасида ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси шу модданинг ЭК сидан кичик булса, чукма эрийд.

Одатда чукманинг эриш тезлиги ўзи билан бир хил (яъни умумий) ионлари булмаган бошқа яхши эрийдиган электролитлар иштирокида ортиб кетади. Масалан: $BaSO_4$, $SrSO_4$ ва $CaSO_4$ чукмаларининг эрувчанлигини $NaCl$, KCl , $NaNO_3$, KNO_3 тузлари сезиларли даражада оширади. Масалан, 1 л эритмадаги $BaSO_4$ тузининг эрувчанлиги $1,05 \cdot 10^{-5}$ моль/л га тенг. Шу эритмага 0,1 моль KNO_3 тузи қушилса

NaSO_4 нинг эрувчанлиги $2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л га етади. Демак, қушилган KNO_3 тузи BaSO_4 нинг эрувчанлигини тахминан 2,2 марта оширади. Бунда қушиладиган тузнинг концентрацияси қанча катта булса эрувчанлик шунча купроқ ортади. Бу ҳодиса туз эффекти деб аталади.

Электролит (CaSO_4) эрувчанлигининг бошқа тузлар қушилганда ортишини эрувчанлик купайтмасининг оддий тенгламасидан фойдаланиб тушунтириш мумкин эмас, бу ерда ионларнинг активлигидан (а) фойдаланиш керак



ёки

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}] \cdot f_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{ЭК}_{\text{CaSO}_4}$$

бунда f — ионларнинг активлик коэффициентлари.

Активлик ва концентрация орасидаги боғлиқлик: $a = f \cdot c$ формула билан ифодаланadi (бу ерда a — активлик, c — концентрация, f — активлик коэффициенти).

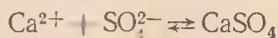
Электролит эритмасига қандайдир эрувчан бегона туз киритилганда системадаги ионларнинг умумий концентрацияси ортади, натижада ионларро масофа узгаради ва бунга боғлиқ равишда ионларро таъсирланиш кучининг қиймати ҳам узгаради. Ba^{2+} ва SO_4^{2-} ионларининг кристалл сирти билан туқнашиш эҳтимоллиги ҳам камаяди. Бунда эрнш процессининг тезлиги чукма ҳосил булиш тезлигидан катта булади.

Шуни эсда тутиш керакки, эрувчанлик купайтмаси қондасини фақат сувдаги эрувчанлиги 0,01 моль/л дан ошмайдиган, қийин эрийдиган электролитлар учун қуллалаш мумкин.

3. Чукма ҳосил булишига таъсир этувчи омиллар. Чуктирилаётган катионни чукмага тулиқ утказилиши қушилаётган чуктирувчи реагентнинг миқдорига ва диссоциланиш ёки гидролизланиш даражасига, чуктирилаётган эритма рН нининг қийматига боғлиқ.

Агар ҳосил буладиган чукма сувда анча эрувчан булса бирор ионни тулиқ чуктириш учун чуктирувчи реактивдан мулроқ, яъни уш тенглама буйича талаб этиладиган миқдоридан тахминан 1,5 мартагача купроқ қушиш керак.

Масалан, Ca^{2+} ни SO_4^{2-} иони билан чуктиришда кальцийнинг бирор тузи эритмасига қушилаётган $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ реактивидан мулроқ қушилади, чунки



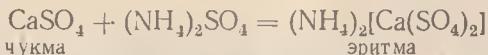
мувозанатни унга силжитиш учун SO_4^{2-} ионларининг концентрацияси каттароқ булиши керак.

Реактивдан ҳаддан ташқари ортиқча қушиш ҳам мақсадга мувофиқ эмас, чунки бунинг натижасида осон эрийдиган моддалар (иордон тузлар ёки комплекс бирикмалар) ҳосил булиши учун шароит

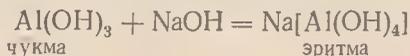
яратилган булади. Масалан, Ca^{2+} катионини чуқтиришда $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ туздан реактив сифатида фойдаланилганда:



CaSO_4 чуқмаси ҳосил булади. Агар чуқма ҳосил булган эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ реактивдан кўшишни давом эттирсак, сувда эрувчан комплекс туз ҳосил булади:



Амфотер гидроксидларнинг чуқмалари ҳам чуқтирувчи реактив, яъни ишқорнинг ортиқча миқдориди эрийди:



Баъзан иккинчи группа катионларининг сувда эрнмайдиган карбонатлари бикарбонатларга айланиб, чуқмадан эритмага ўтади.

Чуқтириш процессини тулиқ амалга ошириш учун ишлатиладиган реактивнинг диссоциланиш даражаси муҳим аҳамиятга эга. Чунки чуқтирувчи ионнинг концентрацияси реактив модданинг диссоциация даражасига боғлиқ. Масалан, Mg^{2+} иони NH_4OH ёки NaOH ёрдамида чуқтирилиши мумкин. Аммо NH_4OH қушиб эритмадаги Mg^{2+} катионларининг барчасини чуқмага тушириб булмайди. Чунки 0,1 М концентрацияли NaOH эритмасида $\alpha = 100\%$, шундай концентрацияли NH_4OH эритмасида эса $\alpha = 1\%$ га тенг. Демак, чуқтирувчи OH^- ионларининг концентрацияси NH_4OH дан фойдаланганимизда NaOH дан фойдаланганимизга нисбатан 100 марта кам.

Эрувчанлик купаитмасига кура:

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

яъни тенгламадан $[\text{OH}^-]^2 = [100]^2 = 10000$ эканлиги маълум булади. Ёки гидроксил ионлари концентрациясининг 100 мартага камайиши чуқмага тушмасдан қолган Mg^{2+} катионлари сонини 10000 мартага оширади.

Демак, чуқтиришни тулиқ амалга ошириш мақсадида яхши диссоциланувчи, яъни диссоциация даражаси $\alpha > 50\%$ булган реактивлардан фойдаланиш керак.

Чуқтириш процессида ишлатиладиган реактивларнинг гидролизланишини ҳам ҳисобга олиш керак. Кучли асос ва кучсиз кислотадан, аксинча кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳамда кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил булган тузлар гидролизланади. Масалан, иккинчи группа катионларининг группа реагенти осон гидролизланади:



NH_4HCO_3 нинг диссоциланиши натижасида ҳосил буладиган HCO_3^- аниони катнонларни чуқтириш учун яроқсиз. Бошқача айтганда группа реагентларининг гидролизланиши тулиқ чуқиш процессига акс таъсир курсатади. Юқоридаги гидролизнинг олдини олиш ҳамда мувозанатни чапга силжитиш мақсадида эритмага NH_4OH қушилади.

Эритманинг муҳити (рН) ҳам чуқма ҳосил булиш процессига сезиларли таъсир курсатади.

Ҳар бир ионнинг тула чуқиши учун водород ионларининг концентрацияси маълум қийматда булиши керак. Демак, чуқтиришни амалга оширишдан олдин эритманинг рН ини текшириш зарур.

Эритм га кислота, ишқор ёки буфер аралашма қушиш билан анализ утказиш учун керакли рН қиймат ҳосил қилинади. Кислота ёки ишқорни шундай танлаш керакки, улар кейинги утказиладиган анализларда халал бермайдиган булсин. Масалан, K^+ ионини аниқлашдан олдин, агар муҳит кислотали булса, эритмани фақат $NaOH$ билан нейтраллаш мумкин. Чунки NH_4OH таркибидаги NH_4^+ иони K^+ ионини аниқлашга халал беради.

20- §. КАТИОНЛАРНИНГ ИККИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИГА УМУМЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

Иккинчи группа катионларига Ca^{2+} , Sr^{2+} ва Ba^{2+} ионлари киради. Улар Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасида II группанинг асосий группачасига жойлашган ишқорий-ер металллардир. Кальцийдан барийга томон металлларнинг активлиги ортиб боради. CaO , SrO ва BaO оксидлар сувда эриб гидроксидлар ҳосил қилади. Уларнинг гидроксидлари кучли ишқорлар жумласига киради.

Иккинчи группа катионларининг карбонатлари сувда эримайди, аммо HCl , HNO_3 ва CH_3COOH эритмаларида яхши эрийди. Ана шунинг учун $(NH_4)_2CO_3$ тузидан группа реагенти сифатида фойдаланилади. Ушбу группа катионларининг сульфат, фосфат ҳамда оксалатлар куринишидаги тузлари ҳам сувда кам эрийди.

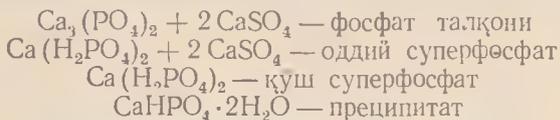
BaS , SrS ва CaS сульфидлар эса яхши эрийди, шу хоссасига асослаиб иккинчи группа катионларини сульфидлари сувда эримайдиган III—V группа катионларидан ажратиш мумкин.

Ca^{2+} , Sr^{2+} ва Ba^{2+} катионлари рангсиз.

Кальций ионлари тупроқ таркибидаги кичик заррачалар сиртига жойлашади. Тупроқнинг ютиш сифими унинг таркибидаги кальций ионларига боғлиқ.

Тупроқ структураси, сув-ҳаво режими ҳам кальций миқдорига боғлиқ. Кислотали тупроқда Ca^{2+} ионлари H^+ ионларига, шуртоб тупроқларда эса Na^+ катионларига алмашинган булади. Кислоталиги юқори булган тупроқлар оҳакланади ($CaCO_3$ оҳактошдан фойдаланилади), шурхок тупроқларга эса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ гипс қушилади.

Таркибида кальций ва фосфор булган бирикмалар қишлоқ хужалигида фосфорли уғитлар номни билан ишлатилади.



Шунингдек кальцийнинг азотли бирикмаларидан кальций цианамид $CaCN_2$, кальцийли селитра $Ca(NO_3)_2$ кабилар ҳам юқорида эслатилган мақсадларда ишлатилиши мумкин.

Кальций ионлари $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ тузи ҳолида қаттиқ сув таркибида булади.

Тупроқ ва экиннинг Ca^{2+} ионига булган талаби маромида сугориш ва истеъмол қилиш натижасида маълум даражада қондирилади.

Ba^{2+} ионлари заҳарли, лекин BaSO_4 тузи эримайди ва шунинг учун ҳам зарарсиз. BaSO_4 медицинада рентгеноскопияда ишлатилади.

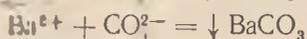
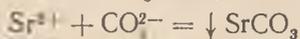
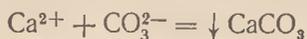
BaCl_2 ва BaCO_3 тузлари қишлоқ хўжалигида заҳарли химикатлар сифатида ишлатилади.

21-§. ГРУППА РЕАГЕНТИ ВА УЧИНГ ИККИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИГА ТАЪСИРИ

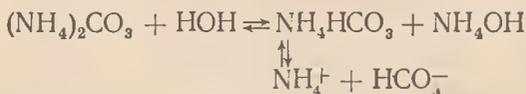
II группа катионларини карбонатлар ҳолида чуқмага тушириш учун умумий реагент сифатида фақат аммоний карбонат ишлатиш мумкин. Бу мақсадда Na_2CO_3 ёки K_2CO_3 ишлатиладиган булса, эритмага Na^+ ёки K^+ ионларини олдиндан киритиб қўйган буламиз ва бу ионлар анализ қилинаётган эритмада олдин булган-булмаганлигини аниқлаш қийин булади.

Аммоний ионини эса эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ қушмасдан олдин, эритманинг бир қисмини текшириш билан топиш мумкин.

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ группа реагенти таъсирида Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} ионларининг сувда эримайдиган карбонатлари ҳосил булади:



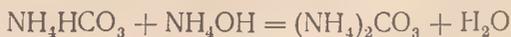
Группа реагенти сув таъсирида кучли гидролизланади:



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

Демак, Ca^{2+} , Sr^{2+} ва Ba^{2+} катионларининг бир қисми чуқмага тушмайди.

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



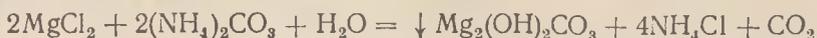
Бундан ташқари, аммоний карбонат қисман аммоний карбаминатга ҳам айланиши мумкин (карбамин кислота NH_2COOH нинг тузи), у ҳам II группа катионларини чуқтирмайди:



Шунинг учун аммоний карбонатда ҳамма вақт анчагина миқдорда аммоний карбамнат булади. Аммо уни йўқотиш осон, бунинг учун II группа катионлари тахминан 70—80°C атрофида қиздирилган эритмадан чуқтирилса бас. Температура таъсирида мувозанат чапга силжийди ва кристалл ҳолидаги чуқма ҳосил булади;



Аммоний гидроксид таъсир эттирилганда эркин кислоталар нейтралланади, натижада муҳит ишқорий булиб Mg^{2+} катиони асосли туз ҳосил қилиб чуқмага тушиши мумкин:



эритмага NH_4Cl тузи эритмасидан қушилса, мувозанат чапга силжийди ва Mg_2^{+} иони эритмада қолади. Бундан ташқари, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ҳам NH_4Cl ли муҳитда яхши эрийди. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ аралашманинг буфер сифими ортади, чунки NH_4Cl нинг концентрацияси ортади.

Демак, NH_4OH сарфланиши ва NH_4^+ ионининг йиғилиши рН нинг қийматини узгартира олмайди.

Шуни унутмаслик керакки, NH_4Cl нинг жуда куп миқдори туз эффеқтини ҳосил қилиб чуқманинг эришига сабаб булиши ҳам мумкин.

Шундай қилиб, иккинчи группа катионларини уларнинг группа реагенти $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсирида, $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ли буфер эритма (рН = 9,2) иштирокида ва аралашмани 70—80°C гача қиздириш иули билан чуқтириш керак.

Катионларга группа реагентининг таъсирини урганиш учун учта пробирканинг бирига BaCl_2 , иккинчисига SrCl_2 ва учинчисига SrCl_2 эритмаларидан 2—3 томчидан солиб, уларнинг хар бирига NH_4OH ва NH_4Cl нинг 2 н эритмасидан 1 томчидан қушилади ва сунгра пробиркаларни сув ҳаммомида қиздириб туриб, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эритмаси таъсир эттирилса оқ чуқмалар (BaCO_3 , SrCO_3 ва CaCO_3) ҳосил булиши кузатилади.

Иккинчи группа катионларининг карбонатлари CO_2 газини ҳосил қилиб парчаланадиган кучсиз кислота тузлари булганлиги сабабли чуқма HCl , HNO_3 ва CH_3COOH лар таъсирида осон эрийди:



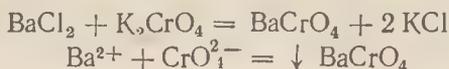
22-§. Ba^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Реакцияларни BaCl_2 ёки $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ тузларидан бирортасининг сувдаги эритмаси билан утказиш мумкин.

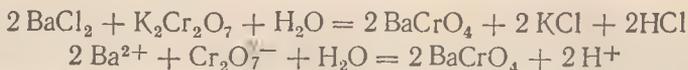
1. Калий бихромат билан утказиладиган реакция. V_1^{1+} ионлари билан $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кутилганидек BaCr_2O_7 эмас, балки сариқ чуқма BaCrO_4 ҳосил қилади, чунки $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионлари сув молекулалари билан таъсирлашиб, CrO_4^{2-} ионларини ҳосил қилади:



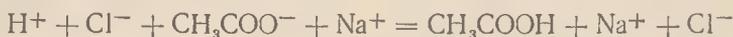
$\Delta K_{\text{BaCrO}_4} < \Delta K_{\text{BaCr}_2\text{O}_7}$, булгани учун Ba^{2+} катионлари BaCrO_4 ҳолида чуқмага тушади. Ba^{2+} катионига хром тузларининг таъсирини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



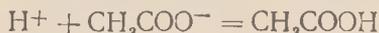
ёки



BaCrO_4 чуқмаси кучли кислоталарда эрийди, аммо CH_3COOH да эримади. Реакциянинг амалга ошиш процессида кучли кислота (HCl) ҳосил булиши туфайли BaCrO_4 чуқмаси эрийди; яъни чуқиш тулиқ амалга ошмайди. Чуқтириш процессини CH_3COONa иштирокида олиб бориш мақсадга мувофиқ, чунки кучли кислота HCl кучсиз кислота CH_3COOH билан алмаштирилади:



ёки



BaCrO_4 чуқмаси CH_3COOH да эримади. CH_3COONa тузи билан ҳосил булган CH_3COOH аралашмаси $\text{pH} = 5$ булган буфер аралашма ҳосил қилиб, натижада BaCrO_4 тулиқ чуқади.

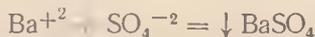
Sr^{2+} ва Ca^{2+} ионлари Ba^{2+} катионини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ билан аниқлаш процессига халал бермайди. Демак, Ba^{2+} нонини $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ёрдамида Ca^{2+} ва Sr^{2+} ионларидан ажратиш мумкин. Бунга сабаб SrCrO_4 ва CaCrO_4 тузларининг сирка кислотадаги эрувчанлигидир.

Реакциянинг бажарилиши. Барий тузнинг 2—3 томчи эритмасига 1—2 томчи CH_3COONa эритмасидан ва 2—3 томчи калий бихромат эритмасидан қушилади.

2. Эрувчан сульфатлар ёки сульфат кислота билан утказиладиган реакция. Ba^{2+} ионлари SO_4^{2-} анионлари иштирокида оқ чуқма BaSO_4 ҳосил қилади:



ёки

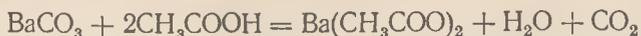


BaSO_4 чуқмаси кислоталарда (HCl , H_2SO_4 ва HNO_3 да) эримади. Баъзан анализ қилинаётган эритмада BaSO_4 нинг чуқма ҳолида булиши анализни қийинлаштиради. Бунинг учун аввало чуқмани ажратиб олиб, кейин сувда эрувчан ҳолатга утказилади. Ана шу мақсадда чуқма устига Na_2CO_3 тузнинг туйинган эритмасидан қуйилади ва аралашма қиздирилади:



Процесс қайтар булганлиги учун чуқма устидаги эритмани бир неча марта янгилаш керак (яъни Na_2SO_4 реакция муҳитидан йуқотилса

мувозанат уннга силжийди). Ҳосил қилинган BaCO_3 чуқмани CH_3COOH да эритиш мумкин:



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

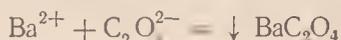
Бунда Na_2SO_4 ва K_2SO_4 , ортиқча миқдордаги Na_2CO_3 ва K_2CO_3 тузлар ювилиб кетади, BaCO_3 эса чуқмада қолади. Чуқма эритмадан ажратилади, сув билан ювилади ва CH_3COOH да эритилади.

Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи сульфат кислота (ёки эрувчан сульфат K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тузларидан бирортаси) эритмаси қушилади.

↓ 3. Аммоний оксалат билан утказиладиган реакция. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ тузи Ba^{2+} ионлари билан хлорид ва нитрат кислоталарда, қиздирилганда эса сирка кислотада ҳам эрийдиган оқ кристалл чуқма BaC_2O_4 ҳосил қилади:



ёки

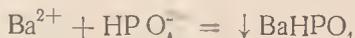


Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи аммоний оксалат эритмаси қушилади.

↓ 4. Натрий гидрофосфат билан буладиган реакция. Na_2HPO_4 тузи Ba^{2+} ионлари билан хлорид, нитрат ва сирка кислоталарда эрийдиган оқ чуқма BaHPO_4 ҳосил қилади:



ёки



Барий гидрофосфатнинг минерал кислоталарда ва CH_3COOH да эриши кам диссоциланган H_2PO_4^- ионларнинг ҳосил булиши билан тушунтирилади:



Натрий гидрофосфат тузи Sr^{2+} ва Ca^{2+} ионлари билан ҳам оқ чуқма SrHPO_4 , CaHPO_4 ҳосил қилади. Улар ҳам кислоталарда эрийди.

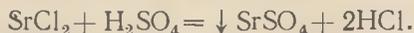
Реакциянинг бажарилиши. Барий тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи Na_2HPO_4 эритмаси қуйилади.

5. Аланганинг буялиши. Барийнинг учувчан тузлари BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ горелканинг рангсиз алангасини сарғиш-яшил тусга киритади.

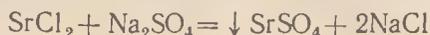
23-§. Sr^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Реакцияларни SrCl_2 ёки $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ тузларидан бирортасининг сувдаги эритмаси билан утказиш мумкин.

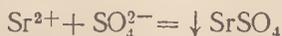
1. Сульфат кислота ва эрийдиган сульфатлар билан ўтказиладиган реакция. Sr^{2+} катионига таркибиди SO_4^{2-} ионлари мавжуд реактивлар таъсир эттирилганда оқ чуқма ҳосил бўлади:



ёки



ионли кўринишда



Sr^{2+} ни аниқлаш реакциясини худди 21-§ дагидек ўтказиш мумкин. Лекин SrSO_4 ни SrCO_3 га айлантириш BaSO_4 ни BaCO_3 га айлантиришга нисбатан осонроқ, чунки BaSO_4 га қараганда SrSO_4 бир оз эрувчан.

2. Гипсли сув билан ўтказиладиган реакция. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг сувдаги туйинган эритмаси ҳам Sr^{2+} иони билан SrSO_4 чуқмасини ҳосил қилади. Чунки $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сувда кам эрийдиган модда булса ҳам, аммо $\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} > \text{ЭК}_{\text{SrSO}_4}$. Уларнинг қийматлари қуйидагича: $\text{ЭК}_{\text{CaSO}_4} = 2,37 \cdot 10^{-2}$; $\text{ЭК}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-2}$. Шунинг учун CaSO_4 нинг туйинган эритмаси иштирокида SrSO_4 чуқиши мумкин.

Аммо SO_4^{2-} ионининг концентрцияси ҳар қалай жуда кичик булгани учун реакция натижасида ҳосил булган SrSO_4 нинг миқдори ҳам кам бўлади, яъни эритма лойқаланани, халос.

Эритмани бир оз иситиш лойқа ҳосил булишини тезлаштиради.

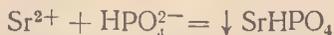
Гипсли сув таъсирида эритмадаги Ba^{2+} катионлари уша захоти чуқма ҳосил қилади, чунки $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} < \text{ЭК}_{\text{SrSO}_4}$ дпр. Хулоса қилиб айтганда, гипсли сув билан Sr^{2+} ионини аниқлаш процессида Ba^{2+} катиони эритмадан ажратилган булиши керак.

Реакциянинг бажарилиши. Стронций тузининг 2—3 томчи эритмасига 5—6 томчи гипсли сув томизилади.

3. Натрий гидрофосфат билан ўтказиладиган реакция. Sr^{2+} иони билан Na_2HPO_4 кислоталарда (CH_3COOH да ҳам) эрийдиган оқ чуқма ҳосил қилади:

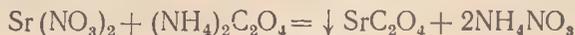


ёки

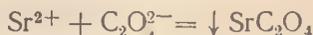


Реакциянинг бажарилиши. Стронций тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи Na_2HPO_4 эритмасидан томизилади.

4. Аммоний оксалат билан ўтказиладиган реакция. Sr^{2+} ионига $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсир эттирилганда оқ чуқма SrC_2O_4 ҳосил бўлади:



ёки



Чуқма минерал кислоталарда, қиздирилганда эса конц. CH_3COOH да эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Стронцийтузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи миқдорда аммоний оксалат эритмаси қўшилади.

5. Микросталлоскопик усулда утказиладиган реакция. Стронций катионнинг бирор тузи эритмасидан соат ойнасига бир томчи олинади, унга 2% ли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ эритмасидан 1 томчи томзилади ва аралашма қуригунча буғлатилади. Қуруқ модда совутилиб, 2 томчи 0,5 М CH_3COOH да эритилади. Тиниқ эритмага KNO_2 нинг кристалларидан бир неча дона ташланади. Бир оз вақт ўтгандан сунг микроскоп ёрдамида томчининг четларида куб шаклидаги кукимтир-яшил тусдаги $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ тузи кристалларининг ҳосил бўлишини кузатиш мумкин (11-расм).



11-расм. $\text{K}_2\text{SrCu}(\text{NO}_2)_6$ нинг кристаллари.

6. Аланганинг бўялиш усули. Стронцийнинг учувчан тузлари горелканинг рангсиз алангасини оч қизил тусга киритади.

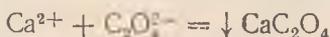
24-§. Ca^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Реакцияларни CaCl_2 ёки $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ тузларидан бирортасининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Аммоний оксалат билан утказиладиган реакция. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ билан Ca^{2+} иони минерал кислоталарда эрийдиган, аммо сирка кислотада эримайдиган оқ чукма—кальций оксалат ҳосил қилади:



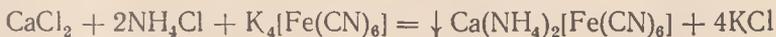
ёки



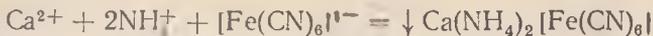
киздириш чукма ҳосил бўлиш процессини тезлатади. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ дан фойдаланиб Sr^{2+} ионини аниқлаш процессига эритмада Ba^{2+} ва Sr^{2+} ионларининг мавжудлиги халал беради.

Реакциянинг бажарилиши. Кальций тузининг 1—2 томчи эритмасига 1—2 томчи аммоний оксалат эритмасидан қўшилади.

2. Калий ферроцианид билан бажариладиган реакция. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплекс туз аммонийли буфер эритма иштирокида, Ca^{2+} катиони билан оқ чукма—кальций аммоний ферроцианид ҳосил қилади;



ёки



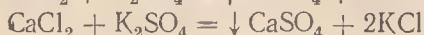
Чукма CH_3COOH да эримайди, минерал кислоталарда эса эрийди.

Sr^{2+} иони реактив таъсиридан чукмага тушмайди, аммо Ba^{2+} юқори концентрацияли эритмаларда шунга ухшаш чукма ҳосил қилади. Шунинг учун Ca^{2+} иони аниқланаётган эритмада Ba^{2+} катиони бўлмаслиги зарур.

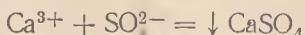
Реакциянинг бажарилиши. Кальций тузининг 1—2 томчи эритмасига 2 томчи NH_4Cl ва 2 томчи NH_4OH эритмасидан қўшилади

ва аралашма эритмадаги $pH=9$ бўлганида қиздирилади, сунгра калий ферроцианиднинг янги тайёрланган туйинган эритмасидан 3—4 томчи томизилади.

3. Сульфат кислота ва эрувчан сульфатлар билан буладиган реакция. Кальций тузларининг анчагина юқори концентрацияли эритмалардан SO_4^{2-} иони ёрдамида Ca^{2+} ни чуқмага ўтказиш мумкин:



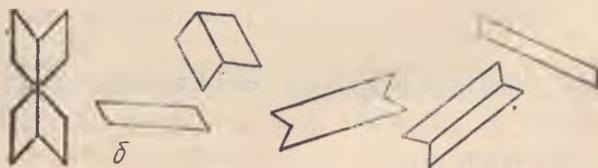
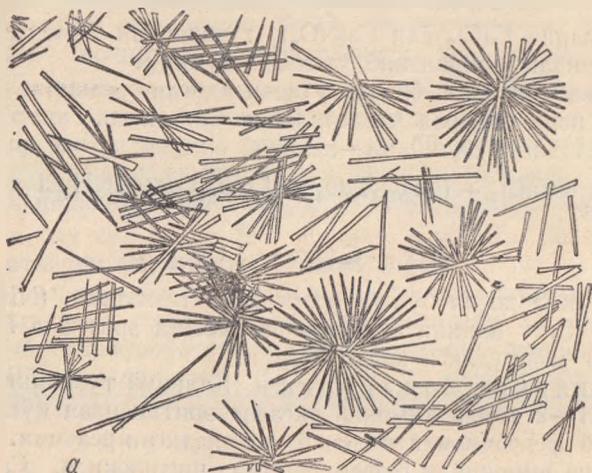
ёки



Чуқма $(NH_4)_2SO_4$ да эрийди ва $(NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$ комплекс тузини ҳосил қилади. Лекин Ba^{2+} ҳам, Sr^{2+} ҳам бундай туз ҳосил қилмайди.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага кальцийни и бирор тузи эритмасидан 5—6 томчи солинади ва у 1—2 томчи эритма колгунча буғлатилади, сунгра реактив эритмасидан 1—2 томчи қушилади.

4. Микросталлоскопик усулда ўтказиладиган реакция. Шиша пластинка устидаги кальций тузининг 1 томчи эритмасига ушанча 2и H_2SO_4 эритмасидан таъсир этирилади ва аралашма секин буғла-



12- расм.

- Суюлтирилган эритмалардан ҳосил буладиган $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кристаллари.
- Концентрацияланган эритмалардан ҳосил буладиган $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кристаллари.

...ни Г мни атрофида рах (ҳошия) ҳосил була бошлаши билан ...ни тахтатилади. Ҳосил булган гипс кристалларини $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$...ни оқиди кузатиш мумкин (12- расм). Ушбу реакцияни эрит- ...ни Sr^{2+} ионлари булганда ҳам бажариш мумкин. Чунки Ba^{2+} ва SrSO_4 тузлари кристалларининг шакли CaSO_4 никидан фарқ ...ни

5. Аламининг буюлиши. Кальцийнинг учувчан тузлари рангсиз ...ни сарғиш-кизил рангга буюйди.

1. Ba^{2+} , Sr^{2+} ва Ca^{2+} КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

Ушбу катионларга муҳим реактивларнинг таъсири 5- жадвалда келтирилган. Ундан куришиб турибдики, кальций ва стронций ион- ...ни топишга барий ионлари халал беради. Ана шунинг учун ...ни ионларини топишдан олдин барий ионлари эритмадан йўқоти- ...ни керак. Иккинчи группа катионларидан иборат аралашмани қу- ...нидаги тартибда анализ қилиш керак.

1. Ba^{2+} катионини топиш ва ажратиш. Анализ қилинаётган эрит- ...нинг устига $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ буфер эритмасидан қушиб pH ...ни 4—5 га етказилади ва $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ реактивидан таъсир эттириб BaCrO_4 —сариқ чуқма ҳосил қилинади. У эритмада Ba^{2+} иони борли- ...ни курсатади. Туқ сариқ ранг эритмада $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионининг ортиқча-

6- жадвал

Катионларнинг иккинчи аналитик группасига хос аналитик реактивлар

Реактивлар	Катионлар		
	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{OH} + \text{N I, Cl}$	BaCO_3 оқ чуқма	SrCO_3 оқ чуқма	CaCO_3 оқ чуқма
$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{Na}_2\text{CO}_3$	BaCO_3 оқ чуқма	SrCO_3 оқ чуқма	CaCO_3 оқ чуқма
H_3PO_4	BaHPO_4 оқ чуқма	SrHPO_4 оқ чуқма	CaHPO_4 оқ чуқма
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	BaC_2O_4 оқ чуқма	SrC_2O_4 оқ чуқма	CaC_2O_4 оқ чуқма
$\text{BaCl}_2 + \text{CH}_3\text{COONa}$ сариқ чуқма $\text{SrCl}_2 + \text{CH}_3\text{COONa}$	BaCrO_4 сариқ чуқма	—	—
BaSO_4 ни унинг туз- ...ни	BaSO_4 оқ чуқма	SrSO_4 оқ чуқма	CaSO_4 оқ чуқма
BaSO_4 ни унинг сув ...ни	BaSO_4 дарҳол чуқма ҳосил булади	SrSO_4 чуқма бир оздан сунг ҳосил булади	—
BaSO_4 ни унинг сув ...ни	Сарғиш-яшил	Оч қизил	Ғиштсимон қизил

лигини кўрсатади. Аралашма 1—2 минут давомида киздирилади, сунгра BaCrO_4 чукмаси центрифугалаб ажратилади.

2. Sr^{2+} ва Ca^{2+} ионларини чуқтириш. Аввало Ba^{2+} ионини чуқтириш учун қушилган $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг ортиқчасини эритмадан йуқотиш керак, чунки у узининг туқ сариқ ранги билан Sr^{2+} ни аниқлашга халал беради. Бунинг учун эритмага ишқорий муҳит ҳосил булгунча ($\text{pH} > 10$) қуруқ Na_2CO_3 дан қушилади ва пробиркадаги аралашма 2—3 минут давомида сув хаммомида қиздирилади. Сунгра чукмага тушган CaCO_3 ва SrCO_3 центрифугалаб ажратилади, ювилади ва қуйидаги тартибда текширилади.

Таркибида хроматлар ва ортиқча Na_2CO_3 тузи булган центрифугат текширилмайди.

3. Sr^{2+} ионини топиш ва ажратиш. SrCO_3 ва CaCO_3 лардан иборат чукма CH_3COOH нинг 4—6 томчи 2 н. концентрацияди эритмасида эритилади. Агар эритма тиниқ булмаса, чукма центрифугалаб ажратилади.

Центрифугатдан 1—2 томчи олиб, унга 2—3 томчи гипсли сув қушилади ва аралашма киздирилади. Бир оздан кейин SrSO_4 нинг оқ лойқаси ҳосил булиши Sr^{2+} ионининг эритмада мавжудлигини кўрсатади. Агар гипсли сув қушилган заҳоти лойқа ҳосил булса, Ba^{2+} нинг тула чуқмаганлигини кўрсатади.

Sr^{2+} ионини Ca^{2+} катионидан ажратиш учун центрифугатнинг ҳаммасига 8—10 томчи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ эритмасидан ва NH_4OH эритмасидан 4—5 томчи қушиб аралаштирилади, сунгра аралашма 10—15 минут қиздирилади. Натижада SrSO_4 чукмаси ҳосил буладн, Ca^{2+} иони эса $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ билан $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ таркибли сувда эрувчан комплекс бирикма ҳосил қилиб, эритмада қолади.

Чукма центрифугалаш йули билан эритмадан ажратилади ва центрифугатдан Ca^{2+} аниқланади.

4. Ca^{2+} катионини топиш.

Центрифугатдан 2—3 томчи олиб, унга $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмасидан 4—5 томчи қушилади ва қиздирилади. Оқ чукма CaC_2O_4 ҳосил булиши эритмада Ca^{2+} иони борлигини билдиради.

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

Анализ қилинаётган эритмадан оз-оздан олиб:

1. Дастлабки синовларни утказиш мумкин.

а) Эритманинг pH и аниқланади, бунда индикаторлар туплами ёки универсал индикатордан фойдаланиш мумкин.

б) NH_4^+ катионини Несслер реактиви ёрдамида топиш керак, чунки NH_4^+ иони II группанинг реagentи ҳисобланган $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ билан эритмага киритилади (агар эритмада Mg^{2+} мавжуд булса, Несслер реактиви таркибидаги ишқор таъсирида чукма ҳосил булади, аммо у NH_4^+ ни аниқлаш процессига халал бермайди).

в) II группа сульфатлари бор-йуқлигини текшириб куриш. Агар анализ қилинаётган эритмада чукма мавжуд булса, у чайқатилади, ҳосил булган лойқа суюқликдан 2—3 томчиси бошқа пробиркага оли-

нда унга 3-4 томчи 2 н HCl эритмаси қушилади. 1) Агар чукма II группа катионларининг сульфатлари борлиги булади. Текширилатган эритманинг 12—15 томчисига 2 н H₂SO₄ дан 4 томчи қушилади, сув ҳаммомида 2—3 минут давомда иситилади ва чукма центрифугалаш йули билан ажратилади. BaSO₄, SrSO₄ ва CaSO₄ дан иборат чукма ювиб тозалангандан сунг ёрдамда қайта ишланиб (21-§, п. 2) BaSO₃ ва CaCO₃ ларга аралаштириб Карбонатлар аралашмаси эса 2 н CH₃COOH да эритмадан ва II группа катионларининг аралашмаси сингари (24-§) тартибда анализи қилинади.

2) Агар чукма эриб кетса (демак, эритмада сульфатлар йуқ), центрифугага чайқатилган эритмадан 12—15 томчи солинади ва чукма мушунча қадар оз миқдордаги 2 н HCl да (иситиб ва аралаштириб турган ҳолда) эритилади.

1) Анализ қилинаётган эритмада сульфатлар чукмаси бор-йўқлигини назар, унда II группа катионларининг мавжудлигини текшириб куриш керак, чунки CaSO₄ тузи бир оз эрувчан бўлгани учун эритмада қолиши мумкин.

Эритмадан икки томчи олиб, ишқорий муҳитга келгунча 2 н. NH₄OH дан, сунгра 1 томчи NH₄Cl эритмасидан қушилади ва 2-3 томчи (NH₄)₂CO₃ реактивдан таъсир эттириб, аралашма иситилади.

Чукма ҳосил булиши эритмада II группа катионлари борлигини кўрсатади.

Агар чукма ҳосил бўлмаса текширилатган эритмани (17-§ даги тартибда) I группа катионлари аралашмасининг анализи каби тартибда бажариш мумкин. Эритма таркибида NH₄⁺ куплигини эсдан чиқармаслик керак.

2. Биринчи группа катионларидан II группа катионларини ажратиш. Эритмадаги Ba²⁺, Sr²⁺ ва Ca²⁺ ионлари I группа катионларини аниқлашга ҳалал беради.

K⁺, Na⁺ ёки Mg²⁺ ионлари аниқланадиган Na₂HPO₄ ва NaHC₄H₄O₆ реактивлари таъсирда II группа катионлари ҳам чукмага тушади. Шунинг учун иккала группа катионларини бир-биридан ажратиш зарур.

Анализ қилинаётган эритмага кучсиз аммиак ҳиди келгунча 2 н NH₄OH, сунгра 2—3 томчи 2 н. NH₄Cl эритмасидан қушиб, аралашма сув ҳаммомида қиздирилади ва унга 8—10 томчи (NH₄)₂CO₃ эритмасидан томизилади.

Аралашма чайқатилади ва ҳосил булган чукма центрифуга ёрдамида ажратилади, центрифугатга 1 томчи (NH₄)₂CO₃ дан томизиб, Ba²⁺, Sr²⁺ ва Ca²⁺ ионларининг тулиқ чўкканлиги синаб курилади. Эритмада лойка ҳосил бўлмаса, ундан I группа катионларини аниқлашда фойдаланилади. Анализнинг бажарилиш тартиби 17-§ да берилган.

Иккинчи группа катионларининг карбонатларидан иборат чукма ҳосил бўлганда ювилади, сунгра кейинги 3- пунктдаги сингари текширилади.

3. Карбонатлардан иборат чукмани эритиш. Таркиби BaCO₃, SrCO₃ ва CaCO₃ дан иборат чукмага 8—10 томчи 2 н CH₃COOH қушилади,

I—II группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби

Дастлабки текширишлар: а) NH_4^+ ни топиш; б) эритманинг рН ини текшириш; в) II группа катионларининг бор-йуклигини текшириш.

Текширилаётган эритманинг бутун ҳажмидан II группа катионларини чуқтириш. NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ эритмаси қушилади.

<p>Центрифугат: Na^+, K^+, Mg^{2+} (NH_4)₂CO₃ ва тузлар: I группа катионларининг аралашмаси сингари анализ қилинади (17- § га қаранг)</p>	<p>Чукма: BaCO₃, SrCO₃, CaCO₃. Карбонатлар 2 н CH₃COOH да эритилади. Эритмадан озроқ олиб, унда Ba²⁺ га хос сифат реакция утказилади, сунг CH₃COONa қушиб эритманинг бутун ҳажмидан Ba²⁺ + иони K₂Cr₂O₇ ёрдамида чуқтирилади.</p>		
	<p>Чукма BaCrO₄ ташланади</p>	<p>Центрифугат: Sr²⁺, Ca²⁺ (Cr₂O₇²⁻ нинг ортиқчаси) Na₂CO₃ ёрдамида Sr²⁺ ва Ca²⁺ + ионларини чуқтириш</p>	
		<p>Чукма. SrCO₃, CaCO₃ Карбонатлар CH₃COOH да эритилади. Sr²⁺ ионига гипсли сув билан сифат реакция утказилади ва (NH₄)₂SO₄ ёрдамида тулик чуқтирилади.</p>	<p>Центрифугат (K₂CrO₄ Na₂CO₃) ташланади.</p>
	<p>Чукма: SrSO₄ ташланади</p>	<p>Центрифугат: Ca²⁺ ва ортиқча (NH₄)₂SO₄; Ca²⁺ ионига хос сифат реакция (NH₄)₂C₂O₄ билан утказилади. Чукма HCl да эритилади ва бошқа сифат реакциялари ёрдамида ҳам Ca²⁺ нинг мавжудлиги текшириб курилади.</p>	

ҳосил булган аралашма сув ҳаммомида қиздирилади. Карбонатлар эриб, тиниқ эритма ҳосил булади. Агар реактив таркибида қисман SO₄ ионлари булса, BaSO₄, SrSO₄ ва CaSO₄ тузлари CH₃COOH да эримасдан лойқа ҳосил қилиши мумкин. Лойқа центрифуга ёрдамида ажратилади.

Центрифугат 25- § да баён этилган тартибда анализ қилинади. Биринчи ва иккинчи группа катионларини умумий анализ қилиш тартиби схемаси 7- жадвалда келтирилган.

Ўз-ўзини текшириш учун саволлар

1. Нима учун II группа катионларининг группа реактиви сифатида Na₂CO₃ ва K₂CO₃ лардан фойдаланиш мумкин эмас?
2. Нима сабабдан BaSO₄ кислоталарда (HCl, H₂SO₄ ва HNO₃ да) эримайди?
3. Амалда K₂SO₄ ни қандай қилиб K₂CO₃ га утказиш мумкин?
4. Чукма чуқтирувчи модданинг мул миқдориди эришига мисол келтиринг.

5. Нима учун Ba^{2+} катионини бихромат билан чуқутириш пайтида CH_3COONa қўшилади?

6. Эрувчанлик купайтма нимадан иборат?

7. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ning эрувчанлиги $2,5 \cdot 10^{-9}$ г/л га тенг, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ning эрувчанлик купайтмасини ҳисоблаб чиқаринг.

8. CaC_2O_4 ning эрувчанлик купайтмаси $2,57 \cdot 10^{-9}$ га тенг. CaC_2O_4 ning сувда эрувчанлиги г/л ҳисобла топилсин.

9. Ba^{2+} ва Sr^{2+} ишгироқида аммоний оксалат билан Ca^{2+} ning бор-йўқлигини аниқлаш мумкинми?

10. BaSO_4 ning эрувчанлик купайтмаси $1,1 \cdot 10^{-10}$ га тенг. Унинг сувдаги эрувчанлиги 0,01 моляр H_2SO_4 даги эрувчанлигидан неча марта кичик?

11. Нима сабабдан Ag_2CrO_4 таркибли чуқмага KCl қўшилса чуқма AgCl га айланади?

12. II группа катионларининг характерли реакцияларини ва уларнинг қўлланилиш шартларини айтиб беринг.

13. CaSO_4 ортиқча миқдорда қўшилган $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ning концентранган эритмасида эришини тавсифлаб беринг.

У БОБ

КАТИОНЛАРНИНГ УЧИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИ

27- §. УЧИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИ АНАЛИЗИНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Катионларнинг учинчи аналитик группасидаги ионларнинг хоссалари хилма-хил. Группа катионларига ёки айрим катионга хос аналитик реакциялар утказилаётганда баъзи катионлар тузларининг гидролизи, гидроксидларнинг амфотерлиги, оксидланиш даражасининг узгариши каби химиявий ҳодисаларга дуч келинади. Бундан ташқари анализ процессида эритмада комплекс бирикмаларнинг, коллоид эритмаларнинг ҳосил бўлиш ҳоллари ҳам учраб туради. Учинчи группа катионларига хос аналитик реакцияларни урганишга киришишдан олдин юқорида қайд этилган назарий масалалар тулиқ ушлаштирилиши керак.

1. Тузларнинг гидролизи. Куп тузлар сувдаги эритмаларда гидролизга учрайди. Гидролиз — туз эришидан ҳосил бўлган ионларнинг H^+ ва OH^- ионлари билан узаро таъсиридан иборат; гидролиз натижасида кўпинча эритма муҳитининг рН и узгаради. Эритмада кучсиз а ос, кучсиз кислота, гидро- ва гидроксо-тузлар, кам эрийдиган бирикмалар, баъзан комплекслар ҳосил булади.

Гидролиз туфайли сувнинг диссоциланиш мувозанати:

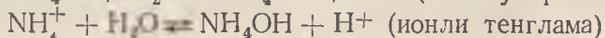


Агар сувнинг H^+ ионлари туз ионлари билан бирикса, эритмада ортиқча OH^- ионлар ҳосил булади, бунда муҳит ишқорий бўлиб қолади ($\text{pH} > 7$). Агар туз ионлари узига OH^- ионларини бириктириб олса, эритмада H^+ ионлар ортиқ бўлиб қолади. Эритма кислотали муҳит намоен қилади ($\text{pH} < 7$).

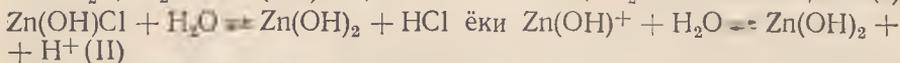
Тузларнинг гидролизи уч типдан иборат: а) катион буйича гидролиз, б) анион буйича гидролиз, в) ҳам катион, ҳам анион буйича (яъни комбинирланган) гидролиз.

Кучсиз а ос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган тузлар (масалан, NH_4Cl , CuSO_4 , ZnCl_2) катион буйича гидролизланади, яъни эриган

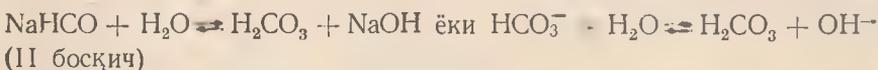
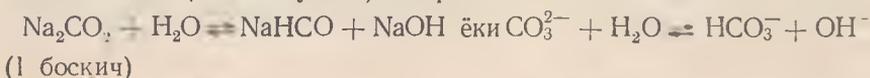
туз катиони ўзига сувдан гидроксил ионларини бириктириб олади, натижада эритмада водород ионлари концентрацияси ортиб кетади. Масалан;



Туз катиони кўп зарядли бўлганида гидролиз босқичли бўлади:



Иккинчи тип (анион бўйича) гидролизга мисол:



Бу ерда асосан биринчи босқич амалга ошади.

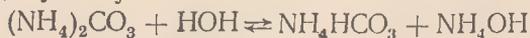
Агар туз кучли асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган бўлса, кам диссоциланадиган бирикмалар ҳосил бўлмайди, бинобарин, гидролиз ҳам содир бўлмайди. Аксинча, туз қанча кучсиз кислота ва қанча кучсиз асосдан ҳосил қилинган бўлса, унинг гидролизланиш даражаси шунча кучли намоён бўлади. Тузларни ҳосил қилган асос ва кислотанинг табиатига қараб, уларнинг гидролиз турлари ва эритма муҳити 8-жадвалда берилган. Гидролиз қайтар процесслар жумласига киради. Ҳар бир тузнинг гидролизланиши ҳар ҳил бўлиб, уни характерлашда гидролиз константаси K_r ва гидролиз даражаси h дан фойдаланилади. Гидролиз даражаси гидролизланган туз концентрациясининг (C_r) тузнинг умумий концентрацияси ($C_{\text{ум}}$) га бўлган нисбати билан аниқланади:

$$h = \frac{C_r}{C_{\text{ум}}}$$

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH} + \text{H}^+$ учун гидролиз константаси:

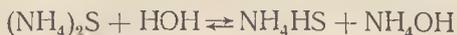
$$K_r = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Аналитик реакцияларни ўтказишда кўпинча тузларнинг гидролизи содир бўлади. Аксарият ҳолларда гидролизланиш бажарилаётган анализ процессига салбий таъсир кўрсатади, шунинг учун гидролизни вужудга келтирмаслик чоралари курилади. Масалан, иккинчи группа катионларини группа реагенти билан чуқртиришда аралашмада NH_4OH булиши керак, чунки у



мувозанатини чапга силжитади. Гидролиз маҳсулоти NH_4HCO_3 иккинчи группа катионларини чуқртириш учун яроқсиз, чунки гидрокарбонатлар сувда яхши эрийди.

Юқоридаги сингари учинчи группа катионларини группа реагенти $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ аммоний сульфид билан чуқтиришда ҳам эритмага NH_4OH қўшиб гидролизнинг олдини олиш, яъни



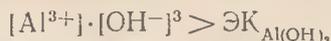
мукозалантни чапга силжитиш керак.

Маълумки, учинчи группа катионлари (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Co ва ҳоказо) нинг гидроксидлари кучсиз асослар бўлиб, уларнинг ҳар қандай тузлари гидролизга учрайди.

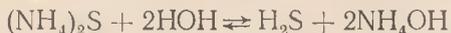
Бу катионларнинг кучли кислоталар (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) билан ҳосил қилган тузлари кўп тарқалган бўлиб, уларнинг сувдаги эритмалари кислотали муҳитга эга. Шунинг учун ҳам учинчи группа катионларини чуқтиришдан олдин эритмани ишқор ёрдамида нейтраллаш зарур. Кучсиз кислоталарнинг (H_2CO_3 , H_3PO_4 , H_2S) учинчи группа катионлари билан ҳосил қилган тузлари сувдаги эритмаларда даярли мавжуд эмас.

Учинчи группа катионлари икки группачага ажратилади.

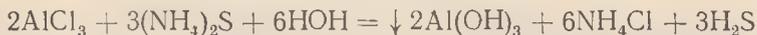
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида: а) сульфидлар ҳолида чукадиган катионлар; б) гидроксидлар кўринишида чуқмага тушадиган катионлар (Al^{3+} , Cr^{3+}). Чунки $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ нинг гидролизланиши натижасида ҳосил буладиган OH^- ионлари концентрацияси



$[\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 > \text{ЭК}_{\text{Cr}(\text{OH})_3}$ бўлиши учун етарли. Ана шунинг учун $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ чуқмалари ҳосил булади. Қолган катионларнинг гидроксидлари эса сульфидларига нисбатан яхши эрувчан. Сувли эритмадаги Al^{3+} ионининг $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил қилиб чуқиши процессини қўйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



эки



Гидролиз натижасида ҳосил буладиган моддалардан бирини қўшиб билан гидролизнинг олди олинади ёки бир қадар тухтатилади, аксинча гидролиз маҳсулотларидан бирининг кам диссоциланувчи моддаларга айлантрилиши гидролизни кучайтиради.

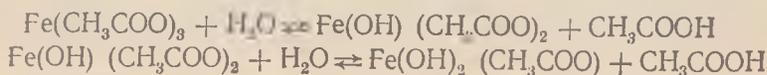
Аналитик группанинг бошқа катионларини анализ қилишда ҳам гидролиз содир булади. Масалан, биринчи группа катионлари аралашмасини анализ қилишда NH_4^+ ионини йўқотиш мақсадида эритма буғлатилади. Ҳосил булган қуруқ қолдиқ таркибида магний тузларининг гидролизланиши натижасида $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ тузи олинади.



Баъзан Al^{3+} ёки Fe^{3+} ионларини чуқтириш мақсадида CH_3COONa тузи эритмаси ишлатилади. Бунда ҳам гидролиз туфайли урта тузлар эмас, балки асосли тузлар ҳосил булади:

Гидролизнинг туз табиатиغا боғлиқлиги

Туз ҳосил қилувчи		Тузлар	Гидролиз тури	Эр итманинг муҳити
кислота	асос			
Кучли	Кучсиз	$ZnCl_2; AlCl_3, NH_4NO_3$ $(NH_4)_2SO_4, FeSO_4$	Катион буйича гидролиз	Кислотали (pH < 7)
Кучсиз	Кучли	$CH_3COOK, K_3PO_4,$ $Na_2CO_3, NaCN$	Анион буйича вужудга келади	Ишқорий (pH > 7)
Кучсиз	Кучсиз	$(NH_4)_2S, (NH_4)_2CO_3,$ NH_4CNS	Комбинирланган гидролиз, кучли даражада вужудга келади	Нейтрал (pH=7)
Кучли	Кучли	$NaNO_3, KCl, K_2SO_4$ $CaCl_2, KNO_3$	Гидролиз содир булмайди	Нейтрал (pH = 7)



Тузларнинг гидролизланиш хусусиятидан сифат анализиди фойдаланилади. Аксинча, баъзан гидролиз анализга халал беради, бундай ҳолларда унга йўл қўймаслик керак.

Гидролиз процессини характерлаш учун гидролиз константаси ва гидролиз даражаси тушунчалари киритилган.

Гидролиз константаси ва гидролиз даражасини ҳисоблаб топиш учун қуйидаги формулалардан фойдаланилади.

1. Бир негизли кучсиз кислота ва бир атомли кучли асослардан ҳосил булган тузлар учун K_T ва h ни ҳисоблашда

$$K_T = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислота}} \cdot C_{\text{туз}}} \quad \text{ва} \quad h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислота}} \cdot C_{\text{туз}}}}$$

формулалардан фойдаланилади; бу ерда K_{H_2O} — сувнинг ион кўпайтмаси (22°C да $K_{H_2O} = 10^{-14}$); $K_{\text{кислота}}$ — туз ҳосил қилган кислота-нинг диссоциланиш константаси, $C_{\text{туз}}$ — тузнинг концентрацияси.

2. Бир атомли кучсиз асос ва бир негизли кучли кислоталардан ҳосил булган (бинобарин, катион буйича гидролизланадиган) тузлар учун:

$$K_T = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{асос}}} ; h = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{асос}} \cdot C_{\text{туз}}}}$$

бу ерда $K_{\text{асос}}$ — туз ҳосил қилган асоснинг диссоциланиш константаси.

3. Кучсиз кислота ва кучсиз асосдан ҳосил булган (бинобарин, комбинирланган типдаги) гидролиз учун

$$K_T = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислота}} \cdot K_{\text{асос}}} \cdot \frac{h}{1-h} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кислота}} \cdot K_{\text{асос}}}}$$

K_a , температура ўзгариши билан ўзгариши сабабли K_a ва h лар ҳам температурага боғлиқ равишда ўзгаради.

Шунинг учун K_a ва h орасидаги боғланиш қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K_a = \frac{h^2}{(1-h)} \cdot C_{\text{туз}}$$

Юқорида келтирилган формулалардан курамызки, тузнинг гидролизланиш константаси K_a ва унинг гидролизланиш даражаси h уша тузни ҳосил қилган асос ва кислоталарнинг диссоциланиш константасига боғлиқ.

Биринчи ва иккинчи хил гидролизларда гидролизланиш даражаси тузнинг концентрациясига ҳам боғлиқ, лекин учинчи хил гидролизда тузнинг концентрациясига боғлиқ эмас.

Яна шу нарсани айтиб ўтиш керакки, куп атомли асос ва куп негизли кислоталардан ҳосил булган тузлар босқич билан гидролизланади. Амалда фақат гидролизнинг биринчи босқичигина аҳамиятга эга.

Гидролиз содир бўлиши натижасида эритмадаги H^+ ва OH^- ионлари концентрациялари ўзгаришининг аналитик химия учун аҳамияти катта. Масалан, CH_3COONa тузи гидролизланганида эритманинг H^+ ионлари концентрацияси қандай қийматга эгаллигини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_{\text{кисл}}}{C_{\text{туз}}}}$$

NH_4Cl каби тузлар эритмаларидаги H^+ ионлари концентрациясини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланамиз:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_{\text{туз}}}{K_{\text{амф}}}}$$

Кучсиз асос ва кучсиз кислотадан ҳосил булган тузлар эритмасидаги H^+ ионлари концентрацияси қуйидаги формула асосида ҳисобланади:

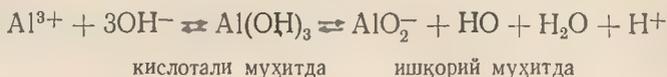
$$[H^+] = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{\text{кислота}}}{K_{\text{амф}}}$$

2. Амфотерлик. Айрим катионларнинг гидроксидлари ҳам кислота, ҳам асос хоссаларига эга булса, улар амфотер моддалар деб аталади. Уларнинг асосли хоссалари кислотали муҳитда, кислотали хоссалари эса ишқорий муҳитда намоён бўлади.

Амфотер гидроксидларга $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$ ва бошқа бирикмалар киради.

Электрolitik диссоциация назариясига кўра амфотерлик айрим гидроксидларнинг сувдаги эритмаларида икки йуналишда, яъни водород ионларини ҳосил қилиб ёки гидроксил ионларини ҳосил қилиб диссоциланиши билан тушунтирилади. Масалан, $Al(OH)_3$ нинг тупин-

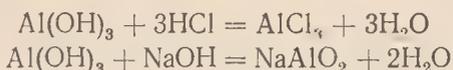
ган эритмасида қаттиқ фаза билан диссоциация маҳсулотлари орасида қуйидаги мувозанат мавжуд:



Эритмада OH^- ионларининг концентрацияси ортганда мувозанат унга, яъни алюминат ионлари ҳосил бўлиш томонига силжийди. H^+ ионларининг концентрацияси ортганда мувозанат чапга силжийди, яъни Al^{3+} катионининг эритмадаги концентрацияси ортади.

Шундай қилиб, кислотали эритмаларда алюминий Al^{3+} катиони кўринишида, ишқорли эритмаларда эса алюминат AlO_2^- аниони ҳолида мавжуд бўлади.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ кислота ва ишқорлар билан қуйидаги тенгламаларга мувофиқ таъсирлашади:



Гидроксидларнинг амфотерлик хоссаларидан фойдаланиб катионларни бир-бирдан ажратиш мумкин. Масалан: Al^{3+} , Zn^{2+} ва Cr^{3+} ионларининг амфотерлик хоссаларидан фойдаланиб, уларни учинчи группанинг бошқа катионларидан ажратиш мумкин. KOH таъсирида учинчи группанинг барча катионлари гидроксидлар кўринишида чўкмага тушади, аммо ортиқча ишқор таъсир этганида $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Zn}(\text{OH})_2$ гидроксидлар эрийди. Улар эритмада цинкат ZnO_2^{2-} , алюминат AlO_2^- ва хромит CrO_2^- анионлари холида бўлади.

Катионлар гидроксидларининг амфотерлик хусусияти билан III, IV, V группа катионларининг хоссаларини урганишда аниқ мисолларга дуч келамиз, ана шунда амфотерликнинг аналитик химиядаги роли янада равшан бўлади.

3. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари. Атомлар ёки ионларнинг узаро электронлар бериши ёки қабул қилиши билан борадиган реакциялар оксидланиш-қайтарилиш реакциялари дейилади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг электрон назарияси совет химиги Л. В. Писаржевский томонидан таклиф этилган.

Реакцияда электрон йўқотган атом ёки ион оксидланади, бунда элементнинг оксидланиш даражаси мусбат қийматли сонлар томон ошиб боради. Масалан, қуйидаги йуналишга мувофиқ узгаришларда марганец оксидланади, унинг оксидланиш даражаси 2^+ дан 7^+ гача ортади: $\text{Mn}^{2+} + \text{O} \rightarrow \text{Mn}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{O}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{Mn}^{6+} + \text{O}_4 \rightarrow \text{KMn}^{7+} + \text{O}_4$. Атом ёки ионларнинг электрон қабул қилиши билан борадиган процесс қайтарилишдир, бунда элементнинг оксидланиш даражаси пасаяди (баъзан манфий ишорали сонлар томон узгаради). Масалан, марганецнинг қайтарилиши қуйидаги узгаришларга мос келади:



Марганецнинг оксидланиш даражаси қайтарилиш туфайли 7^+ дан 2^+ гача пасаяди.

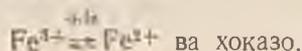
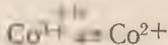
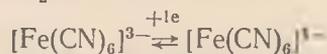
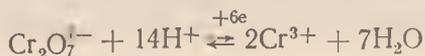
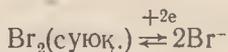
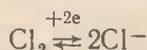
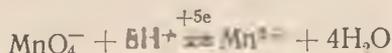
Оксидланиш — электронлар йўқотиш, қайтарилиш — электронлар қабул қилиш процесслари бир-бирига боғлиқ.

Реакцияда электронлар қабул қиладиган атом, ион ёки молекула оксидловчи деб аталади. Энг кучли оксидловчиларга қуйидагилар мисол була олади: H_2O_2 , O_2 , Na_2O_2 , KClO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , K_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , KMnO_4 , KJO_3 ва ҳоказо.

Реакцияда электронлар берадиган атом, ион ёки молекула қайтарувчи ҳисобланади.

Муҳим қайтарувчиларга металллар (Na , K , Al , Ca , Zn ва ҳоказо) турли бирикмалар — SnCl_2 , H_2S , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, HI , HCl , MnSO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ сингарилар мисол була олади.

Учинчи группа катионларида мавжуд бўлган қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш процесслари муҳим аҳамиятга эга:



III группа катионларидан иборат аралашма анализ қилинаётганда оксидланиш-қайтарилиш реакциялари Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} катионларини аниқлаш ва ажратишда муваффақият билан қўлланилиши мумкин. Масалан, Mn^{2+} ва Fe^{2+} ларни Zn^{2+} ва Al^{3+} лардан ажратиш учун катионлар аралашмасидан иборат эритмага H_2O_2 ва NaOH қўшиб, катионлар оксидланади:



Fe^{2+} ва Mn^{2+} ning оксидланишидан ҳосил бўлган Fe (III) ва Mn (IV) гидроксидлари ҳолида чўкмага тушади. Чўкмани центрифуга ёрдамида эритмадан ажратиш мумкин. Al^{3+} ва Zn^{2+} катионлари эса алюминат AlO_2^- ва цинкат ZnO_2^- анионларига айланиб эритмада қолади.

Айрим оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан баъзи бир ионларнинг эритмада мавжудлигини билиб олиш учун фойдаланилади. Масалан, Mn^{2+} катионини аниқлаш процесси уни нитрат кислотали муҳитда қўрғошин (IV)-оксид билан MnO_4^- ионига қадар оксидлашга асосланган:



Учинчи группа катионларидан паст оксидланиш даражадаги ҳолатларида Mn^{2+} , Cr^{3+} ва Fe^{2+} ионлари узидан электрон бериб, бошқа моддаларни қайтара олади.

Уша элементлар юқори оксидланиш даражасида булганида (яъни MnO_4^- , CrO_4^{2-} ва $Cr_2O_7^{2-}$ ҳолатида) оксидловчилардир, булар электронларни бириктириб олади ва бошқа бирикма ёки элементларни оксидлайди.

Турли оксидловчилар ва қайтарувчилар бир-бирига турлнча таъсир этади. Масалан, йод (J_2) маълум шароитда сульфид (S^{2-}) ионини эркин олтингугурт (S^0) гача оксидлайди, хлор (Cl_2) ёки водород пероксид (H_2O_2) эса сульфид ионини оксидлаб сульфат иони (SO_4^{2-}) га айлантиради.

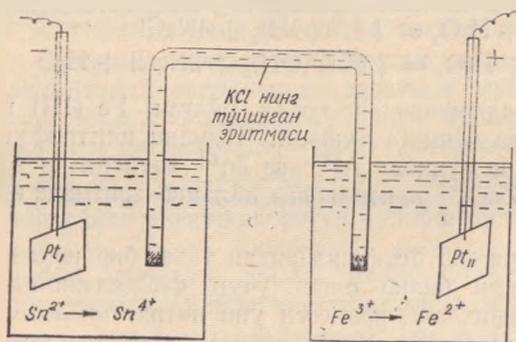
Демак, элементларнинг (ва бирикмаларнинг) оксидлаш ёки қайтариш хусусияти ҳар хил булиб, улар оксидланиш-қайтарилиш потенциалли миқдори билан характерланади ва унинг қиймати вольтларда ифодаланади.

Агар бирор эритмада айни элементнинг оксидланган ва қайтарилган формалари булса бундай эритма оксидланиш-қайтарилиш (ред-окс) система деб аталади. Бундай эритмада оксидланган ва қайтарилган формалар орасида мувозанат карор топади, чунки формаларнинг бири электрон беришга, иккинчиси электрон бириктириб олишга интилади.

Оксидловчи потенциалнинг хар хил булишига сабаб атом ёки ионларнинг электронга мойиллигининг хилма-хиллигидир. Стандарт оксидловчи потенциални тажрибада аниқлаш учун гальваник элементнинг (занжирнинг) электр юритувчи кучи кийматидан фойдаланилади. Оксидланиш-қайтарилиш занжирининг тузилиши 13-расмда курсатилган. Биринчи стақанга Sn^{2+} катионининг тузи эритмасидан солинади ва унга платина (Pt') электрод туширилади, иккинчи стақанга эса Fe^{3+} катионининг тузи эритмасидан қуйилади ва Pt'' электроди туширилади. Иккала стақан KCl тузининг туйинган эритмаси тулдирилган шиша най νn (сифон) орқали туташтирилади. Инерт утказгич сифатида на νn сувлагилган платина электродлар узаро туташтирил-

ганда гальванометр электр юритувчи куч хосил булганлигини курсатади.

Sn^{2+} ионлари иккитадан электрон бериб, Sn^{4+} ионларига айланади, яъни оксидланади. Pt' сим ва Pt'' электродлари орқали утиб келган электронлари Fe^{3+} катионлари қабул қилади ва узи Fe^{2+} га айланади, яъни қайтарилади. Бу гальваник элементдаги Pt' электроди манфий, Pt'' электроди эса мусбат зарядла-



13- расм. Оксидланиш-қайтарилиш занжирининг тузилиш схемаси.

иди. Сифон орқали эса ионлар иккинчи стакандан биринчи стакан томон ҳаракат қилади. Занжирнинг электр юритувчи кучи оксидловчи жуфт Fe^{3+}/Fe^{2+} нинг оксидланиш ва қайтарилиш потенциалидан қайтарувчи жуфт Sn^{4+}/Sn^{2+} нинг оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг айирмасига тенг. Ҳар қайси электрод потенциалининг абсолют қийматини аниқлаш мумкин эмас. Электродларнинг потенциаллари амалда водород электродига нисбатан аниқланади. Масалан, Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтининг потенциални аниқлаш учун водород билан электроддан иборат занжир тузилади ва ана шу гальваник элементнинг электр юритувчи кучи аниқланади. Бошқа электродларнинг потенциаллари ҳам шу усулда топилади. Шундай қилиб, электрод потенциаллари қийматига қараб оксидловчи ёки кайтарувчиларнинг кучини узаро солиштириш мумкин.

Оксидланиш-қайтарилиш системасининг потенциални ҳисоблашда Петерс ўзгартирган Нернст тенгламасидан фойдаланилади:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[\text{оксидл.}]}{[\text{қайтар.}]}$$

- бу ерда: ε — гальваник элементнинг оксидловчи потенциал, вольтлар ҳисобнда
 ε° — стандарт оксидловчи потенциал
 R — универсал газ доимийси, 8,313 Ж/моль·град
 T — абсолют температура, °К
 n — оксидланиш-қайтарилиш процессларида иштирок этадиган электронлар сони
 F — Фарадей сони, 96500 кулон
 [оксидл.] — айни элементнинг оксидланган формаси концентрацияси
 [қайтар.] — айни элементнинг қайтарилган формаси концентрацияси

Нернст-Петерс тенгламадаги ўзгармас катталикларни жамлаб, натурал логарифмлардан унли логарифмларга утилса, температура 25 С бўлганда қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{оксидл.}]}{[\text{қайтар.}]}$$

Бу формуладаги оксидланган форма концентрациясининг қайтарилган форма концентрациясига нисбати канча катта бўлса, оксидланиш-қайтарилиш потенциали ε ҳам шунча катта бўлади.

Агар оксидланган форма концентрацияси билан қайтарилган форма концентрацияси узаро тенг бўлса, уларнинг нисбати бирга тенг, бирининг логарифмаси эса нолга тенг, яъни ε катталик билан ε° нинг қиймати тенглашади. Ана шу ε° катталик стандарт оксидловчи потенциал деб аталади. Стандарт оксидловчи потенциалнинг қиймати кўпгина электродлар учун тажриба йули билан аниқланган. Улардан айримлари 9-жадвалда берилган.

Оксидловчи потенциалнинг қийматига электролитлар концентрациясидан ташқари, водород ионларининг концентрацияси ҳам сезиларли таъсир этади. Уни ҳисобга олинса, Нернст-Петерс тенгламаси қуйидаги куринишда бўлади:

$$e = e^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{оксидл.}]^a [\text{H}^+]^m}{[\text{қайтар.}]^d}$$

бу ерда: $[\text{H}^+]$ — водород қонларининг концентрацияси;

a, b, m, d — диссоциланиш тенгламаларидаги ионлар олдиға қуйилган коэффициентлар.

9-жадвал

Баъзи системаларнинг 25°C да сувли эритмалардаги стандарт оксидланиш потенциаллари (e°)

Оксидланган форма	Электронлар саны n	Қайтарилган форма	e° (В ҳисобида)
F_2	2	2F^-	+2,85
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2	2SO_4^{2-}	+2,00
Ag^+ (4M HClO_4 да)	1	Ag^+	+1,97
Ag^+ (4M HNO_3 да)	1	Ag^+	+1,93
Co^{3+}	1	Co^{2+}	+1,82
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,77
Au^+	1	Au	+1,68
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{ClO}_2^- + 6\text{H}^+$	6	$\text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,45
Cl_2	2	2Cl^-	+1,36
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,29
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Br_2 (суюқ)	2	2Br^-	+1,087
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+$	1	$\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{Cu}^{2+} + \text{J}^-$	1	$\text{CuJ} \downarrow$	+0,86
Ag^+	1	$\text{Ag} \downarrow$	+0,799
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$	1	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,771
J_2	2	2J^-	+0,536
$[\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow]^{3-}$	1	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	+0,40
Cu^+	2	Cu	+0,34
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	2	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,153
$\text{S} + 2\text{H}^+$	2	H_2S	+0,142
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,09
2H^+	2	H_2	-0,000
Pb^{2+}	2	Pb	-0,126
Sn^{2+}	2	Sn	-0,140
Ni^{2+}	2	Ni	-0,23
Cd^{2+}	2	$\text{Cd} \downarrow$	-0,402
Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41
Fe^{2+}	2	Fe	-0,440
Zn^{2+}	2	Zn	-0,762
Al^{3+}	3	Al	-1,66
Mg^{2+}	2	Mg	-2,37
Na^+	1	Na	-2,713
Li^+	1	Li	-3,03

Оксидловчи потенциалга водород ионлари концентрациясининг таъсирини ҳисобга олиш муҳим аҳамиятга эга. Галогенлар аралаш-мишдаги айрим галогенларни калий перманганат ёрдамида (танлаб оксидлаш йўли билан) бир-биридан ажратиш мумкин.

Масалан, KMnO_4 йодид ионлар (I^-) ни $\text{pH}=6$ бўлганда эркин йод (I_2) гача, $\text{pH}=3$ булганда эса фақат бромид ионлари (Br^-) ни эркин бром (Br_2) гача оксидлайди.

Стандарт оксидловчи потенциалнинг қийматидан фойдаланиб (уларнинг қийматлари 9-жадвалда берилган) оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг бориш-бормаслигини олдиндан айтиш мумкин. Масалан, электролитларнинг оксидланган ва қайтарилган формаларининг концентрациялари 1 моль/л бўлган икки $\text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ ва $\text{FeCl}_3/\text{FeCl}_2$ оксидланиш-қайтарилиш жуфтидан иборат гальваник элемент булсин. Элементнинг ишлаш жараёнида содир буладиган химиявий реакцияларнинг йўналиши қуйидагича аниқланади.

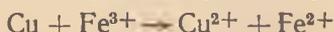
9-жадвалдан стандарт оксидловчи потенциалининг ҳар бир жуфт учун қийматини топамиз:

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = +0,18 \text{ В}; \quad E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}.$$

Оксидловчи (яъни электронлар қабул қилувчи) вазифасини нисбатан катта стандарт оксидловчи потенциалга эга булган жуфтдаги оксидланган форма бажаради. Бизнинг мисолимизда у Fe^{3+} катионидир. Демак, оксидланиш-қайтарилиш реакцияси Fe^{3+} ионини Fe^{2+} ионига қайтарилишига мувофиқ келувчи йўналишда амалга ошади. Реакциянинг молекуляр ҳафтада ионли тенгламаси қуйидагича:



ёки



Умуман олганда, стандарт оксидловчи потенциалнинг кичигига эга булган жуфт катта стандарт оксидловчи потенциалга эга булган жуфтга нисбатан доимо қайтарувчидир. Жуфтларнинг стандарт оксидловчи потенциаллари орасидаги фарқ қанча катта булса, реакциянинг амалга ошиш эҳтимоллиги шунча катта булади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг амалга ошиш даражасини аниқлаш учун химиявий мувозанат қонуниятларидан фойдаланилади. Реакцияда иштирок этувчи жуфтларнинг стандарт оксидловчи потенциалидан фойдаланиб, реакциянинг мувозанат константасини ҳисоблаш мумкин. Унда қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

$$\lg K = \frac{(E_a^\circ - E_b^\circ) \cdot n}{0,059}$$

бунда: K — мувозанат константаси

E_a°, E_b° — электродларнинг нормал оксидловчи потенциаллари.

n — оксидланиш-қайтарилиш процессида иштирок этувчи электронлар сони.

Тенглама ёрдамида юқорида йўналиши аниқланган оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константасини ҳисоблаймиз:

$$\lg K = \frac{(0,77 - 0,18) \cdot 1}{0,059} = \frac{0,59}{0,059} = 10,00$$

ёки

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cu}^+] \cdot [\text{Fe}^{3+}]} = 10^{10,00}$$

Реакция маҳсул отлари концентрацияларининг кўпайтмаси реакцияга киришувчи электролитлар концентрацияларининг кўпайтмасидан $10^{10,00}$ марта катта бўлганда системада мувозанат қарор топади. Мувозанат константасининг ҳисоблаб топилган қиймати жуда катта, демак ушбу оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг амалга ошиш даражаси 100% атрофида, яъни у тўлиқ амалга ошади.

Баъзан оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида стандарт оксидловчи потенциаллари бир-биридан кам фарқ қилган ҳолларда мувозанат вужудга келиши мумкин. Бунда мувозанатни Ле-Шателье принципига кўра керакли томонга силжитиш мумкин. Қайтарувчи ёки оксидловчининг концентрациясини узгартириш йули билан керакли жуфтнинг нормал оксидланиш потенциали оширилади, унга боғлиқ равишда оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг мувозанат константаси ҳам узгаради.

Иккита оксидланиш-қайтарилиш системасидан ҳосил бўлган гальваник занжирнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) икки нарсага: 1) системаларнинг стандарт оксидловчи потенциалларига, 2) ҳар қайси электрод туширилган идишдаги оксидланган ва қайтарилган формаларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Агар оксидловчи жуфтнинг стандарт электрод потенциалидан қайтарувчи жуфтнинг стандарт электрод потенциали айирилганда ҳосил буладиган айирма мусбат қийматга эга булса, берилган оксидланиш-қайтарилиш реакцияси амалга ошади, деб кутиш мумкин, чунки термодинамика кўрсатишига мувофиқ, оксидланиш-қайтарилиш реакциясига асосланган гальваник занжирнинг ЭЮК E билан реакциянинг изобар потенциали ΔG_{298} орасида

$$\Delta G_{298} = -nFE$$

боғланиш борлиги туфайли бу реакция E нинг ишораси мусбат бўлган йўналишда амалга ошиши мумкин. Масалан:



реакциясининг бориш-бормаслигини олдиндан айтиб кўрайлик. Бу масалани ечиш учун оксидловчи ва қайтарувчи жуфтларнинг стандарт потенциалларини топамиз: $E^\circ_{\text{J}_2/2\text{J}^-} = 0,54\text{В}$; $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77\text{В}$ $E = 0,77 - 0,54 = +0,231\text{В}$ (реакция кетади.)

Бу реакцияда ΔG_{298} манфий қийматга эга. Лекин темир (III)-хлорид калий бромидни оксидлай олмайди, яъни



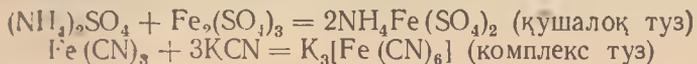
реакцияси амалга ошмайди, чунки $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$ жуфтнинг стандарт потенциали 1,07 В га тенг. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ учун эса $E = 0,77\text{В}$.

Булар орасида ҳосил буладиган гальваник занжирнинг ЭЮК манфий қийматга эга:

$$E = 0,77 - 1,07 = -0,30\text{В}.$$

Электродларнинг (оксидланиш-қайтарилиш жуфти) оксидловчи потенциалини ҳисоблашда (Петерс тенгламасидан фойдаланилади) электродларнинг концентрациясидан фойдаланамиз. Тўғри натижа олини учун концентрация ўрнида электролит ионлари активлигидан фойдаланиши керак. Лекин қўп ҳолларда ҳисоблаш учун электролитнинг концентрациясидан фойдаланиш ҳисоблаш процессини осонлаштиради.

1. Қўшалоқ ва комплекс тузлар. Таркибида комплекс ионлар бўлган моддалар комплекс бирикмалар дейилади. Улар қўшалоқ тузлар сингари ўрта тузларнинг узаро бирикиб мураккаброқ таркибли бирикмаларга айланшидан ҳосил бўлади.



Комплексе ва қўшалоқ тузлар диссоциланиш характери жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. Қўшалоқ туз $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ диссоциланганда эритмада NH_4^+ , Fe^{3+} ва SO_4^{2-} ионлари эркин ҳолда мавжуд бўлади.



Ушбу хоссаси билан фарқ қиладиган комплекс тузлар сувда эритилганда: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ тенгламага мувофиқ диссоцилланади. Эритмада K^+ катиони ва $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ комплекс анион ари мавжуд бўлиб, анион таркибига кирган Fe^{3+} ва CN^- ионларини анионик реакция ёрдамида аниклаб бўлмайди, чунки улар эритмада эркин ҳолда учрамайди.

Комплексе ионлар мусбат зарядланган (катионлар ҳолида) ёки манфий зарядланган (анионлар ҳолида) бўлиши мумкин, масалан, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ бирикмада $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ комплекс катион, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ комплекс тузида эса $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ комплекс анион мавжуд.

А. Вернернинг координацион назариясига мувофиқ, ҳар қандай комплекс ион марказий иондан, яъни комплекс ҳосил қилувчи иондан ва у билан боғланган лигандлар ёки аддендлар деб аталадиган заррачалардан таркиб топади. Металларнинг мусбат зарядли ионлари одатда комплекс ҳосил қилувчи вазифасини бажаради. Лигандлар баъзан қутбли NH_3 , H_2O каби молекулалардан, баъзан CN^- , Cl^- , NO_2^- га ухшаш анионлардан иборат бўлиши мумкин. Комплекс бирикмани қўшалоқ тузлардан фарқлаш мақсадида комплекс ион одатда ўрта қавсга олиб ёзилади. Бундай комплекс ионнинг заряди уни ҳосил қилган марказий ион ва лигандлар сифатларининг алгебраик йиғиндисига тенг. Комплексида марказий ион билан бевосита бириккан анионлар ёки қутбли молекулалар орасиданги боғланишлар сони комплекс ҳосил қилувчи марказий ионнинг координацион сони дейилади. Унинг сон қиймати металл ионининг табиати га боғлиқ. Комплексе ҳосил қилувчи ион билан лигандлар биргаликда комплекснинг ички сферасини ташкил этади. Комплекс ион билан қутбли туриладиган ионлар комплекснинг ташқи сферасини ташкил қилади.

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ молекуласида комплекснинг ички сфераси комплекс ҳосил қилувчи Fe^{3+} ионидан ва унинг атрофида тупланган лигандлар CN^-

анионлардан иборат. Fe^{3+} учун координацион сон олтига тенг. Бу комплекс ионнинг заряди $(-6) + (+3) = -3$ га тенг. Шу сабабдан у $[Fe(CN)_6]^{3-}$ курунишида ёзилади. Комплекс ион билан боғланган K^+ катионлари комплекснинг ташқи сферасини ташкил этади.

Комплекснинг ички ва ташқи сфераларида жойлашган ионлар орасида ионли боғланиш мавжуд. Комплекс ион ичидаги боғланиш, марказий ионнинг лигандлар билан бирикиши *координацион* ёки бошқача айтганда *донор-акцептор боғланиш* ҳисобига содир булади. Лиганд таркибидаги битта атомнинг боғланишлар ҳосил булишида иштирок этмаган электрон жуфти ҳисобига ҳосил буладиган боғланиш донор-акцептор боғланиш дейилади. Бунда тугалланмаган электрон қаватга эга бўлган марказий ионлар ўзининг ташқи энергетик поғоналарини лиганднинг электрон жуфтлари ҳисобига тўлдиришга ҳаракат қилиши донор-акцептор боғланишни вужудга келтирувчи асосий сабаблардан биридир.

Химиявий боғланиш ҳосил булиши учун ўзининг тақсимланмаган электрон жуфтини берадиган ион ёки молекула донор, буш энергетик поғонага эга бўлган ва шу жуфтдан фойдаланиб, ўз электрон қаватини тўлдирадиган металл иони акцептор деб аталади.

Металларнинг координацион сони марказий ион табиатига боғлиқ равишда ҳар хил булади. Баъзи металларнинг координацион сони узгармас қийматга эга, баъзилариники эса узгарувчан булиши мумкин. Масалан: Ag^+ , Cu^+ ва Au^+ ионлари учун координацион сон 2 га, Hg^{2+} , Pb^{2+} , Au^{3+} , P^{2+} ионлари учун 4 га, Zn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Pt^{4+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} ионлари учун 6 га тенг. Комплекс ҳосил қилувчи марказий ионнинг координацион сонини билмасдан комплекс бирикмалар формуласини туғри ёзиб бўлмайди.

Барча комплекс ионлар узининг барқарорлиги жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. Улар кучсиз электролитлар каби диссоциланади. Диссоциация маҳсулоти оддий ионлар ёки нейтрал молекула (улар комплекс ион таркибида бўлган тақдирда) лардир. Комплекс тузлар энг олдин ташқи сфера ионига ва комплекс ионга диссоциланади, бу ажралиш худди кучли электролитлардаги каби содир булади. Масалан, $K[Ag(CN)_2]$ комплекс тузи қуйидаги тенгламага мувофиқ диссоциланади:



бу бирикма кучли электролит сингари амалда тула парчаланаяди.

Кейин комплекс ион босқичлар билан диссоциланади: биринчи босқич $[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag(CN) + CN^-$ тенглама билан ифодаланади, бу қайтар процесс учун мувозанат константаси қуйидагича ёзилади:

$$K_{[Ag(CN)_2]} = \frac{[AgCN][CN^-]}{[Ag(CN)_2]^-}$$

Иккинчи босқич

$AgCN \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$ дан иборат, бу процесс учун

$$K_{[AgCN]} = \frac{[Ag^+].[CN^-]}{[AgCN]}$$

Комплекс худди кучсиз электролит каби оз даражада диссоциланади. Комплекснинг умумий ионланиш константаси алоҳида босқичлардаги ион-

Диний константалар йигиндисига тенг бўлиб, бу қиймат ҳар бир комплекс учун беқарорлик констант дейилади.

Масалан, келтирилган мисол учун

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

Бу константа комплекс ионнинг беқарорлигини ва комплекснинг марказий ионини лигандларга парчаланишини характерлайди.

Константанинг қиймати қанча катта бўлса, берилган комплекс шунча кучли диссоциланади, яъни шунча беқарор бўлади.

$\frac{1}{K_{\text{беқарор}}}$ = β - комплекснинг барқарорлик константаси дейилади.

Бундай комплекс бирикмаларга тааллуқли тушунчалар туғрисида фикр юритдик. Энди шу типга мансуб тузларнинг аналитик химияда қўлланилиши ҳақида бир оз тўхталиб ўтамиз.

Комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидан аналитик химияда аниқ ионлар учун сезгир ва хусусий реакциялар сифатида фойдаланилади. Бундай аналитик реакциялар учинчи ва бошқа группа катионлари учун тааллуқли. Масалан: Fe^{3+} ионини берлин лазури $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ кўринишида, Fe^{2+} иони эса турнбул куки $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ комплекс тузлари кўринишида аниқланади. K^+ иони $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ комплекс тузи билан таъсирлашиб сариқ кристалл чўкма $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ҳосил қилади. Co^{2+} катиони учун $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SNC})_4]$ ва $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SNC})_4]$ каби координацион бирикмаларнинг ҳосил бўлиши характерлидир.

Комплекс ионларнинг ҳосил бўлишида анализ давомида бир хил ионларни бошқаларидан ажратишда ҳам фойдаланилади. Масалан, таркибда Cu^{2+} ва Pb^{2+} ионлари булган эритмага аммиак эритмаси таъсир эттирилганда мис иони эрувчан комплекс ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ҳосил қилади, қўриқнинг иони эса $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ҳолида чўкмага тушади.

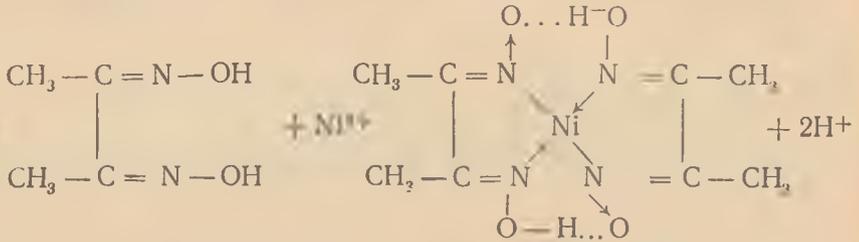
Анализ давомида халал берувчи ионларни боғлаш ёки бошқача айтганда, ионларни ниқоблаш учун ҳам комплекс ионларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидан кенг фойдаланилади. Масалан, Fe^{3+} ионини H_3PO_4 ёрдамида мустаҳкам комплекс $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ион тарзида боғлаш мумкин, натижада у бошқа ионларни (Cu^{2+} , Ni^{2+}) топишга халал бермай қолади.

Тўртинчи группа катиони Cd^{2+} ни H_2S ёрдамида оч сариқ тусли CdS чўкма ҳосил қилиш йули билан аниқлаш мумкин, аммо реакциянинг эритмада Cu^{2+} иштирокида бажариб бўлмайди, чунки H_2S таъсирида Cu^{2+} иони қора CuS чўкмасини ҳосил қилади, Cu^{2+} катиони KCN тузи ёрдамида комплекс ионга $[\text{Cu}(\text{CN})_4]_2^-$ утказилса, туғридан-туғри Cd^{2+} ни H_2S ёрдамида аниқлаш мумкин. Акс ҳолда эритмадан Cu^{2+} ионини бағамом йўқотиш керак бўлади. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ва Cd^{2+} катионларни аралашмасини анализ қилиш процессида эритмага глицерин қўшилади, унинг Cd^{2+} дан бошқа ионлар билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари ишқорлар таъсирида ҳам парчаланмайди. Демак, Cd^{2+} ионини ишқор таъсирида $\text{Cd}(\text{OH})_2$ куринишида бемалол аниқлаш мумкин.

Анализда аниқ чўкмаларни эритиш учун ҳам комплексларнинг ҳосил бўлишидан фойдаланилади. Масалан, кислоталарда эримайдиган AgCl

чүкмәси NH_4OH да эриб, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ комплекс тузини ҳосил қилади. Бунга сабаб шуки, Ag^+ ионлари кучсиз диссоциланадиган комплекс ҳосил қилиб боғланиши натижасида чүкма ва эритма орасидаги мувозанат бузилади. Эритмадаги кумуш ионлари комплекс ион таркибига утган сари унинг янги миқдори чүкмадан эритмага утаверади. Ёки бошқача айтганда, аммиак молекулаларининг кумуш ионларини боғлаши натижасида Ag^+ ионларининг эритмадаги концентрацияси камаяди ва $[\text{Ag}^+ \cdot |\text{Cl}^-|]$ кўпайтмәси ЭК_{AgCl} дан кичик бўлиб қолади, шу туйғайли чүкма эриб кетади.

Металл ионларининг органик бирикмалар билан ҳам асосий, ҳам донор-акцептор (координацион) боғланиш орқали бириккан ички комплекс бирикмалари қатта аҳамиятга эга. Ni^{2+} катиони билан диметилглиоксим орасида содир бўладиган реакция натижасида ҳосил буладиган никель диметилглиоксимат бунга мисол була олади:



Формуладаги асосий боғланишлар чизиқчалар билан, координацион боғлар эса стрелкалар билан кўрсатилган. Никель диметилглиоксимат сууда кам эрийдиган оч қизил рангли модда.

Купгина ички комплекс бирикмалар сууда қийин эрийди, рангли булади, кам диссоциланади. Хуллас, координацион бирикмалар аналитик реакцияларда муҳим аҳамиятга эга.

5. Колорид эритмалар. Учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидлари коллоид эритмалар ҳосил қилишга мойил, бундай эритма ҳосил бўлиши туйғайли чүкма ҳосил булмайди ёки эритмани центрифугалаш йули билан ундан чүкмани ажратиш мумкин булмай қолади. Хусусан, мишьяк ва никель сульфидлари ва темир гидроксидларнинг коллоид эритмалари жуда барқарордир.

Коллоид эритмалар чин эритмалардан заррачаларининг улчами, оптик ва молекуляр-кинетик хоссалари билан фарқ қилади. Чин эритмаларда эриган модда молекулаларга қадар (ёки ионларга қадар) майдаланган булади. Уларда дисперсион муҳит (яъни эритувчи) ва дисперс фаза (эриган модда) орасида чегара ҳосил булмайди.

Коллоид эритмалар дисперс (майдаланганлик) даражаси буйича дағал дисперс системалар билан чин эритмалар уртасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди. Коллоид эритмалардаги заррачаларнинг улчами 1 нм билан 100 нм орасида булади (1 нанометр = 10^{-9} м).

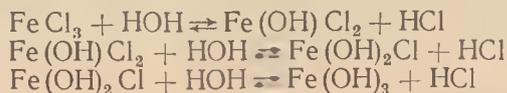
Коллоид заррачалар нонлар ёки молекулалар мажмуидан иборат. Коллоид заррачаларни ультрамикроскоп ёрдамида кўриш мумкин.

Коллоид эритмалар чин эритмалардан узунинг оптик хусусиятлари билан фарқ қилади. Агар коллоид эритма орқали ёруғликнинг кучли нури утказилса, ёруғликнинг ёйилиши натижасида қоронғида яхши

«Фурнадиган ёруғ конус—Тиндаль эффекти ҳодисаси вужудга келади. Ҳини эритмалар орқали утаётган ёруғлик сезиларли даражада ёйилмайди.

Коллоид эритмалар оддий фильтр қоғоздан утади, аммо ярим ут-кўзгич пардалар (пергамент қоғоз, ҳайвон пуфағи, коллодий пардалар) орқали ута олмайди.

Коллоид эритмалардаги заррачалар бир хил зарядланган, улар узаро бирикиб, йирик агрегатлар ҳосил қилиб чўкмага туша олмайди. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг заррачалари юзасида FeO^+ ионлари адсорбиланади ва барча коллоид заррачалари мусбат зарядли қилиб қўяди. Буни FeCl_3 тузи таркибидаги Fe^{3+} ионининг гидролизланиши натижасида коллоид ҳолатга утиши мисолида аниқ куриш мумкин. FeCl_3 тузининг гидролизланиш тенгламаси:



Оралиқ маҳсулот $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ бир молекула сувни йўқотиб, FeOCl га айланади ва у қуйидагича диссоциланади:



Эритмада FeO^+ ва Cl^- ионлари пайдо булади. Сувда эрмайдиган $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксидига FeO^+ ва Cl^- ионларининг таъсирида қуйидагича тузилишга эга булган коллоид заррача ҳосил булади:

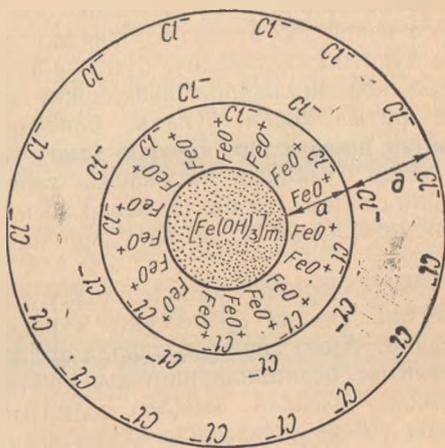


коллоид заррача (гранула)

мицелла

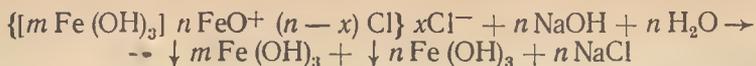
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ мицелласининг тузилиш схемаси 14- расмда кўрсатилган.

Коллоид заррачалардаги зарядлар йўқотилса уларнинг зарядсиз ядролари узаро бири-кади ва йирик заррачалар агрегатлар ҳосил қилиб чўкмага тушади, яъни коллоид эритма бузилади, бу коагуляция-ланиш деб юритилади. Коагуляцияни вужудга келтирувчи ион коллоид заррача зарядига қарши зарядланган булиши керак. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг коллоид эритмаси учун таркибида OH^- иони мавжуд булган бирикмадан, яъни ишқор эритмасидан қу-тиши керак.



14- расм. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ мицелласининг тузилиш схемаси.

Коллоид заррача қуйидаги схемага мувофиқ зарядсизланади:



Электролит—коагулятор сифатида аммонийли тузлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир, чунки уларни қиздириш йули билан йуқотиш осон, улар анализга кам халал беради. Агар коллоид эритма-нинг коагуляцияланишидан ҳосил буладиган чукма кислоталарда эри-маса, унда хлорид кислотадан ана шу мақсадда фойдаланиш мумкин. Баъзан бузилган коллоид эритма яна қайта тикланиши мумкин. Масалан, катионларнинг кам эрувчан тузлари чукмасини тозалаш мақ-садида ювилаётганда бу процесс амалга ошади. Бу процесс пептиза-ция деб аталади. Пептизациянинг олдини олиш мақсадида чукмалар тоза сув билан эмас, балки коагулятор — электролитнинг суюлтирил-ган эритмаси билан ювилиши керак.

Коагуляциянинг вужудга келишида самарали таъсир этувчи омил-лардан бири температура ҳисобланади. Шунинг учун ҳам учинчи группа катионлари $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёрдамида чуқтириляётганда эритма қиз-дирилади ва унга электролит—коагулятор сифатида NH_4Cl қушилади. Ана шу тадбирларга амал қилиш билан коллоид эритмаларнинг ҳо-сил булишига йул қуйилмайди ва ионларнинг чуқтирилиши тулиқ бу-лишига эришилади.

Пептизацияга йул бермаслик учун чукма аммоний хлорид ёки аммоний нитратнинг суюлтирилган эритмаси билан ювилади.

Коллоид эритмаларнинг коагуляцияланиши ҳам бир-биридан фарқ қилади, лиофиль (лио—суюқлик, филос—севаман) коллоидлардан ҳо-сил буладиган чукмалар таркибида жуда куп миқдорда эритувчи сақ-ланади. Оқсил, крахмал сингари моддаларнинг эритмалари лиофил коллоидлардир. Улар ивиқлар ҳосил қилиб коагуляцияланади; бу про-цесс ивиш деб аталади. Ивиқлар узоқ сақланганда таркибидаги сув-ни йуқотиб «эскиради», бунда синерезис ҳодисаси кузатилади. Лео-филь коллоидларнинг ивиқларига эритувчи қушилса, қайтадан колло-ид эритма ҳосил булади, бинобарин, уларнинг коагуляцияланиши қайтар процессдир. Леофоб (лио — суюқлик, фобос — севмаиман) кол-лоидлар бузилиши натижасида таркибида карийб эритувчи молекула-ларни сақламайдиган чукмалар ҳосил булади. Бундай типдаги коллоид эритмаларни металллар ва уларнинг сульфидлари, айрим тузлар ҳосил қилади.

Моддаларнинг коллоид ҳолатга утиши аксарият ҳолларда бажари-ляётган анализ процессини мураккаблаштиради, хатоликларга олиб келади. Аммо айрим ҳолларда коллоид эритмаларнинг ҳосил булиши аналитик реакцияларнинг хусусийлигини ёки сезгирлигини ошириши мумкин. Масалан, ивиқлар ҳолидаги $\text{Mg}(\text{OH})_2$ га эркин йоднинг юти-лиши (16-§) натижасида чукма ҳосил булиши жуда сезгир булиб қо-лади. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ нинг ушбу хусусияти уни бошқа гидроксидлардан осон ажратишга имкон беради.

Иккинчи ва учинчи группа катионлари ва Mg^{2+} иони PO_4^- анио-ни билан кам эрувчан чукмалар ҳосил қилади.

Демак, эритмада PO_4^{3-} ионининг булиши учинчи группа катионларини иккинчи группа катионларидан ажратишга халал беради. Бундан кутулиш учун метастаннат кислота H_2SnO_3 нинг коллоид эритмидан фойдаланилади. У PO_4^{3-} ионларини уз сиртига йиғиб чуқмага биргалашиб тушади. Бундай биргалашиб чуқишдан ионларнинг ўзи суюлтирилган эритмаларини анализ қилишда ҳам фойдаланилади. Сиртида бошқа ионларни тупловчи модда коллектор вазифасини ўтайди.

28- §. КАТИОНЛАРНИНГ УЧИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИГА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

Катионлар бирикмаларининг биологик аҳамияти

Учинчи аналитик группа катионларига Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} ва Co^{2+} ионлари киради. Уларнинг кўпчилиги, биринчи ва иккинчи группа катионларидан фарқли равишда сувдаги эритмаларда рангли булади. Шунингдек, учинчи группа катионларининг сульфидлари сувда эрмайди, лекин кучли кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида эрийди. Бу хоссаси билан учинчи группа катионларининг сульфидлари тўртинчи ва бешинчи группа сульфидларидан фарқ қилади. Биринчи ва иккинчи группа катионларининг сульфидлари сувда яхши эрийди.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ тузи учинчи группа катионлари учун группа реактиви сифатида ишлатилади. Al^{3+} ва Cr^{3+} ионларининг сульфидлари Al^{3+} ва Cr^{3+} гидролизланиб, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Cr}(\text{OH})_3$ гидроксидлар ҳолида чуқмага тушади. Қолган барча ионлар эса реагенти таъсирида сульфидлар ҳолида чуқмага тушади. Учинчи группа катионларини чуқтириш учун водород сульфид H_2S ишлатиб булмайди, чунки у кучсиз электролит булганлиги учун эритмада S^{2-} ионлари шунчалик кам буладики, натижада учинчи группа сульфидларининг эрувчанлик кўпайтмаси (ZnS дан ташқари) уз қийматига етмайди. Агар Na_2S ёки K_2S тузлардан группа реагенти сифатида фойдаланилса, III группа катионларини тулиқ чуқтириш мумкин, лекин эритмага Na^+ ва K^+ ионлари қушилиб қолади.

Учинчи группа катионларининг икки группачага ажратилишининг асосий сабаби катионларнинг NH_4Cl ли муҳитда NH_4OH билан узаро таъсирлашувига асосланган. Ионлар концентрациясининг кўпайтмаси $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Fe}(\text{OH})_3$ гидроксидларнинг эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан ортади ва учала гидроксид оқ ивиқлар куринишида чуқмага тушади. Шу сабабли биринчи группачага Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ионлари киради, улар NH_4OH билан аммонийли тузлар иштирокида чуқмага туширилади, иккинчи группачага Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ионлари киради, улар кучсиз ишқорий муҳитда $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсирида сульфидлар ҳолида чуқмага тушади:



Fe_2S_3 чуқма HCl да эритилса, Fe^{3+} иони қисман қайтарилиб Fe^{2+} га айланади:



Учинчи группа катионларининг кучли кислоталар анионлари билан ҳосил қилган тузлари сувли эритмаларда кислотали муҳитга эга бўлади. Демак, бу группа катионларининг тузлари сувдаги эритмаларда тўлиқ гидролизланади. Сульфидлардан ташқари урганилаётган группа катионларининг карбонатлари ва фосфатлари сувда эримайди, аксинча, хлоридлари, нитратлари, сульфатлари ва ацетатлари сувда яхши эрийди.

Учинчи группа катионлари Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасининг III ва IV даврларида турли группаларда жойлашган бўлиб, улар турли хоссаларга эга. Улар уювчи ишқорлар билан таъсирлашиб, кучсиз асослар ҳосил қилади. Алюминий, хром ва рух гидроксидлари амфотер хосса намоён қилади, яъни фақат кислоталардагина эмас, балки ишқорларда ҳам эриб алюминатлар, хромитлар ва цинкатлар ҳосил қилади.

Алюминий ва рух катионлари доимий валентликка эга, учинчи группанинг бошқа катионлари ўзгарувчан валентлик намоён қилади; улар оксидловчи-қайтарувчи хоссаларга эга. Масалан, Cr^{3+} ва Mn^{2+} катионлари оксидловчилар таъсирида CrO_4^{2-} ва MnO_4^- анионларига, Fe^{2+} катионлари эса Fe^{3+} га оксидланади.

Ўрганилаётган группа катионларининг тузлари муҳим биологик аҳамиятга эга, улар қишлоқ хужалигининг турли соҳаларида ишлатилади.

Муҳити $\text{pH}=5-5,5$ дан кичик булган буз тупроқлар таркибида (ҳаракатчан формада) кўп миқдорда Al^{3+} катионлари булади. Купгина маданий усимликлар ана шундай тупроқларда суст ўсади, чунки алюминий тузларининг гидролизланиши туфайли, тупроқ эритмасида H^+ ионлар концентрацияси ортиб кетади.

Алюминий сульфат суви тозалашда ишлатилади. Агар сувга $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ тузидан ва озгина $\text{Ca}(\text{OH})_2$ қушилса, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ҳосил булади, у чуқаётиб сувда сузиб юривчи компонентларни узи билан олиб кетади.

Темир ионлари ҳайвон организми ва усимликлар туқималарида мавжуд. Fe^{2+} катиони кон гемоглобини ва айрим оксидловчи ферментлар таркибида булади. Қон таркибидаги темир иони молекуляр кислородни боғлашда ва туқималарга кислород етказиб беришда иштирок этади. Организмда темирнинг етишмаслиги камқонлик касалига олиб келади. Тупроқ таркибидаги темир ионлари ҳам муҳим биологик аҳамиятга эга. Агар тупроқда темир ионлари кам бўлса, хлороз касаллиги вужудга келади, яъни усимликлардаги хлорофилл заррачалари кам бўлиб, баргларнинг яшил ранги йўқолади. Лекин тупроқда ҳаддан ташқари кўп миқдорда темир ионлари булиши ҳам усимликлар учун зарарлидир.

Ҳайвон ва усимликлар организмда марганец, рух, никель, кобальт ва хром элементлари кам миқдорда булади. Улар микроэлементлар жумласига кириди. Тупроқда марганец миқдорининг камайиши усимликларда турли касалликларнинг вужудга келишига сабаб булади, ҳосилдорлик кескин пасайиб кетади. Бундай тупроққа марганецли микроуғит бериш керак булади. Марганец ҳужайра ва туқималарда оксидланиш-қайтарилиш процессларини активлаштиради, ўсишга ва қон ҳосил булишига ёрдам беради.

Рух ионлари, хлорофилл, витаминлар ва ўстирувчи моддалар ҳосил бўлишида бевосита иштирок этади. Тупроққа рух тузлари солиш ўсимликлардаги ана шу моддалар ҳосил бўлиши билан боғлиқ процесларни тезлаштиради. Таркибида рух оксиди бўлган ёғ-упалар ветеринарияда тери касалликларини даволашда ишлатилади. Рух сульфит эритмаси куз касалликларини даволашда ишлатилади.

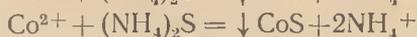
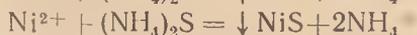
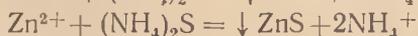
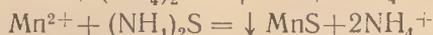
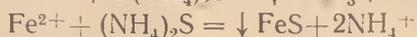
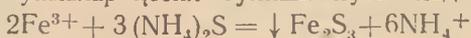
Кобальт ионларининг тупроқда етишмаслиги буғдой, қанд лавлани, беда ва каноп сингари усимликларнинг ривожланишига салбий таъсир курсатади. Озуқа таркибида унинг нормадан кам бўлиши қорамоллар ва қўйларнинг умумий ҳолати ёмонлашишига олиб келади. Ҳайвонлар озукасига кобальт тузлари қўшиш ҳайвонлар қони таркибидаги гемоглобинни ва туқималар таркибидаги витаминлар миқдорини оширади.

29- §. III ГРУППА РЕАГЕНТИ ВА УНИНГ КАТИОНЛАРГА ТАЪСИРИ

Учинчи группа катионлари учун $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ группа реагенти ҳисобланади. III группа катионларини бу реагент ёрдамида чуқтиришда ийрим коидаларга риоя қилиш зарур, чунки баъзи бир катионлар (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ва Ni^{2+}) сульфидлар, қолганлари (Al^{3+} ва Cr^{3+}) гидроксидлар ҳолида чуқмага тушади. Ана шу гидроксид ва сульфидлар кучли кислоталарнинг сувдаги эритмаларида эриб кетади. Демак, учинчи группа катионлари аниқланадиган эритмаларда эркин ҳолдаги кучли кислоталарнинг мавжудлиги мақсадга мувофиқ эмас, улар NH_4OH эритмаси ёрдамида нейтралланиши керак.

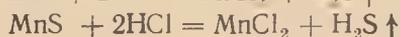
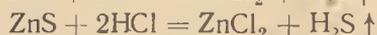
Металл сульфидлари билан ишлаш вақтида водород сульфид ажралиб чиқиши мумкин. H_2S гази захарли булгани учун барча тажрибаларни ҳавоси суриб ташқарига чиқариб юбориладиган шкафлар урнатилган хоналарда бажариш керак. Бунда қуйидагича тажрибаларни утказиш мумкин.

1. Олтита пробиркага Fe^{3+} (1), Fe^{2+} (2), Mn^{2+} (3), Zn^{2+} (4), Ni^{2+} (5) ва Co^{2+} (6) катионларининг тузлари эритмасидан 2 томчидан солиб, уларнинг ҳар бирига 2 томчидан $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасидан қўшиб аралаштирилганда, чуқмалар ҳосил бўлиши кузатилади:



FeS , Fe_2S_3 , NiS ва CoS чуқмалари қора, MnS сарғиш-жигар ранг, ZnS оқ тусли бўлишига эътибор беринг.

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



Fe_2S_3 хлорид кислотада эриганида Fe^{3+} иони Fe^{2+} га қадар қайта-рилади ва эркин олтингугурт ҳосил булади, шунинг учун эритма лойқаланади.



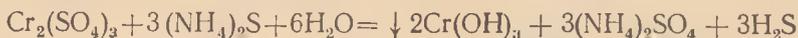
Шундай қилиб, учинчи группа катионлари сульфидларининг HCl да эришида Fe^{3+} иони Fe^{2+} га қадар қайтарилади, шу сабабли катионлар аралашмасига $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ни таъсир эттиришдан илгари темир ионлари эритмада неча валентли ҳолатда эканлигини билиб олиш керак.

2. Иккита пробирка олиб улардан бирига Al^{3+} , иккинчисига Cr^{3+} ионларининг бирор тузи эритмасидан 2 томчидан солинади ва устига уша $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасидан томизилади. Натижада $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг оқ, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ нинг эса кул ранг-бинафша чўкмаси ҳосил булади. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ тузининг гидролизланишидан эритмада S^{2-} ва OH^- ионлари ҳосил булади. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ гидроксидларининг эрувчанлик кўпайтмаси Cr_2S_3 ва Al_2S_3 ларнинг ЭК сидан кичик булгани учун хром ҳамда алюминий гидроксидлари чўкмага тушади.

Гидроксидларининг ҳосил булиши куйидаги тенгламаларга мувофиқ келади:



ёки



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

Учинчи группа катионларининг сульфидлари, гидроксидларининг осонгина коллоид ҳолатга утишдан қутулиш мақсадида катионларни чўктириш процесси электролит-коагулятор NH_4Cl иштирокида ва қиздириш билан олиб борилади. Эритмага NH_4Cl тузи қўшилганда NH_4OH таъсирида Mg^{2+} ионлари ҳосил қиладиган $\text{Mg}(\text{OH})_2$ нинг чўкмага тушишига йул қўймайди.

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

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

30-§. Al^{3+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

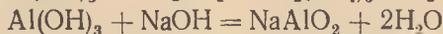
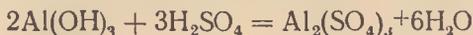
Реакцияларни AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ёки алюминийнинг бирор эрувчан тузининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Ҷувчи ишқорлар билан буладиган реакция. Алюминий тузлари

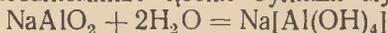
NaOH ёки KOH билан таъсирлашиб, $Al(OH)_3$ нинг оқ аморф чуқма-сини ҳосил қилади:



Алюминий гидроксид $Al(OH)_3$ кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам эрийдиган амфотер бирикма. Алюминий гидроксиднинг ишқорларда эриши натижасида метаалюминат тузлари ҳосил бўлади:



Натрий метаалюминатга сув молекулаларининг бирикиши натижасида натрий тетрагидроксоалюминат ҳосил бўлиши мумкин:



Агар натрий алюминат эритмасига қаттиқ NH_4Cl ёки унинг концентранган эритмасидан қушиб қайнатилса, эритмадаги $pH=9,0$ гача қамаяди ва қайтадан $Al(OH)_3$ чуқмага тушади.

Реакциянинг ба жарилиши. Алюминий тузининг 5—6 томчи эритмасига 1—2 томчи ишқор эритмасидан қушиб алюминий гидроксид чуқмаси ҳосил бўлиши кузатилади. Пробиркадаги модда чайқатилиб икки қисмга бўлинади. Чуқманинг хлорид кислотада ва мўл ишқорда эрувчанлиги текшириб курилади.

2. Аммоний гидроксид билан ўтказиладиган реакция. NH_4OH алюминий ионларини $Al(OH)_3$ тарзида чуқтиради:



Реакциянинг ба жарилиши. Алюминий тузининг 2 томчи эритмасига 3—4 томчи аммоний гидроксид эритмасидан қушиб қиздирилади.

3. Натрий ацетат билан ўтказиладиган реакция. CH_3COONa алюминий тузининг эритмалари билан алюминий дигидроксиацетатнинг оқ ипир-ипир чуқмасини ҳосил қилади (сўнгра гидролиз боради):



гидролиз:



Реакциянинг ба жарилиши. Алюминий тузининг 3—4 томчи эритмасига ушанча натрий ацетат эритмасидан ҳамда 2—3 томчи сув қушиб қайнатилади. Алюминий гидроксид тузининг ипир-ипир оқ чуқмаси ҳосил бўлиши кузатилади.

4. Ализарин билан буладиган реакция. Ализарин ишқорий эритмада алюминий ионлари билан қизил рангли бирикма — алюминий лакини ҳосил қилади.

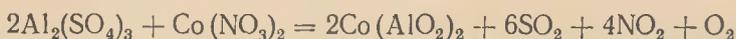
Реакциянинг ба жарилиши.

Алюминий тузи эритмасидан бир томчи олиб, филтер қоғоз лентасига томизилади ва у $Al(OH)_3$ ҳосил бўлиши учун аммоний гидроксиднинг концентранган эритмаси устида 1—2 минут тутиб турилади. Ализарин S-нинг спиртли эритмасидан бир томчи қушилади ва қоғоз қайтадан аммиак буғига тутилади. Гунафша фонида пушти-қизил доғнинг ҳосил бўлиши алюминий ионлари борлигининг белгисидир.

Агар фильтр қоғоз эҳтиётлик билан қуритилса, аммиак учиб кетади ва гунафша фон қизил буёқ аниқ куринадиган сариқ фон билан алмашинади.

Агар эритмада учинчи группанинг бошқа катионлари ҳам бўлса, бу ҳолда уларни чўктириш керак бўлади. Бунинг учун фильтр қоғоз аввал $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмаси билан ҳулланади ва қурилади, сунгра реакция утказилади. Бунда учинчи группанинг бошқа ионлари ферроцианид таъсирида чуқади ва нам доғнинг марказида қолади, алюминий ионлари эса диффузияланиш туфайли нам доғнинг четларига сурилади ва ализарин билан қизил ҳалқа кўринишидаги алюминий ланини ҳосил қилади.

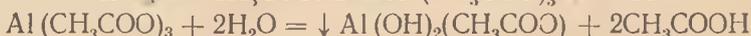
5. **Қуруқ усулда утказиладиган реакция.** Алюминий тузи эритмаси ва $Co(NO_3)_2$ нинг бир томчи суюлтирилган эритмаси билан ҳулланган фильтр қоғоз лентаси қурилади ва ёндирилади. Агар фильтр қоғозда Al^{3+} бор бўлса, зангори рангли кул ва зангори масса $Co(AlO_2)_2$ «тенар зангориси» қолади:



6. **Кучсиз кислоталарнинг тузлари билан утказиладиган реакциялар.** Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , CH_3COONa лар $(NH_4)_2S$ каби гидролизланади, натижада ҳосил бўлган OH^- ионларининг концентрацияси Al^{3+} ионларини чўктириш учун етарли булиб қолади:



ёки



$Al(CH_3COO)_3$ тузининг гидролиз даражаси оширилганда ёки эритма қайнатилганда оқ ивиқсимон чуқманинг ҳосил булиш тезлиги ортади. Учунчи группанинг қолган ионларидан фақат Fe^{3+} катиони қўнғир тусли $Fe(OH)_2(CH_3COO)$ чуқма ҳосил қилади.

7. **Натрий гидрофосфат таъсирида содир буладиган реакция.** Al^{3+} ионига Na_2HPO_4 таъсир эттирилганда оқ чуқма $AlPO_4$ ҳосил бўлади:

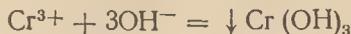


Чуқма сирка кислотада эримайди, кучли кислоталарда эрийди. Ўз хоссаларига кура $FePO_4$ ҳам $AlPO_4$ га ухшайди, ammo темирнинг тузи оч сариқ рангли бўлади. Булардан ташқари, Na_2HPO_4 таъсирида яшил тусли $CrPO_4$ ва $Ni_3(PO_4)_2$, бинафша рангли $Co_3(PO_4)_2$ ва ниҳоят рангсиз $Fe_3(PO_4)_2$, $Mn_3(PO_4)_2$ ва $Zn_3(PO_4)_2$ каби бирикмалар ҳосил бўлиб чуқмага тушади. Улар $AlPO_4$ дан фарқли барча кислоталарда эрийди.

31-§. Cr^{3+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Cr^{3+} катиони тузларининг эритмалари яшил рангли булиб, оксидловчилар таъсиридан сариқ ранг $Cr_2O_4^{2-}$ ва олов ранг $Cr_2O_7^{2-}$ ионларига утади.

1. Уювчи ишқорлар билан ўтказиладиган реакция. NaOH ва Cr(III) хром (III) ионлари билан кул ранг-бинафша Cr(OH)₃ чўкмасини ҳосил қилади:



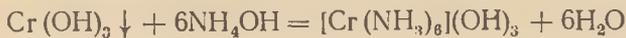
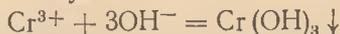
Хром (III)-гидроксид Cr(OH)₃ ҳам Al(OH)₃ сингари амфотер хос бўлишига эга, у кислота ва ишқорларда эрийди. Ишқорда эриб қуйидаги тузларни ҳосил қилади:



Хром тузларининг эритмалари очиқ яшил рангли булади. Улар алюминатларга ўхшайди, лекин улар каби барқарор эмас, қайнатилганда хром (III)-гидроксид Cr(OH)₃ чўкмасини ҳосил қилади

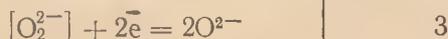
Реакциянинг бажарилиши. Хром тузининг 5—6 томчи эритмасига 1—2 томчи ишқор эритмасидан қушилади. Ҳосил булган чўкmani икки қисмга бўлиб, бир қисмига 3—4 томчи ишқор, иккинчисига эса ўшанча кислота қуйилади. Иккала ҳолда ҳам чўкма эриб кетади.

2. Аммоний гидроксид билан ўтказиладиган реакция. NH₄OH хром ионлари билан хром (III)-гидроксид Cr(OH)₃ чўкмасини ҳосил қилади, бу чўкма мул NH₄OH да қисман эрийди ва [Cr(NH₃)₆](OH) таркибли комплекс бирикма ҳосил булди:

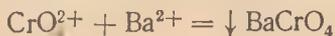


Реакциянинг бажарилиши. Хром тузининг 1—2 томчи эритмасига 1—2 томчи аммоний гидроксид қушилади.

3. Хром (III) нинг оксидланиб, хром (VI)-га айланиши. Cr³⁺ ионининг водород пероксид таъсирида ишқорий муҳитда CrO₄²⁻ гача оксидланиши қуйидаги тенглама бўйича боради:



Хром (VI) борлигини билиш учун қуйидагича текшириш олиб бориши мумкин. Олинган эритмага ишқорий муҳитни нейтраллаш учун ороқ сирка кислота қушилади ва уетидан 3—4 томчи барий хлорид эритмаси томизилади. CrO₄²⁻ ионлари булса BaCrO₄ нинг сариқ чўкмаси ҳосил булади:



Реакциянинг бажарилиши. Хром (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига аввал чўкманинг эриши учун 2н ишқор эритмасидан 4—5 томчи ва 3—5 томчи 3% ли водород пероксид эритмасидан қушилади. Ҳосил булган аралашма CrO₄²⁻ ионига хос сариқ рангга ўнгича қайнатилади.

4. Пероксохромат кислотанинг ҳосил бўлиш реакцияси. 3 тажрибада ҳосил қилинган Na_2CrO_4 эритмасидан 4—5 томчи олинади ва кислотали муҳит ҳосил бўлгунича H_2SO_4 ёки HNO_3 қўшилади (бунда хромат CrO_4^{2-} ионлари бихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ионларига айланади ва устига 5—7 томчи этил эфир, 1 томчи 3% ли водород пероксид эритмасидан қўшиб чайқатилади.

Қуйидаги реакция натижасида пероксохромат кислота ҳосил бўлади:

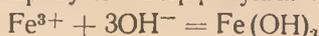


Пероксохромат кислота эфир қаватини зангори рангга бўяйди.

32-§. Fe^{3+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

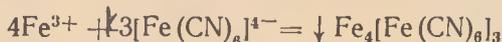
Темир (III) тузларининг суюлтирилган эритмалари сариқ, концентранган эритмалари қизил-қунғир тусли бўлади. Реакцияларни FeCl_3 ёки $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ тузларининг сувдаги эритмаларидан фойдаланиб бажариш мумкин.

1. Ўювчи ишқорлар ва аммоний гидроксид билан ўтказиладиган реакция. NaOH , KOH ёки NH_4OH темир (III) ионлари билан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нинг кислоталарда эрийдиган, лекин куп миқдордаги ишқорларда ҳам эримайдиган қизил-қунғир тусли аморф чуқма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Темир (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига ўшанча ишқор қўшилади. Қизил-қунғир тусли темир гидроксид чуқмаси ҳосил бўлиши кузатилади.

2. Калий ферроцианид билан ўтказиладиган реакция. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ темир (III) ионлари билан туқ-кук рангли «берлин лазури» чуқмасини ҳосил қилади:



Бу Fe^{3+} ионига хос реакциядир.

Куп миқдордаги реактив таъсирида «берлин лазурининг» эрувчан формаси ҳосил бўлади: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 = 4\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Чуқма кислоталарда эримайди, лекин ишқорлар таъсирида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳосил қилиб парчаланади:



Реакциянинг бажарилиши. Темир (III) тузининг 1—2 томчи эритмасига ўшанча HCl ва 2—3 томчи калий ферроцианид эритмасидан қўшилади. Zn^{2+} катиони ҳам $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ комплекс тузи билан оқ чуқма ҳосил қилади:



Чуқма ишқорларда эрийдн.

3. Калий ёки аммоний роданид билан ўтказиладиган реакция. KCNS ва NH_4CNS темир (III) ионлари таъсирида сувда яхши эрийдиган қизил-қон рангли темир (III) роданид $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил қилади:

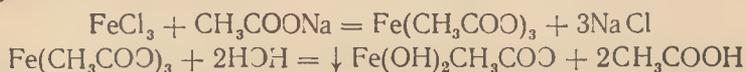


йу Fe^{3+} ионига хос реакциядир. CNS^- ионлари концентрациясига қараб шу рангдаги қатор комплекс бирикмалар ҳосил булиши мумкин: $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CNS})_2]^+ \rightarrow [\text{Fe}(\text{CNS})_3]^0 \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_4^- \rightarrow \dots$ ва ҳоказо.

Аммо бу комплекс бирикмаларнинг ранги бир хил. Реакция филтър қоғоз устида ёки томчи усули билан пробиркада бажарилиши мумкин. Реакция оксалат, тартрат, фосфат кислоталар мавжуд бўлган шаронтда, фторидлар иштирокида кутилган натижани бермайди, чунки улар Fe^{3+} иони билан барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

Реакциянинг бажарилиши. Темир (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига калий ёки аммоний роданид эритмасидан 1—2 томчи қушилади.

4. **Натрий ацетат билан утказиладиган реакция.** CH_3COONa темир (III) ионлари билан қиздирилганда дастлаб темир ацетат, сунгра унинг гидролизланиши натижасида қўнғир рангли чуқма $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ ҳосил бўлади:



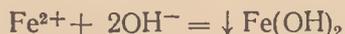
Реакциянинг бажарилиши. Темир (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига натрий ацетат тузи эритмасидан 3—4 томчи қушиб қиздирилади. Гидроксо тузининг чуқмаси ҳосил булиши кузатилади.

5. **Карбонат кислота тузлари билан утказиладиган реакция.** Fe^{3+} катиони Na_2CO_3 , K_2CO_3 ёки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ билан қўнғир тусли гидроксо тузлар чуқмасини ҳосил қилади. Аралашма қиздирилганда чуқма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ га алланади. Карбонатлар таъсирида Fe^{2+} катиони оқ рангли FeCO_3 чуқмасини ҳосил қилади, у ҳавода оксидланиб, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ га айланади. Mn^{2+} иони билан эса MnCO_3 (оқ чуқма), Zn^{2+} иони билан оқ чуқма ZnCO_3 , Co^{2+} катиони билан қизғиш тусли гидроксо туз ик ниҳоят Ni^{2+} иони билан яшил чуқма NiCO_3 ҳосил қилади. Чуқма ҳолидаги барча тузлар кислоталарда эрувчан бўлади.

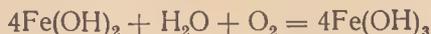
33-§. Fe^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Темир (II) тузлари эритмада оч яшил рангли булади. Реакциялар FeSO_4 тузининг сувдаги эритмасидаи фойдаланиб утказилади.

1. **Ўювчи ишқорлар ёки NH_4OH билан утказиладиган реакция.** NaOH ва KOH темир (II)-ионларини қорамтир-яшил рангли $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ҳолида чуқтиради.



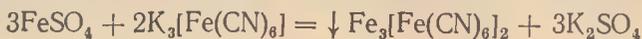
$\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислоталарда эрийди, ҳаво кислороди таъсирида осон оксидланиб, қўнғир тусли темир (III)-гидроксид ҳосил қилади:



NH_4OH реактиви Fe^{2+} ионини тулиқ чуқтира олмайди. Агар эритмада NH_4OH нинг диссоциланишини камайтирадиган аммонийли тузлар бўлса, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ чуқмаси ҳосил булмайди, чунки ионлар концентрацияларининг купайтмаси $\text{ЭК}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ қийматига эриша олмайди.

Реакциянинг бажарилиши. Темир (II)-сульфат тузининг 2—3 томчи эритмасига ушанча ишқор ёки NH_4OH эритмаси қушилади.

2. Калий феррицианид билан утказиладиган реакция. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ темир (III)-ионлари билан туқ кўк рангли «турнбул куки» чукмасини ҳосил қилади:



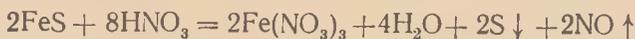
ёки



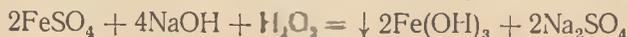
Чукма кислоталарда эрмайди, лекин ишқорлар таъсирида парчаланadi. Fe^{2+} га хос хусусий бу реакциянинг сезгирлиги юқори, шунинг учун бундан аксарият ҳолларда Fe^{2+} ионини аниқлашда фойдаланилади.

Реакциянинг бажарилиши. Темир (II)-тузининг 2—3 томчи эритмасида 1—2 томчи хлорид кислота қушилади.

3. Fe^{2+} ионини оксидлантириб, Fe^{3+} га айлантириш йўли билан аниқлаш. HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 сингари оксидловчилар Fe^{2+} ионини Fe^{3+} га айлантиради. Учинчи группа катионларига группа реактивининг таъсири натижасида ҳосил қилинган чукма концентрланган HNO_3 да эритилади. Чукма эриши процессида Fe^{2+} ионлари ҳам оксидланиб Fe^{3+} ионларига айланади:



Fe^{3+} ионлари ишқорлар таъсирида тулиқ чукади, ана шунинг учун ҳам Fe^{2+} ионининг оксидланиши мақсадга мувофиқдир. Оксидловчи сифатида водород пероксидидан ҳам фойдаланиш мумкин. Бундай ҳолда реакция ишқорий муҳитда бажарилади:



Fe^{3+} ионларини Fe^{2+} га айлантиришда H_2S , H_2SO_3 , SnCl_2 сингари қайтарувчилардан фойдаланиш мумкин. Fe^{3+} ионларининг қайтарилиши ионини группа катионларининг чукмаси хлорид кислотада эритилаётганда руй беради, чунки сульфидларга HCl таъсир эттирилганда H_2S ҳосил булади.

34-§. Mn^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Mn^{2+} иони тузлари эритмада оч пушти рангли, суюлтирилган эритмаларда эса рангсиз булади. Реакцияларни MnSO_4 ёки $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ тузларининг сувдаги эритмаларидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Mn^{2+} ионининг MnO_4^- га оксидланиш реакцияси. Турли оксидловчилар таъсирида Mn^{2+} катиони бинафша рангли MnO_4^- анионига айланади. Бу реакция Mn^{2+} ни топиш учун характерли реакция ҳисобланади. Оксидловчи сифатида турли моддалар ишлатиш мумкин.

а) Қўрғошин қуш оксид билан нитрат кислота ёрдамида оксидлаш. Бунда қуйидагича реакция боради:

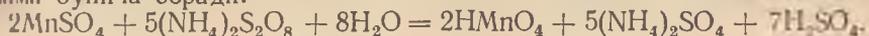


Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага PbO_2 дан 2—3 булакча солиб, 4—5 томчи суюлтирилган (1:1) нитрат кислота қуши-

лиди ва аралашма сув ҳаммомида қиздирилади. Оксидловчи аралашма (у рангсиз булиши керак, акс ҳолда янги реактивдан фойдаланиши зарур) 1 томчи $Mn(NO_3)_2$ ёки $MnSO_4$ эритмаси (аммо $MnCl_2$ дан эмас) қушилади, шиша таёқча билан аралаштириб, яна қиздирилади. Сўнгра совигунича қолдирилади. Совигач эритма пушти-бинафша тусга киради.

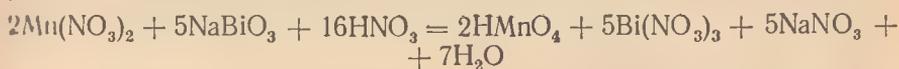
Агар аралашмага 3—4 томчи Mn^{2+} тузидан ёки бошқа қайтарувчи қўшилса, MnO^- ионига хос ранг йўқолади.

б) Катализатор $AgNO_3$ иштирокида аммоний персульфит $(NH_4)_2S_2O_8$ билан оксидлаш. Бунда реакция қуйидаги тенг-лими буйича боради:



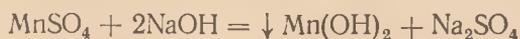
Реакциянинг бажарилиши. Марганец сульфат тузининг бир томчи эритмаси 10 томчи дистилланган сувда суюлтирилади, 2—3 томчи концентранган HNO_3 , 1—2 томчи 0,1 н $AgNO_3$ эритмаси ва аммоний персульфатнинг 2—3 та кристали ёки унинг 50 % ли эритмасидан 5—6 томчи қушилади. Аралашма сув ҳаммомида $80^\circ C$ гача қиздирилганда бинафша-пушти ранг пайдо булиши кузатилади.

в) Нитрат кислотали муҳитда натрий висмутат $NaBiO_3$ таъсирида оксидлаш. Бунда қуйидагича реакция боради:

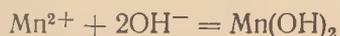


Реакциянинг бажарилиши. Марганец (II)-тузининг 1—2 томчи эритмасига нитрат кислотанинг 6 н эритмасидан 3—4 томчи, реакцияга халал берадиган галогенид-ионларини чуқтириш учун 1—3 томчи 0,1 н $AgNO_3$ эритмасидан ва бир чимдим натрий висмутат тузидан қушилади. Аралашма шиша таёқча билан аралаштирилади ва центрифугаланади. Центрифугат олча рангга буялади. Реакция жуда сезгир.

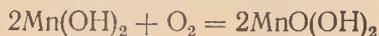
2. Ўувчи ишқорлар ва NH_4OH билан утказиладиган реакциялар. $NaOH$, KOH ва аммоний гидроксид Mn^{2+} ионлари билан оқ чуқма $Mn(OH)_2$ ҳосил қилади:



сли



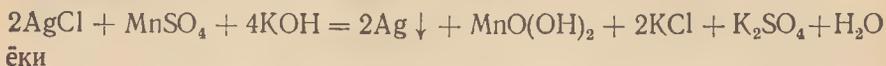
Чуқма кислоталарда эрийди, ишқорларда эримайди. Ҳаво таркибидаги озон билан оксидланиб, марганец қуш оксидининг гидратини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Марганец тузининг 2—3 томчи эритмасига ушанча ишқор ёки NH_4OH қушилади. Сақлаб қуйилган эритманинг ранги аста-секин узгаради.

г) Кумуш хлорид билан утказиладиган реакция. Mn^{2+} иони таъсирида кумуш иони кумуш металнга қайтарилади. Реакцияни томчилар билан утказиш мумкин. Фильтр қоғозга бир томчи HCl

эритмаси томзиллади. Ҳосил булган ҳўл доғнинг уртасига кумуш тузи эритмаси солинган капилляр учи тегизилади. Бунда қоғоз сиртида AgCl чўкмаси ҳосил булади. Капиллярда капилляр кучи кутара оладиган миқдорда сув олиб, капилляр учини доғнинг уртасига тегизиб турган ҳолда чўкма яхшилаб ювилади. Доғнинг диаметри 2—3 марта катталашгунча капилляр ушлаб турилади. Сунгра ювилган чўкмани Mn^{2+} аниқланаётган эритма томчиси билан ҳўллаб, уювчи натрийнинг туйинган эритмасидан 1 томчи таъсир эттирилади. Эритма таркибида AgCl ни эркин кумуш металигача қайтара оладиган Mn^{2+} иони булса, қоғозда қора доғ ҳосил булади:



4. Қуруқ усул билан бажариладиган реакция. Платина сим қиздирилади, унга яхшилаб майдаланган Na_2CO_3 ва KNO_3 аралашмаси кукуни юқтирилади, яна горелка алангасида ғовак масса ҳосил булгунча қиздирилади ва уни таркибида марганец бор-йўқлиги текшириладиган қаттиқ модда, масалан, MnSO_4 ёки $\text{MnO}(\text{OH})_2$ чўкмасига тегизиб олиб, каттиқ қиздирилади. Қиздирилган массага KClO_3 кристалларидан юқтириб, эҳтиётлик билан қиздириш давом эттирилади. Яшил (баъзан ҳаво ранг) дур (мунчоқ) ҳосил булиши текширилаётган модда таркибида марганец борлигини курсатади. $\text{MnO}(\text{OH})_2$ олинганда қуйидагича реакция боради:



Na_2MnO_4 тузи манганат кислотанинг тузи булиб, яшил рангга эга. Тажрибанинг бажарилишига қора дур ҳосил қилувчи, кобальт, никель ва мис катионлари халал беради.

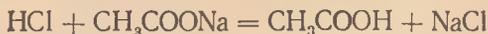
35-§. Zn^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Рух ионининг тузлари рангсиз. Тажрибаларда ZnSO_4 ёки ZnCl_2 тузларининг эритмаларидан фойдаланиш мумкин.

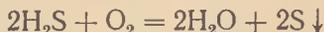
1. Водород сульфид билан утказиладиган реакция. Водород сульфид рух ионлари билан сульфиднинг оқ чўкмасини ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган чўкма хлорид кислотатада қисман эригани учун чўктириш тулиқ бўлмайди. Эритмага натрий ацетат CH_3COONa қушиш билан кучли кислотани рух сульфид эримайдиган сирка кислотага айлантириш мумкин:



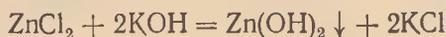
Баъзан таркибида Zn^{2+} иони бўлмаган эритма орқали водород сульфид утказилса, оқ лойқа ҳосил бўлади:



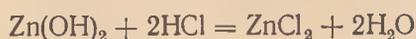
Олтингургурт ZnS дан фарқ қилади, яъни HCl да эримайди.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага рух тузи эритмасидан 4—5 томчи, CH_3COONa тузи эритмасидан 2—3 томчи солинади ва тайёрланган аралашма орқали водород сульфид утказилади (тажриба мурили шкафта бажарилади).

2. **Ўювчи ишқорлар ва NH_4OH билан утказиладиган реакция.** NaOH ва KOH рух тузлари эритмасидан рух гидроксидни ивиқсимон оқ чўкма ҳолида чуқтиради:

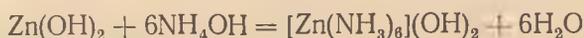


Рух гидроксид, алюминий ва хром гидроксидлари каби амфотер ҳоссаларга эга ва шунинг учун ҳам кислоталарда, ҳам ишқорларда эрийди:



Реакциянинг бажарилиши. Рух тузининг 2—3 томчи эритмасига ишқор эритмасидан аввал 1 томчи, кейин эса куп миқдорда қўшилади. Чўкманинг тушиши ва кейинчалик унинг эриши кузатилади.

NH_4OH рух ионлари билан рух гидроксид чўкмасини беради, чўкма мул реактив таъсирида ва аммоний тузларида эриб, таркибида комплекс ион $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ бор бирикмага айланади:



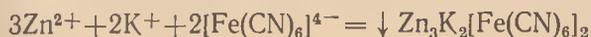
Аммоний тузлари иштирокида NH_4OH рух ионларини мутлақо чуқтира олмайди.

Реакциянинг бажарилиши. Рух тузининг 2—3 томчи эритмасига аммоний гидроксид эритмасидан аввал бир томчи, сўнгра эса ундан мул миқдорда қўшилади. Чўкма тушиши ва кейинчалик унинг эриши кузатилади.

3. **Калий ферроцианид билан утказиладиган реакция.** $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ рух ионлари билан калий ва рух ферроцианиднинг оқ чўкмасини ҳосил қилади:



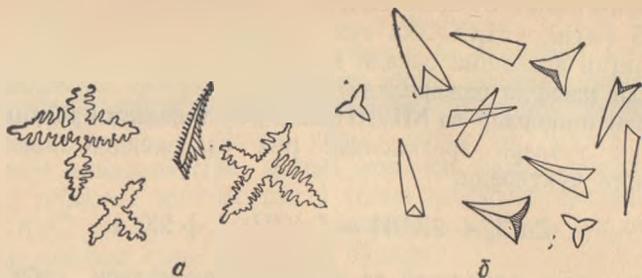
ёки



Чўкма кислоталарда эрмайди, лекин ишқорларда эриб цинкати-лар ҳосил қилади. Аммоний ва хром ионлари бу реакцияга халал бермайди.

Реакциянинг бажарилиши. Рух тузининг 3—4 томчи эритмасига шунча реактив қўшилади ва аралашма қайнагунича қиздирилади. Калий ферроцианид $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ рух ионлари билан HCl ва NH_4OH да эрийдиган жигар ранг-сариқ чўкма ҳосил қилади.

4. **Микрокристаллоскопик реакция.** Озгина CH_3COOH қушилган рух тузи эритмасидан бир томчиси шиша пластинкага томизилади,



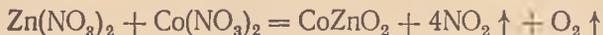
15- расм. Zn [Hg (CNS)₄] кристаллари:

а — сирка кислотали муҳитда ҳосил бўлган кристаллар; б — минерал кислоталар муҳитида ҳосил бўлган кристаллар.

унга (NH₄)₂Hg(CNS)₄] дан бир томчи қушилади ва ҳосил бўлган Zn[Hg(CNS)₄] кристаллари микроскопда қурилади. Эритмада рух ионлари концентрацияси купроқ булса (15-расм, а) кристаллар крест ёки дендрит, аксинча концентрация камроқ булса (15-расм, б) учбурчак ёки пона шаклида булади.

Суюлтирилган эритмаларнинг биринчи томчиси даставвал шиша пластинка устида буғлатилади, қуруқ қолдиқ совитилади ва бир томчи реактивда эритилади. Ҳосил бўлган кристалларнинг шакли кузатилади.

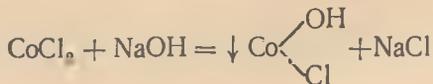
5. Қуруқ усулда утказиладиган реакция. Фильтр қоғоз аввал рухнинг бирор тузи, сунгра суюлтирилган Со(NO₃)₂ эритмаси билан ҳўлланади. Қоғоз қуритилади ва ёндирилади. Яшил рангли кул—кобальт цинкати «Ринман яшили» ҳосил булади. Бунда қўйидагича реакция боради:



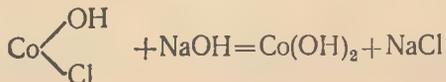
36- §. Со²⁺ КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Кобальт (II) тузларининг эритмалари пушти рангли булади. Реакцияларни СоCl₂ ёки Со(NO₃)₂ тузларининг сувдаги эритмалари билан утказиш мумкин.

1. Уювчи ишқорлар ёки NH₄OH билан утказиладиган реакциялар Со²⁺ ионининг тузлари эритмаларига NaOH ёки КОН таъсир эттирилганда асосли тузларнинг зангори рангли чуқмалари ҳосил булади:

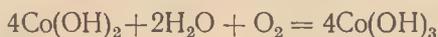


Агар эритмалар аралашмаси иситилиб, яна ишқор қушилса, зангори рангли чуқма пушти рангли чуқмага утади, яъни Со(OH)₂ ҳосил булади:

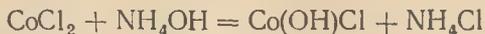


Та жрибанинг бажарилиши. Пробиркага CoCl_2 тузи эритмасидан 4—5 томчи олиб, унга 1 томчи уювчи натрий эритмасидан қўшилади. Мул миқдор NaOH эритмасидан қўшиб, зангори ранг чуқманинг пушти рангга ўзгаришини кузатинг.

Ҳосил булган чуқма $\text{Co}(\text{OH})_2$ ҳаво таркибидаги кислород таъсирида оксидланади ва қора-қўнғир рангли $\text{Co}(\text{OH})_3$ ҳосил булади:



NH_4OH ҳам Co^{2+} ионига таъсир этиб, асосли туз ҳолидаги зангори чуқма $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ ҳосил қилади:



Бу чуқма мул миқдор NH_4OH да ёки аммонийли тузлар иштирокида эриб, хира сариқ рангли комплекс бирикма ҳосил қилади:

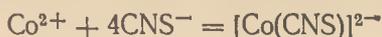


Реакциянинг бажарилиши. 4—5 томчи Co^{2+} тузи эритмасига NH_4OH эритмасидан дастлаб бир томчи, сунгра чуқма тулиқ эригунча қушинг.

2. Аммоний роданид билан ўтказиладиган реакция. NH_4CNS кобальт иони билан $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ таркибли зангори рангли комплекс бирикма ҳосил қилади:



ёки

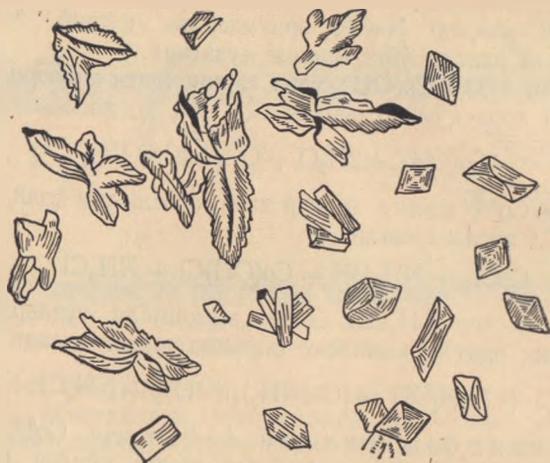


Эритмага амил спирт (ёки унинг эфир билан аралашмаси) қўшиб чайқатилганда ҳосил булган комплекс бирикма органик эритувчилар қатламига ўтиб, уни зангори рангга бўяйди, реакциянинг сезгирлиги ортади.

Реакциянинг бажарилиши. 2 томчи кобальт (II) тузи эритмасига 8 томчи NH_4CNS нинг туйинган эритмасидан (озроқ қуруқ тузидан солинса яна ҳам яхши) ва 5—6 томчи амил спирт қўшилади. Fe^{3+} ионларининг эритмада булиши бу реакцияга халал беради, чупки у аммоний роданид билан боғланиб қизил-қон рангли темир роданид ҳосил қилади ва Co^{2+} иони ҳосил қиладиган рангни бўғиб қуяди. Шунинг учун эритманинг қизил ранги йўқолгунча NH_4F ёки NaF эритмасидан қўшиб Fe^{3+} иони $[\text{FeF}_6]^{3-}$ комплекс аниони шаклида боғланади.

3. α -нитроза- β -нафтол $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})(\text{OH})$ ёки Ильинский реактиви билан ўтказиладиган реакция. Co^{2+} иони α -нитроза- β -нафтол реактиви таъсирида Co^{3+} га қадар оксидланади, Co^{3+} эса қизил қўнғир рангли чуқма $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})]_3\text{Co}$ ички комплекс тузни ҳосил қилади.

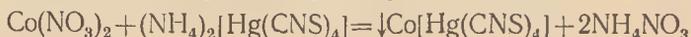
Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи Co^{2+} тузи эритмасига 1—2 томчи сирка кислота, 2—3 томчи янги тайёрланган Ильинский реактивидан қўшилади ва аралашма сув ҳаммомида қиздирилади.



16- расм. $\text{Co} [\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ кристаллари,

Эритмада Fe^{3+} иони булса, у реакцияга халал беради, чунки темир иони қулланиладиган реактив билан қунғир-қора чукма ҳосил қилади.

4. Микрокристаллоскопик усулда утказиладиган реакция. Аммоний тетрароданмеркуриат $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ тузи Co^{2+} ионлари билан тиниқ зангори рангли кристаллар (16-расм) ҳосил қилади:

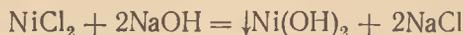


Шиша пластинкага Co^{2+} ионининг бирор тузи эритмасидан бир томчи томизиб, қуруқ қолдиқ қолгунича буғлатилади, сунгра совитилади, бир оздан кейин унинг устига бир томчи реактив эритмасидан томизилади. Қуруқ қолдиқ эриб кетади; бир оз вақт утгандан сунг кристаллар ҳосил булади. Уни микроскоп ёрдамида кузатиш мумкин. Бу тажриба утказилишида Fe^{3+} иони халал беради. Агар эритмада Fe^{3+} иони булса, эритманинг бир томчисида NaF кристалларидан блр булакча эритилади ва юқоридаги тартибда Co^{2+} ионига хос реакция утказилади.

37-§. Ni^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

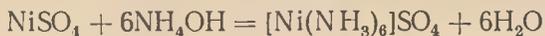
Никель (II) тузининг сувдаги эритмалари яшил рангли булади. Тажрибаларни NiCl_2 ёки NiSO_4 тузларининг сувдаги эритмаларидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Уювчи ишқорлар ёки NH_4OH эритмаси билан утказиладиган реакциялар. NaOH ёки KOH Ni^{2+} иони билан яшил рангли чукма $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. NiCl_2 тузининг 4—5 томчи эритмасига 1—2 томчи уювчи ишқор эритмасидан қушилади. Чукма

кислоталарда, аммиак ва аммонийли тузларнинг эритмаларида эрийди. Аммиак NiSO_4 эритмасидан аввал асосли туз $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$ нинг яшил-чүкмасини, сунгра ортиқча NH_4OH да эриб, зангори тусли комплекс туз ҳосил қилади.



2. Диметилглиоксим реактиви билан ўтказиладиган реакция. Ni^{2+} иони билан диметилглиоксим $[\text{CH}_3\text{CNOH}]_2$ аммиакли муҳитда лабла ранг қизил чүкма — ички комплекс туз ҳосил қилади (26- §, пункт 4):



Реакциянинг бажарилиши. Никель тузининг 2—3 томчи эритмасига 4—5 томчи суюлтирилган NH_4OH эритмасидан ва диметилглиоксимнинг спиртдаги 1% ли эритмасидан 2—3 томчи қушилса, чүкма никель диметилглиоксимат ҳосил бўлади.

Ni^{2+} ионлари аниқланаётган эритмада Fe^{2+} ионлари булмаслиги керак, чунки Fe^{2+} ионлари диметилглиоксим билан бирикиб сувда эрувчан ички комплекс туз ҳосил қилади, бу эса реакцияга халал беради.

Агар Ni^{2+} ионини диметилглиоксим ёрдамида аниқлаш реакцияси филтер қоғоз устида ва Na_2HPO_4 иштирокида ўтказилса, халал берилган ионлар булган тақдирда ҳам Ni^{2+} ни бемалол аниқлаш мумкин. Қоғозга бир томчи Na_2HPO_4 эритмасидан томизилади, сунг ҳосил булган нам доғнинг уртасига капилляр учида олинган текшириляётган эритмадан томизилади. Ҳосил булган доғнинг атрофи капиллярдаги диметилглиоксим эритмаси билан айлангирилиб чиқилади ва қоғознинг реакция ўтказиляётган жойи аммиак буғига тутилади. Агар эритмада Ni^{2+} булса, қоғозда пушти ранг ҳалқа ҳосил булади, агар Ni^{2+} куп булса, доғнинг барча сирти пушти рангда булади.

Na_2HPO_4 реакцияга халал берувчи катионлар билан узаро таъсирлашиб, доғнинг марказида қоладиган қийин эрувчан фосфатлар ҳосил қилади. Сувда яхши эрийдиган $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ тузи доғнинг четки қисмлари томон силжийди ва реактив молекулаларига дуч келади, уларнинг узаро таъсирлашувидан пушти рангли бирикма ҳосил булади.

Илова¹

III группа катионлари билан ўтказиладиган хусусий реакциялар ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Булардан NaOH , KOH , аммиак, натрий гидрофосфат, натрий карбонат, аммоний карбонат, натрий ацетатларнинг III группа катионларига қандай таъсир этишига алоҳида эътибор бериш керак (9- жадвални диққат билан куздан кечиринг). Хусусан, Fe^{2+} нинг калин феррицианид билан реакциясига, Fe^{3+} нинг қаллий ферроцианид ва аммоний роданид билан реакциясига, Ni^{2+} нинг Чугаев реактиви — диметилглиоксим билан реакциясига, Co^{2+} нинг аммоний роданид билан реакциясига алоҳида аҳамият беринг.

Яна III группа катионларининг узига хос хоссаси шундаки, улар узгарувчан элементликлар намоён қилади, ана шу сабабдан бу катионларнинг анализида оксид-

¹ Махсус муҳаррир қўшимчаси.

ланиш-қайтарилиш реакциялари катта имконият яратади. Сиз чунончи, Mn^{2+} ни топиш уни MnO_4^- га қадар оксидлашга, Cr^{3+} ни топиш учун уни CrO_4^{2-} га ва хром пероксид CrO_5 ҳосил қилинишига асосланган эканлигига эътибор беринг. Zn^{2+} , Ni^{2+} ва Co^{2+} лар аммоний тузлари иштирокида $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ва $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ таркибли яхши эрувчан комплекс бирикмалар ҳосил қилишига ҳам эътибор беринг, чунки III группа катионларини аммиакли метод асосида группачаларга ажратиш уларнинг аммиак билан комплекслар ҳосил қилишига асосланган. Яна шу нарсани унутмангки, гарчи марганец аммиакли комплекс ҳосил қилмаса ҳам, аммиакли метод билан ишлашда у рух, никель ва кобальт билан бирга эритмада қолади. Марганецнинг чуқмага утмаслик сабаби шундаки, $Mn(OH)_2$ нинг ЭК си нисбатан катта қийматга эга. Аммиакли эритмада аммоний тузлари иштирокида O^- — ионлар концентрацияси камай боради ва унинг қиймати $Mn(OH)_2$ нинг эрувчанлик кўпайтмасига эришиш учун етарли бўлмайди, шунинг учун ҳам $Mn(OH)_2$ чуқмага тушмайди.

III группа катионларини бир-бирдан ажратишда қўлланиладиган аммиакли, ишқорли, водород пероксидли ва ацетатли методлар билан танишиб чиқинг.

Аввал III группа катионларининг систематик анализи билан, кейин I, II ва III группаларнинг катионларига оид систематик анализ методлари билан танишиб, уларни ўзаро муҳокама қилинг. Катионларни бир-бирдан ажратишда ва уларнинг бор-йўқлигини аниқлашда қўлланиладиган ҳар қайси босқичнинг моҳияти, аҳамияти ва изчиллиги ҳақида мулоҳаза юритинг. Дарсликда келтирилган I, II ва III группа катионларининг анализ қилиниш методи эритмада PO_4^{3-} ионлари бўлса қўлланила олмаслик сабабларини ўрганинг.

38-§. УЧИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

Учинчи группа катионлари турли хусусиятларга эга, уни бу катионларнинг реактивларга бўлган муносабатини кўрсатувчи 10-жадвалдан куриш мумкин. Ана шунинг учун ҳам бу катионлар ўз хусусиятларига кўра бир неча группачаларга ажратилади, натижада катионлар аралашмасидан иборат эритмани анализини турли методлар билан утказа олишга имкон туғилади. Масалан, водород пероксидни, аммиакни, ишқорларни қўллашга асосланган методлардан амалда фойдаланиш мумкин.

1. Водород пероксид қўлланиладиган (анализ ишқорий муҳитда ўтказилади) метод. Бунда учинчи группа катионлари $NaOH$ ва H_2O_2 таъсирида бир-бирдан ажратилади. Реактивлар таъсирида Al^{3+} ҳамда Zn^{2+} катионлари AlO_2^- , ZnO_2^{2-} анионларига қадар ўзгаради, Cr^{3+} иони эса оксидланиб CrO_4^{2-} га айланади ва уларнинг ҳаммаси эритмада қолади. Қолган барча катионлар гидроксидлар ҳолида чуқмага тушади.

2. Аммиакли методда аммиак ва аммоний тузлари эритмаларидан фойдаланилади, улар таъсирида Fe^{3+} , Al^{3+} ва Cr^{3+} катионлари гидроксидлар ҳолида чуқади. Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ва Zn^{2+} ионлари турли бирикмалар куринишида эритмада қолади.

3. Ишқорий методда таркибида учинчи группа катионлари бўлган эритма қайнагунча қиздирилади ва унга мул ишқор таъсир эттирилади. Натижада учинчи группа катионларининг сувда эримайдиган гидроксидларининг чуқмаси ҳосил булади, эритмада AlO_2^- , CrO_4^{2-} ва ZnO_2^{2-} анионлари булади.

4. Ацетатли метод натрий ацетат тузини қўллашга асосланган. Учинчи группа катионлари бўлган эритмага CH_3COONa тузидан

қушиб қайнатилади. Al^{3+} ва Fe^{3+} катионлари асосли тузлар $Al(OH)_2(CH_3COO)$ ва $Fe(OH)_2(CH_3COO)$ ҳолида чўкмага тушади ва бошқа катионлардан ажратилади.

Водород пероксидли ҳамда аммиакли методлар куп қўлланиладиган методларидир.

Водород пероксид қўлланиладиган метод

1. Fe^{2+} ни топиш. Fe^{2+} осонлик билан Fe^{3+} гача оксидланади, шунинг учун даслаб эритмадаги Fe^{2+} иони аниқланади. Текшири-лаётган эритмадан 2—3 томчи олиб, унга хлорид кислотанинг 2 н эритмасидан 1—2 томчи ва $K_3[Fe(CN)_6]$ эритмасидан 1—2 томчи қуйилади. Туқ зангори чўкма ҳосил бўлиши эритмада Fe^{2+} иони борлигидан дарак беради (баъзан чўкма учинчи группа катионларининг рангли бирикмалари таъсирида туқ яшил рангли булади).

2. Fe^{3+} ни топиш. Текширилаётган эритманинг 2—3 томчисига HCl нинг 2 н эритмасидан 1—2 томчи ва 1—2 томчи $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмаси ёки 3—4 томчи NH_4CNS ёки $KCNS$ эритмасидан қуйилади. Биринчи реактив билан «берлин лазури» нинг туқ зангори чўкмаси, иккинчи реактив билан эса эритмада қизил-қон рангининг пайдо бўлиши унда Fe^{3+} ионлари мавжудлигини кўрсатади.

3. Mn^{2+} ни топиш. Пробиркага анализ қилинаётган эритмадан 1—2 томчи солиб, унга кумуш нитрат эритмасидан 1 томчи томизилади. Бунда оқ чўкма ҳосил бўлса эритмада хлор ионлари бор булади. Cl^- ионининг эритмада бўлиши Mn^{2+} ни аниқлашга халал беради, чунки Cl^- иштирокида Mn^{2+} катиони MnO^- га қадар оксидланмайди. Демак, Cl^- ионини эритмадан йўқотиш зарур. Бунинг учун аралашмага яна 2—3 томчи $AgNO_3$ эритмасидан томизилади ва центрифугалаш йули билан ҳосил бўлган чўкма ажратилади. Бошқа пробиркага $PbO_2(NaBiO_3)$ ёки $(NH_4)_2S_2O_8$ кристалларидан 2—3 булакча ташланади ва устига 2—3 томчи 2 н HNO_3 эритмасидан қушиб аралашма қиздирилади. Ҳосил қилинган оксидловчи аралашмага 1—2 томчи центрифугат қўшилганда бинафша-пушти ранг ҳосил бўлиши эритмада Mn^{2+} борлигини билдиради.

4. Cr^{3+} ни аниқлаш. а) Mn^{2+} топилгандан сунг шу пробиркага яна 3—5 томчи текширилаётган эритмадан қушилади ва аралашма қилинагунча қиздирилади. Хром иштирокида эритма зарғалдоқ рангга киради (у $Cr_2O_7^{2-}$ анионининг ранги). $Cr_2O_7^{2-}$ анионининг ҳосил бўлишини хром пероксид ҳосил бўлиш реакцияси билан ҳам текшириш мумкин. Бунинг учун эритма совитилади ва унга 2—3 томчи HNO_3 , 3—4 томчи эфир, 2—3 томчи 3% ли H_2O_2 эритмасидан қушилади ва пробиркадаги аралашма чайқатилади. Хром (VI) иштирокида эфир қатлами кўк рангга бўялади.

б) текширилаётган эритманинг 3—5 томчисига кучли ишқорий муҳитга келгунча ишқорнинг 2 н эритмасидан 4—5 томчи, водород пероксидининг 3% ли эритмасидан 2—3 томчи қушилади ва ҳосил бўлган эритма кислород пуфакчалари ажралиб чиқиши тулиқ тугагунча сув ҳаммомида қиздирилади. Эритмада хром бўлса, сариқ ранг

(CrO_4^{2-} иони ранги) пайдо булади. CrO_4^{2-} ионига BaCl_2 ёрдамида сифат реакция ўтказиш йўли билан хром ионларининг эритмада мавжудлигига яна бир марта ишонч ҳосил қилиш мумкин.

5. Al^{3+} ва Zn^{2+} ионларини бошқа катионлардан ажратиш. 1—2 мл текширилаётган эритмага кучли ишқорий муҳит ҳосил булгунча 2 н NaOH эритмасидан қўшилади. Пробирка сув ҳаммомига жойлаштирилади ва аралаштириб турган ҳолда 5—6 томчи 3% ли водород пероксид қўшиб 2—3 мин давомида қиздирилади. Ўювчи натрий таъсирида учинчи группанинг барча катионлари аввал гидроксидлар ҳосил қилади, кейинчалик амфотерлик хусусиятга эга булган гидроксидлар $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ишқорнинг ортиқча миқдориде эриб $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ аллюминат AlO_2^- ва цинкат ZnO_2^{2-} анионлари ҳолида эритмага ўтади.

Эритмада Cr^{3+} ионлари мавжуд булса, аввало у ишқор таъсирида хром гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ҳолида чукади. Аммо ортиқча натрий гидроксидда эриб (чунки у амфотер хусусиятли) хромит иони CrO_2^- ҳолида эритмага ўтади. Хромит ионлари водород пероксид билан температура таъсирида оксидланиб хромат ион CrO_4^{2-} га айланади ва эритмани сариқ рангга буюйди. Эритмадаги $\text{Mn}(\text{OH})_2$ водород пероксид таъсирида оксидланиб, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ га айланади ва кунғир тусли чуқма ҳосил қилади. Шунингдек Fe^{3+} (эритмада Fe^{2+} булса, у ҳам H_2O_2 билан оксидланиб Fe^{3+} га айланган булади), (Co^{2+} иони оксидланиб Co^{3+} га айланган), Ni^{2+} катионларининг гидроксидлари ҳам чуқмада булади. Чуқмали эритма центрифугаланади, центрифугат 6-пунктда, чуқма эса 7-пунктда тавсифланганидек текширилади.

6. Al^{3+} ва Zn^{2+} катионларини аниқлаш. Центрифугатнинг муҳити кислотали булгунча 13 н концентрацияли сирка кислота (концентрацияси жуда юқори) эритмасидан қўшилади. Бунда AlO_2^- ва ZnO_2^{2-} анионлари катионларга айланади, эритма икки қисмга ажратилади ва биринчисидан Al^{3+} ни, иккинчисидан эса Zn^{2+} катионини топиш мумкин.

а) Al^{3+} катионини аниқлаш. 5—6 томчи центрифугатга NH_4Cl нинг туйинган эритмасидан 5—6 томчи ёки озроқ қуруқ тузидан қўшилади, бунда $\text{Zn}(\text{OH})_2$ чукишига йул берилмайди. Сунгра эритманинг муҳити кучсиз ишқорий ($\text{pH} \approx 9$) булгунча аммоний гидроксид қўшилади ва сув ҳаммомида 2—3 мин давомида NH_4OH нинг ортиқчаси йуқолгунича қиздирилади.

Ҳосил булган чуқмани центрифугалаш йўли билан ажратиб, ювилади, 2 н концентрацияли сирка кислота эритмасининг 2—3 томчисиде эритиб, ана шу эритма билан ализарин ёрдамида Al^{3+} катионига хос сифат реакция ўтказилганда алюминий катионининг эритмада мавжудлиги ҳақида яна ҳам аниқроқ маълумот олинади.

б) Zn^{2+} катионини аниқлаш. Центрифугат — эритмадан 4—5 томчи олиб, пробиркага солинади ва пробиркани сув ҳаммомида қиздира туриб, ундаги эритма орқали Кипп аппаратидан фойдаланиб олинган водород сульфид ўтказилади. Рух сульфиднинг кучли кислоталарда эрийдиган оқ чуқмаси ҳосил булади. Чуқма центрифугалаш йўли

билан ажратилади ва ювилади, сунгра 2 н хлорид кислотада эритилиб Zn^{2+} катиони учун $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ ёрдамида микрокристаллоскопик реакция утказилади.

7. Co^{2+} ва Ni^{2+} катионларини аниқлаш. Гидроксидлар аралашмасидан иборат чуқма ювилади, имкони борича оз миқдор 2 н H_2SO_4 эритмасида эритилади ва ҳосил қилинган эритмадан Co^{2+} ва Ni^{2+} катионларини аниқлаш учун фойдаланилади.

а) Co^{2+} ни аниқлаш. Сульфат кислотали эритмадан 2—3 томчи олиб, унга 2—3 томчи калий нитрит эритмасидан қушилади. KNO_2 тузи қайтарувчи вазифасини утайди, яъни Co^{3+} ионини Co^{2+} га қайтаради (шунингдек Mn^{4+} ионини Mn^{2+} га қадар қайтаради). Пробиркани сув ҳаммомида 2—3 мин давомида қиздириш йули билан ортиқча калий нитрит эритмадан йуқотилади.

Ҳосил қилинган эритманинг ярмига аммоний роданид NH_4CNS нинг туйинган эритмасидан (ёки озроқ қуруқ тузидан) 8—10 томчи ва 5—8 томчи амил спирт томизилади. Аралашма қайнатилганда спирт қаватида зангори ранг пайдо булади, чунки Co^{2+} ионига аммоний роданид таъсир этдирилганда $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ таркибли комплекс туз ҳосил бўлади ва у сувга нисбатан амил спиртта яхши эрийди. Эритмада Fe^{3+} ионларининг бўлиши анализни утказишга халал беради. Бундай булмаслик учун эритмага натрий фторид NaF (ёки аммоний фторид) қушиб Fe^{3+} иони рангсиз комплекс анион $[FeF_6]^{3-}$ га айлантирилади.

б) Ni^{2+} ни аниқлаш. Пробиркага сульфат кислотали эритмадан 2—3 томчи олинади ва у концентранган NH_4OH да нейтралланади. Аммоний гидроксиддан 1—2 томчи ортиқча томизиб, ҳосил қилинган ишқорий муҳитдаги эритмага 4—5 томчи 3% ли водород пероксид эритмасидан қушилади ва пробирка сув ҳаммомида (пробиркадаги эритмадан кислотадан ажралиб чиқиши тугагунча) қиздирилади.

Пробирка яхшилаб чайқатилади ва ҳосил булган чуқма центрифугалаш йули билан ажратилади. Чуқмада $Fe(OH)_3$ ва $MnO(OH)_2$ гидроксидлари булади. Центрифугатда $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ таркибли комплекс ионлар бўлиши мумкин. Ni^{2+} ионини Co^{2+} иштирокида аниқлаш мумкин. Центрифугатдан 2—3 томчи олиб, шиша пластинкага томизилади ва унга 3—4 томчи диметилглиоксим қушилади. Бунда агар эритмада Ni^{2+} иони булса, лола ранг қизил чуқма ҳосил булади.

Аммиакли метод

1. Дастлабки синовлар. H_2O_2 билан утказиладиган методдаги синовлари бажарилади.

2. Mn^{2+} катионини топиш. Анализ H_2O_2 ишлатилган усулдаги каби бажарилади.

3. Al^{3+} ва Fe^{3+} катионларини Mn^{2+} ва Zn^{2+} ионларидан ажратиш. Катионлар аралашмасидан иборат эритмага 8—10 томчи аммоний хлориднинг туйинган эритмасидан томизинг, пробиркадаги эритмани сув ҳаммомида қиздира туриб эритма муҳити ишқорий булгунча концентранган аммиак қушинг, устига яна 5 томчи ортиқча солинг.

Бунда алюминий ва темир гидроксидлари $Al(OH)_3$ ва $Fe(OH)_3$ (эритмада Cr^{3+} ионлари булса $Cr(OH)_3$ чукмага тушади. Mn^{2+} ва Zn^{2+} ионлари эритмада қолади. Чукма центрифугалаш йули билан ажратилади ва у озгина NH_4Cl қушилган сувда ювилади. Чукма 4-пунктдаги каби, центрифугат эса 6-пунктдаги сингари анализ қилинади.

4. Fe^{3+} ионини Al^{3+} катионидан ажратиш. 3-пунктдаги усулда олинган чукма 5—6 томчи 6 н $NaOH$ да эритилади, уни секинроқ қиздириб ва аралаштириб турган ҳолда 5—6 томчи 3% ли H_2O_2 эритмасидан томизилади. $Fe(OH)_3$ чукмаси центрифугалаш йули билан ажратилади. Центрифугат алюминий ионини аниқлаш учун ишлатилади.

5. Al^{3+} катионини аниқлаш. Центрифугат (4 пунктдаги) ишқорий муҳитга эга, шунинг учун алюминий алюминат аниони AlO^- куришида булади. Алюминийни катион ҳолатига ўтказиш зарур. Бунинг

Учинчи группа катионларига

Катионлар Реактив	Al^{3+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
$(NH_4)_2S_2$ (аммиакли бунфер эритмали муҳит)	оқ чукма $Al(OH)_3$	яшил — кулранг ёки кулранг бинафша $Cr(OH)_3$	қора чукма Fe_2S_3
H_2S	—	—	Fe^{2+} ионига қайтарилади, олтингургурт чукмаси қунғир чукма $Fe(OH)_3$
$NaOH$ ёки KOH	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	қунғир чукма $Fe(OH)_3$
Ўювчи ишқорларнинг ориқча миқдори, қиздириш	рангсиз эритма $[Al(OH)_4]^-$	$Cr(OH)_3$	қунғир чукма $Fe(OH)_3$
$NaOH$ ёки KOH (ориқча миқдорда) H_2O_2 иштирокида	рангсиз эритма AlO_2	сарик рангли эритма CrO_4^{2-}	қунғир чукма $FeO(H)_3$
NH_4OH ва аммонийли тузлар	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$ }	$FeO(H)_3$
NH_4OH ва аммонийли тузлар	$Al(OH)_3$ аморф чукма	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
CH_3COONa эритма қайнатилганда	оқ чукма $Al(OH)_2CH_3COO$	—	қунғир чукма $Fe(OH)_2CH_3COO$
Карбонатлар	$Al(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$Fe(OH)_3$
Na_2HPO_4	оқ чукма $AlPO_4$	яшил чукма $CrPO_4$	сарғиш чукма $FePO_4$
$K_4[Fe(CN)_6]$	—	—	кук чукма $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
$K_3[Fe(CN)_6]$	—	—	эритма қунғир тусга бўялади

учун эритмадан 3—5 томчи олиб, унга муҳити кислотали ($pH \leq 4$) булгунча 2 н сульфат кислота эритмасидан қушилади. Сунгра муҳит кучсиз ишқорий ($pH \approx 9$) булгунча NH_4OH эритмасидан қушилади ва аралашма сув ҳаммомида қиздирилади. Эритмада Al^{3+} мавжуд булса, оқ чукма $Al(OH)_3$ ҳосил булади.

Чукма центрифугалаб ажратилади, ювилади ва сирка кислотада эритилиб Al^{3+} катиони учун ализарин ёрдамида сифат реакция ўтказилади.

6. Zn^{2+} катионини аниқлаш. Аммиакли эритмадан иборат центрифугатга (3- пункт) муҳит кучсиз кислотали булгунча хлорид кислота эритмаси қушилади. Ҳосил булган эритманинг 8—10 томчисига $CaCO_3$ кукунидан солинади ва аралашма чайкагилади. Карбонат ангидрид ажралиб чиқиши тухтагандан кейин ҳосил булган чукма центрифуга ёрдамида ажратилади. Центрифугатга 2—3 томчи 0,05 н хлорид кислота томизилади ва қиздирилади, сунгра 2—3 мин давомида

10-жадеал

хос реакциялар

Fe^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
қора чукма FeS	қовоқ рангли чукма MnS	оқ чукма ZnS	қора чукма CoS	қора чукма NiS
—	—	оқ чукма ZnS	—	—
оқ чукма, лекин қунғирлашиб боради $Fe(OH)_2$	оқ чукма, лекин қунғирлашиб боради $Mn(OH)_2$	оқ чукма $Zn(OH)_2$	асосли тузларнинг кук чукмаси	яшилсимон чукма $Ni(OH)_2$
оқ чукма, лекин қунғирлашиб боради. $Fe(OH)_2$ қунғир чукма $Fe(OH)_2$	оқ чукма, лекин қунғирлашиб боради $Mn(OH)_2$ қунғир чукма $MnO(OH)_2$	рангсиз эритма ZnO_2^{2-}	пушти рангли чукма $Co(OH)_2$	яшилсимон чукма $Ni(OH)_2$
$Fe(OH)_2$	$Mn(OH)_2$	рангсиз эритма ZnO_2^{2-}	туқ қунғир чукма $Co(OH)_3$	яшилсимон чукма $Ni(OH)_2$
—	—	$Zn(OH)_2$	асосли тузларнинг кук чукмаси	асосли тузлар
—	—	эритмада $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$	эритмада $[Co(NH_3)_6]^{2+}$	эритмада $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
оқ чукма, лекин қунғирлашиб боради $FeCO_3$	оқ чукма, лекин қунғирлашиб боради $Mn(CO_3)$	асосли тузларнинг оқ чукмаси	асосли тузларнинг кук чукмаси	яшил чукма $NiCO_3$
оқ чукма $Fe_3(PO_4)_2$	оқ чукма $Mn_3(PO_4)_2$	оқ чукма $Zn_3(PO_4)_2$	бинафша чукма $Co_3(PO_4)_2$	яшил чукма $Ni_3(PO_4)_2$
оқ чукма $Fe_2[Fe(CN)_6]$	оқ чукма $Mn_2[Fe(CN)_6]$	яшил чукма $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_6$	яшил чукма	оч яшил чукма
кук чукма $Fe_3[Fe(CN)_6]_4$	қунғир чукма $Mn_3[Fe(CN)_6]_2$	сарик чукма $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$	туқ қизил чукма	сарик-қунғир чукма

водород сульфид юборилади. 2 н HCl да эрийдиган оқ чукма ҳосил булиши эритмада Zn^{2+} катионлари борлигини билдиради.

7. Cr^{3+} катионни аниқлаш. Эритмада хром ионлари булса, у эритманинг бир қисмидан фойдаланиб аниқланади. Бунда 4 пунктда олинган центрифугатдан фойдаланиш мумкин. Хром ионларини аниқлаш водород пероксид қўлланиладиган методдаги (4-пунктга қаранг) каби бажарилади.

Эритмада хромат CrO_4^{2-} ионларининг мавжудлиги алюминий катионини аниқлашга халал бермайди.

8. Co^{2+} ва Ni^{2+} ионларини аниқлаш. Текширилаётган эритмада Co^{2+} ва Ni^{2+} ионлари булса, улар қуйидаги тартибда аниқланади.

а) Co^{2+} ионини аниқлаш. Аналитик реакцияни дастлабки синовлар қаторида утказиш ҳам мумкин. Учинчи группа катионлари аралашмасидан иборат эритмадан 2 томчи олиб унга 8—10 томчи NH_4CNS (аммоний роданид) нинг туйинган эритмасидан ёки қуруқ кристалларидан бир неча булак ташланади. Роданид CNS^- ионлари концентрациясининг юқори булишига сабаб $[Co(CNS)_4]^{2-}$ комплексининг беқарор модда эканлигидир, яъни ортиқча роданид ионлари таъсирида комплекс ионнинг диссоциланиш даражаси камаяди.

Эритмага реактив таъсир эттирилганда темир роданид ҳосил булиб, эритма қизаради. Fe^{3+} катионларини $[FeF_6]^{3-}$ комплекс ҳолида боғлаш учун эритмага аммоний фторид NH_4F ёки натрий фторид NaF дан қизил ранг йуқолгунча қўшилади. Сунгра 6—7 томчи амил спирт қўшиб аралашма яхшилаб чайқатилади. Амил спирт қаватининг кук рангга буялиши $(NH_4)_2[Co(CNS)_4]$ ҳосил булганлигини билдиради, у эритмада Co^{2+} катиони мавжудлигининг белгисидир. Тажрибани амил спирт ўрнида эфирдан фойдаланиб утказиш ҳам мумкин.

б) Ni^{2+} ионини топиш. 3-пунктдаги тартибда олинган аммиакли эритмада учинчи группа катионларининг иккинчи группачаси катионлари билан биргаликда Ni^{2+} иони ҳам булиши мумкин. Ана шу центрифугат (3 пункт) дан 2 томчи олиб, унга 3—4 томчи Чугаев реактиви (диметилглиоксим) қўшиб чайқатилади. Лола ранг-қизил чукма ич и комплекс бирикманинг ҳосил булиши эритмада Ni ионлари борлигини билдиради.

39-§. I, II ВА III ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

I, II ва III группа катионлари аралашмасини анализ қилишда асосан водород пероксид ёки аммиак қўллашга асосланган методдан фойдаланилади. Анализларни утказиш тартиблари 10, 11-жадвалларда келтирилган.

Катионлар аралашмасидан иборат эритмада фосфат ионлари PO_4^{3-} булса, анализини утказиш тартиби анча мураккаблашади. Чунки учинчи группа катионларини чўктириш учун аммоний сульфид таъсир эттирилганда ва муҳит ишқорий ҳолатга келтирилганда учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидларидан ташқари иккинчи группа катионлари ҳамда магнийнинг кам эрувчи фосфатлари чукмага

I — III группа катионларидан иборат аралашмани H_2O_2 қўллашга асосланган усулда анализ қилиш схемаси

<p>Дастлабки синовлар эритманинг айрим бўлақларидан NH_4^+, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, катионларини аниқлаш.</p>		
<p>Учинчи группа катионларини NH_4OH ва аммоний тузлари иштирокида чуқ-тириш. Чуқмани NH_4NO_3 қўшилган сув билан ювиш.</p>		
<p>Центрифугат: Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} K^+, Na^+, ортиқча $(NH_4)_2S$ ва бошқа аммонийли тузлар. Эритмага CH_3COOH қўшиб қиздириш йули билан $(NH_4)_2S$ ни парчалаш. Центрифугалаб чуқмага тушган олтингургуртни ажратиш. Аммоний тузларининг кўп қисмини эритмани буғлатиш ва қуруқ қолдиқни қаттиқ қиздириш йули билан йўқотиш. Қуруқ қолдиқ HCl да эритилади ва эритмадан I, II группа катионларини топишда фойдаланилади (25- §)</p>	<p>Чуқма: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, Fe_2S_3, FeS, MnS, CoS, NiS. Чуқмани HNO_3 да эритиш ва ҳосил булган олтингургурт чуқмасини ажратиш.</p>	
	<p>Эритма Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+} ва Ni^{2+}, ортиқча HNO_3 эритманинг бир қисмидан Mn^{2+} ионини PbO_2 ёки $NaBiO_3$ ёрдамида аниқлаш (Cl^- иони йўқотилгандан кейин). Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+} ионларини Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+} ва Ni^{2+} ионларидан ортиқча миқдордаги $NaOH$ ва H_2O_2 ёрдамида ажратиш.</p>	
	<p>Чуқма: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_2$. Камроқ миқдордаги H_2SO_4 да эритилади ва эритманинг алоҳида улушларидан Co^{2+} ва Ni^{2+} ионлари аниқланади.</p>	<p>Центрифугат: AlO_2^-, CrO_4^{2-}. ортиқча $NaOH$. Эритманинг бир қисмидан CrO_4^{2-} ионини аниқлаш ва уни CH_3COOH иштирокида $BaCl_2$ ёрдамида эритмадан йўқотиш</p>
	<p>Чуқма $BaCrO_4$ ташланади</p>	<p>Центрифугат Al^{3+} (ортиқча Ba^{2+} ва CH_3COOH). Эритманинг айрим улушларидан: а) Al^{3+} ни NH_4OH ва NH_4Cl таъсир эттириб топиш. б) Zn^{2+} ни H_2S ёрдамида топиш</p>

тушади. Шундай қилиб, эритмада PO_4^{3-} анионлари мавжуд булса, учинчи группа катионларини I — II группа катионларидан ажратиб булмайди, унда энг аввал PO_4^{3-} ионларини эритмадан йўқотишга туғри келади.

Ацетатли буфер эритмадан иборат муҳитда (у эритма муҳитини тахминан $pH = 5$ да ушлаб туради.) PO_4^{3-} анионлари $FePO_4$ ҳолида тулик чуқиши мумкин. I — III группа катионлари аралашмасини PO_4^{3-} ионлари иштирокида анализ қилиш тартиби кейинроқ баён этилади. (74- §). Берилган моддада хлорид кислотада эримайдиган иккинчи группа катионларининг сульфатларидан иборат чуқма булса 25- §, пункт в даги тартибда иш тугилади. I, II ва III группа катионларидан иборат аралашмани системали тартибда анализ қилишни дастлабки синовлардан бошлаш керак.

1. Дастлабки синовлар. Анализ эритмадан олинган айрим улушларда утказилиб, бунда дастлаб NH_4^+ иони аниқланади.

Текширилаётган эритмадан пробиркага 2—3 томчи олиб, унга ишқор таъсир эттириб қиздириш ёки Несслер реактиви қушиш йули билан аммоний катионининг эритмада бор-йўқлиги аниқланади. Шундай қилинмаса, учинчи группа катионларини чуқтириш учун $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ишлатганда эригмага NH_4^+ иони қушилиб қолиб, натижада унинг бор-йўқлигини билиб бўлмайди.

б) Fe^{2+} ва Fe^{3+} ионларини аниқлаш. Бу катионларни аниқлаш учинчи группа катионларини чуқтиришдан олдин утказилиши керак, акс ҳолда учинчи группа катионларининг чуқмаси нитрат кислотада эритилганида Fe^{2+} иони Fe^{3+} ионигача оксидланиб қолади.

Иккита пробиркада текширилаётган эритмадан 2—3 томчидан олиб, иккаласида кучсиз кислотали муҳит ҳосил қилинади. Биринчисига Fe^{2+} ионини аниқлаш учун $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ эритмасидан, иккинчисига Fe^{3+} ионини аниқлаш учун $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ёки NH_4CNS реактивларидан таъсир эттирилади. Текширилаётган эритмада Fe^{2+} ва Fe^{3+} катионларининг миқдори кам бўлса зангори чуқмалар $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ва $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ урнида эритма ҳаво рангга буялади.

в) Zn^{2+} ионини аниқлаш. Рух ионини ҳам эритманинг бир қисмидан (яъни булақлаб анализ қилиш йули билан) топиш мақсадга мувофиқ, чунки систематик усулда анализ утказилаётганда Zn^{2+} ионларининг куп қисми чуқиб йўқолиб кетади.

Текширилаётган эритмадан 8—10 томчи олиб, унга муҳит кучсиз кислотали булгунча аммоний гидроксид эритмасидан қушилади ва кукун ҳолидаги кальций карбонатдан мулроқ солиб аралашма чайқатилади. Эритмадан карбонат ангидрид ажралиб чиқиши тугагандан сунг чуқма центрифуга ёрдамида ажратилади. Центрифугатга унинг 1/4 хажмига тенг миқдорда 0,05 н хлорид кислота эритмасидан қушилади. Аралашмани сув ҳаммомида киздиришда ундан 2—3 минут давомида водород сульфид газ и утказилади. Оқ чуқма ҳосил булиши эритмада Zn^{2+} катионлари бозлигини курсатади.

2. Учинчи группа катионларини I—II группа катионларидан ажратиш.

Учинчи группа катионлари I—II группа катионларига хос реактивлар (Na_2HPO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ кабилар) таъсирида чуқма ҳосил қилиб, уларни аниқлашга халал беради. Ана шу туфайли III группа катионларини қолган I—II группа катионларидан ажратиш зарур. Текширилаётган эритмадан 2—3 мл олиб, унга 8—9 томчи аммоний хлорид NH_4Cl эритмасидан ва томчилаб 2 н NH_4OH эритмасидан (чайқатилганда йўқолиб кетадиган лойқа ҳосил булгунча ёки кучсиз ишқорий муҳит ҳосил булгунча) қушилади. Аралашма қарийб қайнагунча қиздирилади, шундан сунг 1,5—2 мл $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ реагент эритмасидан қушилади, сув ҳаммомида 3—5 минут давомида қиздирилади, ҳосил булган лойқа центрифугаланади ва чуқма устидаги центрифугатга яна бир томчи $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ эритмасидан тоқизиб, чуқиши тулиқ амалга ошганлиги синаб курилади.

Агар центрифугат лойқаланса (демак чуқиш тулиқ амалга ошган эмас), эритмага яна 5—6 томчи группа реагенти қушилади ва ара-

I—III группа катионларидан иборат аралашмани NH_4OH қуллашга асосланган сулда анализ қилиш схемаси

Дастлабки синовлар: эритманинг айрим булакларидан NH_4^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} ва Co^{2+} катионларини аниқлаш.

III группа катионларини NH_4OH ва аммоний тузлари иштирокида $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ таъсир эттириб чуқртириш. Чукмани HNO_3 қушилган сув билан яхшилаб ювиш.

Центрифугат: Ba^{++} , Sr^{2+} , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , ортиқча $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ва бошқа аммонийли тузлар. Эритмага CH_3COOH қушиб қиздириш йули билан $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ни парчалаш. Центрифугалаб чукмага тушган олтингургуртни ажратиш. Аммоний тузларининг купчилик қисмини эритмани буғлатиш ва қуруқ қолдиқни қаттиқ қиздириш йули билан йуқотиш. Қуруқ қолдиқ HCl да эритилади ва эритма I, II группа катионларини топишда ишлатилади (25-§).

Чукма: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, FeS , Fe_2S_3 , MnS , CoS , NiS
Чукмани HNO_3 да эритиш ва ҳосил булган олтингургурт чукмасини ажратиш.

Эритма Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , ортиқча HNO_3 эритманинг бир қисмидан M^{++} ионини PbO_2 ёки NaBiO_3 ёрдамида аниқлаш (Cl^- иони йуқотилгандан сунг). Al^{3+} , Cr^{3+} ва Fe^{3+} ионларини Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ионларидан NH_4Cl иштирокида ортиқча микдор NH_4OH таъсир эттириб ажратиш.

Чукма: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Al^{3+} ва Cr^{3+} ионларини NaOH ва H_2O_2 ёрдамида Fe^{3+} дан ажратиш.

Чукма
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$
ташланади.

Центрифугат:
 AlO_2^- , CrO_4^{2-}
ортиқча NaOH
а) CrO_4^{2-} ни топиш
б) Al^{3+} ионини,
эритма муҳитини аввал кислотали шароитга келтириб, сунгра NH_4OH таъсир эттириш йули билан аниқлаш

Центрифугат: Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ортиқча NH_4OH ва аммонийли тузлар. Zn^{2+} ионини 0,05 н HCl иштирокида H_2S билан чуқртириш (аввал эритма CaCO_3 билан нейтралланади). Ni^{2+} иони Чугаев реактиви ёрдамида топилади.

Чукма: ZnS , балки S
Чукма HCl да эритилади ва $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёрдамида Zn^{2+} ионига хос сифат реакция утказилади.

Центрифугат:
 Mn^{2+} ва ортиқча аммонийли тузлар ташланади.

ланма центрифугаланади. Центрифугат бошқа пробиркага солинадди. Чукма таркибида Cl^- ионларининг булиши Mn^{2+} катионини аниқлашга халал беради. Шунинг учун чукма аммоний нитрат қушилган иссиқ сув билан 3—4 марта ювилади, тозаланган чукма 4-пунктдаги сингари текширилади. Центрифугат (унда I—II группа катионлари, ортиқча $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ва бошқа аммоний тузлари бор) 3-пунктдаги сингари текширилади.

3. Эритмани I—II группа катионларини аниқлаш учун тайёрлаш. Центрифугат (2-пункт) таркибидаги ортиқча аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

ҳаво кислороди таъсирида оксидланиб, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ га айланиши мумкин. Натижада у II группа катионлари билан кам эрувчан сульфатлар ҳосил қилади. Демак, центрифугат таркибидаги аммоний сульфид эритмага кислота таъсир эттириш йули билан парчаланиши зарур. Центрифугат тулиқ тигелга утказилади ва сирка кислота қушиб кислотали муҳит ҳосил қилинади, эритма ярми қолгунча буглатилади. Ҳосил булган олтингугурт чуқмаси центрифугалаш йули билан ажратилади, центрифугат эса қуруқ қолдиқ ҳосил булгунча буглатилади. Қуруқ масса аммоний тузлари парчалангунича қаттиқ қиздирилади, чунки II группа катионларининг карбонатлари аммонийли тузлар иштирокида эрувчан булади. Қуруқ қолдиқ 10—12 томчи 2 н. хлорид кислотада эритилади ва I—II группа катионлари аралашмаси сингари текширилади (25-§).

4. **Учинчи группа катионларининг сульфидлари ва гидроксидларидан иборат чуқмани эритиш.** Чуқманинг рангига эътибор бериб унда III группа катионларидан қайсилари борлигини билиш мумкин. Масалан, купгина сульфидлар қора, гидроксидлар оқ ёки кул ранг би-нафша рангли булади. Сунгра чуқма устига 5—6 томчи нитрат кислота ($d = 1,2$), 1—2 томчи калий нитрит эритмасидан томизиб, аралашма сув ҳаммомида иситилади. Чуқма тулиқ эриб булганидан сунг эритмага 1—2 томчи нитрат кислота қушилади, чунки у Fe^{2+} иони-ни Fe^{3+} ионига қадар оксидлайди. Эритмадан чуқма ҳолида ажра-либ чиққан олтингугурт центрифуга ёрдамида ажратилади. Центри-фугат 5—6 томчи сув билан суолтирилади ва учинчи группа катион-ларининг аралашмаси сифатида текширилади (37-§).

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар

1. Агар эритмада: а) Fe^{3+} билан Al^{3+} , б) Fe^{3+} билан Ni^{2+} , в) Zn^{2+} билан Cr^{3+} , г) Fe^{3+} билан Co^{2+} , д) Mn^{2+} билан Al^{3+} булса ҳар қайси «жуфтни» бир-биридан қандай ажратиш мумкин?

2. III группадаги ҳар қайси катион учун характерли реакцияларнинг тенглама-ларини ёзинг.

3. III группанинг группа реагенти Al^{3+} ва Cr^{3+} катионларига қандай таъсир курсатади; уша реакцияларнинг тенгламаларини ёзинг.

4. Натрий карбонатнинг AlCl_3 ва $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ тузларига таъсир этиш реакция-ларининг тенгламаларини ёзинг.

5. NiCO_3 нинг аммиак эритмасида эриш реакциясининг тенгласини ёзинг.

6. FeCl_3 ва $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ лар билан натрий гидрофосфат қандай реакцияга кири-шадн? Реакция тенгламаларини ёзинг.

7. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ нинг аммиак эритмасида эриш реакцияси тенгласини ёзинг.

8. CrPO_4 нинг NaOH да эриш реакцияси тенгласини ёзинг.

9. Сувнинг ион кўпайтмаси деганда нимани тушунасиз?

10. 0,0001 н NaOH эритмасидаги $[\text{H}^+]$ ионлар концентрацияси ва рН қиймати қандай топилади?

Жавоб: аввал рОН ни топамиз: $\text{pOH} = -\lg [(\text{OH}^-)] = -\lg (10^{-3}) = 3$, маъ-лумки, $\text{pH} + \text{pOH} = 14$; бинобарин $\text{pH} = 11$; демак, водород ионлари концентра-цияси $[\text{H}^+] = 10^{-11}$.

11. Хлорид кислота эритмаси учун $\text{pH}=2$ булса $[\text{H}^+]$ ва $[\text{OH}^-]$ ларни топинг.
(Жавоб: $-\text{pH} = \lg[\text{H}^+]$; $-2 = \lg[\text{H}^+]$; $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ $[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}$).

КАТИОНЛАРНИНГ ТҮРТИНЧИ АНАЛИТИК ГРУППАСИ

40- §. КАТИОНЛАРНИНГ ТҮРТИНЧИ ГРУППАСИГА УМУМИЙ
ХАРАКТЕРИСТИКА. КАТИОНЛАР БИРИКМАЛАРИНИНГ
БИОЛОГИК АҲАМИЯТИ

Туртинчи группага Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ва Bi^{3+} катионлари киради. Уларнинг сувдаги эритмаларига ҳаёо ранг берадиган гидратланган Cu^{2+} ионидан ташқари қолган катионларнинг барчаси рангсиздир. Туртинчи группа катионлари сульфидларининг нитрат кислотадан бошқа суюлтирилган кислоталарда эримаслиги билан учинчи группа катионларидан фарқ қилади, бешинчи аналитик группа катионларидан эса сульфидларининг Na_2S , K_2S ёки $(NH_4)_2S$ да эримаслиги билан фарқ қилади.

Ушбу аналитик группа катионлари сульфидларининг ЭК қиймати жуда кичик, чунки улар кам эрувчан. Катионларни чуқтириш учун зарур бўлган S^{2-} ионлари концентрацияси текшириладиган эритма орқали H_2S утказилганда ҳам етарли бўлади $(NH_4)_2S$ қўлланилганда эса S^{2-} ионлари концентрацияси эритмада керагидан ошиб кетади. Эритмада кучли кислоталар бўлганда H_2S нинг диссоциланиш даражаси анча камаяди, лекин шунга қарамай эритмада мавжуд S^{2-} ионлари концентрацияси туртинчи группа катионларини чу тириш учун етарли бўлади. Чуқиш процессининг кислотали муҳитда тулиқ амалга ошиши муҳим аҳамиятга эга, чунки нейтрал муҳитда туртинчи группа сульфидлари билан бирга ЭК қиймати туртинчи группа сульфидларининг эрувчанлик купайтмаси қийматига яқин бўлган ZnS ҳам чуқмага тушган булар эди.

Демак, H_2S кислотали муҳитда туртинчи группа катионлари учун группа реагенти сифатида қўлланилиши мумкин.

Анализ қилинаётган эритмани кислотали муҳитга келтириш учун фақат HCl ни қўллаш мақсадга мувофиқ, чунки нитрат кислота водород сульфидни эркин олтингургуртга қадар оксидлайди. Сульфат кислота эса Pb^{2+} ва Ba^{2+} катионлари билан сувда эримайдиган чуқма ҳосил қилади. Сирка кислота ишлатилганда эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси кам бўлади ва ZnS чуқмага тушиши учун шароит вужудга келади.

Сульфидлардан ташқари, IV группа катионларининг фосфатлари ва карбонатлари ҳам сувда эримайди, сувда эрувчан тузлари эса гидролизланади ва улар эритмаларининг муҳити кислотали бўлади.

Кумушдан ташқари туртинчи группага кирувчи барча катионлар ўзгарувчан валентликка эга ва оксидланиш-қайтарилиш процессларида оксидловчи хоссаларини намоён қилади. Катионлар аммиак, цианидлар ва бошқа айрим моддалар билан осонликча комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Аммиак билан Ag^+ , Hg_2^{2+} катионлари $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, цианидлар билан $[Ag(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_4]^{2-}$, йодидлар билан $[AgJ_4]^{3-}$, $[PbJ_4]^{2-}$, $[CdJ_4]^{2-}$, $[BiJ_4]^-$ каби комплекс бирикмалар ҳосил булиши мумкин.

Ишқорлар таъсир эттирилганда Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} катионларининг гидроксидлари ҳосил бўлмайди, чунки улар ҳосил бўлиш пайтида сувга ва шу металллар оксидлари Ag_2O , HgO , Hg_2O га парчаланади. Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} ионлари мавжуд эритмага ишқор таъсир эттирилганда шу металлларнинг кучсиз асос булган гидроксидлари ҳосил бўлади. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ эса амфотер хоссага эга.

Хлорид тузларининг сувда эрувчанлигига қараб IV группа катионларини икки группачага — кумуш группачаси ва мис группачасига ажратиш мумкин.

Кумуш группачасига (айрим ҳолларда у хлорид кислота группачаси деб ҳам аталади) Ag^+ , Hg_2^{2+} ва Pb^{2+} катионлари киради, уларнинг хлорид тузлари сувда эримайди. Учала катион эритмадан хлорид кислота таъсирида чуқтирилади; бу хусусият анализ вақтида уларни IV группанинг бошқа катионларидан ажратилишига имкон беради. Бу группача катионларининг фақат нитрат ва ацетат тузларигина сувда эрувчандир.

Мис группачасига Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} ва Bi^{3+} катионлари киради. Уларнинг хлорид тузлари сувда эрувчан, яъни эритмага хлорид кислота таъсир эттириб бу группача катионларини чуқмага утказиш мумкин эмас. Шунингдек, уларнинг нитрат, ацетат ва сульфат тузлари ҳам сувда яхши эрийди.

Туртинчи группа катионларининг айрим бирикмалари муҳим биологик аҳамиятга эга. Масалан, кумуш иони бактерицид, у бактерияларни улдиради. Кумуш нитрат AgNO_3 (ляпис) медицинада ва ветеринарияда ишлатилади.

Симоб метали, унинг буғлари ва қарийб ҳамма тузлари заҳарли, нерв системасини зарарлайди. HgCl_2 сулема номи билан маълум, у сабзавотлар уруғларини замбуруғ ва бактериялар спораларидан сақлашда қулланилади. Симоб (I)-хлорид Hg_2Cl_2 захарсиз; у медицинада ва ветеринарияда сурги дори сифатида қулланилади.

HgJ_2 — тери касалликларини даволашда ишлатиладиган мазлар таркибига киради.

Қурғошин метали ва унинг тузлари заҳарли.

Висмутнинг гидроксид тузи $\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ айрим меъда касалликларида антисептик ва ярани битирадиган дори сифатида порошок ҳолида ишлатилади.

Мис бирикмалари ҳам заҳарли, шунинг учун мис идишлар қалай билан қопланади. CuSO_4 медицинада ва ветеринарияда ишлатиладиган дорилар тайёрлашда қулланилади.

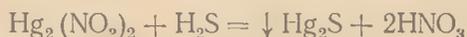
Мис усимликлар учун муҳим роль уйпайди. У микроэлемент ҳолида ферментлар таркибига киради, углеводлар ва оқсиллар алмашинувига таъсир курсатади, усимликларни замбуруғ касалликларига чидамлилигини оширади. Тупроқ таркибида мис ионлари миқдорининг камайиши ҳосилдорликнинг кескин камайишига олиб келади. Ҳайвонлар озукаси таркибида мис миқдорининг камайиши турли касалликларга олиб келади.

41- §. ГРУППА РЕАГЕНТЛАРИНИНГ ТАЪСИРИ

1. H_2S нинг таъсири. Туртинчи группа катионларидан Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ва Bi^{3+} лар кучли кислотали эритмалардан H_2S таъсирида Ag_2S , PbS , HgS , CuS , CdS ва Bi_2S_3 таркибли сульфидлардан иборат қора рангли чукма ҳосил қилади:



Водород сульфид Hg_2^{2+} таъсирида бир валентли симоб (I)-сульфид симоб (II)-сульфидга ва симоб металига парчаланеди:

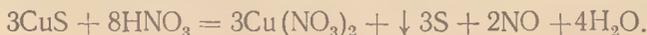


ҳосил булган чукмадаги Hg_2S беқарор модда булиб, тезда парчаланеди:



Симоб сульфид HgS ва симоб метали аралашмаси қора тусли булади.

Туртинчи группа катионлари сульфидларининг ЭК қиймати жуда кичик, шунинг учун улар суюлтирилган хлорид ва сульфат кислоталарда эримади. Аммо нитрат кислота сульфидларни осонгина эритади, бунда S^{2-} ионлари эркин олтингугуртга қадар оксидланади:



IV группа катионларининг сульфидлари тезда коллоид ҳолатга ўтиши мумкин. Шунинг учун ҳам чуқтириш процесси бир оз иситилган эритмаларда амалга оширилади. Аралашмани жуда қаттиқ қиздириш ҳам мумкин эмас, чунки қаттиқ қиздирилганда H_2S нинг эрувчанлиги камаяди ва чукма тулиқ ҳосил булмайди. Ушбу процесснинг олдини олиш учун чуқтириш охирида эритма совитилади ва яна H_2S га туйинтирилади.

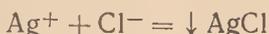
Туртинчи группа катионлари H_2S билан чуқтирилаётганда эритманинг мухити кислотали булиши зарур, акс ҳолда ZnS ҳам чукмага тушиши мумкин. Водород ионларининг концентрацияси C_{H^+} 0,3 моль/л га тенг булиши керак, яъни эритманинг $pH \approx 0,5$ атрофида булади. Текширилаётган эритмада керакли муҳит ҳосил қилиш учун фақат хлорид кислота ишлатилади, чунки нитрат кислота оксидловчи, сульфат кислота эса Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ва бошқа катионларни чукмага туширади. Эритмада кислотали муҳит ҳосил қилиш учун хлорид кислота қўшилганда туртинчи группанинг биринчи группача катионлари хлоридлар ҳолида чукмага тушади, чукма эритмадан ажратилади ва анализ қилинади. Сунгра эритма орқали водород сульфид утказилиб, IV группанинг иккинчи группача катионлари I — III группа катионларидан ажратилади.

IV группа катионларига водород сульфиднинг таъсирини урганиш учун пробиркаларга катионларнинг тузлари эритмасидан 1—2 томчидан солинади ва кумуш группасига кирувчи катионлар тузлари солинган пробиркалардаги эритмаларнинг муҳитини сирка кислота, мис группачасига кирувчи катионлар тузлари солинган пробиркалардаги эритмаларда хлорид кислота ёрдамида кислотали мухит ҳосил қилинади. Сунгра пробиркалардаги эритмаларнинг ҳар биридан тоза шиша найчаларда олиб, водород сульфид утказилади.

Ҳосил булган чукмаларнинг рангига эътибор беринг ва дафтарингизга ёзинг.

Водород сульфидли тажрибаларни мурили шкафта утказиш керак.

2. Суюлтирилган HCl таъсири. Хлорид кислота кумуш группачаси учун умумий реагент ҳисобланади. Таркибида Ag^+ иони бор эритмага хлорид кислота томизилганда ивиқсимон оқ чукма ҳосил булади:



Кумуш хлорид ёруғликда эркин кумуш ҳосил қилиб парчаланаяди, шунинг учун чукма бинафша ёки қора тусли булади. AgCl суюлтирилган HNO_3 ва H_2SO_4 ларда эримайди, NH_4OH таъсирида комплекс бирикма ҳосил қилиб тезда эрийди:



Ҳосил булган комплекс туз нитрат кислота таъсирида осонгина парчаланаяди ва яна AgCl чукмага тушади:



AgCl нинг NH_4OH да эрувчанлигидан фойдаланиб, Ag^+ ионини кумуш группачага кирувчи бошқа катионлардан ажратиш мумкин, комплекс бирикманинг HNO_3 таъсирида парчаланишидан Ag^+ ионини аниқлашда фойдаланилади.

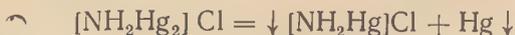
Hg_2^{2+} иони ҳам HCl билан оқ чукма ҳосил қилади:



Ҳосил булган чукма Hg_2Cl_2 кумуш хлориддан кескин фарқ қилади ва NH_4OH да эримайди, лекин чукмада комплекс бирикма ҳосил булади:

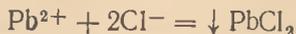


ҳосил булган комплекс бирикма беқарор булиб, парчаланганда эркин симоб ажралиб чиқади:



Натижада Hg_2Cl_2 тузининг оқ чукмаси қораяди. Hg_2^{2+} катионини аниқлашда ана шу реакциядан фойдаланилади.

Қурғошин катиони Pb^{2+} хлорид Cl^- ионлари таъсирида оқ тусли чукма ҳосил қилади:



$PbCl_2$ тузи қайноқ сувда бир оз эрувчан, шу хусусиятига кура уни AgCl ва Hg_2Cl_2 тузларидан ажратиб олиш мумкин. Қурғошин

хлорид тузининг совуқ сувдаги эрувчанлиги тахминан 11 г/л га тенг, яъни HCl таъсирида Pb^{2+} ионлари тулиқ чўкмага тушмайди. Қурғошин катионининг эритмада қолган қисми H_2S таъсирида ҳосил буладиган PbS кўринишида II группача катионлари билан бирга чўкмага тушади.

42- §. Ag^+ КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Кумуш иони тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз. Реакцияларни $AgNO_3$ тузининг сувдаги эритмасидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Уювчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. Уювчи ишқорлар ва аммоний гидроксид кумуш ионлари билан кумуш оксиднинг қўнғир чўкмасини ҳосил қилади:

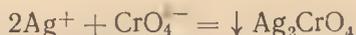


Чўкма нитрат кислотада ва аммоний гидроксидда яхши эрийди:



Реакциянинг бажарилиши. Кумуш нитратнинг 2 — 3 томчи эритмасига 2 — 3 томчи ишқор эритмасидан қўшилади.

2. Калий хромат билан утказиладиган реакция. K_2CrO_4 кумуш ионлари билан кумуш хроматнинг қизил-фишт рангли чўкмасини ҳосил қилади:

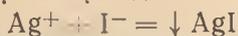


Чўкма аммоний гидроксидда ва нитрат кислотада эрийди, аммо сирка кислотада эримайди.

Реакциянинг бажарилиши. 1 — 2 томчи кумуш нитрат эритмасига 1 — 2 томчи калий хромат қўшилади.

3. Калий йодид билан утказиладиган реакция.

KI кумуш ионлари билан кумуш йодиднинг NH_4OH да эримайдиган сариқ чўкмасини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Кумуш тузининг 2 — 3 томчи эритмасига 2 — 3 томчи калий йодид эритмаси қўшилади.

Ag^+ иони KBr билан ҳам оч сариқ рангли $AgBr$ чўкмасини ҳосил қилади. $AgBr$ аммоний гидроксидда жуда кам эрийди. Кумуш ионлари Na_2HPO_4 таъсиридан сариқ тусли Ag_3PO_4 чўкмасини ҳосил қилади, чўкма HNO_3 ва NH_4OH да яхши эрийди.

43- §. Hg_2^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Симоб (I) тузлари таркибида — $Hg — Hg —$ группа мавжуд бўлиб, симоб атомларининг икки валентликларидан биттаси атомларни узаро боғлаш учун сарфланган бўлиб, уларда симоб гўё бир валентлидек булади. Бу типдаги бирикмаларга мисол қилиб Hg_2Cl_2 ва $Hg_2(NO_3)_2$ тузларини курсатиш мумкин, уларнинг тузилиши эса қуйидагича:



Ушбу бирикмаларнинг диссоциланишидан Hg_2^{2+} катионларь ҳосил булади, Hg_2^{2+} даги ҳар бир симоб катионининг валентлиги шартли равишда бирга тенг дейилади. Hg_2^{2+} катионининг сувдаги эритмалари рангсиз. Тажрибаларни $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ тузининг сувдаги эритмаси билан утказиш мумкин.

1. Ўювчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. NaOH ва KOH симоб (I) тузларининг эритмалари билан симоб (I)-оксиднинг қора чукмасини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Симоб (I) тузининг 2—3 томчи эритмасига шунча ишқор эритмаси қушилади.

2. Аммоний гид оксид билан утказиладиган реакция. NH_4OH симоб (I) тузлари билан симоб металининг майда қора чукмасини ва симоб аммонитратнинг оқ чукмасини ҳосил қилади:

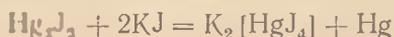


Реакциянинг бажарилиши. Симоб (I) тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи реактив томизилади.

3. Калий йодид билан утказиладиган реакция. KJ симоб (I) тузлари эритмаларидан симоб (I)-йодидни лойқа-яшил чукма ҳолида чуқтиради:

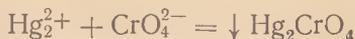


Чукма реактивнинг ортиқча микдорида эрийди:



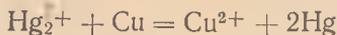
Реакциянинг бажарилиши. Симоб (I) нитратнинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи калий йодид қушилади ва чукма хосил булиши кузатилади. Чукмага яна бир неча томчи KJ эритмаси қушилса, дарров эриб кетади.

4. Калий хромат билан утказиладиган реакция. K_2CrO_4 симоб (I) тузлари билан қиздирилганда нитрат кислотатада эрийдиган қизил гишт рангли чукма—симоб (I) хромат ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Симоб (I) тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи калий хромат эритмаси қушилади.

5. Мис метали билан утказиладиган реакция. Мис метали бир валентли симобни унинг тузлари эритмаларидан қайтаради:

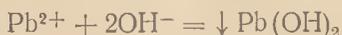


Реакциянинг бажарилиши. Жилвир қоғоз билан тозаланган мис пластинкага симоб (I) тузи эритмасидан 1—2 томчи томизилади. Бир оздан сунг пластинкада филътр қоғоз билан артилганда ялтироқ тусга кирадиган кулранг доғ пайдо булади.

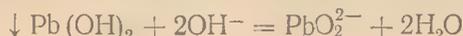
44- §. Pb²⁺ КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Икки валентли қўрғошин тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз. Pb²⁺ катионига хос реакцияларни урганишда Pb(NO₃)₂ ёки Pb(CH₃COO)₂ тузлари эритмасидан фойдаланиш мумкин.

1. Ҳовчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. NaOH ва KOH қўрғошин (II) ионлари билан оқ чуқма — қўрғошин гидроксид ҳосил қилади:



Қўрғошин гидроксид амфотер хоссага эга. У HNO₃, CH₃COOH ва мул миқдор ишқорда эрийди:



Реакциянинг бажарилиши. Қўрғошин тузининг 3—4 томчи эритмасига чуқма ҳосил булғунича 1—2 томчи ишқор эритмасидан томизилади. Олинган чуқма икки қисмга булинади, биринчисига озроқ HNO₃, иккинчисига мул миқдорда ишқор қушилади. Иккала ҳолда ҳам чуқманинг эриши кузатилади.

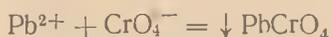
2. Калий йодид билан утказиладиган реакция. KJ қўрғошин ионлари билан иссиқ сувда, калий йодиднинг ортиқча миқдорида ва сирка кислотада эрийдиган сариқ чуқма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Қўрғошин нитратнинг 2—3 томчи эритмасига ушанча калий йодид эритмаси қушилади. Олинган чуқмали эритмага 8—10 томчи дистилланган сув қуйилади ва чуқма тулиқ эригунча қиздирилади. Шундан сунг эритмали пробирка водопровод жумрагига тутиб совитилади ёки секин совиши учун пробирка шготивга қуйилади. Тилла ранг сариқ тангасимон чуқма ҳосил булиши кузатилади. Чуқмага бир неча томчи калий йодид эритмаси томизилади ва унинг эриши кузатилади:

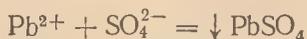


3. Калий хромат билан утказиладиган реакция. K₂CrO₄ ёки Na₂CrO₄ қўрғошин ионлари билан қўрғошин хроматнинг сариқ чуқмасини ҳосил қилади:



Чуқма сирка кислотада эримайди, лекин нитрат кислота ва ишқорларда эрийди.

4. Сульфат кислота билан утказиладиган реакция. H₂SO₄ ва унинг эрувчан тузлари қўрғошин ионлари билан қўрғошин сульфатнинг оқ чуқмасини ҳосил қилади:



Қўрғошин сульфат ҳовчи ишқорлар билан қиздирилганда эриб, илломбитлар ҳосил қилади:

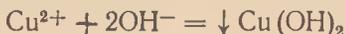


Реакциянинг бажарилиши. Қурғошин тузининг 2 — 3 томчи эритмасига 3 — 4 томчи сульфат кислота эритмаси қушилади. Олинган чукмага озроқ ишқор қўшиб, аралашма қиздирилади ва чукманинг эриши кузатилади.

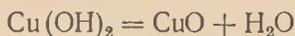
45- §. Cu^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Мис тузларининг эритмалари ҳаво ранг (ёки туз концентрацияси юқори бўлганда зангори) бўлади. Тажрибаларни $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 ёки CuSO_4 тузларининг сувдаги эритмаси ёрдамида урганиш мумкин.

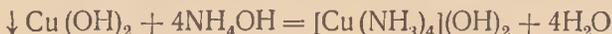
1. Ҳовчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. Мис тузлари эритмалари NaOH ва KOH таъсирида мис (II)- гидроксид (ҳаво ранг чукма) ҳолида чукади:



Мис (II)- гидроксид қиздирилганда қора рангли мис (II)- оксид ва сувга ажралади:

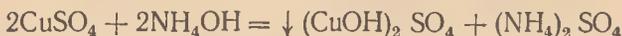


$\text{Cu}(\text{OH})_2$ аммоний гидроксидда эриб, туқ зангори тусли комплекс бирикма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Мис (II) тузининг 4 — 5 томчи эритмасига 8 — 10 томчи ишқор эритмаси қушилади ва чукма ҳосил булиши кузатилади. Олинган чукма қайнатилади ва иккига булинади: бир қисми NH_4OH да эритилади, иккинчиси эса қиздирилади.

2. Аммоний гидроксид билан утказиладиган реакция. NH_4OH мис ионлари билан гидроксо тузнинг яшил чукмасини ҳосил қилади:



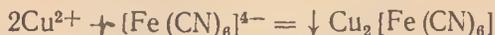
Чукма ортиқча миқдор NH_4OH да эриб туқ зангори рангли комплекс туз — мис тетрааммиакат ҳосил қилади:



Мис тузларининг аммоний гидроксид билан буладиган реакцияси анча сезгир (суюлтириш чегараси 1:25000), шунинг учун мис ионларини топишда характерли реакция ҳисобланади.

Реакциянинг бажарилиши. Мис тузининг 2 — 3 томчи эритмасига 1 — 2 томчи NH_4OH қушилади, гидроксо туз чукмасининг ҳосил булиши кузатилади. Чукма батамом эригунча мул миқдорда аммоний гидроксид қўшилади.

3. Калий ферроцианид билан утказиладиган реакция. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мис ионлари билан мис ферроцианиднинг қизил қунғир чукмасини ҳосил қилади:



Чукма суюлтирилган кислоталарда эримайди, лекин аммоний гидроксидда эриб, мис аммиакатни ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Мис тузининг 2—3 томчи эритмасига ушанча реактив қўшилади.

4. Калий йодид билан утказиладиган реакция. КJ мис ионлари билан оқ чуқма мис (I)- йодид ҳосил қилади, чуқманинг ранги ажралиб чиқаётган эркин йод билан ниқобланиб қолади:



Реакциянинг бажарилиши. Мис (II) тузининг 2—3 томчи эритмасига шунча реактив қўшилади.

5. Cu^{2+} ионининг эркин мисгача қайтарилиш реакцияси. Кучланишлар қаторида мисдан олдин турган металллар уни бирикмаларидан сиқиб чиқаради:



Реакциянинг бажарилиши. Cu^{2+} тузининг 3—4 томчи эритмасига сирти тозаланган темир булакчаларидан бир нечта ташланани, бунда уларнинг сирти аста-секин қизил-ғишт рангли чуқма билан қопланишига эътибор беринг.

6. Алангани буяш реакцияси. Мис (II) нинг учувчан тузлари рангсиз алангани кук ёки яшил рангга киритади.

46- §. Hg^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Симоб (II)- тузлари, шунингдек симоб метали буғлари заҳарли, улар билан ишлашда эҳтиёт чораларига тулиқ риоя қилиш керак. Тажириба ниҳоясида қўлларни яхшилаб совун билан ювиш лозим.

Hg^{2+} катиони тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз. Тажирибаларни $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ёки HgCl_2 тузларининг эритмасидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Уювчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. Симоб (II) тузларининг эритмаларига NaOH ёки KOH таъсир эттирилганда сариқ чуқма — симоб оксиди ҳосил булади:



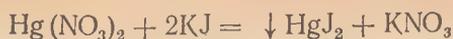
Реакциянинг бажарилиши. Симоб (II)- тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи реактив қўшилади. Ҳосил булган HgO чуқмаси кислоталарда эрийди.

2. Аммоний гидроксид билан утказиладиган реакция. Симоб (II) тузларининг эритмаларига NH_4OH таъсир эттирилганда кислоталарда эрийдиган комплекс тузининг оқ чуқмаси — симоб амидохлорид ҳосил булади:

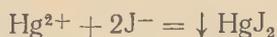


Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи симоб (II)- хлорид эритмасига ушанча реактив қўшилади.

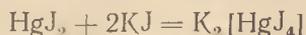
3. Калий йодид билан утказиладиган реакция. КJ симоб (II)- тузлари билан симоб (II)- йодиднинг туқ сариқ-қизил чуқмасини ҳосил қилади:



еки



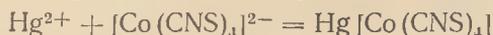
Агар реактивдан мудроқ қушилса чуқма рангсиз комплекс бирикма ҳосил қилиб эрийди:



Ушбу комплекс бирикманинг концентранган ишқордаги эритмаси Несслер реактиви номи билан маълум.

Реакциянинг бажарилиши. Симоб (II) тузининг 2—3 томчи эритмасига 1 томчи калий йодид қушилади. Туқ қизил чуқма ҳосил булиши кузатилади, реактивдан ортиқча микдорда қушилганда чуқма эриб кетади.

4. Микрокристаллоскопик усулда утказиладиган реакция. Hg^{2+} катиони аммоний тетрародано кобальт (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ комплекс тузи билан тиниқ кук рангли призма, учбурчак ва игнасимон шакллардаги $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CNS})_4]$ тузи кристалларини ҳосил қилади:



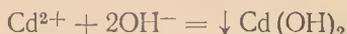
Реакциянинг бажарилиши. Шиша пластинкага Hg^{2+} тузи эритмасидан 1 томчи томизиб, унга аммоний тетрародано кобальт (II) тузининг туйинган эритмасидан 1—2 томчи қушилади. 2—3 минутдан сунг ҳосил булган кристалларнинг шакли ва ранги микроскоп ёрдамида кузатилади.

5. Мис метали билан утказиладиган реакция. Реакция Hg_2^{2+} ионлари билан бажариладиган тажриба сингари утказилади (42- §).

47- §. Cd^{2+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Кадмий (II) ионининг сувдаги эритмалари рангсиз. Тажрибаларни бажаришда CdSO_4 ёки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ тузларининг сувдаги эритмасидан фойдаланиш мумкин.

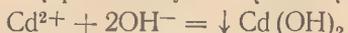
1. Уювчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. NaOH ва KOH таъсирида Cd^{2+} ионлари сувда эримайдиган оқ аморф чуқма ҳосил қилади:



Кадмий гидроксид кислоталарда ва аммиакнинг сувдаги эритмасида осонгина эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Cd^{2+} ионининг бирор тузи эритмасидан 4—5 томчи олиб, унга 2—3 томчи уювчи натрий эритмасидан томизилади. Ҳосил булган чуқманинг хлорид кислотада эрувчанлигини синаб курунг.

2. Аммоний гидроксид билан утказиладиган реакция NH_4OH таъсирида Cd^{2+} катиони оқ рангли чуқма ҳосил қилади:



Кадмий гидроксид ортиқча NH_4OH да эрийди ва аммиакли комплекс бирикма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Cd^{2+} тузи эритмасидан 4—5 томчи олиб, унга ивиқсимон чуқма $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ҳосил булгунча NH_4OH эритмасидан қушиб аралаштирилади. Ортиқча миқдор NH_4OH да чуқманинг эришини синаб куринг.

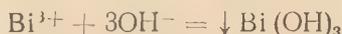
3. Дифенилкарбазид $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$ билан утказиладиган реакция. Аммиак иштирокида дифенилкарбазид кадмий (II) катиони билан кукиш-бинафша тусли бирикма ҳосил қилади.

Реакциянинг бажарилиши. Фильтр қоғозига дифенилкарбазиднинг спиртдаги эритмасидан 2—3 томчи томизилади ва қоғоз қуригунча кугилади. Сунгра кадмий (II) тузи эритмасидан 1 томчи томизиб, фильтр қоғозни NH_4OH солинган идиш оғзида ушлаб турилади. Кукиш-бинафша рангли доғнинг ҳосил булиши кадмий борлигини курсатади.

48- §. Bi^{3+} КАТИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Висмут (III) иони тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз. Тажрибаларни бажаришда $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ ёки BiCl_3 тузларининг эритмаларидан фойдаланиш мумкин.

1. Ўвчи ишқорлар билан утказиладиган реакция. NaOH ва KOH висмут тузларининг эритмалари билан суюлтирилган кислоталарда эрийдиган висмут гидроксиднинг оқ чуқмасини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Висмут тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи NaOH эритмасидан қушилади.

2. Bi ионини висмут тузларининг гидролизланишидан фойдаланиб аниқлаш. Висмут тузлари сувда гидролизланади ва гидроксо тузларнинг оқ чуқмаларини ҳосил қилади:



ёки

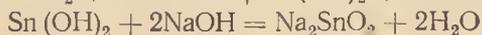


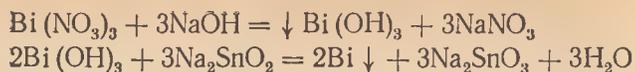
Чуқма хлорид кислотада эриydi:



Реакциянинг бажарилиши. Висмут хлориднинг 2—3 томчи эритмасига 8—10 томчи сув қуйилади ва висмут хлориднинг оқ чуқмаси ҳосил булиши кузатилади (агар чуқма узоқ вақт ҳосил булмаса аралашмага NaCl ёки KCl эритмасидан 1—2 томчи қушилади). Ҳосил булган чуқманинг хлорид кислотада эрувчанлигини урганиш учун томчилатиб хлорид кислота қушилади.

3. Қалай (II)- хлорид билан утказиладиган реакция. SnCl_2 ишқорий муҳитда Bi^{3+} ионларини эркин висмут металигача қайтаради. Ушбу процессни қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:





Охирги тенглама ионли куринишда қуйидагича ёзилади:



Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи қалай (II)- хлорид эритмасига чайқатиб турган ҳолда аввал чуқмага тушган қалай (II)- гидроксид тула эригунича, яъни натрий станнит ҳосил бўлгунича томчилатиб ишқор эритмасидан қушилади. Ҳосил бўлган станнитнинг кучли ишқорий эритмасига висмут тузи эритмасидан бир томчи томизилади. Қора чуқма висмут метали ҳосил бўлиши кузатилади.

4. Калий йодид билан утказиладиган реакция. КJ висмут (III) ионлари билан реактивнинг ортиқча миқдорида комплекс туз ҳосил қилиб эрийдиган қора рангли висмут йодид чуқмасини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Висмут тузининг 2—3 томчи эритмасига 1 томчи калий йодид эритмасидан томизилади. Олинган қора чуқма эригунича ва туқ сариқ рангли комплекс бирикма ҳосил бўлгунича томчилатиб реактив (KJ) қушилади.

49- §. Тўртинчи группа катионлари аралашмасининг анализи

IV группа катионларини аниқлашда ишлатиладиган реактивлар руйхати 12- жадвалда берилган.

1. Анализ дастлабки синовлардан бошланади:

а) Cu^{2+} иони борлигини синаш. Агар эритма зангори рангли бўлса, унда мис ионлари борлиги текшириб қурилади. 2—3 томчи эритмага 3—4 томчи аммоний гидроксид қушилади. Cu^{2+} катиони мавжуд бўлса, эритма туқ зангори рангга қиради.

б) Мис метали ёрдамида Hg_2^{2+} ёки Hg^{2+} ионлари мавжудлигини синаш. Бунинг учун мис пластинкага текширилаётган эритмадан бир томчи томизилади. Пластинкада маълум вақтдан сунг кулранг доғ пайдо бўлиши ва у фильтр қоғоз билан артилганда ялтираши эритмада симоб ионлари борлигини кўрсатади.

в) Кумуш группача катионлари борлигини текшириш. Текширилаётган эритмадан 2—3 томчи олиб, унга 1 томчи 6 н. HCl эритмасидан томизилади. Агар эритмада илгаридан чуқма мавжуд бўлса, унинг сақланиши ёки янгидан оқ чуқманинг ҳосил бўлиши кумуш группача катионлари борлигини кўрсатади.

Эритмада кумуш группача катионлари бўлмаса, мис группача катионларини аниқлашга утилади. Кумуш группача катионлари мавжуд бўлса, бу ҳолда уларни ажратиш керак.

2. Кумуш группача катионларини ажратиш ва анализ қилиш. Центрифуга пробиркасидаги анализ қилинаётган 2—3 мл эритмага 1—2 мл 6 н. HCl эритмасидан қушилади. Кумуш группача хло-

IV группа катионлари аниқланадиган реактивлар

Кативлар Реактивлар	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Bi ³⁺
HCl ёки хлоридлар	AgCl Оқ чуқма	Hg ₂ Cl ₂ Оқ чуқма	PbCl ₂ Оқ чуқма	—	—	—	—
H ₂ S кислотали муҳитда	Қора чуқма Ag ₂ S	HgS+Hg Қора чуқма	PbS Қора чуқма	CuS Қора чуқма	HgS Қора чуқма	CdS Сариқ чуқма	Bi ₂ S ₃ Туқ жигар ранг чуқма
NaOH ёки КОН	Қўнғир чуқма Ag ₂ O	Hg ₂ O Қора чуқма	Pb(OH) ₂ Оқ чуқма	Cu(OH) ₂ Қўк чуқма	HgO Сариқ чуқма	Cd(OH) ₂ Оқ аморф чуқма	Оқ чуқма Bi(OH) ₃
NH ₄ OH ортиқча миқдорда олинади	[Ag(NH ₃) ₂] ⁺ ионлари ҳосил бўлади	[NH ₂ Hg(NO ₃ + +Hg)] ⁺ Қора чуқма	Pb(OH) ₂ Оқ чуқма	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁻ Қўк рангли ионлар ҳосил бўлади	[NH ₂ Hg]Cl Оқ чуқма	[Cd(NH ₃) ₄] ²⁻ Комплекс ионлар ҳосил бўлади	Гидроксо тузларнинг оқ чуқмаси
KJ	AgJ Сариқ чуқма	Hg ₂ J ₂ Яшил чуқма	PbJ ₂ Сариқ чуқма	Cu ₂ I ₂ + J ₂ Оқ ва қўнғир чуқма	HgJ ₂ Қизил чуқма	—	BiJ ₃ Қора-қўнғир чуқма
H ₂ SO ₄	Ag ₂ SO ₄ Оқ чуқма	Hg ₂ SO ₄ Оқ чуқма	PbSO ₄ Оқ чуқма	—	—	—	—

ридларининг тушган чуқмаси — AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 центрифугала-
нади ва тулиқ чуққанлиги текширилади. Бунинг учун пробирка девор-
лари буйлаб эҳтиётлик билан яна 2 — 3 томчи HCl қўшилади. Бунда
чуқма ҳосил булмаслиги керак.

Тулиқ чуқтирилганига ишонч ҳосил қилинганда, таркибида мис груп-
пача катионлари Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} ва PbCl_2 нинг совуқ сувда
бирмунча эрувчанлиги сабабли қисман қурғошин ионлари ҳам булган
центрифугатдан пипетка билан тоза пробиркага олинади ва кейин тек-
шириш учун сақлаб қўйилади. Чуқмани унда булиши мумкин булган
висмутнинг гидроксиди тузларидан тозалаш учун бир неча томчи 2 н.
 HCl қўшилган совуқ сув билан 2 — 3 марта ювилади. Чайинди
суюқликнинг биринчи улуши центрифугатга қўйилади.

а) Pb^{2+} ионларини топиш ва ажратиш. Ювилган чуқмага 10 — 16
томчи дистилланган сув қўйилади ва деярли қайнагунча сув хаммо-
мида қиздирилади. Бунда PbCl_2 эрийди. Қайноқ эритмадан пипетка
билан олиб, бошқа пробиркага солинади ва қурғошин ионлари KJ ёки
 K_2CrO_4 ёрдамида топилади. Агар қурғошин ионлари булса, у ҳолда
улар батамом йўқотилгунча чуқма иссиқ сув билан ювилади. Қурғо-
шин ионлари батамом йўқотилганлиги KJ реактиви билан текшириб
қурилади.

б) Hg^{2+} ионларини топиш. Таркибида кумуш ва бир валентли си-
моб хлоридлари бор чуқмага 8 — 10 томчи концентрланган NH_4OH
эритмасидан қўшиб аралаштирилади. Симоб (I) ионлари булганда чуқ-
ма симоб метали ажралиши туфайли қораяди, кумуш катионлари эса
комплекс бирикма $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ куринишида эритмага ўтади. Чуқмани
эритмадан центрифугалаб чуқма ташлаб юборилади, центрифугат эса
кумуш ионларини топишда ишлатилади.

в) Ag^+ ионларини топиш. Таркибида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ булиши мум-
кин булган центрифугатга бир неча томчи HNO_3 ёки KJ эритмаси
қўйилади. Биринчи ҳолда оқ чуқма AgCl ва иккинчи ҳолда сариқ
чуқма AgJ ҳосил булиши эритмада кумуш ионлари борлигини кўр-
сатади.

3. Таркибида мис группачаси катионлари булган центрифугатни
анализ қилиш. Агар эритмада қурғошин ионлари булса мис группача-
сини анализ қилиш олдинда уларни сульфат таъсир эттириш йўли
билан ажратиш керак. Тушган чуқма ажратиб ташланади. Тарки-
бида мис группача катионлари булган центрифугатга янги тайёрлан-
ган водород сульфидли сув (водород сульфид билан сув баробар
ҳажмда олинган) қўйилади. Бунда HgS , CuS , Bi_2S_3 , CdS сульфидлари
чуқмага тушади. Чуқма центрифугатланиб ажратилади ва центри-
фугатга яна 2 — 3 томчи водород сульфидли сув қўшиб, сульфидлар-
нинг тулиқ чуқмага тушганлиги синаб курилади. Агар тулиқ чуқмаган
булса, центрифугат водород сульфид билан яна 1 — 2 минут давомида
туйинтирилади. Центрифугат ташлаб юборилади, чуқма эса бир неча
томчи NH_4Cl ва HCl эритмаси қўшилган сув билан ювилади.

а) HgS ни ажратиш. Ювилган чуқма чинни косачага солинади
ва унга катализатор KNO_2 кристалларидан 1 — 2 дона қўшиб, 2 н.
 HNO_3 эритмаси билан қиздирилади. Чуқмада HgS , эритмада Cu^{2+} ,
 Bi^{3+} ва Cd^{2+} ионлари булади.

б) Hg^{2+} ни топиш. Чукмага хлорид кислота билан 3 процентли H_2O_2 аралашмаси ёки HNO_3 билан H_2O_2 аралашмаси таъсир эттирилади. Натижада симоб сульфид оксидланади ва Hg^{2+} эритмага утади. H_2O_2 нинг ортикча миқдори қайнатиш йули билан йўқотилади, бунда эритмани қуригунча қиздирмаслик керак, чунки симоб тузлари учувчан булади. Ҳосил бўлган қолдиқ 8—10 томчи сув билан суюлтирилади, олтингугурт чуқмаси центрифугалаб ажратилади, центрифугатдан эса симоб (II) ионлари SnCl_2 мис метали ёки КJ таъсирида топилади.

в) Cu^{2+} ни топиш. Таркибида Cu^{2+} , Bi^{3+} ва Cd^{2+} ионлари бўлган эритмага аммоний гидроксиднинг 6 н. эритмасидан мул миқдорда қўшилади. Cu^{2+} иштирокида эритма $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ионлари ҳосил бўлиши сабабли оч кўк рангга киради, висмут ионлари эса гидроксо тузлар ҳолида чуқмага тушади. Cd^{2+} ионлари NH_4OH билан рангсиз, сувда эрувчан комплекс бирикма $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ҳосил қилади ва эритмада қолади. Чуқмални эритма центрифугаланади, центрифугат капилляр най ёрдамида чуқмадан ажратилади ва икки қисмга булинади: биринчи қисмдан Cu^{2+} иони, иккинчи қисмдан Cd^{2+} иони аниқланади:

Мис ионлари борлигини текшириш учун 3—4 томчи центрифугатга аввал 2—3 томчи сирка кислота, сунгра 2—3 томчи $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади. Мис ионлари иштирокида $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг қизил-қўнғир чуқмаси ҳосил булади.

4. Cd^{2+} ионларини топиш. Эритмада Cu^{2+} ионларининг мавжудлиги Cd^{2+} ионини аниқлашга халал беради. Шунинг учун Cu^{2+} ионларини ажратиш зарур.

Аммиакли центрифугатга (агар Cu^{2+} иони мавжуд бўлса центрифугат кўк рангли булади) 2 н. HCl дан эритманинг ранги зангори тусга утгунча қўшилади. Сунгра эритманинг ҳажмига тенг ҳажмда 2 н. HCl қўшиб, аралашма сув ҳаммомида қиздирилади ва эритма орқали водород сульфид утказилади. Мис сульфиднинг тулиқ чуққанлигига ишонч ҳосил қилиб, чуқма CuS центрифугалаб ажратилади.

Центрифугат 3—4 мартагача сув билан суюлтирилиб, яна у орқали H_2S утказилади. Эритмада Cd^{2+} мавжуд бўлса сариқ чуқма CdS ҳосил булади. CdS уювчи натрийда эрмайди.

5. Bi^{3+} ионларини топиш. Висмутнинг гидроксо тузи чуқмаси (3-пунктдаги) иссиқ сув билан ювилади. Сунгра натрий станнит эритмаси таниёрланади: пробиркага 2—3 томчи қалай (II)-хлорид солинади ва чайқатиб туриб дастлаб ҳосил бўлган $\text{Sn}(\text{OH})_2$ чуқмаси эригунга қадар уювчи натрий эритмасидан томчилатиб қўшилади. Олинган станнит эритмаси висмутнинг гидроксо тузи эритмасига таъсир эттирилади. Висмут метали ажралиб чиқиши натижасида қораяди.

Тўртинчи группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби 12-жадвалда келтирилган.

50-§. I — IV ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

I. Дастлабки текширишлар. Текширилаётган эритманинг алоҳида олинган қисмларидан NH_4^+ , Fe^{2+} ва Fe^{3+} ионлари аниқланади. Бунда дастлаб темир ионларини аниқлаб олиш керак, чунки кейинчалик

Тўртинчи группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби

<p>Дастлабки текширишлар. а) Cu^{2+} ионини эритманинг рангига қараб, сўнгра NH_4OH ёрдамида аниқлаш. б) Символ ионлари мавжудлигини мис пластинка ёрдамида синаб кўриш. в) Кумуш группача катионлари борлигини олдиндан аниқлаш ва уларни мис группача катионларидан 6 н HCl ёрдамида ажратиш</p>		
<p>Чўкма: AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2 Дистилланган сув кўшиб қиздириш, Pb^{2+} ни эритманинг алоҳида олинган қисмидан фойдаланиб KJ ёки K_2CrO_4 ёрдамида топиш. Pb^{2+} ионларини тулиқ йўқотиш.</p>		
<p>Центрифугат ташланади</p>	<p>Чўкма: AgCl, Hg_2Cl_2, Hg_2^{2+} ни NH_4OH ёрдамида топиш (эркин Hg ажралиб чўкма қораяди) Чўкмани эритмадан ажратиш.</p>	
	<p>Чўкма ташланади</p>	<p>Центрифугат: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ва ортиқча миқдор NH_4OH Ag^+ ионларини HNO_3 ёки KJ таъсирида аниқлаш</p>
<p>Центрифугат: Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} (қисман Pb^{2+}); Pb^{2+} ни H_2SO_4 таъсирида йўқотиш</p>		
<p>Чўкма: PbSO_4 ташланади.</p>		
<p>Центрифугат: Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} H_2S таъсир эттириб катионларни сульфидлар холида чуқртириш. Чўкмани ($\text{HNO}_3 + \text{KNO}_2$) да эритиш ва HgS ни бошқа сульфидлардан ажратиш</p>		
<p>Чўкма: HgS Унга HNO_3, H_2O_2 таъсир эттириш. Hg^{2+} ионларини аниқлаш</p>		<p>Центрифугат: Cu^{2+} иони дастлабки синовларда аниқланди. NH_4OH таъсир эттириш.</p>
<p>Чўкма: Висмутнинг гидроксо тузлари Bi^{3+} ионларини топиш</p>		<p>Центрифугат: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ Cu^{2+} ионлари иштирокида зангори рангли бўлади. Cu^{2+} ионларини ажратиб ташлаш Cd^{2+} ионларини аниқлаш</p>

катионлар H_2S таъсирида чуқтирилганда Fe^{3+} ионлари Fe^{2+} ионларига қадар қайтарилиб, улар борлиги туғрисида бирор хулосага келиш қийин бўлади. Шунингдек IV группанинг кумуш группачаси катионлари ҳам эритманинг алоҳида қисмидан аниқланади. Улар мавжуд бўлса 2-пунктдаги тартибда иш тутилади.

2. Туртинчи группанинг кумуш группачаси катионларини ажратиш. Анализ қилинаётган эритмадан 4—5 мл олиб, қайнагунича қиздирилади ва чуқма ҳосил бўлиши туҳтагунича 6 и HCl эритмасидан томчилатиб қушилади. Аралашма совутилади, сунг центрифугаланади ва катионларнинг чуқиши тулиқ булганлиги текшириб курилади. Бунинг учун чуқма устидаги тиниқ центрифугатга 2—3 томчи HCl қушилади. Чуқиш тулиқ амалга ошган бўлса, эритма лойқаланмаслиги керак.

Чуқма центрифугатдан ажратилади. Чуқмада кумуш группача хлоридлари: $AgCl$, Hg_2Cl_2 , $PbCl_2$ бўлади, центрифугатда эса I—III группа катионлари ҳамда IV группанинг мис группача катионлари қолади.

Чуқма озгина HCl қушилган совуқ сувда ювилади ва IV группанинг кумуш группачасини анализ қилиш йули билан текширилади (48-§, 2-пункт).

Центрифугат эса 3-пункт буйича анализ қилинади.

3. Туртинчи группанинг мис группачаси катионларини ажратиш. Центрифугат сув ҳаммомида қайнагунича қиздирилади ва унга 3—5 минут давомида H_2S юборилади. Сунгра тенг ҳажмдаги совуқ сув қушилади ва яна 2—3 минут давомида H_2S юборилади.

Аралашма центрифугаланади ва тиниқ центрифугатга бир печа томчи янги тайёрланган водород сульфидли сув қушиб, чуқишнинг тулиқ булганлиги синаб курнади. Ана шундан сунг мис группача сульфидларни — CuS , HgS , CdS , Bi_2S_3 чуқмаси ажратилади. Чуқма NH_4Cl ва H_2S қушилган сув билан ювилади ва у мис группачаси катионларини анализ қилиш йули билан текширилади (48-§, 3-пункт).

Центрифугат таркибида I—III группа катионлари ва ортиб қолган группа реагентни бўлади. Маълумки, сульфид ионлари оксидланиб, сульфат ионлар ҳосил булган туфайли Ba^{2+} ионлари сульфат тузи ҳосил қилиб чуқиши мумкин. Бу анализ процессини жууда мураккаблаштиради. Шунинг учун ҳам мурилин шкафта кайнатиш йули билан эритмадан водород сульфид йуқотилади. Бунда сульфид ионлари эркин олтингургуртга қадар оксидланади. Чуққан олтингургуртни центрифугалаб, эритмадан ажратилади. Центрифугат I—III группа катионлари аралашмасини анализ қилиш йули билан текширилади (38-§).

I—IV группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби 15-жадвалда берилган.

Уз-ўзини текшириш учун саволлар

1. Эритмадаги ионлар жуфтини қандай қилиб бир-биридан ажратиш мумкин: а) Ag^+ ни Pb^{2+} дан; б) Ag^+ ни Hg^{2+} дан; в) Ag^+ ни Bi^{3+} дан; г) Ag^+ ни Cu^{2+} дан; д) Cu^{2+} ни Bi^{3+} дан; е) Cu^{2+} ни Cd^{2+} дан; ж) Cd^{2+} ни Hg^{2+} дан?

2. IV группа катионларини топиш учун зарурий реакцияларнинг тенгламаларини ёзинг:

I — IV группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби

Дастлабки сикловлар. Эритманинг алоҳида қисмларидан NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} ва кумуш группача катионларини топиш.	
6 н. HCl ёрдамида кумуш группача катионларини қолган барча катионлардан ажратиш.	
Чукма: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 HCl қушилган сув билан ювилади ва 48-§, 2-пунктда баён этилган тартибда текширилади.	Центрифугат: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{2+} қисман Pb^{2+} , I — III группа катионлари ва ортиқча HCl . Эритманинг муҳити текшириб курилади ва IV группанинг мис группача катионларини H_2S таъсирида чуқутирилади.
Чукма: CuS , HgS , CdS Bi_2S_3 ва қисман PbS . Аралашма NH_4Cl ва H_2S қушилган сув билан ювилади ва 48-§, 3-пунктда баён этилган тартибда текширилади.	Центрифугат: 1, 2, 3— группа катионларини ва ортиқча H_2S ни сақлайди. H_2S ни йуқотиш ва эритмани буғлатиб концентрациясини ошириш. Эритма 38-§ да баён этилган тартибда текширилади.

3. CuS нинг нитрат кислотада, HgS нинг зар сувида эриш реакциялари тенгламаларини ёзинг.

4. AgCl нинг NH_4OH да эриш реакцияси тенгламасини ёзинг:

5) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ эритмасига KJ қушилганида AgJ чуқмасининг ҳосил булишига сабаб нима?

6. Нима сабабдан AgJ чуқмаси KCN да эрийди?

7. Na_2HPO_4 нинг AgNO_3 га таъсири реакцияси тенгламасини ёзинг.

8. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ни $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ларнинг металлик симобга қайтарилиш реакциялари тенгламаларини ёзинг.

9. BiCl_3 сувда эриганида қандай ҳодиса содир булади? Реакция тенгламаларини ёзинг.

10. Комплекс туз билан кушалоқ тузнинг фарқи нима?

11. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$ нинг диссоциланиш тенгламаларини ёзинг.

12. Калий гексацианоферроат $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нинг тузилишини тушунтириб беринг.

13. 0,1 M $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ эритмасида мавжуд булган Ag^+ ионининг концентрациясини ҳисобланг. Жавоби: 1, 2 · 10⁻⁴ моль/л.

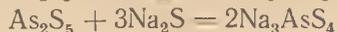
14. Комплекс ионнинг диссоциланиш константаси деганда нима тушунилади?

VII БОБ

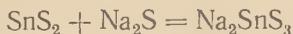
БЕШИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИ

51- §. БЕШИНЧИ ГРУППА КАТИОНЛАРИГА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Sn^{2+} ва Sn^{4+} лар V группа катионларидир. Ушбу катионлар сульфидларининг эрувчанлик купайтмаси IV группа катионлари сульфидларининг эрувчанлик купайтмасидан анча кичик, улар сувда эримайди. Аммо IV группа катионларидан V группа катионлари фарқ қилади ва уларнинг сульфидлари (SnS дан ташқари) натрий, калий, аммоний сульфидлари (Na_2S , K_2S , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$) таъсирида тиотузлар ҳосил қилиб сувда эрийди:



Бешинчи группа катионларининг сульфидлари (SnS дан ташқари) кислота хоссаларига эга ва шунинг учун ҳам ишқорий металлларнинг ва аммоний сульфидларида, уювчи ишқорларда эрийди. Тиотузларнинг ҳосил булиши асосли оксид билан кислотали оксид таъсирлашиши сингари амалга ошади:



Сульфидларнинг ишқорларда эриши натижасида оддий тузлар ва тиотузлар ҳосил бўлади:



Кислородли кислоталарнинг парчаланиши натижасида сув ва кислота ангидриди ҳосил булганидек, тиокислоталарнинг парчаланишидан ҳам водород сульфид ва шунга мувофиқ сульфид (тиоангидрид деб аташ мумкин) ҳосил бўлади:



Бу ҳол қалай, мишьяк ва сурьма элементларининг Д. И. Менделеев даврий системасининг IV, V группаларида жойлашганлиги, ушбу элементларнинг металлмаслик хусусиятига эга булиши билан тушунтирилади.

Катионлар аралашмасини системали равишда анализ қилишда IV — V группа катионларининг сульфидларидан иборат чукмадан группа реагенти таъсирида V группа катионларининг сульфидлари тиотузлар ҳолида эритмага ўтади. IV группа катионларининг сульфидлари чукмада қолади. Группа реагенти сифатида аммоний полисульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ишлатилади.

Бешинчи группа катионлари мишьяк, сурьма ва қалай гидроксидлари амфотер хоссаларни намоён этади, яъни улар ҳам кислота, ҳам асос каби диссоциланади:



Эритма муҳитининг узгариши мувозанатни силжишига сабаб бўлади. Ишқорий муҳитда анионлар $(\text{AsO}_3^{3-}, \text{AsO}_4^{3-}, \text{SbO}_3^{3-}, \text{SbO}_4^{3-}$ ва $\text{SnO}_3^{2-})$ кислотали муҳитда катионлар $(\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{4+}$ ва $\text{Sn}^{2+})$ ҳосил бўлади. Ишқорий муҳитда ҳосил булган тузлар сувда яхши эрийди, нейтрал ёки ишқорий муҳитда V группа катионларини чуқтириш мумкин эмас. Чуқтиришни водород сульфид H_2S билан фақат кислотали муҳитда амалга ошириш мумкин. Бешинчи группа катионларининг кучли кислота қолдиқлари билан ҳосил қилган тузларининг сувдаги эритмалари кислотали муҳитга эга.

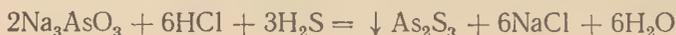
Уч валентли мишьяк ва сурьма, икки валентли қалай бирикмалари ишқорий муҳитда қайтарувчи, беш валентли мишьяк ва сурьма бирикмалари эса кислотали муҳитда оксидловчи хоссаларини намоён этади.

Бешинчи группа катионларидан мишьяк, бирикмалари муҳим биологик аҳамиятга эга.

Мишьяк жуда кам миқдорда булса ҳам ҳайвон ва усимликлар организмда бўлади. Усимликлар таркибида мишьяк кам булса ҳам, аммо уларнинг усишига ва ривожланишига сезиларли таъсир кўрсатади. Тупроқда калий арсенит K_3AsO_3 тузининг бўлиши арпа, қарам ва шу каби бошқа усимликларнинг ҳосилдорлиги ортишига олиб келади. Мишьяк бирикмалари заҳарли булгани учун қишлоқ хужалиги зараркунадаларига қарши курашда ишлатилади.

52-§. ГРУППА РЕАГЕНТЛАРИНИНГ ТАЪСИРИ

1. Водород сульфид H_2S нинг таъсири. Бешинчи группа катионларининг сульфидлари кислотали муҳитда ($pH = 0,5$ да) эритмада оксидловчилар булмаганда H_2S таъсирида чуқмага тушади. Бунинг учун текшириляётган эритмага купроқ хлорид кислота қушилади ва унга водород сульфид юборилади, натижада V группа катионлари сульфидлар ҳолида чуқмага тушади:



Эритманинг муҳити нейтрал ёки ишқорий булса водород сульфид ёки аммоний сульфид таъсирида катионлар чуқмага тушмайди, чунки тиотузлар ҳосил бўлади:



Тиотузларга хлорид кислота таъсир эттирилганда тиокислоталар ҳосил бўлади, аммо улар беқарор булгани учун тезда парчаланаяди:



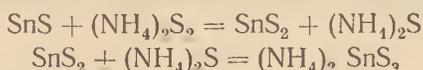
Демак, эритмага қушилган хлорид кислота биринчидан, тиотузларни парчалайди, иккинчидан, ҳосил булган металл сульфидларининг коллоид ҳолатга утишига тусқинлик қилади (H_2S билан буладиган тажрибалар мўрили шкафта ўтказилиши шарт!).

2. Аммоний полисульфиднинг таъсири. Аммоний полисульфид $(NH_4)_2S_n$ сариқ ранг эритма, у аммоний сульфидда олтингургуртни эритиш йули билан олинади. Унинг формуласи содалаштирилган ҳолда $(NH_4)_2S_2$.

Аммоний полисульфид таъсирида V группа катионларининг сульфидлари IV группа мис группачаси сульфидларидан ажратилади, яъни у эритувчи — группа реагенти ҳисобланади. Мишьяк, сурьма ва қалай сульфидлари билан IV группа катионлари сульфидларидан иборат чуқмага аммоний полисульфид эритмаси таъсир эттирилганда V группа катионларининг сульфидлари тиотузлар ҳосил қилиб эрийди. IV группа катионларининг сульфидлари эса чуқмада қолади.

Бешинчи группа катионлари сульфидларининг группа реагенти ҳисобланган аммоний полисульфиднинг эритувчи хусусияти унинг оксидловчи хоссаси билан тушунтирилади. Аммоний полисульфид таркибида водород пероксиднинг комплекс иони $[O_2]^{2-}$ га ухшаш,

кучли оксидловчи булган $[S_2]^-$ комплекс иони мавжуд. V группа катионларининг сульфид бирикмаларига таъсир эттирилганда аммоний полисульфид аввал катионларни юқори оксидланиш даражасига қадар оксидлайди, сунгра тиотузлар ҳосил қилади:



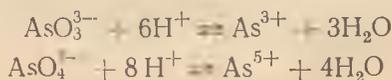
3. Ишқорий мухитда аммоний ёки натрий сульфиднинг таъсири. V группа катионларини бошқа группа катионларидан водород сульфид ишлатмасдан ҳам ажратиш мумкин. Ишқорий мухитда ($\text{pH} > 7$) мишьяк, қалай ва сурьманинг кислотадли кислоталари тузларига $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёки Na_2S таъсир эттирилганда тиотузлар ҳосил булгани учун V группа катионларини бошқа группа катионларидан водород сульфид ишлатмасдан ҳам ажратиш мумкин. Бунинг учун катионлар аралашмасига ишқорий мухитда натрий сульфид ёки аммоний сульфид таъсир эттирилади. Бунда чуқмада туртинчи ва учинчи группа катионларининг сульфидлари, филтратда бешинчи группанинг тиотузлари ва биринчи ҳамда иккинчи группа катионлари булади.

Бешинчи группа катионларини биринчи ва иккинчи группа катионларидан ажратиш учун филтратга кислотали мухит ҳосил булгунча томчилатиб хлорид кислота қушилади. Бунда тиотузлар парчаланаяди, бешинчи группа катионларининг сульфидлари чуқмага тушади, уларни центрифугалаб биринчи ва иккинчи группа катионла идан ажратилади.

53-§. МИШЬЯК ИОНЛАРИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

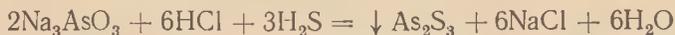
Мишьяк бирикмалари за ҳарли, шунинг учун улар билан тажриба ўтказилаётганда жуда эҳтиёт булиш керак.

Сувли эритмаларда As^{3+} ва As^{5+} ионлари арсенит AsO_3^{3-} ва арсенат AsO_4^{3-} ионларини ҳосил қилади, улар эритмага озгина хлорид кислота қушилганда катионларга айланади:

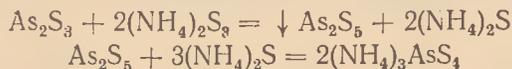


а) As^{3+} ионига хос реакциялар

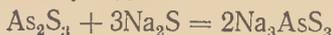
1. Водород сульфид билан ўтказиладиган реакция. Арсенитларнинг кислотали мухитдаги эритмалари орқали водород сульфид ўтказилганда мишьяк (III) сульфиднинг сариқ чуқмаси ҳосил булади:



Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага 4 — 5 томчи натрий арсенит эритмасидан олиб, унга ушанча хлорид кислота қушилади, ҳосил булган эритмага водород сульфид юборилади. Чуқма As_2S_3 ҳосил булади ва у аммоний полисульфидда эрийди:



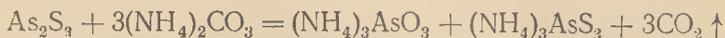
As_2S_3 ишқорий металлларнинг сульфидларида эриб тиоарсенит кислотга тузларини ҳосил қилади:



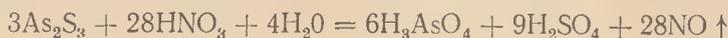
As_2S_3 ишқорларда эриганда тиоарсенит ёки арсенат кислота тузлари ҳосил булади:



Қалай, сурьма сульфидларидан фарқли равишда As_2S_3 аммоний карбонатда эрийди:



Мишьяк (III) сульфид концентранган нитрат кислотда эриб, мишьяк ва олтингугурт арсенат ҳамда сульфат кислотга қадар оксидланади:

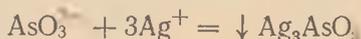


Концентранган HCl да мишьяк (III)-сульфид эрмайди, ана шу хоссаи билан у сурьма ва калай сульфидларидан фарқ қилади.

2. Кумуш нитрат билан ўтказиладиган реакция. $AgNO_3$ арсенит ионлари билан сариқ рангли кумуш арсенит чукмасини ҳосил қилади:



ёки



Чукма HNO_3 ва NH_4OH да эрийди, NH_4OH да эриганда комплекс ион $[Ag(NH_3)_2]^+$ ҳосил қилади, комплекс ион эритмага озгина кислота қушилганда емиради ва яна чукма ҳосил булади.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий арсенитнинг 3 — 4 томчи эритмасига 2 — 3 томчи реактив эритмаси қушилади.

3. Йодли сув билан ўтказиладиган реакция.

Арсенит AsO_3^- ионлари йод таъсирида арсенат AsO_4^{3-} ионларига қадар оксидланади, йод эса йодид ионларига қадар қайтарилади, натижада эритма рангсизланади:



Реакция қайтар булганлиги учун эритмага $NaHCO_3$ қушилади. У эркин H^+ ионларини боғлайди ва мувозанатни чапга силжитади:



Реакциянинг бажарилиши. 3 — 4 томчи натрий арсенитга $NaHCO_3$ нинг бир неча кристаллари ва 1 — 2 томчи йод эритмаси қушилади.

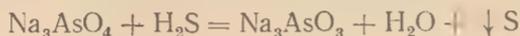
б) As^{5+} ионига хос реакциялар

1. Водород сульфид билан ўтказиладиган реакциялар. H_2S хлорид кислотали муҳитда арсенат ионларини сариқ чукма As_2S_5 ҳолида чуктиради:



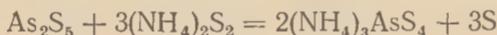
Чукиш бир оздан сунг амалга ошади, уни тезлаштириш учун аралашма 70° гача қиздирилади. Чукиш охирида эритма совуқ сув билан суюлтирилади ва унга яна H_2S юборилади.

Водород сульфид таъсирида арсенит ионлари арсенат ионларига қайтарилади:

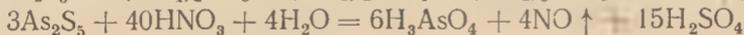
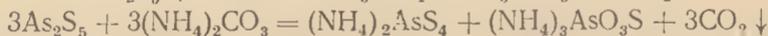
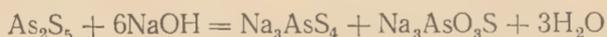


арсенит ионига H_2S таъсир эттирилганда As_2S_3 чукмаси ҳам ҳосил булади.

Мишьяк (V)-сульфид ҳам мишьяк (III)-сульфид каби Na_3S да ёки $(NH_4)_2S$ да эрийди:



Шунингдек, As_2S_5 ишқорларда, аммоний карбонатда ва концентранган нитрат кислотада эрийди:



Na_3AsO_3S ва $(NH_4)_3AsO_3S$ окситиоарсенат кислотанинг тузларидир.

Мишьяк сульфидлари As_2S_3 ва As_2S_5 концентранган хлорид кислотада эримайди.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий арсенатнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи 6 н HCl эритмаси қушилади. Эритма 70° гача қиздирилади ва унга мурили шкафида водород сульфид юборилади. Ҳосил булган чукманинг аммоний полисульфидда ва аммоний карбонатда эрувчанлиги текширилади.

2. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. Арсенат ионлари $AgNO_3$ билан шоколад рангли кумуш арсенат чукмасини ҳосил қилади:



Чукма аммиакда ва нитрат кислотада тезда эриб кетади.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий арсенатнинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи кумуш нитрат эритмаси қушилади. Олинган чукманинг NH_4OH да эрувчанлиги синаб курилади.

3. Магнезиал аралашма билан утказиладиган реакция. $(MgCl_2 + NH_4OH + NH_4Cl)$ реактиви AsO_4^{3-} ионлари билан магний аммоний арсенатнинг оқ кристалл чукмасини ҳосил қилади:

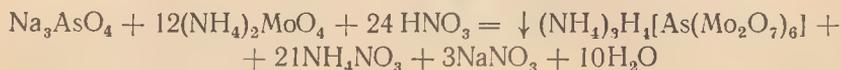


Арсенит иони билан чукма ҳосил булмайди. Шунинг учун магнезиал аралашма AsO_3^{1-} иони иштирокида арсенат ионини аниқлаш ёки иккала ионни бир-бирдан ажратиш учун қулланилади.

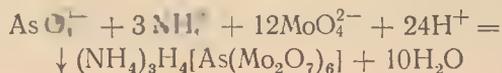
Реакциянинг бажарилиши. Магний хлорид тузининг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи аммоний гидроксид ва чукмага тушган $Mg(OH)_2$ эриши учун худди ушанча NH_4Cl қушилади.

Олинган тиниқ эритма қиздирилади ва унга чуқма пайдо булгунча томчилатиб натрий арсенат қўшилади.

4. Молибден суюқлиги билан утказиладиган реакция. Реактив (аммоний молибдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ нинг HNO_3 даги эритмаси) арсенат ионлар аммоний арсеномолибдатнинг ишқорларда ва аммоний гидроксидда эрийдиган сариқ кристалл чуқмасини ҳосил қилади:



ёки ион формада:



Чуқма ортиб қолган арсенат ионлари таъсирида сувда эрувчан комплекс ион ҳосил қилади. Шунинг учун молибден суюқлигидан ортиқча миқдорда олиш зарур.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи арсенат эритмасига 10—15 томчи реактив ва озгина NH_4NO_3 (бир неча дона кристалл) кушиб қиздирилади.

5. Калий йодид билан утказиладиган реакция. КJ кислотали муҳитда арсенат-ионлар таъсирида эркин йодгача оксидланади ва эритма сариқ рангга киради:



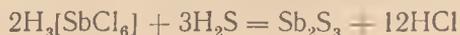
Реакциянинг бажарилиши. Натрий арсенатнинг 2—3 томчи эритмасига 1—2 томчи 6 н. HCl эритмаси. 3 томчи бензин ёки бензол, сунгра чайкатиб туриб бир неча томчи KJ эритмаси қўшилади. Ажралиб чиққан йод бензин қатламига утиб, уни гунафша рангга буяйди.

54-§. СУРЬМА ИОНЛАРИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Мишьяк сингари сурьма ҳам уз бирикмаларида Sb^{3+} ёки Sb^{5+} ионлари курилишида булиши мумкин. Хлорид кислотали муҳитда сурьма, яъни Sb^{3+} иони $\text{H}_3[\text{SbCl}_6]$, Sb^{5+} иони $\text{H}[\text{SbCl}_6]$ сингари хлоридли комплекслар ҳолида будади. Сурьма тузларининг сувдаги эритмаси рангсиз.

Sb^{3+} ионига хос реакциялар.

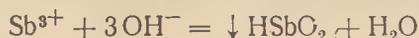
1. Водород сульфид билан утказиладиган реакция. Хлорид кислотали муҳитга эга булган сурьма (III)-хлорид SbCl_3 эритмаси орқали водород сульфид юборилганда зарғалдоқ рангли чуқма — Sb_2S_3 ҳосил булади:



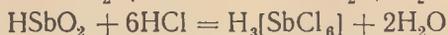
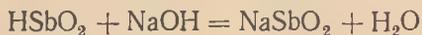
Чуқма аммоний полисульфидда, уювчи ишқорларда, ишқорий металлларнинг сульфидларида, концентранган хлорид кислотада эрийди, аммо аммоний карбонатда эримайди.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркада 4—5 томчи SbCl_3 эритмасидан олиб унга 2—3 томчи 2 н. HCl қўйилади ва ҳосил булган аралашмага водород сульфид юборилади.

2. Ўювчи ишқорлар ёки аммоний гидроксид билан утказиладиган реакция. Sb^{3+} ионлари билан уювчи ишқорлар ёки аммоний гидроксиднинг узаро таъсирлашиши натижасида метаантимонит кислотанинг оқ чуқмаси ҳосил бўлади:



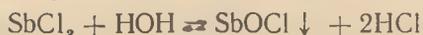
Чуқма ортиқча миқдордаги ишқорда ва кучли кислоталарда эрийди:



лекин ортиқча миқдордаги аммоний гидроксидда эримади.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи $SbCl_3$ эритмасига чуқма ҳосил бўлгунча ишқор эритмасидан (1—2 томчи) қушилади. Чуқмага мул ишқор қўйилади ва чуқманинг эриши кузатилади.

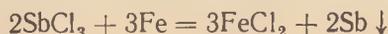
3. Гидролизланиш реакцияси. Сурьма (III) тузлари сувда гидролизланиб, оқ чуқма сурьма оксохлорид ҳосил қилади:



SbO^{+} группаси бир зарядли катион ролини уйнайди. Сурьма оксохлорид кислоталарда эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Сурьма (III) тузининг 2—3 томчи эритмасига 5—6 томчи дистилланган сув томизилади ва гидролизланиш даражасини ошириш учун сув ҳаммомида қиздирилади.

4. Металлар таъсирида қайтарилиш. Металларнинг активлик қаторида сурьмадан олдин турган металлар уни бирикмаларидан, кислотали эритмаларда сурьма метали ҳолида сиқиб чиқаради:



Реакциянинг бажарилиши: а) Пробиркага 5—6 томчи $SbCl_3$ эритмаси солинади, унга 5—6 томчи HCl қушилади ва жилвир қоғоз билан тозаланган темир сим (ёки бошқа металл) туширилади. Пробирка 3—5 минут давомида сув ҳаммомида қиздирилади. Сурьма металининг паға-паға қора чуқмаси пайдо бўлади.

б) Қалайли зар қоғоз (станиол) пластинкасига 1—2 томчи $SbCl_3$ эритмасидан томизилади. Маълум вақтдан сунг зар қоғоз сиртида сурьма металининг қора доғи ҳосил бўлади.

Sb^{5+} ионига хос реакциялар

1. Водород сульфид билан утказиладиган реакция. Сурьма (V) тузлари эритмасига озгина HCl қушиб, сунгра водород сульфид юборилса зарғалдоқ ранг сурма (V)-сульфид Sb_2S_5 чуқмаси ҳосил бўлади:



Сурьма (V)-сульфиднинг эрувчанлик хоссалари худди Sb_2S_3 никига ўхшайди.

2. Ўювчи ишқорлар ёки NH_4OH билан утказиладиган реакция.

Sb^{5+} ионлари $NaOH$, KOH ёки аммоний гидроксид таъсирида метаантимонат кислотага айланади ва оқ чуқма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Сурьма (V) тузининг 2—3 томчи эритмасига 1—2 томчи ишқор қўшилади.

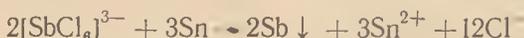
3. **Гидролизланиш реакцияси.** Sb^{5+} тузлари эритмасини суюлтирнш ёки қиздириш билан унинг гидролизланиш процесси тезлаштирилади. Натижада оқ чуқма—стибиум хлороксид ҳосил бўлади:



Чуқма қиздирилганда хлорид кислотада эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи SbCl_5 эритмасига 5—6 томчи дистилланган сув қўшилади ва аралашма сув ҳаммомида қиздирилади.

4. **Металлар таъсирида қайтарилиш** Sb_5^+ иони тузларининг эритмаларига металлар (Mg, Zn, Al, Sn ёки Fe) таъсир эттирилганда сурьма (V) ионлари сурьма металигача қайтарилади:



5. **Родамин Б ($\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$) билан утказиладиган реакция.**

Бу реактив Sb^{5+} иони билан бинафша рангли комплекс бирикма ҳосил қилади.

Реакциянинг бажарилиши. Чинни пластинкага 1 томчи сурьма тузи эритмасидан олинади, унга натрий нитрит NaNO_2 кристалларидан 1—2 дона солинади, эритмада Sb^{3+} ионлари булса, уларни оксидлаб Sb^{5+} ионларига утказилади. Ҳосил булган аралашмага бир томчи родамин Б эритмасидан қўшиб аралаштирилади.

Эритмада мавжуд булган қизил рангнинг бинафша (ёки кук) рангга узгариши эритмада Sb^{5+} ионлари борлигини курсатади.

55-§. ҚАЛАЙ ИОНЛАРИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

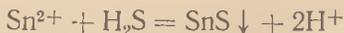
Қалай уз бирикмаларида икки ёки тўрт валентли булиши мумкин. Sn^{4+} ионлари кислотали муҳитда комплекс ионлар ҳосил қилади.



Қалай тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз

а) Sn^{2+} ионига хос реакциялар

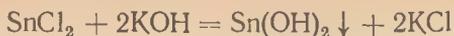
1. **Водород сульфид билан утказиладиган реакция.** H_2S қалай (II) ионлари билан кислотали муҳитда қалай сульфиднинг тук қуниғир чуқмасини ҳосил қилади:



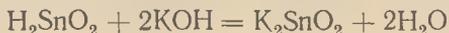
Чуқма концентранган HCl да ва аммоний полисульфидда эрийди, аммо Na_2S да эрмайди.

Реакциянинг бажарилиши. Қалай (II) хлорид тузининг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи 2 н. HCl куйилади ва водород сульфид юборилади.

2. **Ўювчи ишқорлар ёки аммоний гидроксид билан утказиладиган реакция.** KOH , NaOH ёки NH_4OH қалай (II) тузлари билан $\text{Sn}(\text{OH})_2$ нинг оқ чуқмасини ҳосил қилади:



Sn(OH)_2 амфотер хоссаларга эга, у кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам эрийди. Ишқорларда эриб, станнитлар ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши: 3—4 томчи SnCl_2 эритмасига 1—2 томчи ишқор эритмасидан қушилади.

3. Сулема билан утказиладиган реакция. HgCl_2 қалай (II) ионини Sn^{4+} ионига кадар оксидлайди:



Симоб (I) хлориднинг оқ чуқмаси симоб метали ажралиб чиқиши натижасида қораяди:



Реакциянинг бажарилиши. Пробиркадаги 2—3 томчи қалай (II) хлорид (ёки $\text{Sn(NO}_3)_2$) эритмасига бир томчи сулема эритмаси томизилади, оқ чуқма ҳосил булиб, сунгра аста-секин қораяди.

4. Темир (III) хлорид билан утказиладиган реакция.

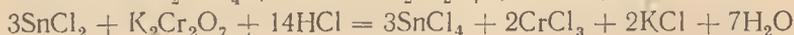
Sn^{2+} иони Fe^{3+} ионларини Fe^{2+} га қадар қайтаради.

Fe^{2+} катиони $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ билан турбнул зангориси ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. FeCl_3 эритмасидан 4—5 томчи олиб, унга 2 томчи $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6]$ ва 3 томчи қалай (II) хлорид қушиб аралаштирилади.

5. Калий хромат билан утказиладиган реакция. Кислотали муҳитда $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ қалай (II) ионларини Sn^{4+} га қадар оксидлайди, бунда хром Cr^{3+} ионигача кайтарилган. Бу процессни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реакциянинг бажарилиши. Калий хроматнинг 3—4 томчи эритмасига 1—2 томчи 2 н. хлорид кислота ва 2—3 томчи SnCl_2 эритмасидан қушилади. CrO_4^{2-} иони учун характерли булган сариқ ранг йуқолиб кукиш-бинафша (Cr^{3+} иони учун характерли) ранг ҳосил булади.

б) Sn^{4+} ионига хос реакциялар.

1. Водород сульфид билан утказиладиган реакция. Хлорид кислотали муҳитда Sn^{4+} ионлари комплекс ион $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ҳолида булади. Ана шу эритма орқали водород сульфид утказилганда сариқ рангли қалай (IV)-сульфид чуқмаси ҳосил булади:



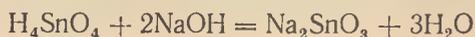
Чуқма аммоний полисульфидда, натрий сульфидда, уювчи ишқорларда ва концентрданган HCl да эрийди, аммо $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ва NH_4OH да эримайди.

Реакциянинг бажарилиши. SnCl_4 тузининг 4—5 томчи эритмасига 3—4 томчи HCl қўшилади, ҳосил булган аралашма қиздирилади ва ундан водород сульфид утказилади.

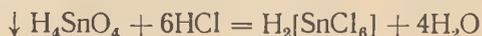
2. Уювчи ишқорлар ёки аммоний гилроксид билан утказиладиган реакция. NaOH , KOH ёки NH_4OH қалай (IV) ионлари билан таъсирлашиб, ортостаннат кислота H_4SnO_4 нинг оқ аморф чўкмасини ҳосил қилади:



Агар ишқордан мулроқ қўшилса, чўкма эриб, станнатлар ҳосил бўлади:

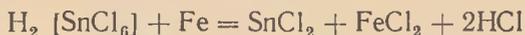


Чўкма хлорид кислотада ҳам эриydi:



Реакциянинг бажарилиши. SnCl_4 тузининг 4—5 томчи эритмасига чўкма ҳосил булгунча томчилатиб ишқор эритмаси қўшилади. Ҳосил булган чўкманинг ортиқча миқдордаги ишқорда эриши синаб курилади.

3. Темир метали ёрдамида утказиладиган реакция. Sn^{4+} ионлари Fe таъсирида Sn^{2+} га қадар қайтарилади:



Реакциянинг бажарилиши. 3—4 томчи SnCl_4 эритмасига 2—3 томчи 2n . HCl қўшилади ва унга темирнинг бир неча булакчаси солинади. Аралашма сув ҳаммомида бир оз қиздирилади, сунгра эритманинг муҳити кучли ишқорий булгунча ишқор қўшиб, ҳосил булган $\text{Fe}(\text{OH})_2$ чўкмаси ажратилади ва станнит эритмасига 1—2 томчи висмут тузи эритмасидан таъсир эттирилади. Sn^{2+} ионлари таъсирида висмут металининг қора паға-паға чўкмаси ҳосил бўлади.

56- §. БЕШИНЧИ ГРУППА ҚАТИСНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИНГ АНАЛИЗИ

V группа катионларини аниқлашда ишлатиладиган энг муҳим реактивлар 15-жадвалда келтирилган.

Анализ бошлагунча эритманинг ташқи куринишига, чўкма бор-йўқлигига ва унинг рангига эътибор бериш керак. Оқ чўкма эритмада сурьма ва қалайнинг осон гидролизланадиган тузлари борлигини кўрсатади.

1. Водород сульфид билан қилинадиган дастлабки синовлар. Бунинг учун текшириладиган эритмадан 2—3 томчи ольб, унга 1—2 томчи 2n . HCl эритмаси қўшилади ва аралашма орқали H_2S утказилади. Бунда чўкма ҳосил бўлади, унинг рангидан эритмада V группа катионлари бор деган хулосага келиш мумкин. Шу вақтнинг узида Sb^{3+} ионини V группанинг қолган барча катионлари иштирокида аниқлаш мумкин. Бунинг учун текширилайётган эритманинг бир томчи ига 3—4 томчи концентрланган HCl , бир томчи NaNO_2 эритмаси томизилади ва 1 минутдан сунг мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ кристаллари-

V группа катионлари учун реактивлар

Катионлар реактивлар	As^{3+} (ёки AsO_3^-)	As^{5+} (ёки AsO_4^-)	Sb^{3+} (ёки $[SbCl_6]^{3-}$)	Sb^{5+} (ёки $[SbCl_6]$)	Sn^{2+}	Sn^{4+} (ёки $[SnCl_6]^{2-}$)
I_2S (HCl иштироки- да)	As_2S_3 Сариқ чукма	As_2S_5 (ёки As_2S_5) сарик чукма	Sb_2S_3 Зарғалдоқ ранг- ли чукма	Sb_2S_5 Зарғалдоқ ранг- ли чукма	SnS Кунгир чукма	SnS_2 Сариқ чукма
NaOH, KOH ёки NH_4OH	—	—	$HSbO_2$ Оқ чукма	$HSbO_3$ Оқ чукма	$Sn(OH)_2$ Оқ чукма	H_4SnO_4 Оқ чукма
H_2O (гидролиз)	—	—	$SbOCl$ Оқ чукма	SbO_2Cl Оқ чукма	Асосли тузларин- нинг оқ чукмаси	Асосли тузларининг оқ чукмаси
$AgNO_3$	Ag_3AsO_3 Сариқ чукма	Ag_3AsO_4 Шоко- лад рангли чук- ма	—	—	Ag қора чукма (ишқорий мухит- да)	—
$Fe(HCl$ иштироки- да)	—	—	Sb Кора чукма	Sb Қора чукма	—	Sn^{2+} гача Қайтариледи
$MgCl_2 + NH_4OH +$ $+NH_4Cl$ магнизиал аралашма	—	$MgNH_4AsO_4$ оқ чукма	—	—	—	—
$(NH_4)_2MoO_4 \cdot HNO_3$ молибден суюқлиги	—	$(NH_4)_3AsO_4 \cdot$ $\cdot 12MoO_3 \cdot 6H_2O$ сарик чукма	—	—	—	—
$HgCl_2$	—	—	—	—	Қораядиган оқ чукма	—

дан 1—2 булак ташланади. Сунгра пробиркадаги аралашма 3—4 мл сода эритмаси билан суюлтирилади ва унга метил виолетнинг 0,01% ли эритмасидан 3 томчи қушилади. Эритма таркибида сурьма булса бинафша ранг, сурьма булмаса сариқ-яшил ранг пайдо булади.

2. **Мишьяк ионларини сурьма ва қалай ионларидан ажратиш.** Текшириляётган эритмадан 1 мл олиб, унга ионлар тулиқ чуқкунча томчилатиб аммоний карбонат эритмаси қушилади. Чуқмалли эритма центрифугаланади. Чуқмада сурьма ва қалайнинг гидроксо тузлари, центрифугада AsO_3^{3-} ва AsO_4^{3-} ионлари булади.

3. **Таркибида мишьяк ионлари булган центрифугатнинг анализи:**

а) AsO_4^{3-} ионлари булган 5—6 томчи центрифугатга, ундаги ортиқча миқдор аммоний карбонатни парчалаш учун 2—3 томчи HNO_3 эритмаси қушилади. Эритма қиздирилади ва унга мулроқ (10—15 томчи) аммоний молибдат ва NH_4NO_3 кристалларидан 1—2 булак ташланади. Эритмада арсенат ионлари булса, сариқ кристалл чуқма ҳосил булади. Чуқма ишқорларда ва аммоний гидроксидда эрийди, ammo суюлтирилган HNO_3 да эримайди.

Магнезиал аралашма билан ҳам арсенат ионини топиш мумкин. Магнезиал аралашма қуйидагича тайёрланади: 2—3 томчи $MgCl_2$ эритмасига 2—3 томчи NH_4OH ва ҳосил булган чуқмани эритиш учун аралашмага бир томчи NH_4Cl эритмасидан қушилади. Магнезиал аралашма қиздирилади ва унга озроқ HNO_3 қушилган центрифугатдан 2—3 томчи томизилади. Натижада оқ кристалл чуқма $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$ ҳосил булади, у кислоталарда эрийди, лекин аммоний гидроксидда эримайди.

б) AsO_3^{3-} ионларини аниқлаш. Йодли сувнинг 1—2 томчисига крахмал эритмасидан бир томчи ва 3—4 томчи центрифугат қушилади. Арсенит ионлари иштирокида эритма рангсизланади.

Реактив сифатида калий бихромат эритмасидан ҳам фойдаланиш мумкин. Бунинг учун $K_2Cr_2O_7$ нинг 5—6 томчи эритмасига 2—3 томчи HCl ва бир неча томчи текшириляётган центрифугатдан қушилади. Агар эритмада AsO_3^{3-} ионлари булса, яшил ранг пайдо булади.

4. **Таркибида сурьма ва қалай бирикмалари булган чуқмани (2- пункт) анализ қилиш.** Чуқма бир неча томчи бн HCl да эритилади ва эритманинг алоҳида-алоҳида қисмларидан фойдаланиб сурьма, қалай ионлари* топилади.

а) **Сурьма ионларини аниқлаш.** 3—4 томчи эритмага бир неча булак темир метали солиб қиздирилади. 2—3 минутдан сунг сурьманинг паға-паға қора чуқмаси пайдо булади. Чуқма центрифуга ёрдамида ажратилади. Центрифугат қалай ионларини аниқлаш учун саклаб қуйилади.

Сурьма тузларининг гидролизланишидан фойдаланиб ҳам сурьма ионларини аниқлаш мумкин. Бунинг учун чуқмани (пункт 2) бн HCl да эритиб ҳосил қилинган эритмадан 2—3 томчи олинади, ун-

* Анализ процессида сурьма ва қалайнинг оксидланиш даражаси ўзгаради.

га 8—10 томчи дистилланган сув қушилади ва қиздирилади. Сурьма хлороксид $SbOCl$ нинг оқ чукмаси пайдо булади.

б) Қалай ионларини аниқлаш. Сурьма металнининг қора чукмаси центрифуга ёрдамида ажратилган центрифугат таркибида Sn^{2+} ионлари булади. Центрифугатдан 3—4 томчи олинади ва унга томчилатиб 6 н ишқор эритмасидан қушилади. Аввал чукма $Sn(OH)_2$ ҳосил булади, сунгра у ишқорда эрийди. Ҳосил булган станниг эритмасига 2—3 томчи висмут Bi^{3+} тузи эритмаси қушилади. Висмут металнининг қора чукмаси тушади.

Қалай ионларини аниқлашда симоб тузи $HgCl_2$ дан ҳам фойдаланиш мумкин. Бунинг учун 2—3 томчи центрифугатга бир неча томчи $HgCl_2$ эритмаси қушилади. Оқ чукма ҳосил булади ва у эритмада қалай ионлари борлиги сабабли вақт утиши билан қораяди.

57-§. I—V ГРУППА КАТИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

1. Дастлабки текширишлар. Текширилаётган эритманинг алоҳида олинган намуналарида NH_4^+ ионлари ишқор таъсирида қиздириб туриб топилади, Fe^{2+} ва Fe^{3+} ионлари калий ферри- ва ферроцианидлар ёрдамида аниқланади.

2. IV группанинг кумуш группача катионларини ажратиш. Текширилаётган эритмадан 2—3 мл олиб, унга чукма ҳосил бўлиши тухтагунча томчилатиб 6 н HCl эритмасидан қушилади. Чукмали эритма центрифугаланади ва чукманинг тулиқ чукканлиги текшириб курилади. Таркибида кумуш группачаси катионлари булган биринчи чукма бир неча томчи 2 н HCl қушилган совуқ сув билан ювилади ва IV группанинг кумуш группачасини анализ қилиш йули билан текширилади.

Центрифугат I да эса қолган барча катионлар булади.

3. Мис группачаси ва V группа катионларини водород сульфид таъсирида чуқтириш. Сульфидларни тула чуқтириш учун эритмада зарурий кислотали муҳит яратиш лозим. Бунинг учун центрифугат (I) га аралаштириб туриб ишқорий муҳит ҳосил булгунча (NH_3 ҳиди пайдо булгунга қадар) 13 н NH_4OH эритмасидан томчилатиб қушилади, сунгра кислотали муҳит ҳосил булгунча 2 н HCl томизилади (ва ундан 8—10 томчи ортиқча миқдорда қушилади). Кислота қушилган центрифугат кайнаб турган сув ҳаммомида 80—90° га қиздирилади ва 10 минут атрофида водород сульфид юборилади. Сунгра эритма совуқ сув билан (яхшиси водород сульфидли сув билан) суюлтирилади ва водород сульфид билан қайта тўйинтирилади. Тула чуқтиришга эришилгандан сунг аралашма центрифугаланади.

II чукмада IV группа мис группача катионлари сульфидлари билан V группа катионлари сульфидлари бор. Иккинчи центрифугатда I—III группа катионлари бор. Центрифугат пробиркага солинади ва унга «I—III группа катионлари» деб ёзиб қуйилади.

4. IV группанинг мис группача катионларини V группа катионларидан ажратиш. Иккинчи чукма пробиркада NH_4Cl аралашган водо-

род сульфидли сув билан ювилади ва сув ҳаммомида $50 - 60^\circ$ гача қиздирилиб, шиша таёқча билан аралаштириб турган ҳолда унга $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ аралашмаси таъсир эттирилади. Чукмали эритма центрифугаланади. Учинчи чукмада IV группа мис группчасининг сульфидлари, учинчи центрифугатда V группа катионларининг тиотузлари булади.

Учинчи чукма бир неча томчи NH_4Cl аралашган водород сульфидли сув билан ювилади ва IV группанинг мис группача катионларини анализ қилиш йули билан текширилади.

5. Таркибда мишьяк, сурьма ва қалайнинг тиотузлари булган учинчи центрифугатни анализ қилиш. Учинчи центрифугатни аралаштириб турган ҳолда кислотали муҳит ҳосил булгунча (лакмус қоғоз ёрдамида синалади) HCl нинг 2н эритмасидан томчилатиб кушилади (мурили шкафта!) ва қайнагунча қиздирилади. Тиотузлар парчаланади V группа катионларининг сульфидлари чукмага тушади. Агар бунда олтингугурт ажралиши натижасида эритма фақат лойқаланса, у ҳолда V группа катионлари булмайди, чукмали эритма центрифугаланади. Центрифугат ташлаб юборилади, туртинчи чукма эса NH_4Cl аралашган сув билан ювилади.

а) Мишьякни сурьма ва қалайдан ажратиш. Туртинчи чукма чинни косачага солинади ва унга $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ нинг концентрланган эритма идан 9 мл қуйилади ва аралаштириб турган ҳолда 2—3 минут киздирилади. Чукмали эритма центрифугаланади. Бешинчи чукмада — сурьма ва қалай сульфидлари, бешинчи центрифугатда — мишьяк тиотузлари булади.

б) Мишьякни топиш. Бешинчи центрифугатнинг бир қисмига кислотали муҳит ҳосил булгунча томчилатиб HCl қушилади ва бир оз киздирилади. Сарик чукма ҳосил булиши мишьяк борлигини билдиради. Центрифугатнинг бошқа қисмида магнезиал аралашма билан реакция қилиб куриш мумкин. Бунинг учун центрифугатга тенг ҳажмда 3% ли H_2O_2 қушилади ва аралашма қайнатилади. Бунда мишьякнинг тиотузлари арсенатларга айланади. Эритма совитилиб, магнезиал аралашма қушилади. Мишьяк бор булса $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ нинг оқ чукмаси тушади.

в) Сурьма ва қалай сульфидларининг эриши. Бешинчи чукмани несиқ сув билан ювиб, чинни косачага ёки тигелга солинади ва унга 1 — 2 мл концентрланган HCl қуйилади, тухтовсиз аралаштириб турган ҳолда 1 — 2 минут давомида киздирилади. Аралашма центрифугаланади, чукма ташлаб юборилади, фильтрат эса сурьма ва қалай ионларини топиш учун ишлатилади.

г) Сурьмани қалайдан ажратиш. Олинган хлорид кислотали эритмага магний доналари ёки темир қириндилари солинади ва аралашма киздирилади. Сурьма металининг паға-паға қора чукмаси ҳосил булади, қалай иони ҳам металлгача қайтарилади, лекин у концентрланган хлорид кислотада эрийди. Шунинг учун аралашмага 1 мл концентрланган HCl қушиб қиздирилади, сунгра 1 мл дистилланган сув қуйилади ва центрифугаланади. Чукмада сурьма метали, центрифугатда SnCl_2 қолади.

д) Қалайни топиш. 3 — 4 томчи центрифугатга кучли ишқорий муҳит ҳосил булгунча (лакмусли қоғоз билан текширилади) томчила-

I — V группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби

Дастлабки текширишлар: NH_4^+ , Fe^{2+} ва Fe^{3+} ионларини эритманинг алоҳида бўлакларидан фойдаланиб аниқлаш				
6 н HCl ёрдамида IV группанинг кумуш группачаси катионларини чўктириш				
Биринчи чўкма AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2	Биринчи центрифугат: Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} (қисман Pb^{2+}), Sb^{3+} , As^{3+} ва Sn^{2+} ионлари, I — III группа катионлари, ортиқча HCl, H_2O_2 таъсирида Sn^{2+} ни Sn^{4+} га қадар оксидлаш. Эритманинг муҳитини солиб кўриб V группанинг барча, IV группанинг мис группачаси катионларини H_2S ёрдамида чўктириш.			
Аралашма 48-§, 2-пунктдаги тартибда текширилади.	Иккинчи центрифугат: I — III группа катионлари. Эритмани буғлатиб H_2S йўқотилади ва у I — III группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби буйича текширилади, 38-§.	Иккинчи чўкма: CuS , HgS , Cd^{2+} , Bi^{3+} , As_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS , эркин олтингугурт. V группа катионларини $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ алоҳида ёрдамида IV группа мис группачаси катионларидан ажратиш.		
	Учинчи чўкма: CuS , HgS , CdS , Bi_2S_3	Учинчи центрифугат: AsS_3^{3-} , Sb^{3-} , SnS_3^{2-} ва ортиқча $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ Титгузларни 2 н HCl таъсирида парчалаш.		
	Аралашма 48-§, 3-пунктга мувофиқ текширилади.	Тўртинчи центрифугат: HCl, NH_4Cl , H_2S ташланади.	Бешинчи чўкма Sb_2S_3 , As_2S_3 , SnS_2 (эркин S), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ таъсир эттириб, As ионларини ва Sn ионларидан ажратиш.	
		Бешинчи центрифугат: As ионлари. 55-§, 3-пунктга мувофиқ текширилади.	Бешинчи чўкма: Sb ва Sn сульфидлари. Концентранган HCl да эритилади. Агар чўкма ҳосил бўлса центрифугалаб ажратилади. Центрифугат сурьма ва қалай ионларини аниқлашда ишлатилади (55-§, 4-пункт).	

тиб 6 н NaOH эритмаси қушилади. Хосил булган $\text{Fe}(\text{OH})_2$ чуқмаси центрифугалаб ажратилади. Центрифугат икки қисмга булинади. Унинг биринчи қисмига висмут тузиниинг 2—3 томчи эритмаси қушилади, иккинчи қисмига 1—2 томчи HgCl_2 эритмаси томизилади. Биринчи ҳолда висмут металининг қора чуқмаси, иккинчи ҳолда қораядиган ок чуқманинг ҳосил булиши эритмада Sn^{2+} иони борлигини билдиради.

I—V группа катионлари аралашмасини систематик анализ қилишда 16-жадвалда келтирилган схемадан фойдаланиш мумкин.

Ўз-ўзини текшириш учун саволлар

1. Нима сабабдан V группа катионлари фақат кислотали муҳитдагина водород сульфид таъсирида чуқмага тушиши мумкин?
2. Мишьякни қалай ва сурьмадан қандай усуллар билан ажратиш мумкин?
3. SbCl_3 ва SbCl_5 ларнинг гидролизланиш реакцияси тенгламаларини ёзинг.
4. As_2S_3 нинг аммоний полисульфидда ва аммоний карбонатда эриш реакцияси тенгламасини ёзинг.
5. Sb_2S_5 нинг концентранланган хлорид кислотада эриш реакцияси тенгламасини ёзинг.
6. Аммоний сульфоарсенатга HCl таъсир эттирилганда содир буладиган реакциянинг тенгламасини ёзинг.
7. AsO_3^{3-} ишқорий муҳитда алюминий таъсирида AsH_3 га қадар қайтарилган. Реакция тенгламасини ёзинг.
8. AsO_4^{3-} кислотали муҳитда рух билан реакцияга киришиб, AsH_3 га айланади. Реакция тенгламасини ёзинг.
9. Қалай иштирокида қандай усул билан сурьмани аниқлаш мумкин?

VIII БОБ

АНИОНЛАР

58-§. АНИОНЛАРНИНГ АНАЛИТИК ГРУППАЛАРГА БЎЛИНИШИ

Анионларни сифат анализ қилншда уларни синфларга ажратиш учун бир қанча системалар таклиф этилган булиб, улардан баъзилари хозиргача қўлланилиб келинмоқда.

Анионлар синфларининг мавжуд системалари уларнинг барийли ва кумушли тузларининг эрувчанлигига, анионларнинг кислоталарга булган муносабатига, оксидловчи реактивлар билан, қайтарувчи реактивлар билан реакцияларга қандай киришишига асосланган. Лекин анионларни синфларга ажратишнинг умум томонидан эътироф этилган ягона системаси йуқ. Баъзи олимлар барча анионларни икки группага, баъзилари — уч, тўрт, беш, олти, ҳатто саккиз группага ажратиб баён этадилар. Ушбу дарсликда барча анионлар, уларга BaCl_2 ва AgNO_3 нинг таъсирига кура уч группага ажратилган (16-жадвал).

Катионлардан фарқли улароқ, деярли барча анионларни текшириладётган эритманинг алоҳида улушларида бошқа ионлар иштирокида булиб-булиб анализ қилинадиган метод билан топиш мумкин. Группа реактивлари анионларни группаларга ажратиш учун эмас, уларни

топиш учун ишлатилади. Агар қандайдир группа анионлари иштирок этаётган бўлса, унинг группа реактиви анализ қилинаётган эритма билан ҳеч қандай чуқма бермайди. Бу ҳолда шу группанинг айрим анионларига реакция утказиб куриш зарурияти йўқолади.

Биринчи аналитик группа анионлари

I аналитик группага SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , BO_2^- ёки $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ва $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ анионлари киради. Улар Ba^{2+} катиони иштирокида сувда кам эрийдиган, аммо (BaSO_4 дан ташқари) минерал кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида осон эрувчан тузлар ҳосил қилади.

Анионларнинг биринчи группаси учун барий хлорид нейтрал ёки кучсиз ишқорий мухитда группа реактивидир.

Биринчи группа анионларининг кумуш катиони билан ҳосил қилган тузлари суюлтирилган нитрат кислотада, айримлари (масалан, Ag_2SO_4) эса сувда яхши эрийди.

Биринчи группа анионларининг бирикмалари кишлоқ хужалигида кенг қулланилади. Масалан, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ва K_2SO_4 минерал ўғитлар таркибига киради. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ гипс тупроқнинг шурланиш даражасини пасайтиришда, мис ва темир купорослари ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) кишлоқ хужалигида захарли химикат сифатида қўлланилади. Баъзан тупроқ таркибидаги сувда эрувчан сульфатлар ҳолидаги тузлар микдорини билишга, табиий сув таркибидаги SO_4^{2-} ионлари микдорини аниқлашга тўғри келади. Ичимлик сув таркибидаги сульфатлар микдори 60 мг/л дан ошмаслиги керак.

Тупроқ таркибида CaCO_3 ва MgCO_3 тузлари купроқ бўлиб, ишқорий металлларнинг карбонатлари нисбатан кам бўлади. CaCO_3 ва доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ мухити кучли кислотали бўлган тупроқларни нейтраллашда (оҳаклашда) ишлатилади.

Шунингдек, тупроқ таркибида фосфат ионлари ҳам бўлади. Улар боғланган ёки ҳаракатчан, яъни усимликлар узлаштириши учун қўлай бирикмалар ҳолида бўлиши мумкин. Усимликларнинг куп фосфатга бўлган талаби фосфорли ўғитлар қўллаш билан амалга оширилади. Фосфорли ўғитлар PO_4^{3-} ионларининг турли катионлар билан ҳосил қилган тузларидир. Масалан, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфорит, CaHPO_4 преципитат, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ суперфосфат, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ аммофос ва бошқалар.

Бор усимликларнинг ривожланиши учун зарур микроэлементлардан бири. Тупроқда фосфор микдори кам бўлса усимликлар ёмон усади, гулламайди ёки мева бермайди, аксинча касалланади. Таркибида борат (BO_2^- ёки $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) ионлари бор микроўғитлар қишлоқ хужалигида кенг қулланилади.

Кремний бирикмалари тупроқ минералларининг асосини ташкил этади. Агар тупроқ таркибида силикатлар (SiO_3^{2-} анионининг тузлари) кам бўлса, маккажухори, арпа, лавлаги каби усимликлар яхши ривожланмайди.

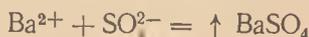
Анионларнинг аналитик группалари ва группа реактивлари.

Аналитик группа	Группаларни ташкил этувчи анионлар	Группа анионларига умумий характеристика	Группа реактиви
I	SO_4^{2-} сульфат иони, SO_3^{2-} сульфит иони, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ тио-сульфат иони, CO_3^{2-} карбонат иони, PO_4^{3-} фосфат иони, SiO_3^{2-} силикат иони, BO_2^- борат иони ($\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$) ва бошқалар.	Барий катиони билан ҳосил қилган тузлари сувда жуда кам эрийди, аммо суюлтирилган кислоталарда эрийди (BaSO_4 дан ташқари).	BaCl_2 нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳит
II	Cl^- хлорид иони, Br^- бромид иони, I^- йодид иони, S^{2-} сульфид иони ва бошқалар.	Кумуш катиони билан ҳосил қилган тузлари сувда ва нитрат кислотада жуда кам эрийди.	AgNO_3 нитрат кислота иштирокида
III	NO_3^- нитрат иони, NO_2^- нитрит иони, CH_3COO^- ацетат иони ва бошқалар.	Барий ёки кумуш катионлари билан ҳосил қилган тузлари сувда эрувчан.	Йуқ.

59-§. SO_4^{2-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

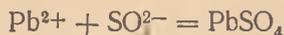
Сульфат анионининг барийли, стронцийли, қурғошинли ва кальцийли тузларидан бошқа ҳамма тузлари сувда яхши эрийди. SO_4^{2-} анионлари рангсиз.

1. Барий хлорид билан утказиладиган реакция. SO_4^{2-} ионлари BaCl_2 билан кислота ва ишқорларда эримайдиган оқ чуқма — барий сульфат ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий сульфатнинг 2 — 3 томчи эритмасига 2 — 3 томчи барий хлорид қушилади. Чуқма икки қисмга бўлинади ҳамда унинг хлорид кислотада ва ишқорда эриши текширилади.

2. Қурғошин ацетат билан утказиладиган реакция. Қурғошиннинг эрувчан тузлари SO_4^{2-} ионлари билан оқ тусли чуқма PbSO_4 ҳосил қилади, у суюлтирилган кислоталарда эримайди, лекин қиздирилганда уювчи ишқорларда ва аммоний ацетатда эрийди:



PbSO_4 концентранган сульфат кислотада эриб, қурғошин бисульфат ҳосил қилади:



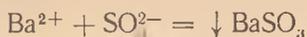
Реакциянинг ба жарилиши. 4—5 томчи сульфат кислотага ёки унинг тузи эритмасига 4—5 томчи реактив қушилади. Чукманинг ишқорларда ва концентрланган аммоний ацетатда қиздирилганда эриши аниқланади.

3. Барий родизонат билан утказиладиган реакция. Фильтр қоғози-га аввал 1 томчи $BaCl_2$ эритмасидан, сунгра шунча натрий родизонат $Na_2C_6O_6$ эритмасидан томизилади. Барий родизонат ҳосил бўлиши туфайли кизил-қунғир рангли доғ пайдо булади. Ана шу доғ текшириляётган эритманинг 1—2 томчиси билан ҳўлланганда эритмада сульфат иони булса рангсизланади. Барий родизонатга (қизил-қунғир рангли) SO_4^{2-} ионлари таъсир этиб, $BaSO_4$ (оқ раигли) чукмасини ҳосил қилади, шунинг учун қизил-қунғир доғ йўқолади. Реакция сульфат иони учун хусусий ҳисобланади.

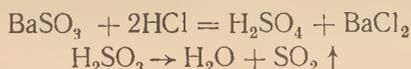
60-§. SO_3^{2-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Сульфит анионлари беқарор, сувли эритмаларда осон оксидланиб SO_4^{2-} ионига айланади. SO_3^{2-} анионлари рангсиз.

1. Барий хлорид билан утказиладиган реакция. $BaCl_2$ сульфит ионлари билан барий сульфитнинг оқ кристалл чукмасини ҳосил қилади:



Чукма HCl ва HNO_3 да эрийди, реакция натиж сида сульфит ангидрид SO_2 ажралиб чиқади:

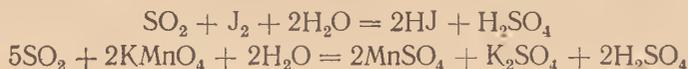


Реакциянинг ба жарилиши. Натрий сульфитнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи барий хлорид эритмаси қушилади. Чукманинг нитрат ва хлорид кислоталарида эрувчанлиги текширилади. Агар чукма кислоталарда тулиқ эримаса, у ҳолда, чукма барий сульфатдан иборат булади.

2. Кислоталар билан утказиладиган реакция. Кислоталар сульфитларни парчалаб, сульфит ангидрид ажратиб чиқаради:



Ажралиб чиқаётган сульфит ангидрид гази ҳидидан ёки йод билан, ёхуд калий перманганат эритмасининг рангсизланишидан билинади:



Реакциянинг ба жарилиши. Реакция махсус асбобда ўтказилади (17-расм.) Склянкага натрий сульфит эритмасидан 5—6 томчи солинади, унга 5—6 томчи сульфат кислота эритмаси қўйилади ва склянканинг оғзи 1—2 томчи йодли (ёки озроқ кислота қўшилган калий перманганатли) пипетка урнатилган пробка билан беркитилади. Реакцияда ажралиб чиқадиган сульфит ангидрид пипеткадаги



17- расм.
Реакция-
да ҳосил
буладиган
газларни
аниқлаш
асбоби.

эритмани рангсизлантиради. Бу тажрибани пробиркада утказса ҳам бўлади, бунда ажр либ чиқаётган сульфид ангидридни ҳидидан аниқлаш мумкин.

3. Кучли оксидловчилар билан утказиладиган реакциялар. KMnO_4 йод ва бошқа оксидловчилар сульфит ионларини SO_4^{2-} ионларига қадар оксидлайди.

Кислотали муҳитда калий перманганат KMnO_4 сульфитлар таъсиридан марганец (II) тузларига қадар кантиралади, яъни MnO -ионлари учун хос бинафша ранг йуқолади:

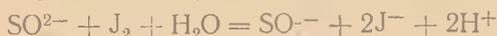


Ишқорий ёки нейтрал муҳитда KMnO_4 сульфит иони таъсирида Mn^{4+} ионига қадар қайтарилади, бунда манганат кислотанинг қунғир чукмаси ҳосил бўлади:



Тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ва сульфид S^{2-} ионлари ҳам калий перманганатни ишқорий муҳитда манганат кислотасага қадар қайтаради. Шунинг учун ҳам эритмада SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ва S^{2-} ионларининг мавжудлиги ҳақида маълумотга эга булиш учун KMnO_4 реактивидан фойдаланилади.

Таркибда сульфит ионлари булган эритмага йод эритмаси аралаштирилганида эркин йод учун хос ранг йуқолади:

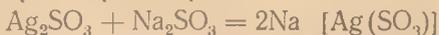


Реакциянинг бажарилиши. Натри сульфитнинг 2—3 томчи эритмасига 1—2 томчи HCl ва 2—3 томчи йод эритмаси қушилади. Йод учун хос рангнинг йуқолиши кузатилади.

4. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. AgNO_3 сульфит ионлари билан нейтрал муҳитда кумуш сульфитнинг оқ кристалл чукмасини ҳосил қилади:



Чукма HNO_3 ва NH_4OH да эрийди. Чукма ортиқча миқдор Na_2SO_3 да комплекс туз ҳосил қилиб эрийди:



Комплекс туз эритмаси ёки Ag_2SO_3 чукмаси кайнатилганда кумуш метали ажралиб чиқади:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий сульфитнинг 4—6 томчи эритмасига 4—6 томчи кумуш нитрат эритмаси қушилади. Чукмали эритма уч қисмга булинади ва чукманинг суялтирилган нитрат кислотасада, аммоний гидроксидда ва ортиқча миқдор натрий сульфитда эриши текширилади. Учинчи пробиркадаги эритма қайнатилди ва эритмадаи кумуш металининг ажралиб чиқиши кузатилади.

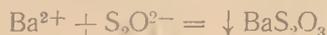
5. Фуксин ёрдамида утказиладиган реакция. Неитрал муҳитли эритмаларда SO_3^{2-} ионлари таъсирида фуксин учун хос қизил ранг йуқолади. Тажрибани соат ойнасида утказиш мумкин. Текшириляётган эритма муҳити кислотали булса, уни натрий гидрокарбонат ёрдамида, ишқорий булса эритма оркали карбонат ангидрид юбориш йули билан нейтралланади (фенолфталеин эритмаси рангсизланиши керак). SO_3^{2-} ионларини аниқлашга сульфид S^{2-} ионлари халал беради, чунки у хам фуксин эритмасини рангсизлантиради.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи фуксин эритмасига 3—4 томчи натрий сульфит эритмасидан томизилади.

61-§. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ анионига хос реакциялар

Тиосульфат кислота беқарор булиб, у тузларидан сиқиб чиқарилганда сульфит ангидрид, олтингугурт ва сувга парчаланади. Тиосульфатларнинг сувдаги эритмалари рангсиз булади.

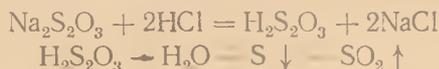
1. Барий хлорид билан утказиладиган реакция. BaCl_2 тиосульфат ионлари билан барий тиосульфатнинг оқ чуқмасини ҳосил қилади:



Чуқма қайнаётган сувда ва суюлтирилган минерал кислоталарда эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи барий хлорид эритмаси қушилади. Олинган чуқмага 10—15 томчи сув қушиб қайнатилади. Чуқманинг эриши кузатилади.

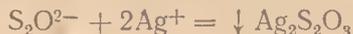
2. Кучли кислоталар билан утказиладиган реакция. Суюлтирилган кучли кислоталар тиосульфатлардан тиосульфат кислотани сиқиб чиқаради ва бу кислота дарҳол парчаланади.



Олтингугурт ажралиб чиқиши натижасида эритма лойқаланади.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий тиосульфатнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи 2 н HCl эритмаси қушилади. Эритма бир оз қиздирилганда эркин олтингугурт ажралиши туфайли лойқа ҳосил булади.

3. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. AgNO_3 тиосульфат ионлари билан таъсирлашиб, оқ чуқма — кумуш тиосульфат ҳосил килади:



Чуқма аста-секин қунғир тусга киради ва кумуш сульфидга айланади:



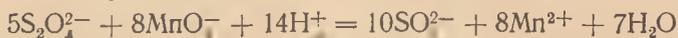
Реакциянинг бажарилиши. Натрий тиосульфатнинг 3—4 томчи эритмасига чуқма ҳосил булгунча томчилатиб AgNO_3 эритмасидан қушилади. Чуқма рангининг узгариши кузатилади.

4. Оксидловчилар билан утказиладиган реакция. Йод эритмаси тиосульфатлар таъсирида рангсизланади, бунда тиосульфат тетрагидрат кислотаси тузларига оксидланади:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий тиосульфатнинг 4—5 томчи эритмасига томчилатиб йод эритмасидан қушилади.

Тиосульфатлар кислотали муҳитда $KMnO_4$ ни ҳам қайтаради:

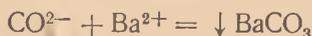


Реакциянинг бажарилиши. 4—5 томчи $KMnO_4$ эритмасига 2—3 томчи 2н H_2SO_4 ва 6—7 томчи натрий тиосульфат эритмасидан қушилади. Калий перманганат рангининг йуқолишига эътибор беринг.

62-§. CO_3^{2-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Карбонат аниони эритмалари рангсиз. Тажрибаларни CO_3^{2-} анионининг натрий, калий ёки аммоний катиони билан ҳосил қилган тузларидан фойдаланиб утказиш мумкин.

1. Барий хлорид билан утказиладиган реакция. $BaCl_2$ таъсирида карбонат иони оқ чуқма $BaCO_3$ ҳосил қилади:



$BaCO_3$ нитрат, хлорид ва сирка кислоталарда осон эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий карбонатнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи $BaCl_2$ эритмаси қушилади. Чуқманнинг кислоталарда эрувчанлигини синаб кўринг.

2. Кучли кислоталарнинг суялтирилган эритмалари билан утказиладиган реакция. HCl ва H_2SO_4 лар карбонатларни парчалайди, уни CO_2 газининг ажралиб чиқишидан билиш мумкин:



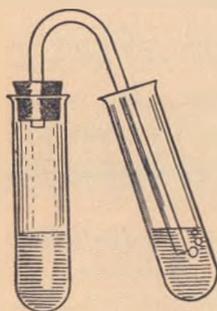
Бу реакция CO_3^{2-} аниони учун хусусий реакция ҳисобланади. Ажралиб чиқаётган карбонат ангидридни оҳакли ёки барийли сувнинг лойқаланишидан билиш мумкин:



Оҳакли сувга узоқ вақт CO_2 газни юборилганда ҳосил булган чуқма $CaCO_3$ кальций бикарбонат ҳосил қилиб эрийди:



Реакциянинг бажарилиши. Тажриба 18-расмда кўрсатилган асбобда утказилади. Пробиркага 5—6 томчи карбонат эритмаси ва 5—6 томчи сульфат кислота эритмаси солинади. Пробирканинг оғзи шиша най урнатилган пробка би-

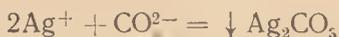


18-расм. Ажралиб чиқаётган CO_2 газни аниқланадиган қурилма.

лан бекитилади, найнинг иккинчи учи янги тайёрланган оҳакли сув солинган пробиркага туширилади. Оҳакли сувнинг лойқаланиши кузатилади.

Эритмада сульфит ва тиосульфат ионларининг мавжудлиги CO_3^{2-} ионларини топишга халал беради, чунки улар ҳам кучли кислоталар таъсирида оҳакли сувни лойқалантирадиган сульфит ангидрид гази SO_2 ни ажратиб чиқаради. Агар SO_3^{2-} ва $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ анионларининг эритмада мавжудлиги аниқланса, у ҳолда уларни CO_3^{2-} анионини топишдан илгари оксидлаш зарур. Бунинг учун текшириляётган эритманинг 5—6 томчисига аввал 5—6 томчи H_2O_2 ёки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмаси қушилади. шундан сунг, CO_3^{2-} ионларини топишга киришилади.

3. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. AgNO_3 карбонатлар эритмаларига таъсир эттирилганда кумуш карбонат чуқмаси ҳосил булади. Кумуш карбонат суюлтирилган кислоталарда ва аммоний гидроксидда эрийди:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий карбонатнинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи AgNO_3 эритмасидан қушилади.

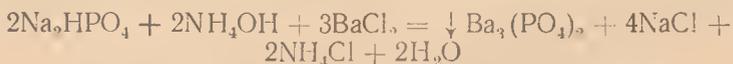
63-§. PO_4^{3-} анионига хос реакциялар

Фосфат иони рангсиз. Тажрибалар натрий гидрофосфат тузининг сувдаги эритмалари билан утказилади.

1. Барий хлорид билан утказиладиган реакция. BaCl_2 нейтрал муҳитдаги эритмаларда фосфат ионлари билан оқ чуқма — барий гидрофосфат ҳосил қилади:



Ўювчи ишқорлар ёки NH_4OH иштирокида гидрофосфат HPO_4^{2-} ионлари фосфат PO_4^{3-} ионларига айланади ва урта тузлар ҳосил қилади:



BaHPO_4 ва $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ чуқмалари сульфат кислотадан башқа кислоталарда эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий гидрофосфатнинг 4—5 томчи эритмасига ушанча барий хлорид эритмаси қушилади. Чуқманинг хлорид ва нитрат кислоталарда эрувчанлиги синаб курилади.

2. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. AgNO_3 фосфат ионлари билан сарик чуқма — кумуш фосфат ҳосил қилади:

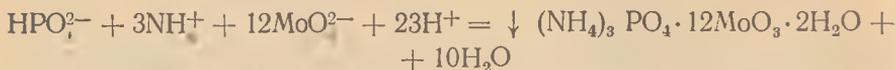


Чуқма минерал кислоталарда ва аммоний гидроксидда яхши эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий гидрофосфатнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи кумуш нитрат эритмасидан қушилади.

Олинган чукманинг нитрат кислотада ва аммоний гидроксидда эриш эримаслиги текширилади.

3. Молибден суюқлиги билан утказиладиган реакция. Аммоний молибдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ нинг нитрат кислотадаги эритмаси таркибида PO_4^{3-} ионлари мавжуд эритмага таъсир этганда аммоний фосфоромолибдатнинг кристалл ҳолидаги сариқ чукмаси ҳосил булади:



Ҳосил булган чукма натрий гидрофосфатда эрийди, шунинг учун реактивдан мулроқ қушиш керак.

Реакциянинг бажарилиши. Бир неча томчи HNO_3 қушилган ва $50-60^\circ$ гача қиздирилган $5-6$ томчи молибден суюқлиги эритмасига $1-2$ томчи Na_2HPO_4 эритмасидан томизилади. Сариқ рангли кристалл чукманинг ҳосил булишига эътибор беринг.

Агар эритмада SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ва S^{2-} ионлари булса, улар Mo(VI) ионини «молибден зангориси» (унда молибден паст оксидланиш даражасига эга) га қадар қайтаради ва у PO_4^{3-} иони билан аналитик аҳамиятга эга булган реакцияга киришмайди. Бу холнинг олдини олиш учун аввал текшириляётган эритмага HNO_3 қушиб қайнатиш зарур.

4. Магнезиал аралашма билан утказиладиган реакция. Магний тузлари NH_4OH ва NH_4Cl иштирокида фосфат-ионлар билан магний-аммоний-фосфатнинг кислоталарда осон эрийдиган оқ кристалл чукмасини ҳосил қилади:



ёки



Реакциянинг бажарилиши. Натрий гидрофосфатнинг $2-3$ томчи эритмасига $2-3$ томчи аммоний хлорид, $2-3$ томчи аммиак ва $2-3$ томчи магний хлорид эритмалари қушилади. Олинган чукманинг нитрат ва хлорид кислоталарда эриши текширилади.

5. Бензидин C_{12}H_8 (NH_2), қуллаб томчилар методи билан утказиладиган реакция¹. Фильтр қоғозига текшириляётган эритмадан бир томчи ва бир томчи HNO_3 билан аммоний молибдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ аралашмасидан томизилади (аммоний молибдат эритмасига вино кислота қушилади). Фильтр қоғоз электр печида қуригилади ва унга бензидиннинг сирка кислотадаги эритмасидан $1-2$ томчи томизиб, сунгра аммиак буғига тутилади. Текшириляётган эритмада PO_4^{3-} аниони бўлса, қоғозда кук доғ пайдо булади.

¹ Бензидиннинг структура формуласи:



64-§. SiO_3^{2-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Силикат ионларининг натрийли ва калийли тузлари (Na_2SiO_3 ва K_2SiO_3) сувда эрувчан булиб, уларнинг эритмалари рангсиздир.

1. Барий хлорид билан утказиладиган реакция. BaCl_2 силикат ионлари билан узаро таъсирлашиб, оқ чуқма — барий силикат ҳосил қилади:



Чуқмага кучли кислоталар таъсир эттирилса, ивиқ ҳолидаги силикат кислота ажралиб чиқади:



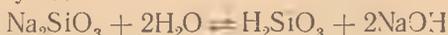
Реакциянинг бажарилиши. 5—6 томчи натрий силикат эритмасига 3—4 томчи реактив (BaCl_2) эритмасидан томизинг. Ҳосил қилинган аморф чуқмага хлорид кислотанинг таъсирини кузатинг.

2. Кучли кислоталарнинг суюлтирилган эритмалари билан утказиладиган реакция. Кучли кислоталар силикатлардан силикат кислотани ивиқ чуқма ҳолида ажратиб чиқаради, масалан:



Реакциянинг бажарилиши. Na_2SiO_3 нинг 5—6 томчи эритмасига 3—4 томчи HCl томизинг. Ивиқ чуқма ҳосил булади. Агар кислота кўп миқдорда олинса силикат кислотанинг коллоид эритмаси ҳосил булади (чуқма ҳосил булмайди). Бундай ҳолларда эритмага концентранган HCl қушиб эритма буглатилади. Натижада силикат кислотанинг эримайдиган формаси ҳосил булади ва чуқмага тушади.

3. NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ билан утказиладиган реакция. Маълумки, силикат кислота тузлари сувдаги эритмаларида гидролизланган ҳолатда булади:



Эритмага қушилган аммонийли тузлар (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ёки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) гидролиз маҳсулотларидан бири — уювчи натрий билан реакцияга киришади:



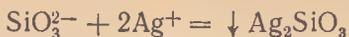
натижада гидролиз мувозанати силикат кислота H_2SiO_3 ҳосил булиш томонига силжийди.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий силикатнинг 6—8 томчи эритмасига 6—8 томчи аммоний хлорид эритмасидан қушинг ва аралашмани сув ҳаммомида қиздиринг.

Ивиқсимон чуқма — силикат кислотанинг ҳосил булишини кузатинг. Шунинг эса тутиш керакки, SiO_3^{2-} ионларини аммонийли тузлар ёрдамида тулиқ чуқтириш мумкин эмас.

4. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. Силикат тузлар эритмасига AgNO_3 таъсир эттирилганда сариқ чуқма Ag_2SiO_3 ҳосил булади:





Чукма нитрат кислотада эрийди.

Реакциянинг бажарилиши. 2—3 томчи натрий силикат эритмасига 2—3 томчи кумуш нитрат эритмасидан қушилади.

65-§. $\text{H}_2\text{O}_7^{2-}$ ВА BO_2^- АНИОНЛАРИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

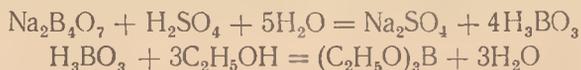
Борат ионлари — метаборат HBO_2 ва тетраборат $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ кислота (ёки туз) ларнинг диссоциланиши натижасида ҳосил булади. [Тузлардан фақат ишқорий металлларнинг борат тузлари сувда яхши эрийди, масалан: натрий тетраборат (бура) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.] Борат тузларининг сувдаги эритмаси рангсиз булиб, муҳити ишқорий. Эритма-ларда асосан BO_2^- ионлари мавжуд.

1. Барий хлорид билан ўтказиладиган реакция. BaCl_2 буранинг концентрланган эритмаларидан барий метаборатнинг сирка, хлорид ва нитрат кислоталарда эрийдиган оқ чукмасини ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. Буранинг 4—5 томчи эритмасига 5—6 томчи барий хлорид эритмаси қушилади.

2. Аланганинг бўялиши. Этил спирт ва концентрланган H_2SO_4 қуруқ борат тузи билан таъсирлашиб, алангани яшил тусга бўяйдиган модда — бор эфирини ҳосил қилади:



ёниш вақтида $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B} + 18\text{O}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$ реакция содир булади.

Реакциянинг бажарилиши. Чинни косача ёки тигелга буранинг 5—6 томчи эритмасидан солиб қуригунча буглатилади. Совитилган қуруқ қолдиққа 10—15 томчи спирт ва 4—5 томчи концентрланган сульфат кислота қушилади. Аралашма шиша таёқча билан аралаштирилади ва ёндирилади. Борат V ионлар иштирокида аланга яшил ранга бўялади.

3. Қурқум қоғозинг бўялиши. Борат кислота билан намланган қурқум қоғоз қуригандан сунг сарғиш-қизил тус олади. Ишқор таъсирида зарғалдоқ ранг кук ёки кул ранг қора тусга (борат V ионларининг концентрациясига қараб) узгаради.

Реакциянинг бажарилиши. Буранинг бир томчи эритмасига бир томчи хлорид кислота қушилади ва қурқум қоғоз лентасига томизилади. Қоғоз қуритилади ва бир томчи уювчи ишқор билан ҳулланади. Зарғалдоқ рангнинг борат ионлари таъсирида кук ёки кул ранг-қора тусга кириши кузатилади.

4. Кумуш нитрат билан ўтказиладиган реакция. Бура эритмасига AgNO_3 таъсир эттирилганда оқ чукма — кумуш метаборат ион бўлади:



Чукма аммоний гидроксидда ва нитрат кислотата эриydi.

Реакциянинг бажарилиши. Бураинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи кумуш нитрат эритмаси қушилади.

Иккинчи аналитик группа анионлари

II группага асосан кислородсиз кислоталарнинг анионлари Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ва бошқа ионлар киради.

Бу группа анионларининг кумуш катиони билан ҳосил қилган тузлари сувда ва суюлтирилган HNO_3 да эримайди. II группа анионлари учун суюлтирилган нитрат кислотали муҳитда AgNO_3 тузи группа реактиви ҳисобланади.

I группа анионларининг кўпчилиги AgNO_3 билан сувда эримай-диган тузлар ҳосил қилади, лекин уларнинг ҳаммаси нитрат кислотада эриydi ва II группа анионларини топишга халал бермайди. II группа анионларининг Ba^{2+} иони билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эриydi, яъни улар BaCl_2 билан чукма ҳосил қилмайди.

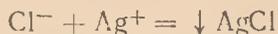
Хлорид Cl^- ҳам йодид I^- анионларининг бирикмалари муҳим биологик аҳамиятга эга; баъзилари қишлоқ хужалигида кенг қўлланилади. Хлорид иони табиий сув таркибида бўлиб, унинг миқдори 40 мг/лдан кўп бўлмаслиги керак.

Минерал уғитлардан NH_4Cl аммоний хлорид, KCl калий хлорид, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ сильвинит таркибида ҳам хлорид анионлари бўлади.

66-§. Cl^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Хлорид ионининг AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 ва SbOCl тузларидан бошқа аксарият бирикмалари сувда яхши эриydi. Cl^- ионлари рангсиз.

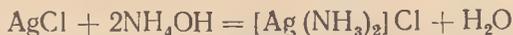
3. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. AgNO_3 хлорид ионлари билан сузмасмон оқ чукма — кумуш хлорид ҳосил қилади:



Чукма ёруғликда парчаланаяди ва кумуш метали ажралиб чиқади, шунинг учун чукма аста-секин қораяди.

Реакциянинг бажарилиши. 4—5 томчи натрий хлорид эритмасига 2—3 томчи кумуш нитрат эритмасидан аралаштирилади. Оқ чукма ҳосил бўлиши кузатилади.

Кумуш хлорид чукмаси кислоталарда эримайди, аммо NH_4OH да осон эриydi:



Ҳосил бўлган комплекс бирикма эритмасига нитрат кислота қушилганда комплекс ион емирилади, натижада AgCl яна қайтадан чукмага тушади:



Агар чукмада AgCl дан ташқари Ag_2I_2 ва AgBr тузлари ҳам бўлса, аммоний гидроксид таъсирида AgI умуан эримайди, чунки унинг эрувчанлик кўпайтмаси жуда кичик ($\text{ЭК}_{\text{AgI}} = 1,5 \cdot 10^{-10}$). $\text{ЭК}_{\text{AgBr}} =$

$7,7 \cdot 10^{-13}$ булганлиги учун кумуш бромид NH_4OH да эрийди, лекин унинг эрувчанлигини аммоний гидроксид ўрнида $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ қўллаш йули билан анча камайтириш мумкин. Аммоний карбонат сувда гидролизланиб, эритмада NH_4OH нинг кичик концентрациясини ҳосил қилади, лекин унинг таъсири AgBr чўкмасини эритиш учун етарли булмайди. Шундай қилиб, центрифугалаш йули билан эритмадаги $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ таркибли комплекс тузни AgJ ва AgBr чўкмаларидан ажратиш мумкин.

Баъзан AgCl чўкмасини эритишда аммоний карбонат ўрнида махсус (1 литрда 0,25 моль NH_4OH + 0,25 моль KNO_3 + 0,01 моль AgNO_3 лар булган) аралашмадан фойдаланилади. Аралашма таркибида $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ионлари булиб, улар эритма таркибидаги Br^- ионларини кумуш бромид ҳолида чўкмага туширади:



бошқача айтганда, AgBr тузининг эрувчанлиги янада пасаяди. Бундай аралашма AgCl ни яхши эритгани ҳолда AgBr ни деярли эритмайди. Таркибида AgCl , AgBr ва AgJ булган чўкмада фақат AgCl эритмага ўтади.

2. MnO , KMnO , KClO_3 ёки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сингари моддалар билан утказилган реакция. Кучли оксидловчилар кислотали муҳитда Cl^- ионини эркин хлоргача оксидлайди, масалан:



Реакциянинг бажарилиши. Пробиркага озгина MnO_2 марганец қуш оксид (ёки қолган оксидловчилардан бирортасидан) солинади, устига 4—5 томчи концентрланган хлорид кислота қушилади. Аралашма эҳтиётлик билан бир оз қиздирилади. Ажралиб чиқаётган хлорни ранги ёки хидидан, пробирка оғзида тутиб турилган йод-крахмалли қоғознинг кукаришидан билиш мумкин. Бундай Cl_2 гази йодни KJ таркибидан сиқиб чиқаради:



Крахмал йод таъсиридан кукаради. Бромид ва йодид-ионлар иштирокчида реакция туғри чиқмайди, чунки улар эркин ҳолда ажралиб чиқиб натижада хлорни аниқлашга халал беради.

67-§. Br^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

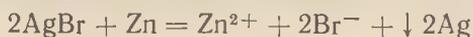
Бромид иони рангсиз, унинг Ag^+ , Hg_2^{2+} ва Pb^{2+} катионлари билан ҳосил қилган тузлари сувда эримайди.

1. Кумуш нитрат эритмаси билан утказиладиган реакция. AgNO_3 йодид ионлари билан кумуш йодиднинг оч сариқ чўкмасини ҳосил қилади:



Чўкма нитрат кислотада, аммоний карбонатда ва таркибида 0,25M NH_4OH , 0,25M KNO_3 ва 0,01M AgNO_3 булган махсус реактивда эримайди, аммо ортиқча миқдор аммоний гидроксидда $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Br}]$ таркибли

комплекс бирикма ҳосил қилиб эрийди. Кумуш бромидга рух кукуни билан сув ёки 2 н H_2SO_4 аралашмаси таъсир эттирилса, у парчаланadi ва қорамтир рангли кумуш метали чукмаси ҳосил булади, Br^- аниони эса эритмада қолади:



Реакциянинг бажариллиши. Натрий йодиднинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи AgNO_3 эритмаси қушилади. Аралашма центрифугаланади, чукма центрифугат ёрдамида ажратилиб, унга 5—6 томчи сув ҳамда озроқ рух кукунидан ташланади ва шиша таёқча ёрдамида яхшилаб аралаштирилади. Кумуш металнинг қорамтир чукмаси центрифугалаб ажратилади, центрифугат бошка реактив ёрдамида Br^- йонини аниқлаш учун ишлатилади.

2. Кучли оксидловчилар билан утказиладиган реакциялар. Хлорли сув, MnO_2 , KMnO_4 ва $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ бромид ионларини эркин бромга қадар оксидлайди:



Реакциянинг бажариллиши. Натрий бромиднинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи суултирилган H_2SO_4 ва 5—6 томчи бензол C_6H_6 ёки хлороформ CHCl_3 қушилади. Олинган аралашмага тез-тез чайқатиб турган ҳолда, томчилатиб хлорли сув солинади. Органик эритувчида бром сувдагига нисбатан яхши эрийди, шунинг учун бензол ёки хлороформ қатлами сариқ (лимон) рангга ёки (бромни концентрацияси катта булса) қизил-қунғир рангга киради. Хлорли сувдан ортиқча миқдорда қушиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки BrCl_2 ҳосил бўлиши туфайли эритма рангсизланади.

3. Концентрланган H_2SO_4 билан утказиладиган реакция. Сульфат кислота қуруқ бромидларга таъсир эттирилганда водород бромид ажралиб чиқади:



Водород бромид HCl дан фарқ қилиб, концентрланган сульфат кислота таъсирида қисман эркин ҳолатдаги Br_2 гача оксидланади. Буни ажралиб чиқаётган газнинг оч қўнғир рангидан билиш мумкин:



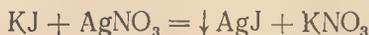
Реакциянинг бажариллиши. Пробиркага озгина қуруқ ҳолдаги бромид тузи солиб, унинг устига концентрланган H_2SO_4 дан 4—5 томчи қушилади.

4. Фуксинсульфит кислота билан утказиладиган реакция. Сульфат кислота қўшиб рангсизлантирилган фуксин эритмаси бром буғлари билан таъсирлашиб, кук-бинафша рангга киради. Хлорид ва йодид ионлари реакцияга халал бермайди.

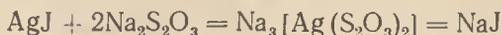
Реакциянинг бажариллиши. 18-расмда курсатилган асбоб пробиркасига 5—6 томчи NaBr эритмасидан, 4—5 томчи KMnO_4 ва 4—5 томчи 2 н H_2SO_4 эритмаларидан солинади. Пробирка оғзи 2—3 томчи фуксинсульфит кислота солинган пипеткали пробка билан бекитилади. Пробирка сув ҳаммомида бир оз қиздирилганда, пипеткадаги эритма кук-бинафша рангга буялади.

Йодид ионининг тузларидан AgJ , PbJ_2 , Hg_2J_2 , HgJ_2 ва Cu_2J_2 сувда эримайди. J^- ионлари рангсиз.

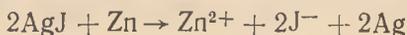
1. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. AgNO_3 нинг йодид ионлари билан узаро таъсирлашиши натижасида кумуш йодиднинг оч сариқ тусли чукмаси ҳосил булади:



Чукма нитрат кислотада, аммоний гидроксидда эриймайди, аммо $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ таъсирида тезда эритмага ўтади:

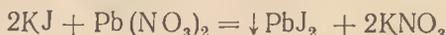


Шунингдек, AgJ чукмасига рух метали кукунининг (сув иштирокида) таъсири унинг AgBr чукмасига булган таъсирига ухшаш:



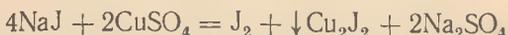
Реакциянинг бажарилиши. Бу реакция бромид ионларига кумуш нитратнинг таъсири реакцияси каби бажарилади.

Қурғошин тузлари билан утказиладиган реакция. Pb^{2+} катионининг сувда эрувчан тузлари йодидларга таъсир этганда қурғошин йодиднинг сариқ чукмаси ҳосил булади:



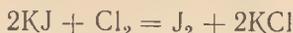
Реакциянинг бажарилиши. 4—5 томчи KJ тузи эритмасига 4—5 томчи қурғошин нитрат эритмасидан қушиб аралаштирилади. Чукма сувда қиздирилганда эрийди; эритма совитилганда қайтадан чукма ҳосил булади.

4. Оксидловчилар билан утказиладиган реакция. Йодид иони Cl^- ва Br^- ионларига нисбатан осон оксидланади. Ҳатто Fe^{3+} ва Cu^{2+} сингари кучсиз оксидловчилар ҳам йодидлар таркибидан эркин йодни ажратиб чиқаради:



Оксидловчилардан хлорли сув ванитрит тузлари куп ишлатилади.

а) Хлорли сув эркин йодни йодидлар таркибидан осон сиқиб чиқаради:

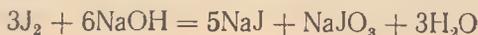


ёки

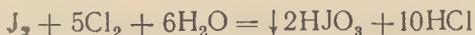


Аралашмага бензол ёки тозаланган бензин (рангсиз) қушиб чайка тилса, органик эритувчи қаватида эркин йод эриб унибинафша рангга буюйди. Агар йоднинг миқдори жуда кам бўлса, уга сезгир реактив сифатида крахмал клейстери ишлатилади.

Йодни аниқлаш реакцияси $2\text{H}_2\text{SO}_4$ билан кислотали муҳитга келтирилган эритмаларда утказилади, чунки ишқорий муҳитда йод учун хо: ранг йуқолади:



Хлорли сув қушиида эҳтиёт булиш шарт. Хлорнинг ортиқча миқдори ҳосил булган эркин йодни оксидлаб, йодат кислотага анлантиради:



Агар эритмада J^- ионлари билан бирга $Bг^-$ ионлари ҳам булса, аввал J^- ионлари оксидланади, буни бензол қаватида бинафша рангининг йуқолишидан билиш мумкин. Шундан сунг $Bг^-$ ионларининг оксидланиши ва эркин $Bг_2$ молекулаларининг ҳосил булиши кузатилади, бунда бензол қавати қизил-қунғир рангга буюлади. Хуллас, хлорли сув ёрдамида J^- ва $Bг^-$ ионларидан бирини иккинчиси иштирокида аниқлаш мумкин.

Реакциянинг бажарилиши. Пробиркада KJ ва $KBг$ тузларининг эритмаларидан бир томчидан олиб аралаштирилади. Аралашмага 2—3 томчи 2 н H_2SO_4 ва 3—4 томчи бензол (ёки тозаланган бензин) қушиб, томчилатиб хлорли сув қушилади. Ҳар бир томчи хлорли сув қушилгандан сунг аралашма чайқатилади ва органик эритувчи қаватининг рангига эътибор берилади. Йод учун хос бинафша ранг, бром учун хос қизил-қунғир ангга узгаради. Агар хлорли сувдан кунроқ қушилса, бензол қавати бирданига қизил-қунғир рангга кириб, натижада эритмада J^- ионлари бор-йуқлигини билиб булмайди.

Эритмада SO_3^- , $S_2O_3^-$ ва S^{2-} ионлари булса, уларни кислотали муҳитда $KMnO_4$ эритмаси билан оксидлаш зарур, акс ҳолда юқорида баён этилган реакциядан J^- ва $Bг^-$ ионларини аниқлаш процессида фойдаланиб булмайди.

б) KNO_2 ёки $NaNO_2$ кислотали муҳитда йодид-ионини эркин йодгача оксидлайди:



Реакциянинг бажарилиши. Текширилаётган эритманинг 3—4 томчисига 2 н H_2SO_4 эритмасидан 2—3 томчи, крахмал эритмасидан 2—3 томчи ва 2—3 томчи KNO_2 ёки $NaNO_2$ эритмаси қушилади. Эритманинг кук рангга кириши J^- ионлари борлигини курсатади. Эритма қиздирилганда кук ранг йуқолади, эритма совиганда қайтадан пайдо булади.

Бу реакция J^- ни топиш учун специфик реакция ҳисобланади, чунки кислотали муҳитда Cl^- ва $Bг^-$ ионлари нитрит тузлари таъсирида оксидланмайди.

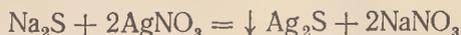
69- §. S^{2-} АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Сульфид кислота водород сульфиднинг сувдаги эритмаси булиб, жуда кучсиз кислотади. Эритмада сульфид ионлар эркин олтингургуртгача осон оксидланади, кучли оксидловчилар таъсирида эса сульфат ион SO_4^{2-} ҳосил булади. H_2S нинг узи кучли қайтарувчи ҳисобланади. Сульфид ионлар рангсиз.

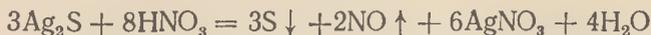
Сульфидлар (Na_2S , K_2S , CaS ва бошқалар) сувда яхши эрийди, гидролизга учрайди. Шунинг учун ҳам ишқорий металллар сульфидларининг сувдаги эритмалари ишқорий муҳитга эга, сульфид кислотанинг кучсиз асослар билан ҳосил қилган сульфидлари Al_2S_3 , Cr_2S_3

тулик гидролизланади, натижада $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ асослари чуқмага тушади.

1. Кумуш нитрат билан утказиладиган реакция. $AgNO_3$ сульфид ионлари билан таъсирлашиб, кумуш сульфиднинг қора чуқмасини ҳосил қилади:



Кумуш сульфид аммоний гидроксидда эримайди, суюлтирилган нитрат кислота билан қайнатилганда эриб олтингугурт ажралиб чиқади:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий сульфиднинг 2 — 3 томчи эритмасига 2 — 3 томчи кумуш нитрат эритмаси қушилади.

2. Кучли кислоталар билан утказиладиган реакция. H_2SO_4 ва HCl нинг суюлтирилган эритмалари сульфидларга таъсир этса, водород сульфид ажралиб чиқади:



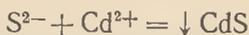
Ажралиб чиқаётган водород сульфидни ҳидидан ёки қўрғошин тузи (масалан, $Pb(CH_3COO)_2$ эритмаси билан ҳулланган фильтр қоғознинг қорайишидан билиш мумкин.

Реакциянинг бажарилиши. Натрий сульфиднинг 4 — 5 томчи эритмасига 4 — 5 томчи H_2SO_4 эритмаси қушилади, тажриба мурилли шкафта бажарилади. Пробирка оғзига қўрғошин тузи билан ҳулланган фильтр қоғоз тутиб турилади ва унинг қорайиши кузатилади.

3. Кадмий тузлари билан утказиладиган реакция. Cd^{2+} катиони тузлари S^{2-} анионлари билан таъсирлашиб сариқ рангли чуқма — кадмий сульфид ҳосил қилади:

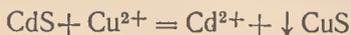


ёки



Реакциянинг бажарилиши. Натрий сульфиднинг 3 — 4 томчи эритмасига 3 — 4 томчи кадмий нитрат эритмаси қушилади.

Чуқмали эритмага $CuSO_4$ эритмасидан 3 — 4 томчи қўшиб аралаштирилганда сариқ ранг қораяди, мис сульфид ҳосил бўлади:



Сульфид ионини Cd^{2+} тузлари ёрдамида аниқлашга сульфит иони SO_3^- нинг эритмада борлиги халал бермайди.

4. Оксидловчилар ёрдамида утказиладиган реакция. Сульфид иони S^{2-} хлорли, бромли ёки йодли сув билан оксидланганда эркин олтингугуртга айланади. Буни эритманинг лойқаланишидан билиш мумкин:



Концентрланган нитрат кислота таъсирида оксидланиш натижасида ҳам эркин олтингугурт ҳосил бўлади:



Реакциянинг бажарилиши. Сульфид тузи эритмасида 3 — 4 томчи олиб, унга лойқа ҳосил бўлгунча томчилатиб оксидловча эритмасидан қушилади.

5. Натрий нитропруссид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ билан утказиладиган реакция. Сульфид аниони иштирокида натрий нитропруссид қизғиш-бинафша тусдаги комплекс бирикма ҳосил қилади:



Реакциянинг бажарилиши. 2 — 3 томчи натрий сульфид эритмасига 2 — 3 томчи натрий нитропруссид эритмасидан қушилади.

Эритмадаги сульфид ионлар водород сульфид ҳолида бўлса реакция амалга ошмайди, чунки H_2S жуда кам диссоциланади ва эритмадаги S^{2-} ионларининг концентрацияси кичик бўлади. Аммо эритмага ишқор эритмасидан бир оз қушилса, S^{2-} ионларининг концентрацияси ортади ва эритмада ранг пайдо бўлади.



Учинчи аналитик группа анионлари

III аналитик группа анионларига NO_3^- (нитрат-ион), NO_2^- (нитрит-ион), CH_3COO^- (ацетат-ион) ва бошқалар киради. Ушбу анионларнинг Ba^{+2} ва Ag^{+} катионлари билан ҳосил қилган бирикмалари ҳамда қолган барча тузлари сувда яхши эрийди. Бу группа анионлари учун умумий группа реагенти мавжуд эмас.

NO_3^- ионлари купгина азотли ўғитлар — NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ва бошқалар таркибига киради.

Табiiй сув таркибида ҳам нитрат иони тузлари мавжуд. Ичимлик сув таркибида 20 мг/л гача нитрат тузлари булиши мумкин.

NO_3^- ионлари уз хоссалари жиҳатидан нитрат ионларидан фарқ қилади. Сув таркибида NO_3^- ионлари бўлса, у одам ва ҳайвонларнинг ичishi учун яроқсиз.

CH_3COO^- ионлари сирка кислота ва унинг тузларининг диссоциланиши натижасида ҳосил бўлади. CH_3COO^- анионлари купгина доривор моддалар таркибига киради.

70-§. NO_3^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Нитрат иони рангсиз. Нитратлар сувда яхши эрийди.

1. Темир (II)-сульфат билан утказиладиган реакция. FeSO_4 нитрат кислотани ва унинг тузларини азот (II)-оксидгача қайтаради:



Азот (II)-оксид ортиқча миқдор реактив билан қунғир рангли беқарор комплекс ионлар FeNO^{2+} ҳосил қилади:



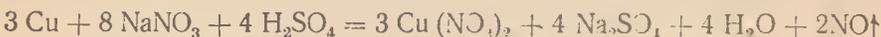
Реакциянинг бажарилиши. а) FeSO_4 нинг туйинган 5 — 6 томчи эритмасига 2 — 3 томчи натрий нитрат қушилади ва аралаш-

тириладн. Сунгра эхтиётлик билан пробирка деворлари буйлаб 5—6 томчи концентрланган сульфат кислотани суюқликлар билан аралашмайди қилиб қуйилади. Иккала суюқликнинг бир-бири билан тугташган жойида тўқ қўнғир халқа ҳосил булади.

б) Реакцияни бошқа усулда бажариш ҳам мумкин. Соат ойнасига 2—3 томчи NaNO_3 эритмаси томизилади, устига FeSO_4 нинг кичкина кристали солинади ва бир томчи концентрланган H_2SO_4 қушилади. FeSO_4 кристали атрофида қўнғир рангли комплекс бирикма $[\text{FeNO}] \text{SO}_4$ ҳосил булади.

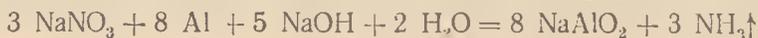
Нитрит NO_2^- иони иштирокида реакция ана шундай тартибда бажарилади.

2. Мис ва сульфат кислота билан утказиладиган реакция. Мис сульфат кислота иштирокида нитрат-ионни азот (II)-оксидгача қайтаради:



Реакциянинг бажарилиши. Натрий нитратнинг 4—5 томчи эритмасига 5—6 томчи концентрланган сульфат кислота, мис метали парчаси қушилади ва сув ҳаммомида қиздирилади. Ажралиб чиқаётган азот (II)-оксид ҳаводаги кислород билан оксидланиб, азот (IV)-оксидга айланади, у қўнғир рангли бўлиб, оқ фонда яхши кўринади.

3. Алюминий ёки рух метали билан утказиладиган реакция. Al ёки Zn метали NaOH иштирокида нитрат кислотани ёки унинг тузлари таркибидаги нитрат ионини аммиаккача қайтаради:



Реакциянинг бажарилиши. NaNO_3 ёки KNO_3 нинг 4—5 томчи эритмасига 5—6 томчи би NaOH эритмаси ва Al (ёки Zn) металнинг 1—2 доначаси қушилади. Пробиркадаги аралашма сув ҳаммомида бир оз қиздирилади. Ажралиб чиқаётган аммиакни ҳидидан ёки пробирка оғзига тutilган нам қизил лакмус қоғознинг кўкаришидан билиш мумкин. NO_2^- ионига ҳам ушбу реакция хос. Агар NH_4^+ иони мавжуд бўлса эритмага ишқор қушиб қиздириш йули билан у йуқотилади.

4. Дифениламин билан утказиладиган реакция. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ нитрат кислота таъсирида оксидланиб, тўқ кўк рангли бирикма ҳосил қилади.

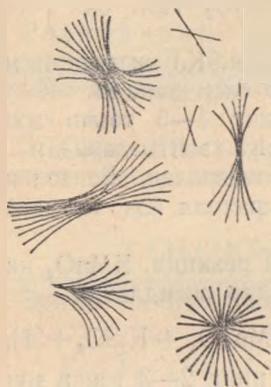
Реакциянинг бажарилиши. Соат ойнасига дифениламиннинг концентрланган сульфат кислотадаги эритмасидан 3—4 томчи томизилади ва натрий нитрат эритмасидан бир томчи қушилади. Эритма тўқ кўк рангга киради.

NO_2^- ионлари ҳам шу реакцияни беради.

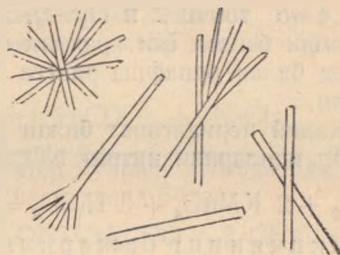
5. Антипирин билан утказиладиган реакция. KNO_3 ёки NaNO_3 нинг 2 томчи эритмасига антипирин $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2 (\text{CH}_3)_2$ нинг 5% ли эритмасидан 1 томчи қушилади. Аралашмага 3 томчи концентрланган H_2SO_4 солинади ва секин чайқатилади. Эритма нитроантипирин $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2 (\text{NO}_2) (\text{CH}_3)_2$ ҳосил булиши туфайли очиқ-қизил рангга буялади.

6. Нитрон $C_{20}H_{16}N_4$ билан утказиладиган микрокристаллоскопик реакция. Нитрон сирка кислотали муҳитда нитратлар билан таъсирлашиб $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ таркибли игнасимон кристаллар ҳосил қилади.

Реакциянинг бажарилиши. Текшириладиган нитрат эритмасининг 1 томчисига 5% ли сирка кислотатада эритилган органик асос «нитрон» нинг 10% ли эритмасидан 1 томчи томизинг. Бунда нитрон нитратнинг микроскоп остида қараганда 19-расмда курсатилган шаклдаги игна бойламларига ухшаш куринишдаги кристаллари ҳосил булади.



19-расм. Нитрон нитрат $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ нинг кристаллари.



20-расм. Нитрон нитрит $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_2$ нинг кристаллари.

Нитрон билан нитрит ионлари ҳам кристалл ҳолатдаги чукма (20-расм) беради. Лекин бу ҳолда ҳосил булган кристаллар NO_3^- иони билан ҳосил қилган кристаллардан фарқ қилади.

71-§. NO_2^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

Нитрит тузлари сувда яхши эрийди, фақат $AgNO_2$ қиздирилганда эрийди. Таркибида NO_2^- анионлари булган эритмалар рангсиз булади.

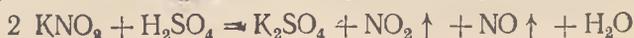
1. Сульфанил кислота ва α -нафтиламин билан утказиладиган реакция. NO_2^- анионини аниқлашда бу реакция жуда сезгир булиб, тиниқ рангли азобуёқ ҳосил булишга асосланган.

Реакциянинг бажарилиши. Шиша пластинка устига нейтрал ёки сирка кислотали муҳитга эга булган $NaNO_2$ (ёки KNO_2) эритмасидан 1 томчи томизилади ва унга сульфанил $H_2NC_6H_4SO_3H$ ва α -нафтиламин $C_{10}H_7NH_2$ эритмаларидан 1 томчидан қушилади. Характерли қизил ранг пайдо булади. Бу реакция NO_2^- учун характерли эмас.

2. Антипирин билан утказиладиган реакция. Реактивнинг сувдаги 5% ли эритмасидан 5 томчи олиб, унга 2 томчи нитрит эритмасидан ва 1 томчи концентранланган сульфат кислота қушилади, сунгги шиша таёқча билан аралаштирилади. Эритма нитрозоантипирин:

$C_6H_5C_2ON_2(NO)(CH_3)_2$ ҳосил бўлиши туфайли очиқ-яшил рангга бўялади.

3. Кислоталар билан ўтказиладиган реакция. Кислоталар нитритларни парчалаб, азот қўш оксид ажратиб чиқаради:

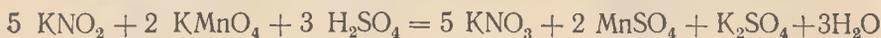


Реакциянинг бажарилиши. Калий нитритнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи концентранган сульфат кислота эритмаси қўшилади. Ажралиб чиқаётган қўнғир рангли NO_2 гази оқ фонда яхши куринади.

4. Калий йодид билан ўтказиладиган реакция. КJ кислотали муҳитда нитритлар таъсирида эркин йодга қадар оксидланади.

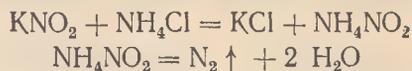
Реакциянинг бажарилиши. KNO_2 нинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи 2 н H_2SO_4 , 4—5 томчи КJ эритмаларидан ва 3—4 томчи бензол ёки крахмал эритмасидан томзилади. Бензол қавати йод билан бинафша рангга бўялади ёки крахмал йод таъсирида кукаради.

5. Калий перманганат билан ўтказиладиган реакция. $KMnO_4$ нитрит NO_2^- ионларини нитрат NO_3^- ионларига қадар оксидлайди:



Реакциянинг бажарилиши. $KMnO_4$ нинг 2—3 томчи эритмасига 2—3 томчи 2 н. H_2SO_4 қўшилади. Эритмага 4—5 томчи KNO_2 эритмаси солинади. MnO_4^- анионига хос олча рангнинг йўқолишига сабаб унинг қайтарилиши туфайли рангсиз Mn^{2+} катионнинг ҳосил бўлишидир. $KMnO_4$ тузига S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, J^- , Br^- каби қайтарувчи анионларнинг таъсир этиши ҳам NO_2^- аниониники сингарини содир бўлади.

6. Нитрит-ионларни йўқотиш. Нитрит-ионлар нитрат-ионларни топишга халал беради, шунинг учун уларни NO_2^- ионларини топишдан аввал йўқотиш керак. Нитрит-ионларни йўқотиш учун текширилаётган эритмага қуруқ NH_4Cl қўшиб қиздирилади:



Реакциянинг бажарилиши. Таркибида нитрит-ионлар бўлган 4—5 томчи эритмага туйингунча қуруқ NH_4Cl қўшилади ва 7—8 минут сув ҳаммомида қиздирилади, NO_2^- ионлар тула йўқотилгани эритманинг алоҳида порциясида $KMnO_4$ таъсирида текшириб курилади.

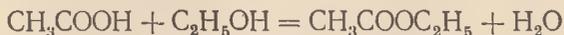
72-§. CH_3COO^- АНИОНИГА ХОС РЕАКЦИЯЛАР

1. Сульфат кислота билан ўтказиладиган реакция. H_2SO_4 соф сирка кислотани унинг тузларидан сиқиб чиқаради:



Реакциянинг ба жар и ли ши. Натрий ацетатнинг 4—5 томчи эритмасига 4—5 томчи сульфат кислота қўшилади ва аралашма бир оз қиздирилади. Сирка кислота ўзига хос ҳидидан аниқланади.

2. Этил спирт билан утказиладиган реакция. Сирка кислота ва унинг тузлари концентрланган H_2SO_4 иштирокида спирт билан этил ацетат эфирини ҳосил қилади, у мевалар ҳидини эслатадиган модда. Уни ҳидидан билиш мумкин:

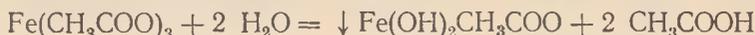


Реакциянинг ба жар и ли ши. Натрий ацетатнинг 5—6 томчи эритмасига 5—6 томчи этил спирт ва 5—6 томчи концентрланган сульфат кислота қўшилади. Аралашма сув ҳаммомида қиздирилади, сунгра совуқ сувли стаканга қўйилади ва ҳиди аниқланади.

3. Темир (III)-хлорид билан утказиладиган реакция. $FeCl_3$ сирка кислота тузлари билан реакцияга киришиб, темир ацетат ҳосил қилади:



Эритма қиздирилганда гидролиз содир булиши натижасида темир гидроксо тузининг қизил-қўнғир чўкмаси ҳосил булади:



Реакциянинг ба жар и ли ши. Натрий ацетатнинг 8—10 томчи эритмасига 3—4 томчи $FeCl_3$ эритмаси ва 8—10 томчи сув қўшилади. Аралашма қайнатилади. Гидроксо туз чўкмага тушади.

Реакцияни утказишга Fe^{3+} ионларини чуқтирадиган купгина бошқа анионлар (масалан, PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) ҳалал беради. Ацетат-ионларни топишдан аввал ҳалал берадиган ҳамма ионлар $BaCl_2$ ва $AgNO_3$ таъсирида чуқтириб йўқотилади. Текшириладиган эритма муҳити нейтрал булиши керак.

73-§. I—III АНАЛИТИК ГРУППА АНИОНЛАРИ АРАЛАШМАСИНИ АНАЛИЗ ҚИЛИШ ТАРТИБИ

Анионлар текшириляётган эритманинг алоҳида булакларидан топилади, чунки уларни системали усулда анализ қилиш методи йўқ. Анализ дастлабки синовлардан бошланади, олинган натижалардан фойдаланиб айрим анионларнинг текшириляётган эритмада бор-йўқлиги туғрисида тегишли хулоса чиқарилади.

Айрим ҳолларда систематик усул билан анализ қилиш методига ҳам мурожаат этилади. Галогенлар ионларини (Cl^- , Br^- , I^-) ёки S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ ва SO_4^{2-} анионларини аниқлашда анализ маълум кетма-кетликда утказилади.

I—III группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар 18, 19, 20-жадвалларда келтирилган.

I. Дастлабки синовлар

1. Эритма муҳитини урганиш. Эритманинг муҳити кислотали бўлса унда CO_3^{2-} ва $S_2O_3^{2-}$ анионлари йўқ демакдир. Шунингдек

эритма ўзига хос ҳдга эга бўлмаса, SO_3^{2-} , S^{2-} ва NO_2^- ионлари ҳам бўлмайди.

2. Биринчи группа анионлари борлигини текшириш ва SO_4^{2-} анионини аниқлаш. Эритманинг мухити кислотали бўлса, у $\text{Ba}(\text{OH})_2$ эритмаси билан $\text{pH} = 7-8$ бўлгунча нейтралланади. Ана шу эритмадан 2—3 томчи олиб унга реагенти ҳисобланган BaCl_2 эритмасидан 3—4 томчи қушилади. Чукманинг ҳосил булиши эритмада I группа анионларининг мавжудлигини кўрсатади. Чукма 2 н HCl да эрувчанлиги синаб курилади. Унинг эримаслиги эритмада SO_4^{2-} анионининг булганлигини кўрсатади: чукма таркибида BaSO_4 тузи бўлади.

3. Иккинчи группа анионлари бэстигини текшириш ва Cl^- , Br^- , J^- ионларини аниқлаш. Эритмада SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ва S^{2-} анионлари Cl^- , Br^- ва J^- ионларини аниқлаш процессига халал бермайди.

Текшириляётган эритмадан 2—3 томчи олинади ва унга II группа анионларининг умумий реактиви ҳисобланган AgNO_3 эритмасидан 3—4 томчи қушилади. 2 н HNO_3 да эримайдиган чукманинг ҳосил булиши эритмада II группа анионларининг мавжудлиги белгисидир.

Агар II группа анионлари мавжуд бўлса, эритмага AgNO_3 эритмасидан кўпроқ қушиб улар тулиқ чуқтирилади, центрифугаланади. Чукма яхшилаб ювилади ва ундан Cl^- , Br^- ва J^- анионларини аниқлаш учун фойдаланилади.

а) Чукма таркибидаги кумуш хлоридни эритиш ва Cl^- анионини аниқлаш. Чукмага аммоний карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ нинг 12% ли эритмасидан 20—30 томчи қушиб, аралашма 1 минут давомда чайқатилади. Натижада AgCl тузи $[\text{Ag}(\text{NH}_4)_2]\text{Cl}$ таркибли комплекс бирикма ҳосил қилиб қисман эритмага утади, кумуш бромид ва иодидлар эса чукмада қолади. Аралашма центрифугаланади ва центрифугат иккига булинади: биринчисига 2—3 томчи нитрат кислота (AgCl тузининг лойқаси ҳосил бўлади, уни HNO_3 емиради), иккинчисига эса калий бромид эритмасидан томизилади. AgBr тузининг ҳосил булиши туфайли эритманинг қуюқроқ лойқаланиши кузатилади (чунки $3K_{\text{AgBr}} < 3K_{\text{AgCl}}$).

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ли эритма таъсирида эримасдан қолган чукма центрифугаланади ва центрифугатдан ажратилиб, қуйндаги тартибда текширилади.

б) Cl^- , Br^- ва J^- ионларини эритмага утказиш ҳамда Br^- ва J^- ионларини аниқлаш. Бунинг учун чукма устига 5—6 томчи сув томизилади ва озгина рух кукундан тапланади, улар шиша таёқча билан яхшилаб аралаштирилади (1 мин.). Сунгра чукмадаги рух кукунининг ортиқча миқдори ва ҳосил булган кумуш метали центрифуга ёрдамида ажратилади.

Центрифугатдан 2—3 томчи олинади ва у 2 н сульфат кислота билан кислотали муҳитга келтирилади, бензол (ёки бензин) иштирокида хлорли сувдан фойдаланиб J^- ва Br^- ионларининг мавжудлиги аниқланади. Br^- анионини фуксинсульфит кислотадан, J^- иони эса крахмал иштирокида натрий нитрит қўллаб аниқлаш мумкин.

I группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_3^{2-}	VO_2^-
Реактивлар							
BaCl_2 нейтрал ёки кучсиз ишқор рий муҳитда	BaSO_4 оқ чуқма	BaSO_3 оқ чуқма	BaS_2O_3 оқ чуқма	BaCO_3 оқ чуқма	BaHPO_4 оқ чуқма	BaSiO_3 оқ чуқма	$\text{Ba}(\text{VO}_2)_2$ оқ чуқма
Барийли тузнинг HCl га муносабати	эримайди	эрийди, SO_2 га зи ажралади	эрийди, SO_2 гази ва S аж- ралади	эрийди, CO_2 гази ажрала- ди	эрийди	парчаланиб H_2SiO_3 ажрала- ди	эрийди
Магнезиал аралашма ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$)	—	—	—	—	MgNH_4PO_4 оқ чуқма	MgSiO_3 оқ чуқма	—
Молибден суюқлиги ($\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$	—	—	—	—	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot$ $12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сарик чуқма	—	—
Оксидловчилар KMnO_4 ёки J_2	—	эритма рангсиз- ланади	эритма ранг- сизланади	—	—	—	—
Аммонийли тузлар NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	—	—	—	—	H_2SiO_3 оқ чуқма	—
Фуксин	—	эритмадаги пуш- ти ранг йуқола- ди	—	—	—	—	—
Аланга рангининг бўя- лиши	—	—	—	—	—	—	яшил

II группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Реактивлар	Анионлар	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻
	AgNO ₃ , HNO ₃ иштирокида	AgCl оқ чуқма	AgBr оч-сариқ	AgI сариқ чуқма	Ag ₂ S қора чуқма
	Кумушли тузларига NH ₄ OH нинг таъсири	Ag(NH ₃) ₂ Cl ҳосил қилиб эрийди	Ag(NH ₃) ₂ Br ҳосил қилиб эрийди	амалда эрймайди	эрймайди
	Кучли оксидловчилар (MnO ₂ , KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇)	Cl ₂ ажралади	Br ₂ ажралади	I ₂ ажралади	S ажралади
	Cl ₂ ли сув (бензол иштирокида)	—	Br ₂ бензол қавати қунағир рангга буялади	I ₂ бензол қавати бинафша рангга буялади	—
	NaNO ₂ ёки KNO ₂ (H ₂ SO ₄ иштирокида)	—	—	I ₂ ажралади	—
	Pb (CH ₃ COO) ₂	—	—	PbI ₂ сариқ чуқма	—
	CdCO ₃	—	—	—	CdS сариқ чуқма
	Фуксинсульфит кислота	—	Эритма кук-бинафша рангга буялади	—	—
	Натрий нитропруссид Na ₂ [Fe (CN) ₆ NO]	—	—	—	Na ₄ [Fe(CN) ₆ NOS] эритма бинафша рангга буялади

III группа анионларини аниқлашда қўлланиладиган реактивлар

Анионлар Реактивлар	NO_2^-	NO_3^-	CH_3COO^-
FeSO_4 (кислотали муҳи- да)	$[\text{Fe}(\text{NO})] \text{SO}_4$ қўнғир тусли ҳалқа	$[\text{Fe}(\text{NO})] \text{SO}_4$ қўнғир тусли ҳалқа	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{NH}$ дифениламин	эритма кўк рангга буялади	эритма кўк рангга буялади	—
$\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$	NO_2 ажралади		
HCl , H_2SO_4 (суюлтирил- ган эритмалар)	—	NO_2 ажралади	CH_3COOH
KJ (сульфат кислота иш- тирокида)	—	J_2 ажралади	—
KMnO_4 (сульфат кислота иштирокида)	—	MnO_4^- ионига хос олча ранг йўқолади	—
NH_4Cl ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ иштирокида қиздириш	—	N_2 гази ажралади	—
Антипирин	Нитроантипириннинг тиниқ қизил ранги пайдо булади	Нитрозоантипирин- нинг тиниқ яшил ранги пайдо булади	—

4. SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} анионлари борлигини синаб кўриш ва уларни аниқлаш. Текширилаётган эритмадан 2—3 томчи олинади ва унга 1 томчи 2 н NaOH эритмасидан қушилади. Аралашмага калий перманганатнинг суюлтирилган эритмасидан 1—2 томчи томзилади ва пробирка сув ҳаммомида 1 мин. давомида қиздирилади. H_2MnO_3 га хос қўнғир чуқманинг ҳосил булиши эритмада қайтарувчи анионларнинг SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} ва J^- мавжудлигидан далолат беради. Ёки текширилаётган эритмадан 2—3 томчи олиб, унинг муҳитини H_2SO_4 ёрдамида кислотали шароитга келтириб, крахмал эритмасига йод қушиб тайёрланган кук рангли аралашмадан томчилатиб қушилади. Агар текширилаётган эритмада SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ва S^{2-} анионли мавжуд бўлса, йод-крахмалли аралашманинг кук ранги йўқолади.

Учала анионнинг ҳар бирини қолган иккитаси иштирокида аниқлашда систематик усулда анализ қилиш методидан фойдаланилади, чунки улар бир-бирини аниқлашга халал беради. Аввало CdCO_3 ёрдамида S^{2-} иони CdS ҳолида чуқтирилади (SO_3^{2-} ва $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионларининг кадмийли тузлари эрувчандир).

SO_3^{2-} ва $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ анионларини бир-бирдан ажратишда стронци тузлари (SrCl_2 ёки $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) дан фойдаланилади, Sr SO_3 тузи сувда эримайди.

а) S^{2-} анионини аниқлаш ва уни ажратиш. Текшириляётган эритмадан 1 мл олинади ва унинг мухити кучсиз ишқорий ҳолатга келтириляди. Ундан 1 томчи олиб, устига 1 томчи натрий нитропруссид эритмасидан томизилади. Эритмада бинафша-қизил рангнинг ҳосил булиши S^{2-} ионларининг мавжудлигини билдиради.

Агар эритмада сульфид ионлари булса, уни эритмадан йуқотиш зарур. Бунинг учун ишқорли эритманинг қолган қисмига қуруқ $CdCO_3$ тузидан солиб аралаштириляди (1 мин.), сунгра чукма центрифугалаб ажратилади. Сульфид ионларининг тулиқ чуққанлиги натрий нитропруссид ёрдамида синаб куриляди. Сульфид ионларининг тулиқ чуқнишига эришилгандан сунг чукма центрифугатдан ажратилади ва яхшилаб ювиляди. Агар чукманинг сариқ ранги аниқ куринамса, унга 2—3 томчи мис сульфат эритмасидан ва 4—5 томчи 2 н HCl эритмасидан томизилади. Натижада сариқ рангли CdS ўрнида қора чукма CuS ҳосил буляди. Центрифугатда $S_2O_3^{2-}$ ва SO_3^{2-} анионларини аниқлашда фойдаланиляди.

б) $S_2O_3^{2-}$ анионини аниқлаш. 2 томчи центрифугат (S^{2-} ионлари булмаса туғридан-туғри текшириляётган эритмадан 2 томчи олинади) га 3—4 томчи 2 н HCl аралаштириляди ва пробирка сув ҳаммомида иситилади. Эритмада $S_2O_3^{2-}$ ионлари мавжуд булса олтингургуртнинг оқ лойқаси ҳосил буляди (лойқа оч сариқ рангда булиши ҳам мумкин).

в) SO_3^{2-} анионини аниқлаш. Агар $S_2O_3^{2-}$ анионига оид характерли белги пайдо булмаса, уша пробиркадаги эритмага крахмал эритмасига йод қушиб тайёрланган кук рангли аралашмадан томчилатиб қушиляди. Эритманинг кук ранги SO_3^{2-} аниони иштирокида йуқоляди.

SO_3^{2-} аниони мавжуд булса центрифугатнинг қолган қисмига $SrCl_2$ ёки $Sr(NO_3)_2$ эритмасидан томизиб, SO_3^{2-} аниони ҳолида тулиқ чуқнишига эришиш зарур. 10 минутдан сунг центрифугалаш йули билан $SrSO_4$ чукмаси ажрагиб олинади, уни SO_3^{2-} ионларидан тозалаш мақсадида сув билан 2—3 марта яхшилаб ювиляди. Чукмани 2 н HCl билан қайта ишлаб сульфит ангидриднинг ажралиб чиқнишидан фойдаланиб, эритмада SO_3^{2-} анионининг мавжудлиги билиб олинади.

SO_3^{2-} ионини аниқлашда йод эритмасининг рангсизланиш реакциясидан ҳам фойдаланиш мумкин.

5. Оксидловчи-анионлар борлигини текшириб куриш. Агар қайтарувчи-анионлар топилмаган булса, бир неча томчи сульфат ёки сирка кислота қушилган 4—5 томчи текшириляётган эритмага 2—3 томчи KJ эритмаси ва бир неча томчи крахмал клейстери қушиляди. Эритманинг йод ажралиб чиқниши натижасида кук рангга кириши оксидловчи-анионлар (масалан, NO_2^- ва бошқалар) борлигини кураляди.

6. Газлар ажралиб чиқнишини текшириб куриш. Текшириляётган эритмага озроқ сульфат кислота қушилганда эритма вишиллаб кайнаса ва рангсиз газ ажралиб чиқса, эритмада CO_3^{2-} иони мавжуд буляди. Текшириляётган эритмага кислота қушилганда ёйзётган олтингургурт ҳидли газ ажралиб чиқниши S^{2-} анионлари борлигидан

дарак беради; агар бунда олтингугурт ажралиши натнжасида эритма аста-секин лойқаланса, $S_2O_4^{2-}$ ионлари иштирок этаётган булади.

Кислотали муҳитдаги эритма қиздирилганда палағда тухум ҳидли газ ажралиб чиқса, эритмада S^{2-} ионлари булади, сирка ҳидли булса CH_3COO^- ионлари, қунғир тусли газ ажралиб чиқиши NO_2^- анионлари борлигидан дарак беради.

Дастлабки текширишлардан олинган ҳамма натижаларни ҳисобга олиб, айрим анионларни топишга киришилади.

II. Бъзи бир анионларни топиш

7. CO_3^{2-} анионини аниқлаш. Текшириляётган эритмада SO_4^{2-} ёки $S_2O_4^{2-}$ ионлари топилган булса, у ҳолда 3—4 томчи текшириляётган эритмага 4—5 томчи H_2O_2 эритмаси қушиш билан уларни олдиндан SO_4^{2-} гача оксидлаш керак, чунки улар оҳакли сувни лойқалантириб, CO_3^{2-} ионларини топишга халал беради. Карбонат ионларини аниқлашда махсус асбобдан фойдаланилади. Асбоб пробиркасига текшириляётган эритмадан бир неча томчи солинади унга 5—6 томчи HCl эритмаси қушилади ва пробирканинг оғзи 2—3 томчи оҳакли сув ёки $Ba(OH)_2$ эритмаси бор пипеткали пробка билан беркитилади. Оҳакли сувнинг лойқаланиши CO_3^{2-} анионлари мавжудлигини курсатади.

8. PO_4^{3-} анионини аниқлаш. а) $MgCl_2$ нинг 3—4 томчи эритмасига аммиак ҳиди келгунча NH_4OH қушилади ва ҳосил булган чуқма $Mg(OH)_2$ эриши учун бир неча томчи NH_4Cl қушилади. Сунгра эритмага 3—4 томчи текшириляётган эритма қушилади ва қиздирилади. Оқ майда кристалл чуқма $MgNH_4PO_4$ нинг тушиши PO_4^{3-} ионлари борлигини курсатади.

б) 50—60°C гача қиздирилган 10 томчи молибденли суюқликка 1—2 томчи текшириляётган эритмадан қушилади ва аралашма сақлаб қуйилади. Сариқ чуқманинг тушиши PO_4^{3-} иони борлигидан дарак беради.

в) 2—3 томчи текшириляётган эритмага 2—3 томчи $AgNO_3$ эритмаси қушилади. NH_4OH да эрийдиган сариқ чуқманинг тушиши фосфат ионлар борлигини билдиради.

9. VO_3^- (ёки $V_3O_7^{2-}$) анионини аниқлаш. 4—5 томчи текшириляётган эритма чинни косачада ёки тигелда буғлатилади, тигель совитилади ва колдикқа 5—6 томчи спир ҳамда 2—3 томчи концентрланган H_2SO_4 қушилади ва ёндирилади. Яшил тусли аланга эритмада борат ионлар борлигини билдиради.

10. SiO_3^{2-} анионини аниқлаш. Текшириляётган эритманинг 3—4 томчисига 2 н. NH_4OH эритмасидан 2 томчи ва NH_4Cl нинг туйинган эритмасидан 3 томчи аралаштириб 2—3 минут давомда сув ҳаммомида қиздирилади. SiO_3^{2-} аниони иштирокида силикат кислотанинг ивиқ оқ чуқмаси ҳосил булади.

11. NO_3^- анионини аниқлаш. Текшириляётган эритма муҳити H_2SO_4 билан кислотали шароитга келтирилганда қунғир тусли газнинг аж-

ралиб чиқиши эритмада нитрит NO_2^- ионлари мавжудлигини кўрса-тади. Бунга реактив сифатида сульфанил кислота ёки α -нафтиламин ишлатиш ҳам мумкин.

12. NO_3^- анионини аниқлаш. Эритмада NO_3^- ионлари булмаса нитрат NO_3^- иони куйидагича аниқланади. Тоза ювилган ва қуруқ соат ойнаси устига дифениламиннинг концентранган сульфат кислотадаги эритмасидан 3—4 томчи томизилади, унга текшириладиган эритмадан шиша таёқча ёрдамида 1 томчи қушиладн ва аралаштирилади. NO_3^- аниони иштирокида кук ранг ҳосил булади. Нитрат ионини NO_3^- аниқлашда бошқа реакциялардан ҳам фойдаланиш мумкин (69-§).

Текшириладиган эритмада нитрит ионлари булса, уни дастлаб эритмадан йўқотиш зарур. Бунинг учун текшириладиган эритмага NH_4Cl ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аралаштириб қиздирилади (70-§. 6-пункт).

13. CH_3COO^- анионини аниқлаш. Сирка кислота ионлари дастлабки синовларда газлар ажралиб чиқиши билан аниқланадиган намуналарда топилади. CH_3COO^- анионини этил ацетат эфирининг ҳосил булиш реакцияси ёрдамида ёки темир (III)-хлорид реакцияси билан аниқлаш мумкин.

Сирка кислота ионларини FeCl_3 ёрдамида аниқлашда PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , I^- ва S^{2-} ионларининг эритмада булиши реакция натижасига зарарли таъсир этади. Халал берувчи ионлар эритмадан BaCl_2 ёки AgNO_3 ёрдамида йўқотилиши мумкин.

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва топшириқлар

1. Нима сабабдан II группа анионлари учун AgNO_3 нитрат кислота иштирокида группа реактиви ҳисобланади?

2. Қайси анионлар суюлтирилган HCl ёки суюлтирилган H_2SO_4 таъсирида газлар ажратиб чиқаради?

3. Қайтарувчилик хоссага эга булган қайси анионлар кислотали муҳитда KMnO_4 эритмасини рангсизлантиради? Реакция тенгламаларини ёзинг.

4. Оксидловчилик хоссага эга булган қайси анионлар кислотали муҳитда KI га таъсир этиб эркин I_2 ажратиб чиқаради? Реакция тенгламаларини ёзинг.

5. SO_4^{2-} , SO_3^{2-} ва $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ анионларини топиш ва ажратиш учун қандай реакциялардан фойдаланиш мумкин?

6. Биринчи аналитик группа анионларига хос энг характерли реакцияларнинг тенгламаларини ёзинг. Биринчи группа анионлари бор-йўқлигини қайси реакциялар ёрдамида билиш мумкин.

7. PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ва AsO_3^{3-} анионлари бир эритмада мавжуд булса, уларнинг бор-йўқлигини қайси реакциялар ёрдамида аниқлаш мумкин? Уларни бир-биридан ажратиш учун қайси реакциялардан фойдаланилади?

8. II группа анионларини топишда ишлатиладиган характерли реакцияларни ёзинг.

9. Cl^- , Br^- ва I^- ионлари бир эритмада мавжуд; уларни бир-биридан ажратиш ва бор-йўқлигини аниқлаш учун қандай реакциялардан фойдаланасиз?

10. III группа анионлари учун характерли реакцияларни ёзинг. Бу группа анионлари бор-йўқлигини қайси реакциялар ёрдамида аниқлаш мумкин?

11. Эритмадан NO_2^- анионини қандай қилиб йўқотиш мумкин?

12. Нима сабабдан эритмадаги анионларни топишда аввал II—V группа катионларини ва Mg^{2+} ни эритмадан йўқотиш керак?

13. Қайси анионларнинг ишқорий мегаллар билан ҳосил қилган тузлари гидроз туйфайли эритмада ишқорий муҳит яратади?

ТАРҚИБИ НОМАЪЛУМ МОДДАНИНГ АНАЛИЗИ

74-§. МОДДАНИ АНАЛИЗ УЧУН ТАЙЁРЛАШ ВА ДАСТЛАБКИ ТЕКШИРИШЛАР

Қуруқ моддани систематик усулда анализ қилиш процессини урганишда асосан тузлар аралашмасининг таркибини текшириш устида тўхталиб утилади.

Таркиби урганилаётган моддани анализ учун тайёрлашда модда осон эрувчан бўлиши учун уғитларнинг ёки минералларнинг катта булаклари майдаланади. Сунг уларни агаг (ёки чинни) ховончаларга солиб кукун ҳолатига келтирилади. Майдаланиш даражаси бир хил бўлиши учун майдаланган моддани тез-тез элакдан утказиб туриш зарур. Ажратиб олинган инрикроқ булакчалар яна қайта ҳовончада эзилади.

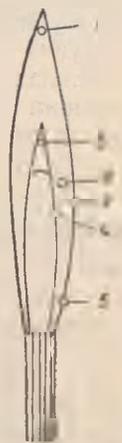
Текширилаётган модда қаттиқ ҳолда ҳам, эритмада ҳам бўлиши мумкин. Анализ учун қаттиқ моддадан 0,2—0,3 г атрофида олинади. Аналитик реакцияларни утказишга киришишдан олдин модданинг физикавий хоссаларига, яъни кристалларнинг шакли ва рангига, катта-кичиклигига эътибор берилади. FeS, CuS, HgS, Hg₂S, Ag₂S, PbS тузлари қора рангли, Bi₂S₃ жигар ранг, миснинг кўп тузлари кўк рангли, уч валентли хром, икки валентли темир, мис карбонат ва унинг галогенли бирикмалари яшил. PbJ₂ ва хроматларнинг аксарияти сариқ, Ag₂CrO₄, HgS, бихроматлар қизил ёки зарғалдоқ рангли, икки валентли марганец тузлари ва перманганатлар пушти ёки туқ қизил рангли, таркибида рангли ионлари булмаган бирикмалар ҳамда сувсиз CuSO₄, FeSO₄ оқ рангли бўлади.

Моддани лупа ёки микроскоп орқали кузатиб бир жиқсли эмаслигини ва унинг таркибига кирувчи айрим компонентларни ҳам аниқлаш мумкин. Олинган маълумотлар кейинчалик аналитик реакциялар ёрдамида текшириб курилади. Шундан сунг модданинг таркиби ҳақида хулоса чиқарилади.

Текшириш учун олинган модда одатда уч қисмга ажратилади: биринчиси катионларни аниқлашда, иккинчиси анионларни аниқлашда ва ниҳоят, учинчисидан фойдаланиб дастлабки синовлар утказилади ва унинг қолган қисми ҳар эҳтимолга қарши саклаб қўйилади.

Дастлабки текширишлар каторида моддаларнинг алангани буюши ва эритувчиларда эрувчанлиги ҳам ўрганилади. Айрим ионларнинг иштирокида аланганинг буюлиши (22-жадвал), буза ва натрий гидрофосфат иштирокида рангли мунчокларнинг ҳосил бўлиши кузатилади.

Бундай тажрибаларни бажаришда ёқилғи сифатида табиий газ ишлатиладиган горелкалардан фойдаланиш мумкин, аланганинг тузилиши 21-расмда берилган.



21-расм. Газ горелкаси алангасининг тузилиши;

1,2 — оксидловчи аланга; 3 — қайтарувчи аланга; 4 — паст температурали соҳа; 5 — юқори температурали соҳа.

Катионларнинг ҳосил бўладиган мунчоқлар рангига таъсири

Алангнинг оксидловчи қисмида ҳосил бўладиган мунчоқ ранги	Алангнинг қайтарадиган қисмида ҳосил бўладиган мунчоқ ранги	Иштирок этиши мумкин бўлган металл
Сариқ	яшил	Fe
Пушти (ёки қизил-қунғир)	рангсиз	Mn
Оч яшил	оч яшил	Cr
Кук	кук	Co
Малларанг-қизил	кулранг	Ni
Яшил	малларанг-қизил	Cu

Текширишлардан олинган дастлабки маълумотлар систематик анализ усули билан қайта текширилади.

Маълумки, аксарият аналитик реакциялар эритма муҳитида утказилади. Бунинг учун модданинг эрувчанлиги аниқланади ва шунга қараб эритувчи танланади.

Эрувчанликни аниқлаш учун дастлаб модданинг бир неча заррачаси дистилланган сувда эритилади, агар модда эримаса қиздирилади, бунда ҳам эримаса суюлтирилган HCl да қиздирилганда, концентранган HCl да, суюлтирилган HNO_3 да қиздирилганда, концентранган HNO_3 да, зар суви (1 мол $\text{HNO}_3 + 3$ мол HCl) да эритилади.

HCl да эритилганда кислотадан ортиқча қўшмаслик керак; агар HNO_3 ёки зар суви ишлатилган бўлса, у ҳолда, олинган эритма қуригунча буғлатилади (мурили шкафта), сунгра қуруқ қолдиқ сувда эритилади. Моддалар кислоталарда эритилганда ажралиб чиқиши мумкин бўлган газлар (CO_2 , H_2S , SO_2) кузатилади, улар орқали қатор анионлар (CO_3^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) борлиги ҳақида фикр юритиш мумкин.

Агар туз сувда ҳам кислотада (хлорид ва нитрат кислотада) ҳам эримасдан зар сувида эриса, бу туз HgS булиши мумкин. Эритмада Hg^{2+} ва S^{2-} ионлари борлиги шу ионларга хос реакциялар ёрдамида текширилади.

Агар туз зар сувида эримаса, у ҳолда туз сульфатлар — PbSO_4 , BaSO_4 , CaSO_4 ёки кумуш галогенидлари — AgCl , AgBr , AgI булиши мумкин. Бунда қуйидаги усуллардан фойдаланилади.

1. Тузнинг бир қисми аммоний ацетат CH_3CONH_4 нинг концентранган қайноқ эритмаси билан ишланади. Агар туз эриса, у PbSO_4 булиши мумкин. Текшириш учун олинган эритмада Pb^{2+} ва SO_4^{2-} ионлари борлиги аниқланади.

2. Модда оқ рангли бўлса ва аммоний ацетатда эримаса, у ҳолда у NH_4OH да эритиб курилади, бунда эриса AgCl булиши эҳтимол. Текшириш учун олинган эритмага озроқ нитрат кислота қўшилади. Бунда AgCl яна чуқмага тушади.

3. Агар модда сарғини бўлса ва NH_4OH да қизман эриса ёки ранги сариқ бўлиб, NH_4OH да эрмайдиган бўлса, у AgBr ёки AgI

булиши мумкин. Бундай модда натрий тиосульфатда эритилади ва олинган эритмада Br^- ёки J^- ионлари хлорли сув таъсирида бензол ёки хлороформ иштирокида топилади.

Бошқа усул қўлланилганда моддага суюлтирилган H_2SO_4 қўйилади ва рух доначаси ташланади. Бунда қора чуқма куринишида кумуш металнинг ажралиши AgBr ёки AgJ борлигини билдиради. Пробиркадаги модда салгина қиздирилади ва 10—15 минутга қолдирилади. Сунгра чуқма эритмадан ажратилади ва эритмада Br^- ва J^- ионлари борлиги хлорли сув таъсирида аниқланади. Чуқмани эса HNO_3 да киздириб туриб эритиш ва Ag^+ учун реакция килиб куриш мумкин.

4. Агар текширилаётган модда оқ рангли булиб, кумуш галогенид бўлмаса, у BaSO_4 булиши эҳтимол. Уни эрийдиган ҳолатга утказиш учун содали экстракт тайёрланади. Бунинг учун намуна чинни косачада Na_2CO_3 нинг концентрланган эритмалари аралашмаси билан 3—5 минут қайнатилади. Аралашма тиндирилади, суюкликни тукиб, кайтадан соданинг концентрланган эритмаси қўйилади ва киздирилади. Бу иш бир неча марга такрорланади. Сунгра чуқма филтрланади, SO_4^{2-} ионларидан ювилади, мумкин қадар кам микдор сирка кислотада эритилади ва Ba^{2+} ҳамда Ca^{2+} ионлари борлиги текширилади.

Агар модда анализ учун эритма ҳолида берилган бўлса унинг ранги, ҳиди қайд этилади ва муҳитнинг лакмусга реакцияси текширилади. Ранг буйича тахминан қуйидаги ионлар борлигини аниқлаш мумкин: кучсиз кислотали муҳитдаги эритмаларда Fe^{2+} — яшилроқ, Fe^{3+} — сарғиш, Cr^{3+} — яшил, Co^{2+} — хаво ранг, Co^{2+} — пушти, Ni^{2+} — яшил, CrO_4^{2-} — сариқ, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ — сариқ-қизил рангга эга. Рангсиз эритмаларда эса ушбу ионлар бўлмайд.

75- §. КАТИОНЛАРНИ АНИҚЛАШ

НО⁻ АНИОНИ ИШТИРОКИДА КАТИОНЛАРНИ ТОПИШ

Қуруқ модда эритмага утказилгандан сунг, эритмадан катионлар аниқланади. Бунда дастлабки синовлар вақтида айрим ионларнинг йуқлиги туғрисида олинган маълумотларни ҳисобга олиш анчагина вақтни тежаш имконини беради (масалан, эритмага ишқорлар ёки аммоний гидроксид таъсир эттириш йули билан олиниши мумкин булган маълумотлар 23-жадвалда берилган).

Эритмани I—III группа катионлари аралашмаси сифатида (38- §) ёки I—V группа катионлари аралашмаси сифатида (56- §) анализ қилиш мумкин. Энг аввало эритманинг айрим-айрим булақларидан фойдаланиб группа реактиви билан III ва II группа катионларига хос аналитик реакциялар утказиш мақсадга мувофиқ. Агар бирор группага хос катионлар бўлмаса уларга тегишли реакция тушириб қолдирилади.

Юкорида (38- §) эритмада PO_4^{3-} ионларининг иштирок этиши I—III группа катионлари аралашмасини анализ қилишда бир қадар қийин-

чилик туғдиради деб айтиб утилган эди. Ҳақиқатан ҳам III группа катионлари ишқорий муҳитда аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёрдамида чуқтирилаётганда II группа катионлари ва магнийнинг фосфат тузлари ҳам чуқмага тушади. Шундай қилиб, PO_4^{3-} ионлари иштирокида III группа катионларини II группа катионларидан ажратиш мумкин эмас.

Демак, эритмани систематик анализ қилишга киришишдан олдин ундаги PO_4^{3-} анионини йўқотиш зарур. Бунинг учун Fe^{3+} ионлари билан ацетатли буфер аралашма иштирокида PO_4^{3-} ионини чуқмага тушириш мумкин. Бу усул билан батафсилроқ танишамиз. Эритмада $\text{pH} \approx 5$ ни мавжуд қиладиган ацетат буферли аралашма $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ иштирокида PO_4^{3-} аниони Fe^{3+} катиони билан бирикиб FePO_4 ҳолида чуқма ҳосил қилади. pH нинг бу қийматида Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари билан биргаликда Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ва Fe^{2+} катионлари эритмада қолади. Алюминий, хром фосфатлари эса FePO_4 билан бирга чуқмага тушади. Fe^{3+} иони тузларидан ортиқча миқдорда қўшиш ҳам мақсадга мувофиқ эмас, чунки Fe^{3+} ионлари таъсирида FePO_4 тузининг эрувчанлиги ортади. Ортиқча қўшилган Fe^{3+} ни йўқотиш ва PO_4^{3-} ни тулиқ ажратиб олиш учун эритма қайнатилади. Бунда Fe^{3+} ионлари асосли туз $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ ҳосил қилиб чуқмага тушади; у билан бирга алюминий ва хромнинг дигидрооксо ацетат тузлари ҳам чуқмага тушади. Чуқмадан Cr^{3+} ва Al^{3+} катионларини аниқлашда фойдаланилади. Центрифугатдан эса III группанинг қолган ва I—II группаларнинг барча катионларини аниқлашда фойдаланилади.

I—III группа катионлари аралашмасини PO_4^{3-} анионлари иштирокида анализ қилиш тартиби схемаси 24-жадвалда берилган. Ундаи аралашма фақат IV—V группа катионлари чуқтирилгандан сўнг қолган кислотали муҳитга эга бўлган эритмани анализ қилишда фойдаланиш мумкин.

2. BiPO_4 тузи ҳолида PO_4^{3-} ионини ажратиш. Бу усул висмут фосфатнинг суюлтирилган (0,5 н.) HNO_3 да амалда эримаслигига асосланган. BiPO_4 хлорид кислотада анча яхши эрийди. Шунинг учун ҳам эритмада Cl^- ионлари бўлмаслиги керак. Уларни йўқотиш учун эритмага HNO_3 қўшиб деярли қуригунча буғлатилади.

Бу усулда PO_4^{3-} ни ажратиш қуйидагича бажарилади. Текширилаётган эритмани микротигель (ёки чашка) га солиб, эритмадан бир неча томчи қолгунча буғлатилади. 6 н. HNO_3 дан 5—6 томчи қўшиб эритма деярли қуригунча буғлатилади. Яна бир неча томчи сув қўшилади, тигелдаги суюқлик конуссимон пробиркага солинади ва сув қўшиб ҳажми 2 мл га келгунча суюлтирилади. Эритмага NH_4OH қўшиб нейтралланади (индикатор билан текшириб куриш керак), сўнг аралаштириб турган ҳолда томчилатиб HNO_3 қўшилади. Уннинг қўшилган охириги бир томчидан эритманинг муҳити кислотали булиши керак. Шундан сўнг эритманинг муҳити $\text{pH} = 0,5$ га етгунча томчилатиб HNO_3 қўшилади. Эритманинг ҳажми камроқ бўлса 3 мл га қадар суюлти-

Текшириладиган эритмага ишқорлар ва аммоний гидроксиднинг таъсири

Ҳосил бўладиган чуқма-нинг ранги	Чуқманинг ортиқча миқдордаги ишқор ва аммоний гидроксидда эриши	Эритмада бўлиши мумкин бўлган катионлар
Оқ	ортиқча миқдор NaOH да эрийди ва NH ₄ OH да эримайди	Al ³⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Sh ⁵⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺
«	Ортиқча миқдор NaOH ва NH ₄ OH да эрийди	Zn ²⁺
•	Ортиқча миқдор NaOH ва NH ₄ OH да эримайди	Mg ²⁺ , Bi ³⁺
«	Ортиқча миқдор NaOH ва NH ₄ OH да эримайди, ҳавода қунғир тусга киради	Mn ²⁺
Оч яшил	«	Fe ²⁺
Яшил-кул ранг	Ортиқча миқдор ишқорда эрийди, қиздирилганда қайтадан чуқма ҳосил булади, NH ₄ OH да кам эрийди	Cr ³⁺
Кук	Чуқма қиздирилганда қораяди, ортиқча миқдор ишқорда эримайди, NH ₄ OH да эрийди, эритма туқ кук рангга буялади	Cu ²⁺
Сариқ	Ортиқча миқдор ишқорда ва NH ₄ OH да эримайди	Hg ²⁺
Сарғиш-қунғир	Ортиқча миқдор ишқорда эримайди, NH ₄ OH да эрийди	Ag ⁺
Қора	Ортиқча миқдор NaOH ва NH ₄ OH да эримайди	Hg ₂ ²⁺
Қизғиш-қунғир	Ишқорнинг ва аммиакнинг ортиқча миқдорда эримайди	Fe ³⁺
Чуқма йуқ	—	Ишқорин металллар, аммоний ва мышьяк катионлари

рилади ва қиздириб 0,1M Bi(NO₃)₃ эритмасидан 5 томчи қушиб, PO₄⁻ тулиқ чуқмага туширилади. Озроқ висмут нитрат қушиб пробиркадаги аралашма бир неча минут қиздирилади (чуқма яхши коагулланиши учун) центрифугаланади ва чуқиш тулиқ бўлганлиги текшириб курилади. Агар чуқма тулиқ тушган булса центрифугатни бошқа пробиркага солиб ортиқча Bi³⁺ ионлари H₂S ёрдамида чуқмага тушириб ажратилади. Bi₂S₃ чуқмага тулиқ тушириб булингандан сунг центрифугалаб ажратилади. Центрифугатдан H₂S йуқотилади.

Буғлатилиб эритманинг ҳажми 1 мл га келтирилади, III—I аналитик группа катионлари юқорида кўрсатилганидек текширилади (38-§ га қараиш).

76-§. АНИОНЛАРНИ АНИҚЛАШ

Эритманинг таркиби текшириляётганда, биринчи навбатда, катионлар аниқланиши кераклиги юқорида айтиб утилган эди. Ана шу анализ давомида бир йўла баъзи бир анионларнинг эритмада бор-йўқлиги туғрисида маълумотга эга булинади. Масалан, қуруқ модда суялтирилган нитрат ёки хлорид кислотада эритилган булиб, ана шу эритмада Ba^{2+} , Sr^{2+} ёки Pb^{2+} катионларнинг мавжудлиги аниқланган булса, эритмада SO_4^{2-} анионлари йўқ дейиш мумкин. Нейтрал ёки ишқорий муҳитдаги эритмаларда Ba^{2+} катиони мавжудлиги аниқланган булса, эритмада I группа анионлари булмайди. Таркибда чуқмаси булмаган эритмаларда Al^{3+} катиони мавжуд булса, эритмада II группа анионлари булмайди. CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} ва $S_2O_3^{2-}$ анионлари эса катионлари анализ процессида эритма муҳити кислотали муҳитга келтирилганда газлар (CO_2 , H_2S , SO_2) ажралиб чиқшидан фойдаланиб аниқланади.

24-жадвал

I — III группа катионларини PO_4^{3-} иони иштирокида анализ қилиш тартиби

1. Эритмани қайнатиб H_2S ни йўқотиш (IV ва V группа катионлари сульфидлар ҳолида чуқтирилгандан кейин қолган центрифугат билан ишлаш). Fe^{2+} ионларини H_2O_2 таъсирида Fe^{3+} гача оксидлаш. Дастлабки синонда: PO_4^{3-} , Fe^{3+} ва NH_4^+ ионларини эритманинг айрим булакларидан фойдаланиб аниқлаш.	
2. PO_4^{3-} ионини $FeCl_3$ билан ацетатли буфер аралашма (pH ≈ 5) иштирокида $FePO_4$ ҳолида ажратиш. Fe^{3+} , Al^{3+} ва Cr^{3+} ионларининг ортиқчасини гидроксилацетатлар ҳолига эритмани қайнатиш йўли билан чуқтириш.	
Чуқма	Центрифугат:
$FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$ ва Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ионларининг гидроксилацетат тузлари. Чуқмага 30% ли NaOH ва 3% ли NaOH ва 3% ли H_2O_2 билан ишлов берилъди.	III группанинг қолган катионлари ва I—II группа катионлари. Эритма I—III группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби буйича текширилади и (38-§).
Чуқма: $FePO_4$, $Fe(OH)_3$ текширилмайди.	Центрифугат AlO_2^- , $Cr_2O_7^{2-}$, ортиқча NaOH. Al^{3+} ва CrO_4^{2-} ионлари аниқланади.

Анионларни анализ қилиш тартиби қуруқ моддани текшириш учун махсус тайёргарликни талаб этади. Чунки анионлар фақат K^+ , Na^+

ва NH_4^+ катионлари иштирокида бевосита аниқланиши мумкин. II — V гуруппаларни ташкил этувчи «огир металллар» нинг катионлари анионларни аниқлаш процессини мушкуллаштиради. Бу катионлар кам эрувчан бирикмалар ҳолида қилади ёки оксидланиш-қайтарилиш процессларини вужудга келтиради ва ҳоказо. Ана шу қийинчиликларни бартараф этиш учун баъзан «огир металллар» катиони Na^+ ионлари билан алмаштирилади, натижада анион эрувчан туз ҳолида эритмага утади. Бунинг учун текшириладиган қуруқ модда Na_2CO_3 эритмаси билан аралаштириб қайнатилади. II — V гуруппа катионлари карбонатлар (ёки гидроксикарбонатлар) ва баъзан гидроксидлар ҳолида чуқмага тушади:



Қуруқ моддаларни сода эритмаси ёрдамида қайта ишлаш қуйидагича бажарилади. Тигелда тахминан 0,1 г анализ қилинадиган қуруқ моддани олишади, унга 0,4 г сувсиз ва химиявий тоза (х. т.) Na_2CO_3 аралаштирилади ва 50—60 томчи дистилланган сув солиб ҳосил қилинган аралашма 5 минут давомида қайнатилади. Бунда буғланиш туфайли учиб кетган сув урнига дистилланган сув қуйиб турилади. Тигелдаги аралашма конуссимон пробиркага солинади, центрифугаланиб эритма чуқмадан ажратилади. Эритма содали экстракт деб аталади ва унинг таркибида I—III гуруппа анионлари булади.

Содали экстрактнинг анализини бошлашдан олдин уни сирка кислота билан нейтраллаш ва натрий карбонатнинг ортиқча миқдорини йуқотиш керак. Бу ишни жуда эҳтиётлик билан бажариш керак, чунки кислотанинг ортиқча миқдори S^{2-} ва NO_2^- анионларининг йуқолишига сабаб бўлиши мумкин. Содали экстракт нейтраллангандан сунг чуқма ҳолида булса, у центрифугалаш юли билан ажратилади.

Анализ содали эритмадан I ва II гуруппа анионларига хос гуруппа реактивлари билан дастлабки синовлар утказиш учун намуналар олинган бошланади. Анализни утказиш тартиби 72-§ да берилган.

Қуруқ моддани содали экстракт олиш процессида эритмага карбонат аниони киритилади, шу туфайли CO_3^{2-} анионини аниқлаш мақсадида қуруқ моддани озроқ олиб, унга HCl таъсир эттирилади.

Агар анализ учун эритма берилган бўлиб, унинг муҳити кислотали ва катионлардан бирортаси ҳам топилмаган, фақат анионгина топилган бўлса, у ҳолда текшириладиган эритмада кислота берилганлиги туғрисида хулоса чиқариш мумкин. Аксинча, фақат катион топилди, анион топилмаган ва муҳит ишқорий бўлса эритмада ишқор берилган деган хулоса чиқариш мумкин.

Анализ учун қуруқ модда берилган бўлса, олинган натижалар асосида текширилган модданинг таркиби ва тузилиши ҳақида фикр юритилади. Масалан, Na^+ , K^+ , NH_4^+ катионлари ва NO_3^- анионлари мавжудлиги аниқланган бўлса, текширилган тузлар аралашмаси натрийли, калийли ва аммонийли селитралардан иборат деган хуло-

сага келинади. K^+ катиони билан SO_4^{2-} ва NO_3^- анионларининг мавжудлиги аниқланган бўлса, қуруқ модда таркиби калий сульфат ва калийли селитрандан иборат бўлади. Анализ натижасида бир қанча катион ва анионларнинг мавжудлиги аниқланган бўлса (масалан, K^+ , NH_4^+ , Cl^- ва PO_4^{3-}) ушбу ионларнинг ўзаро бириктиридан камида тўрт хил таркибга эга ўрта тузлар ҳосил бўлади: KCl , K_3PO_4 , NH_4Cl ва $(NH_4)_3PO_4$.

77-§. МИНЕРАЛ УЎГИТЛАРНИ БИЛИБ ОЛИШ

Завод ва комбинатлар ишлаб чиқарадиган минерал ўғитлар ташқи куриниши ва физикавий хусусиятларига қўра ухшаш бўлади. Шунинг учун уларни ташқи кўринишидан билиш қийин, лекин оддий сифат анализи реакцияларидан фойдаланилса минерал ўғитнинг қайси турга мансублиги маълум бўлади. Бунинг учун минерал ўғитдан олинган намунанинг эрувчанлиги, алангани бўяши, кумир аралаштириб қиздирилганда узғариши ва индикатор рангини узғартириши кузатилади. Тажрибаларни бажаришда $NaOH$, HCl , $BaCl_2$, $AgNO_3$, $(NH_4)_2C_2O_4$ ва а. к. лар ишлатилади.

Дастлаб минерал ўғитнинг сувда эрувчанлиги текширилади. Кальций цианамиддан ташқари барча азотли ва печь кулидан ташқари барча калийли минерал ўғитлар сувда яхши эрийди. Аморф ҳолатдаги фосфорли ва оҳакли ўғитлар сувда оз эрийди ёки эримайди.

Минерал ўғит кристалл ҳолатда бўлса унга кумир қўшиб қиздирилганда буладиган узғаришни урганиш керак. Модда кумир иштирокида осон ёнса, ўғит селитралардан бири деб хулоса чиқариш мумкин. Аммиакли селитра рангсиз аланга билан ёнади, баъзан аммиак ҳидли оқ тутун чиқариб қайнайди. Натрийли селитра алангасининг ранги сарғиш-кизил, калийли селитраники эса бинафша тусда бўлади. Аммиакли селитрага ишқор таъсир эттирилганда аммиак гази ажралиб чиқарди. Аммоний сульфат $(NH_4)_2SO_4$ ни барий хлорид ёрдамида аммиакли селитрадан ажратиш мумкин.

Калийли ўғитларга кумир қўшиб қиздирилганда ёнмайди ҳамда аммиак ҳидини эслатувчи газ ажралиб чиқмайди. Улар асосан ташқи куринишига қўра бир-биридан фарқланади. Масалан, KCl , K_2SO_4 лар рангсиз, таркибида 40% калийли туз бўлган ўғит оқ ва қизғиш-пушти рангли кристаллар аралашмасидан иборат. KCl ва K_2SO_4 ларни билиб олишда $AgNO_3$ ва $BaCl_2$ реактивларидан фойдаланиш мумкин. K_2SO_4 дан $(NH_4)_2SO_4$ ни фарқлаш мақсадида ишқорлардан фойдаланилади, чунки ишқор аммоний сульфатдан аммиак газини ажратиб чиқаради.

Минерал ўғитлар сувда эримаса унга хлорид кислотанинг таъсири урганилади. HCl таъсирида «купик ҳосил булиши» кузатилса, ўғит таркибида оҳактош мавжуд деган хулоса чиқарилади (Томасшлак ҳам шундай хоссага эга). Оқ ёки оқиш-кулранг тусдаги оҳактошли ўғитлардан томасшлак узининг қорамтир-кулранг ва оғирлиги билан фарқланади. Томасшлакка кучли кислота таъсир эттирилганда H_2S нинг қўланса ҳиди келади.

Суперфосфат, преципитат ва фосфорит талқонига кислота таъсир эттирилганда купик ҳосил булиши кузатилмайди. Фосфорит талқони

қорамтир-кулранг, преципитат эса оқ, суперфосфат ҳам оқ ёки оқиш-кулранг бўлади. Суперфосфат ўзига хос ҳидли, унинг сувли экстракти кислотали муҳитга эга.

Минерал ўғитларни сифат жиҳатдан билиб олишда хилма-хил методлардан фойдаланилади. Шулардан бири А. В. Петербургский таклиф этган методдир.

Минерал ўғитларни А. В. Петербургский методи билан аниқлаш.

1. Ўғит сувда яхши эрийди (2- пунктга қаранг). Ўғит сувда қисман эрийди ёки умуман эримайди (14- пунктга қаранг).

2. Ўғит эритмасига ишқор қўшиб қиздирилганда аммиак ажралади (3- пунктга қаранг). Аммиак ажралиб чикмайди (8- пунктга қаранг).

3. Ўғит эритмасига AgNO_3 эритмасидан таъсир эттирилганда нитрат кислотатада эримайдиган чуқма ҳосил бўлади (4- пунктга қаранг). Чуқма ҳосил бўлмайди (6- пунктга қаранг).

4. AgNO_3 билан ҳосил қилган чуқманинг ранги оқ (5- пунктга қаранг). Чуқманинг ранги сариқ бўлса, у $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ аммофос ва $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ диаммофосдир.

5. Қуруқ ҳолдаги оқ ёки сариқ рангли ўғит кумир чуғи устида оқ тутун (аммиак ва хлорид кислота) ҳосил қилади, у NH_4Cl дир.

6. Ўғит эритмасига BaCl_2 тузи эритмаси таъсир эттирилганда кислоталарда эримайдиган оқ чуқма ҳосил бўлади (7- пунктга қаранг). Чуқма ҳосил бўлмайди, қуруқ ҳолдаги ўғит чуғланган кумир сиртида суюқланади, қайнайди ва оқ тутун ҳосил қилади, у аммиакли селитра NH_4NO_3 дир.

7. Куракчадаги қуруқ ўғитга чуғланган кумир булакчаси ташланганда кумир алангаланган, у аммоний нитрат билан аммоний сульфат $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аралашмаси бўлади. Ўғит суюқланмайди ва чуғланган кумирни алангалантирмайди, лекин чуғланган кумир юзасига қўйилганда аммиак хиди келади, у $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ аммоний сульфатдир.

8. Ўғит эритмаси AgNO_3 билан ивиқ оқ чуқма ҳосил қилади, чуқма HNO_3 да эримайди (9- пунктга қаранг). Чуқма ҳосил қилмайди (11- пунктга қаранг).

9. Ўғит кристаллари каттароқ ва пушти рангли бўлиб, унда қизил рангли кристаллардан иборат қўшимча бўлса сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ дир.

10. Қуруқ ҳолдаги ўғит кристаллари оқ рангли бўлса, у калий хлориддир. Ташқи кўрниниши ош тузига ухшаш, лекин ифлосланган кристаллардан иборат намроқ ўғит бўлса, у калийли тузлар ($\text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{NaCl}$) дир.

11. Ўғит эритмаси $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси билан оқ чуқма ҳосил қилади, чуғланган кумир юзасида суюқланади, ёнади ва оқ изқолдиради, у оҳакли селитра $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ дир. Чуқма ҳосил бўлмайди (12- пунктга қаранг).

12. Куракчада қиздирилган ёки чуғланган кумир сиртига ташланганда аммиакнинг ўткир ҳиди ҳосил бўлади, у мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ дир. Аммиак ажралмайди (13- пунктга қаранг).

13. Ўғит кристаллари йирик, нам, чуғланган кумир сиртига ташланганда вижиллаб сариқ аланга бериб ёнади, у натрийли селитра NaNO_3 дир.

Ўғит кристаллари кичик, қуруқ, чуғланган кумир сиртида вижиллаб бинафша аланга билан ёнади, у калийли селитра KNO_3 дир. Кристаллари кичик, чуғланган кумир сиртида ёнмайди. Ўғитнинг сувдаги эритмасига BaCl_2 эритмасидан таъсир эттирилса, о чукма ҳосил булади, чукма кислоталарда эримайди, у калий сульфат K_2SO_4 дир. K_2SO_4 дан фаркли равишда калимагнезия $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сувда тўлиқ эримайди. Каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳам BaCl_2 билан SO_4^{2-} иони учун характерли оқ чукма ҳосил қилади, каинит калимагнезиядан фарқ қилиб, сувда яхши эрийди. Шунингдек каинит AgNO_3 билан ҳам Cl^- иони учун характерли оқ чукма ҳосил қилади.

14. Пробиркадаги моддага хлорид кислота таъсир эттирилганда, у қайнайди ва купиради (15- пунктга қаранг). Ўғит қайнамайди ва купирмайди ёки жуда кам купиради (16- пунктга қаранг).

15. Ўғит оқ ёки ифлосланган кукун ҳолида булса, у CaCO_3 ёки мергелдир. Ўғит таркибида кумир булакчалари булса, модда кулранг ва осон чангланувчи булса, кулдир.

16. Қуруқ ўғитнинг ранги оқ (17- пунктга қаранг). Ўғит ранги бошқача (18- пунктга қаранг).

17. Ўғит эритмасига AgNO_3 эритмасидан қушилганда, аралашманинг юқори қатлами сариқ тусга киради, у преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дир. Юқори қатлами сариқ рангга буялмайди, у гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дир.

18. Ўғит кулранг ёки очиқ-кулранг тусда (19- пунктга қаранг). Ўғит узгача рангда (22- пунктга қаранг).

19. Ўғитнинг ҳиди кислотанли эслатади, сувли экстракти кислотали муҳитга эга, у суперфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CaSO}_4$ дир. Заводлардан чиқариладиган суперфосфат гранулаларининг диаметри 1-4мм атрофида булади.

Ўғитнинг ҳиди ва сувли экстракти кислотали характерда эмас (20- пунктга қаранг).

20. Қуруқ ўғит чуғланган кумир сиртида тезда қораяди ва атрофига суяк хиди тарқалади, у суяк талқони $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — қушимчалардан иборатдир. Ўғит чуғланган кумир сиртида узгармайди (21- пунктга қаранг).

21. Ўғит кукиш-кулранг куринишда ва ёмоқ ҳулланадиган кукун ҳолида булиб, майдаланган шишага ухшаса, у апатит концентрати $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F ёки Cl})_2$ + турли қушимчалардир.

Ўғит тупроқсимон ва кулранг-малла куринишдаги кукун ҳолида булса, у фосфорит толқони $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ + қушимчалардир.

22. Ўғит қарийб қора тусдаги чангга ухшаш кукун ҳолида булса, у кальций цианамид CaCN_2 + қушимчалардир. Ўғит қорамтир-малла рангдаги оғир кукун ҳолида булса, у Томасшлак $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ + қушимчалардир. Ўғит қорамтир-кулранг тусда ва алоҳида-алоҳида доналардан иборат, унинг сув экстрактига BaCl_2 ва AgNO_3 тузлари таъсир эттирилганда характерли чукма ҳосил булса, у калимагнезия $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + қушимчалардир.

Юқорида келтирилган усуллар минерал ўғитларни билиб олишдаги дастлабки синовлар ҳисобланади. Ўғитнинг таркибини аниқ билиб

олиш учун катионлар ва анионларга тааллуқли аналитик реакциялардан фойдаланилади. Қуруқ модда таркибида бир неча хил тузлар борлиги тахмин қилинса аралашма системали усулда анализ қилинади.

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва топшириқлар

1. Анализ қилиниши керак булган модда билан ўтказиладиган дастлабки синовлар ҳақида нималар биласиз?
2. Берилган модданинг эрувчанлиги қайси тартибда текширилади, эритувчилар қандай танланади?
3. AgCl ва AgI ларни қандай усуллар билан эритмага ўтказиш мумкин?
4. BaSO_4 ва PbSO_4 ларнинг чуқмасини қандай қилиб эритмага ўтказиш мумкин?
5. Кислоталар таъсирдан парчаланмайдиган силикатларни қандай усулда эритмага ўтказиш мумкин?
6. PO_4^{3-} анион иштирокида III группа катионларини қандай йуллар билан II группа катионларидан ажратиш мумкин?
7. Содали экстракт қандай тайёрланади?
8. Қуйида келтирилган моддалардан содали экстракт тайёрлашда қандай реакциялар содир бўлади:
 - а) $\text{CrCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$
 - б) $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$
 - в) $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$

ИККИНЧИ БЎЛИМ

МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ

І БОБ

МИҚДОРИЙ АНАЛИЗНИНГ МОҲИЯТИ ВА УНИНГ МЕТОДЛАРИ

1- §. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ ВА УНИНГ ВАЗИФАЛАРИ

Аналитик химиянинг миқдорий анализ булими текширилаётган модда таркибини миқдор жиҳатдан ўрганадиган методлар мажмуасидан иборат. Бу методлар ёрдамида айрим бирикмалар таркибидаги элементлар ёки аралашма, қотишма ва эритмалар таркибидаги бирикмалар миқдорини аниқлаш мумкин. Текшириш натижасида олинган натижалар одатда процентларда ифодаланади.

Қишлоқ хўжалигида азотли, фосфорли ёки калили ўғитлар таркибидаги микроэлементларни, усимликлар мевасидаги углевод (глюкоза, сахароза)ларни аниқлашда ва чорва моллари учун тузилган озуқалар рациона таркибини, ветеринария клиникаларида қон ва бошқа биологик материалларнинг таркибини ўрганиш учун миқдорий анализ методларидан бевосита фойдаланилади. Демак, биохимия, агрохимия, тупроқшунослик, усимлик ва ҳайвон физиологияси фанлари миқдорий анализ билан чамбарчас боғлиқ. Саноат ва металлургияда ҳам химиявий технологик процессларни миқдорий анализ методлари ёрдамида назорат қилиб турилади, фойдали қазилмалар топишни эса миқдорий анализсиз тасаввур этиш ҳам қийин.

Қишлоқ хўжалиги амалиётида тупроқ, усимликлар, ўғитлар, захарли химикатлар ва озуқалар таркиби миқдорий жиҳатдан текширилади. Тупроқнинг таркибини ўрганиш туфайли усимликларнинг нормал ривожланиши учун зарур булган элементларнинг тупроқ таркибида тарқалиш даражаси аниқланади. Минерал ўғитлар таркибидаги азот N_2 , P_2O_5 ёки K_2O нинг процент миқдорига қура улардан энг самарали таъсир этувчиларини танлаб олиш мумкин. Миқдорий анализ методлари ёрдамида захарли химикатларнинг таъсири энг самарали булган чегара аниқланади. Чорва молларига бериладиган озуқанинг тўйимли булиши учун рационани туғри тузиш мақсадида озуқа таркиби химиявий жиҳатдан анализ қилинади.

Миқдорий анализларни бажаришда химиявий методлар билан бир қаторда физик-химиявий ҳамда физикавий методлар кенг қўлланилмоқда.

2- §. ХИМИЯВИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

Химиявий анализ методларига қуйидагилар киради: 1) тортма (грамметрик) анализ; 2) ҳажмий (титриметрик) анализ; 3) газ анализи.

Тортма анализ. Бу метод жуда қадимдан маълум ва у етарли даражада аниқ натижалар беради, лекин уни бажариш учун кўп вақт кетади. Анализ қуйидаги тартибда бажарилади. Текширилаётган модда намунаси аналитик тарозида тортилади, сунгра намуна эритмага утказилади, зарурий компонент (миқдори аниқланиши керак булган элемент иони) кам эрувчан ва аниқ таркибли бирикма ҳолида чуқутирилади, чуқмани филтрлаб эритмадан ажратилади. Чуқма доимий массага келгунча курийтилади ва аналитик тарозида тортилади. Чуқманинг массасини билган ҳолда зарурий компонентнинг процент миқдори ҳисоблаб топилади. Масалан, сульфатлар таркибидаги SO_4^{2-} сульфат-иони миқдорини аниқлаш учун сульфатлар аралашмасидан олинган намуна аналитик тарозида тортилади, намуна эритмага утказилади ва эритмага $BaCl_2$ эритмасидан томизиб SO_4^{2-} ионлари $BaSO_4$ ҳолида тулиқ чуқутирилади, $BaSO_4$ нинг аналитик тарозида аниқланган массасига кўра SO_4^{2-} ионининг процент миқдори ҳисоблаб топилади.

Ҳажмий анализ. Классик методлардан бири ҳисобланган ҳажмий анализ реакцияга кирншаётган эритмалар ҳажмини улчашга асосланган. Улардан бирининг концентрацияси маълум бўлиб, иккинчи эритманинг концентрацияси титрлаш асосида ҳисобланади. Ҳажмий анализда таркиби текширилаяётган эритмага реактив эритмасидан эквивалент миқдорда қуйилади. Уларнинг эквивалентлик нуқтаси индикаторлар ёрдамида ёки бошқа усулда аниқланади. Масалан, сарфланган аниқ концентрацияли ишқор эритмасининг ҳажмини билган ҳолда текширилаяётган эритмадаги кислота концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин. Уларнинг эквивалентлик нуқтаси индикатор (масалан, фенолфталеин) ёрдамида аниқланиши мумкин.

Газ анализи. Технологик жараёнларни назорат қилиб туришда газ анализи методидан кенг фойдаланилади. Бу методнинг асл моҳияти шундан иборатки, газлар аралашмаси махсус реактив эритмаси орқали утказилганда айрим компонентларнинг эритмага ютилиши туфайли газлар аралашмасининг ҳажми камаяди. Ана шунга асосланиб аралашмадаги баъзи газларнинг процент миқдори аниқланади. Масалан, газлар аралашмаси таркибидаги карбонат ангидрид миқдори маълум ҳажмдаги газлар аралашмасини уювчи натрий эритмаси билан аралаштириб чайқатиш йули билан аниқланади. Бунда ишқор эритмаси CO_2 газини тулиқ ютади.

Агрохимия лабораторияларида табиий оҳактош таркибидаги кальций карбонат $CaCO_3$ миқдорини аниқлаш учун намунага хлорид кислота таъсир эттирилганида ажралиб чиқадиган карбонат ангидриднинг ҳажмини улчашдан фойдаланилади.

Аммо химиявий методлар хамиша саноатни назорат қилишда келиб чиқадиган талабларни қондира олмайди. Химиявий методларнинг сезгирлиги кичик бўлганлиги учун турли объектлар таркибидаги жуда кам миқдор элементларни аниқлаб булмайди. Бундан ташқари, тортма анализ методини бажариш учун кўп вақт сарфланади, ҳажмий анализни эса лонка ёки рангли моддалар мавжуд эритмалар шароитида куллаш мумкин эмас. Шунинг учун ҳам ҳозирги даврда

жуда сезгир, анализни утказиш даври қисқа булган методлар яратишга кўп эътибор берилмоқда. Бу жиҳатдан физикавий ва физика-химиявий методлар катта самара бермоқда.

Мисол. Оҳақтош таркибидаги кальций миқдорини аниқлаш.

Бунинг учун берилган оҳақтош намунасида аналитик тарозидида маълум миқдор тортиб олинади. Уни хлорид кислотасида эритилади ва филтрлаб эримай қолган қўшимчалардан ажратилади. Филтратга аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси қўшиб, CaC_2O_4 ҳолида чуқтирилади. Чуқмани филтрлаб, яхшилаб ювилади. Чуқма қуриганидан кейин муфель печда қиздирилади. Бу вақтда CaC_2O_4 парчаланиб CaO га айланади. Сунгра совиганидан кейин чуқма тарозидида тортилади. Бинобарин тарозидида тортилдиган модда CaO дир.

Фараз қилайлик, оҳақтош намунасида 0,4454 г тортиб олинган бўлсин. Охириги модда (CaO) нинг массаси 0,2370 г келган бўлсин. Кальцийнинг миқдори қуйидагича топилади:

$$56 \text{ г CaO да } 40 \text{ г Ca бўлса,}$$

$$0,2370 \text{ г «x» бўлади,}$$

$$\text{бундан}$$

$$x = \frac{0,2370 \cdot 40}{56} = 0,1693 \text{ г ёки}$$

$$\frac{0,1693}{0,4454} \cdot 100 \% = 37,56 \%.$$

Энди CaCO_3 миқдорини ҳисоблаймиз:

56 г CaO га 100 г CaCO_3 мувофиқ келади.

0,2370 г «y» « »

$$y = \frac{0,2370}{56} \cdot 100 = 0,4232 \text{ г CaCO}_3$$

Бундан, намунада неча процент CaCO_3 борлигини топаемиз:

0,4454 г намунада 0,4232 г CaCO_3 бор.

100 « « z » бўлади,

бундан

$$z = \frac{0,4232}{0,4454} \cdot 100 = 95,1 \% \text{ CaCO}_3.$$

ФИЗИКА-ХИМИЯВИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

Амалда энг кўп қўлланиладиган физика-химиявий методларни асосан уч гуруҳга ажратиш мумкин. Улар оптик, электрохимиявий ва хроматографик анализ методларидир.

3- §. ОПТИК АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

Оптик анализ методлари текшириладиган модданинг оптик кўрсаткичларини улчашга асосланган. Текшириладиган модданинг атом ва молекулаларига таъсир этувчи электромагнит нурланиш юттириши, сочилиши ва қайтиши мумкин. Ана шу ўзгаришлардан бирортаси

ёрдамида текшириляётган модданинг таркиби хақида хулоса чиқарилади.

Қишлоқ хужалиғи ва биологияга тааллуқли изланишларда оптик анализ методларидан бири колориметрик анализ кенг қўлланилади. Турли объектлар таркибидаги микроэлементлар миқдори ана шу метод ёрдамида аниқланади. Колориметрик анализ ута сезгирлиғи ва анализ ўтказиш учун керакли вақтнинг қисқалиғи билан бошқа методлардан фарқ қилади. Колориметрик анализ методидида аниқланиши зарур булган компонент рангли бирикмага ўтказилади. Ҳоқил булган рангнинг интенсивлиғидан фойдаланиб аниқланаётган компонентнинг миқдори тўғрисида хулоса қилинади. Масалан, биологик объект таркибидаги Fe^{3+} катиони миқдорини аниқлаш учун темир (III) иони эритмага ўтказилади ва унга NH_4CNS эритмасидан қўшилади:



Ҳосил булган комплекс ионлар эритмани қизил-қон ранга бўяйди (бу реакцияга темир (II) ионлари халал бермайди). Юқорида баён этилган усулда Mn^{2+} микроэлементини ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун Mn^{2+} катиони MnO_4^{-} анионига қадар окцидланади. Маълумки, MnO_4^{-} аниони эритмада олча рангда булади. Cu^{2+} катионини аниқлаш учун у NH_4OH таъсирида зангори рангли ион $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ҳолига ўтказилади. Текшириляётган эритмалар таркибидаги элементлар (темир, марганец ва ми.) миқдорини аниқлаш учун эритма рангининг интенсивлиғини «стандарт» эритмалар рангининг интенсивлиғига солиштириш зарур. Стандарт эритмалар махсус тайёрланади ва уларнинг таркибида аниқланаётган элементнинг концентрацияси аниқ булади.

Колориметрик анализда текшириляётган ва стандарт эритмаларга реактивлар бир хил миқдорда, бирин-кетин солинади. Эритмалар рангини солиштиришда бир хил типдаги идишлардан ва бир хил табиатли нурдан фойдаланилади. Стандарт эритма билан текшириляётган эритма рангларини солиштиришининг бир қанча усуллари мавжуд. Визуал усулда эритмалар ранги солиштирилади. Эритмаларнинг рангини солиштиришда фотоэлементдан ҳам фойдаланиш мумкин, бу усул фотоколориметрик усул деб аталади. Бунда электр лампочкадан чиқаётган нур текшириляётган эритма орқали ўтиб фотоколориметрнинг фотоэлементига тушади. Ҳоқил булган электр тоқининг кучи ёрдамида эритма рангининг интенсивлиғи аниқланади.

Фотометрия методи текшириляётган модда томонидан тулқин узунлиғи қатъин аниқ бирор сонга тенг булмаган нурларнинг ютилишига асосланган. Турли моддалар ўз табиатига қараб спектрининг ҳар хил соҳаларида максимал нур юғиш хусусиятига эга. Масалан, ультрабинафша соҳада (тулқин узунлиғи $\lambda = 200 - 380$ нм) қузга куринадиган соҳада ($\lambda = 380 - 760$ нм) ва инфрақизил соҳада ($\lambda = 760 - 2,5$ нм) текширилади. Модданинг табиатига қараб эритма рангининг интенсивлигини аниқлашни ультрабинафша, куринадиган ва инфрақизил соҳаларидан бирида ўтказилади. Бундай улчашларни фотоэлектрик колориметрларда ўтказиш мумкин. Ҳозирги кунда лабораторияларимизда

ватанимизда ишлаб чиқарилаётган ФЭК = 56 М фотоколориметри муваффақият билан ишлатилмоқда.

Спектрофотометрия методида текширилаётган моддага аниқ тулқин узунлигидаги, яъни монохроматик ёругликнинг ютилишидан фойдаланилади. Эритманинг аниқ рангини белгилашда монохроматор билан жиҳозланган спектрофотометрлардан фойдаланилади.

Элементларни спектрофотометрия, фотоколориметрия ва колориметрия методлари билан аниқлаш учун ранги узгартириш билан содир буладиган ҳар қандай реакциядан ҳам фойдаланиб булавермайди. Реакция тез амалга ошадиган ва охиригача бора оладиган, реакция давомида ута сезилувчан ранг пайдо бўлиши ва унинг интенсивлиги анализ утказиб булингунча доимий қийматда сақланидиган бўлиши зарур.

Оптик анализ методларига спектрофотометрия, фотометрия ва колориметриядан ташқари нефелометрия, аланга фотометрияси, атом абсорбцион анализ методи ва люминесцент анализ каби методлар ҳам кириди.

Нефелометрия методида бирор элементни аниқлаш мақсадида текширилаётган эритмага махсус реактив эритмасидан қўшиб лойқа ҳосил қилинади. Текширилаётган эритманинг лойқаланиш интенсивлиги стандарт эритманинг лойқаланиш интенсивлиги билан солиштирилади. Бунда пробиркалардан, цилиндрлардан ёки махсус асбоб — нефелометр ва фотонейфелометрлардан фойдаланилади. Бу асбобларда эритманинг лойқаланиш интенсивлигини улчашда фотоэлементдан фойдаланилади. Фотоэлементга текширилаётган лойқа эритмадаги заррачалар томонидан сочилган нур тушади. Заррачалар концентрацияси қанча кўп бўлса, сочилган нур интенсивлиги шунча юқори бўлади.

Нефелометрия ҳам колориметрия сингари аниқланаётган модда концентрацияси текширилаётган эритмага қараганда кам бўлган ҳолларда қўлланилади.

Турбидиметрия методида текширилаётган рангсиз лойқа эритмада ютилган нурнинг интенсивлиги улчанади. Анализни бажариш тартиби рангли эритмаларнинг интенсивлигини колориметрия методи буйича улчаш сингари бажарилади.

Аланга фотометрияси методи моддани ал илганда тутниш билан қўзғалган ҳолда унинг атомлари чиқарадиган нурланишни улчашга асосланган. Аланга фотометрияси спектрал анализнинг янги методларидан биридир.

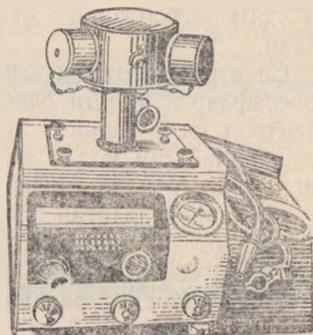
Текширилаётган эритма сиқилган ҳаво ёки кислород ёрдамида газ (водородли ёки ацетиленли) горелканинг рангсиз алангасига кам-кам микдорда пуркалади. Агар эритма таркибида осон қўзғалувчан элементларнинг ионлари мавжуд бўлса, алангада уша элементга хос нурланиш пайдо бўлади ва натижада аланга буялади. Нурланиш интенсивлиги эритма таркибидаги аниқланадиган элементнинг концентрациясига туғри пропорционалдир.

Чиқаятган нурланиш интенсивлиги эритмадаги аниқланувчи элементнинг (маълум интервалдаги) концентрациясига туғри пропорционал бўлади. Асосий вазифа айни элемент учун хос бўлган нурнинг тулқин узунлигини топиш ва унинг нурланиш интенсивлигини улчашдан иборат. Бу ишни бажаришда махсус асбоб аланга фотомет-

ридан фойдаланилади. Аланга фотометри маълум тулқин узунлигидаги нурланиш интенсивлигини улчашга асосланган. Шунинг учун ҳар бир аниқлашда фақат битта элементнинг миқдорини аниқлаш мумкин.

Аланга фотометрияси методини асосан ишқорий ва ишқорий-ер металллар (Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba) нинг миқдорини аниқлашда қўллаш яхши натижалар беради (22-расм).

Атом-абсорбцион метод ҳам уз моҳиятига кура аланга фотометрияси методига ухшайди. Таркибида аниқланиши керак булган элемент бор эритма пуркагич орқали аэрозоль ҳолида алангага киритилади. Аланга фотометриясида текшириладиган элемент чиқараётган нурланиш интенсивлиги улчанса, атом абсорбцион методда аниқланаётган элемент атомлари томонидан ютиладиган нурланиш интенсивлиги улчанади. Нурнинг ютилиш даражаси 99% га яқин булганлиги учун атом абсорбцион методнинг сезгирлик даражаси анча юқори булиб, бу жиҳатдан у аланга фотометриясидан устун туради. Бу метод алангада эркин атомлар ҳолида мавжуд буладиган элементлар миқдорини аниқлаш учун қўлланилиши мумкин.



22-расм. Аланга фотометриянинг умумий куришиши.

Анализларни «Спектр-1» приборида утказиши мумкин.

Люминесцент анализ ультрабинафша нурлар таъсирида текшириладиган эритмадаги моддадан чиқарилган нурланишни текширишга асосланган. Ультрабинафша нурлар чиқарувчи манба сифатида симобли кварц лампадан фойдаланилади. Люминесценция ҳодисаси барча моддалар учун характерли эмас, аммо махсус реактивлар билан қайта ишлангандан сўнг кўпгина моддаларда нур чиқариш хусусияти пайдо булади. Бу ҳодиса хемилюминесценция дейилади. Люминесцент анализ методи модданинг жуда кам миқдори (10^{-10} ва ҳатто 10^{-11} г) ни ҳам аниқлаш имконини беради.

Эмиссион спектрал анализ методи. Моддаларнинг эмиссион спектрини урганишга асосланган. Анализ қилинадиган мода намунаси газ горелкасида ($\approx 2000 - 3000^\circ \text{C}$), электр сйда ($\approx 5000 - 7000^\circ \text{C}$) ёки юқори кучли ионлар учқунда ($\approx 7000 - 15000^\circ \text{C}$) ёқилади. Бунда текшириладиган мода буғланади ва узини ташкил этувчи атомлар ёки ионларга диссоциланади. Атомлар ёки ионлар кузатилган ҳолатга ўтади ва эмиссион спектр ҳосил қилади. Ҳар хил рангдаги спектр чизиқларининг ҳосил булиши кузатилади (чунки қизил ранг моддалар учун туташ спектр ҳосил булмай, чизикли спектр ҳосил булади).

Тулқин узунлиги ва тебраниш частотаси маълум кийматга эга булган нурдан фойдаланилганда чизикли спектрда аниқланаётган элемент учун характерли булган доимий чизиклар пайдо булади. Ала шу чизикларга қараб текшириладиган мода таркибида аниқланаётган элементнинг бор-йўқлиги ҳақида хулоса чиқарилади. Спектрда ҳосил

булган чизиқларнинг интенсивлигини улчаб текшириладиган модда таркибига кирувчи элементлар миқдори аниқланади. Аниқланадиган элементнинг концентрацияси канча катта булса, спектрал чизиқларнинг интенсивлиги шунча кучли булади.

Эмиссион спектрал анализнинг икки тури мавжуд: биринчиси миқдорий, иккинчиси ярим миқдорий, улар улчаб даражасининг аниқлиги билан бир-биридан фарқ қилади. Биринчи типдаги мақсадлар учун стилоскоплардан, иккинчи типдаги анализларда бир қатор соддароқ булган стилоскоплардан фойдаланилади. Аммо ҳар иккала ҳолда ҳам асбобларда ҳосил булувчи спектрлар визуал кузатилади.

Спектрлар фотоқоғозларга ҳам туширилиши мумкин, бу ҳол спектрографларда амалга оширилади. Фотоқоғоз ёки фотопластинкадаги спектрал чизиқларнинг қоралиш даражаси аниқланадиган элементнинг текшириладиган модда таркибидagi концентрациясига тўғри пропорционалдир. Модда таркибидagi элементларнинг миқдорини аниқлашда градуировкаланган графиклардан фойдаланилади (бундай графиклар эталон намуналарнинг спектр чизиқлари интенсивлигини улчаб йули билан чизиб олинган булади).

Эмиссион спектрал анализ мураккаб бирикмаларнинг таркибини аниқлаш имконини беради. Ундан мегаллургия саноатида, геологик ва астрофизик изланишларда муваффақият билан фойдаланиши мумкин.

Спектрал анализ методининг химиявий анализ методларидан афзаллиги шунданки биринчидан, эмиссион анализнинг сезгирлик даражаси юқори булиб текшириладиган модда таркибида аниқланадиган элемент жуда кам миқдорда булганда ҳам аниқ натижалар олиши мумкин; иккинчидан спектрал анализда мураккаб таркибли моддалар химиявий анализдаги сингари алоҳида компонентларга ажратилмайди, балки бир қанча элементлар узаро иштирок этадиган ҳолатда ҳам айрим элементлар юқори даражада аниқлик билан топилиши мумкин; учинчидан эмиссион спектрал анализ ёрдамида жуда қисқа вақт ичида текшириладиган модда таркиби ҳақида маълумот олиши мумкин; туртинчидан анализни бажариши учун жуда кам миқдорда модда сарфланади.

Эмиссион спектрал анализ методини 1859 йилда немис олимларидан Бунзен ва Қирхгофлар яратган. Улар бу методни қўлаб, цезий ва рубидий элементларини кашф этишди. Шундан сўнг бу метод билан купгина химиявий элементлар кашф этилди.

4- §. ЭЛЕКТР ХИМИЯВИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

Текшириладиган модда таркибидagi аниқланадиган модданинг электрохимиявий хусусиятларидан фойдаланиладиган бир қанча анализ методлари мавжуд. Потенциометрик, кондуктометрик, полярографик ва электрогравиметрик методлар халқ ҳўжалигининг турли тармоқларига оид лабораторияларда муваффақият билан қўлланилиб келмоқда.

Потенциометрик метод эритмага туширилган электрода вужудга келадиган потенциални улчабга асосланган. Потенциалнинг катталиги эритмадаги ионлар концентрациясига тўғри пропорционал

булади. Масалан, мис электроднинг потенциали катталиги у туширилган мис (II)- сульфат эритмасидаги мис (II) ионларининг концентрациясига боғлиқ равишда узгаради. Ана шу боғланиш бошқа металллар ва уларнинг эритмалари орасида ҳам мавжуд ва у ёрдамида эритмадаги ионлар концентрациясини аниқлаш мумкин. Бунда металл электрод таркибидаги туз концентрацияси номаълум эритмага туширилади ва электродда пайдо булган потенциал улчанади.

Ионлар концентрациясини аниқлашда индикатор электродининг потенциалидан фойдаланилади. Индикатор электродининг потенциали қийматини аниқлашда солиштирма электродлардан фойдаланилади.

Потенциометрик анализ методида электродлар юзасида ҳосил буладиган электр җуритувчи кучни кучайтириб берувчи махсус лампа билан жиҳозланган қурилмалардан фойдаланилади. Саноатда лампали потенциометр ЛП- 5 ишлаб чиқарилади ва водород ионларининг концентрациясини улчашда, потенциометрик титрлашда, оксидланиш-қайтарилиш потенциали қийматини улчашда ундан фойдаланиш мумкин. Потенциометрия методи ёрдамида индикаторлар қўллаш йули билан аниқлаш мумкин булмаган (лойқа, рангли) эритмаларнинг кислоталиги (рН ни аниқлаш мумкин (87- § га қараңг).

Кондуктометрик метод температуранинг маълум қийматида эритмадаги электролит концентрацияси билан эритманинг электр утказувчанлиги орасидаги боғланишга асосланган. Одатда эритманинг концентрацияси қанча юқори булса, унинг электр утказувчанлиги шунча катта булади. Шунга қура кондуктометрик методдан миқдорий анализда самарали фойдаланиш мумкин.

Агар эритмада ягона электролит мавжуд булса, кондуктометрик аниқлашни утказиш осонлашади. Бунинг учун дастлаб аниқланувчи электролит концентрациялари маълум булган эритмаларнинг электр утказувчанлигини улчаш йули билан калибрланган график тузилади. Сунгра текшириляётган эритманинг электр утказувчанлиги улчанади ва калибрланган графикдан фойдаланиб айни электр утказувчанликка мувофиқ келувчи концентрация топилади.

Масалан, хлорид кислотанинг электр утказувчанлиги HCl нинг эритмадаги концентрациясига туғри пропорционал равишда узгаради. Аввал хлорид кислотанинг турли концентрацияли эритмаларининг электр утказувчанлигини улчаш нули билан калибрланган график тузилади. Сунгра номаълум концентрацияли хлорид кислота эритмасининг электр утказувчанлиги улчанади ва унга мувофиқ концентрация калибрланган графикдан фойдаланиб аниқланади.

Ҳажмий анализда эквивалент нуқтани аниқлашда индикаторлардан ташқари эритманинг электр утказувчанлигини аниқлашдан ҳам фойдаланиш мумкин.

Полярографик анализ методи ҳам текшириляётган эритмани электролиз қилишга асосланган. Бунда полярографдан фойдаланилади. Полярографлар автоматик равишда вольт-ампер боғланишини чица олади. У кучланишининг кўтарилиши билан диффузион ток кучининг узгаринидан иборат боғланишни фойдалайди. Ана шу боғланиш характерига қура эритмада катионларнинг мавжудлиги ва уларнинг миқдори ҳақида хулоса чиқарилади.

Полярография методи, юқорида эслатиб утилган мақсадлардан ташкари эритмаларни титрлаш процессида эквивалент нуқтани аниқлашда ҳам қўлланилади.

Бу метод 1922 йилда чех олими Я. Геировский томонидан таклиф этилган. Полярография методининг бошқа методларга нисбатан баъзи бир қулайликлари мавжуд. Биринчидан, анализ тез бажарилади ва методнинг сезгирлик даражаси жуда юқори. Иккинчидан, анализ натижаси тула ишончли булади, чунки анализда ута сезгир гальванометрлардан фойдаланилади. Учинчидан, айрим ионларни бошқа ионлар иштирокида аниқлаш мумкин, яъни ионларни бир-биридан ажратишдек мураккаб ва куп вақт талаб этувчи жараёнлар бўлмайди. Техникада таркибида 0,001% металл бўлган намуналар 1% га яқин аниқлик билан топилиши мумкин.

Электрогравиметрия методи аниқланаётган элементни (ёки моддани) электролиз ёрдамида электрод юзасида чуқутиришга асосланган. Бунда электрод юзаси тозаланади ва унинг массаси улчанади, сунг текшириляётган эритмага туширилади, электродларга узгармас ток берилади, электролиз тугагандан сунг электроднинг массаси яна аниқланади. Электрод массаларининг фарқидан фойдаланиб, эритмадаги элемент (ёки модда) миқдори тугрисида ҳулоса чиқарилади. Электр токи бунда чуқутирувчи «реактив» вазифасини утайди. Чуқиш электродлардан биттасида руй беради. Электродларда металллар (масалан, Cu, Ag, Au, Ni, Cr ва ҳоказо), оксидлар (масалан, PbO₂) ва кам эрувчан тузлар (масалан, AgCl) чуқиши мумкин.

5. §. ХРОМАТОГРАФИК АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

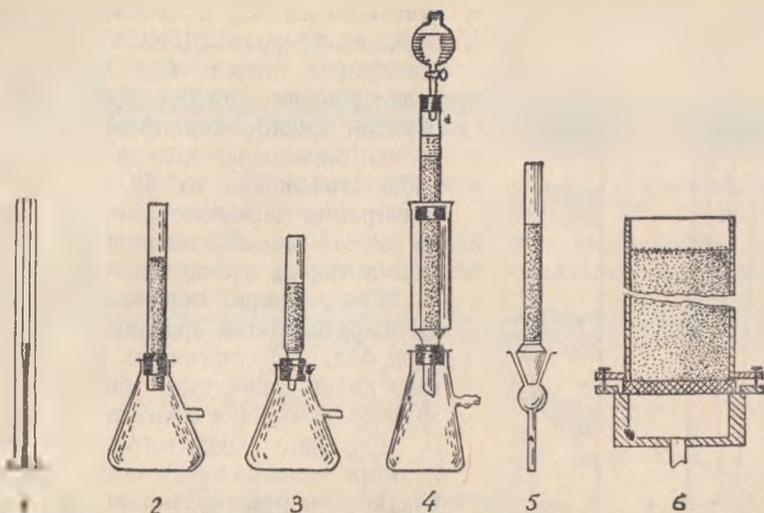
Хроматография модда аралашмаларини уларни ташкил этувчи компонентларга ажратишнинг физика-химиявий методи бўлиб, у адсорбент (ютувчи)ларнинг турли моддаларни таппаб адсорблашига асосланган.

Адсорбция методи рус олими М.С. Цвет томонидан 1903 йилда кашф этилган. Хроматографик методлар органик ва аорганик моддаларининг миқдорий анализида, шунингдек химия саноатида кенг қўлланилади.

Хроматографик анализ методларидан адсорбцион, ион алмашилиш, тақсимлиниш ва чуқутириш хроматографиялари лабораторияларда миқдорий анализ утказишда кенг қўлланилмоқда.

Адсорбцион хроматография бир ёки бир неча модданинг эритмаларидан молекулалараро кучлар таъсирида айрим ионларнинг таппаб адсорбцияланишига асосланган. Анализ килинаётган эритма хроматографик колонкадан — маида адсорбент доналари билан тулдирилган шиша найдан утказилади. Колонканинг пастки қисми иигичка ва унда шиша жумрак ёки қисқичли резина най булади. Анализда бюреткадан ёки махсус хроматографик колонкалардан фойдаланиш мумкин (23- расм).

Рангсиз адсорбентли колонкадан адсорбиланадиган модданинг рангли эритмаси утказилганда шиша найча ичидаги адсорбент устунида хроматограмма ҳосил қиладиган рангли қаватлар пайдо булади.



23- расм. Оддий хроматографик колонкалар:

1— микроанализ учун (ички диаметри 1 мм); 2,5 — қўп тарқалган; 6 — қўп миқдор моддаларни бир-бирдан ажратиш учун ишлатилади.

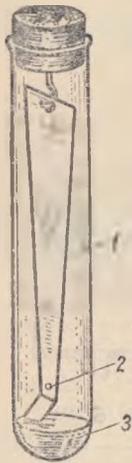
Анализ қилинаётган эритмада у ёки бу ионларнинг борлиги туғри-сида шу хроматограмма асосида фикр юритилади.

Адсорбентлар сифатида активланган кумир, ишқорий-ер металлари-нинг, шунингдек магний, алюминий ва шу сингари металлларнинг оксидлари ва гидроксидлари, силикагель кабилар ишлатилади. Адсорб-цион хроматография асосан эритмалар ҳолида диссоциланмайдиган модда (яъни электролитмас) ларни, буғлар ва газларни ажратиш учун қўлланилади. Масалан, CaCO_3 дан адсорбент сифатида фойдаланил-ганда бензол таркибидаги эритма ҳолидаги усимлик пигментларини бир-бирдан ажратиш мумкин.

Тақсимлаш хроматографияси эриган модданинг узаро аралаш-майдиған икки фазаси орасида тақсимланиши ҳодисасига асосланган.

Қоғоз хроматограммаси тақсимланиш хроматографиясининг бир туридир. Бунда турли қушимчалардан тозаланган махсус фильтр қоғозларидан фойдаланилади. Хроматографияни угказиш жуда осон. Текширилаётган эритма (масалан, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} катионлари аралашмасидан) пипетка ёрдамида бир томчи олинади ва четидан 1—2 см қолдириб фильтр қоғозга томизилади. Сунгра фильтр қоғоз ёпиқ камерага илиб қўйилади. Бунда қоғознинг текширилаётган эри-ма томизилган томони эритувчига ботиб туриши зарур (масалан, буга-нол ёки ацетон билан хлорид кислота аралашмаси ботиб туриши зарур), бунда эритувчи фильтр қоғоз буйлаб юқорига кутарила бош-лайди ва шу йўналишда аралашма таркибидаги компонентлар ҳам турлича тезликда ҳаракатланади (24- расм).

Маълум вақт утгандан сунг фильтр қоғоз камерадан чиқариб оли-нади, қўриштилади ва унга бир-бирдан ажратиладиган ионлар билан рангли бирикма ҳосил қилувчи реактив эритмасидан пуркалади. Маса-



24-расм. Қоғозда ўтказиладиган хроматография учун оддий камера:

1 — ўтказиладиган қоғоз;
2 — текшириладиган моддани қўйиш ўрни;
3 — эриткич.



25-расм. Айрым катионларнинг қўйиш ҳолати қилин хроматограммаси.

лан, Fe^{3+} ва Cu^{2+} катионлари калий гексацианоферрат $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Mn^{2+} иони эса кумуш нитрат AgNO_3 эритмалари билан рангли доғлар ҳосил қилади. Шундай қилиб, ионлар филтър қоғозда рангли бирикмалар ҳолида маълум тартибда жойлашади ва бу ҳодисага хроматограмма дейилади (25-расм). Хроматограмма таркиби текшириладиган аралашма ҳақида тулиқ маълумот беради.

Чуктириш хроматографияси ажратиладиган аралашма компонентлари билан чуктиргичдан ҳосил буладиган қийин эрийдиган бирикмаларнинг эрувчанлиги ҳар хиллигига асосланган.

Чуктириш хроматографияси утказиладиган колонка инерт модда (ёувчи) ва чуктирувчи реактивдан иборат булади. Чуктирувчи реактив текшириладиган эритма таркибидаги ионлар билан чукмалар аралашмасини ҳосил қилади ва улар уз эрувчанлигига кура колонка баладлиги буйлаб маълум кетма-кетликда жойлашади.

Таркибида Hg^{2+} ва Pb^{2+} ионлари мавжуд эритмани анализ қилишда шунча найча Al_2O_3 ; NaJ ларнинг 9:1 нисбатдаги аралашмаси билан тулдирилади. Сунгра

калчага аста-секин таркибида $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ тузларини сақловчи эритмадан томизилади. Эритма таркибидаги Hg^{2+} ва Pb^{2+} катионлари натрий йодид билан таъсирлашиб, кам эрувчан тузлар HgJ_2 ва PbJ_2 ҳосил қилади. Бунда жуда кам эрувчан HgJ_2 колонканинг юқори қисмига, PbJ_2 эса колонканинг пастки қисмига жойлашади. HgJ_2 жойлашган қават сарғиш-қизил, PbJ_2 жойлашган қават сарғиш рангга буялади.

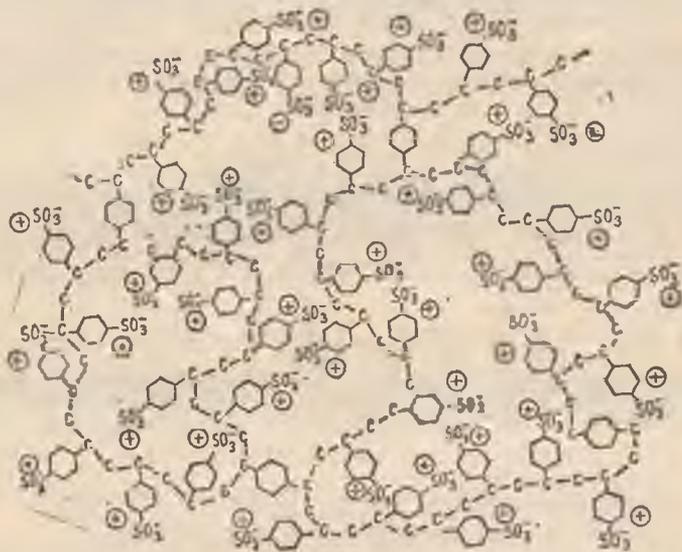
Чуктириш хроматографияси асосан электролитларни бир-биридан ажратишда қўлланилади. Хроматограммада текшириладиган эритма таркибидаги ҳар бир компонент алоҳида жойлашган булади. Шунга кура ионларни бир-биридан тулиқ ажратишда чуктириш хроматографиясидан фойдаланилади.

Ион алмашиниш хроматографияси анализ қилинаётган аралашма ионларининг адсорбентнинг ҳаракатчан ионларига алмашиниш реакцияларига асосланган. У миқдорий анализда текшириладиган модданинг таркибий қисмларини аниқлаш, қўшимча моддаларни ажратиш ва соф химиявий препаратлар олиш, электролитларнинг эритмадаги умумий концентрациясини аниқлаш ва бошқа мақсадларда кенг қўлланилади.

Ион алмашиниш хроматографиясида адсорбент сифатида юқори молекуляр бирикмалар — ионитлар ишлатилади. Улар сувда ва орга-

ник эритувчиларда деярли эримайдиган ва ион алмашиниш хусусиятига эга булган қаттиқ моддалардир. Адсорбент билан эритма орасида ионлар эквивалент нисбатларда алмашинади. Алмашиниш реакцияси қайтар булиб, массалар таъсири қонунига буйсунади.

Эритмалардан катионларни ютадиган адсорбентлар *катионитлар* дейилади. Катионитлар таркибида актив функционал группалар — SO_3H , — COOH , — OH (феноллар) мавжуд, бу группалар ионит скелети билан химиявий кучлар орқали боғланган булиб, эритмага ўтиб кета олмайди (26- расм). Бу функционал группалардан фақат водород H ионлари ёки уларнинг ўрнини эгаллаган катионларгина ўз ҳаракатчанлигини сақлаб қолади.



26- расм. Ионитнинг тузилиш схемаси.

Эритмалардан анионларни ютадиган адсорбентлар *анионитлар* деб аталади. Анионитлар таркибида ҳаракатчан (феноллардаги гидроксил группалардан ташқари) гидроксил группалар мавжуд.

Ион алмашинувчиларнинг алмашиниш ва регенерация (қайта тикланиш) процессларини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

Катионитларда:



бу ерда: R — эримайдиган смола таркибидаги органик радикал; Me^{n+} — эритма таркибида мавжуд булган катионлар. Катионнинг заряди қанча катта бўлса унинг радиуси шунча кичик бўлади ва катион катионитда шунча маҳкам ушланиб туради.

Сифат анализи курсидан маълумки, эритмада фосфат иони PO_4^{3-} мавжуд булса анализни ўтказиш, хусусан, Al^{3+} ва Fe^{3+} катионларини аниқлаш қийинлашади. Ион алмашинишидан фойдаланиб PO_4^{3-}

анионини ажратиш бошқа аналитик методларга нисбатан анча қулай. Текширилатган эритма н-формадаги катионит билан тулдирилган бюретка ёки найча орқали утказилади. Бунда катионлар смолада ушланиб қолади. PO_4^- ва бошқа анионлар катионит билан ушланиб қолмайди:



Фосфат ионларини тула йуқотиш учун колонка дистилланган сув билан ювилади. Сунгра тупланган катионлар колонкадан ундаги катионитни хлорид кислота билан ювиб сиқиб чиқарилади. Бу процесс катионитни қайта тиклаш ёки регенерация дейилади.



Регенерация қилинган катионит қайта ишлатиш учун яроқли. Ҳосил қилинган фильтрат эса катионлар аралашмаси сифатида текширилади.

Анионитларда:



бу ерда: R — анионит таркибидаги эримайдиган органик радикал A^{n-} — эритмада иштирок этувчи анион (PO_4^- , SO_4^- , NO_3^- , Cl^- ва бошқалар):



Анионитни регенерация қилиш, яъни уни OH^- формага утказиш; учун колонкадан ишқор утказилади:



Сунгра анионитни ортиқча миқдор ишқордан тозалаш мақсадида нейтрал реакциягача дистилланган сув билан ювилади.

Ҳар қайси ионит узининг ютиш сифимига эга. Ионитнинг ютиш сифими 1 г ионитга сорбиланадиган ионнинг миллиграмм-эквивалентлар сони билан ифодаланади. Купгина ионитларнинг ютиш сифими 1 дан 6—8 мг·экв/г гача булади.

Хроматографик колонкани ионит билан тулдиришдан аввал адсорбентни модда заррачаларидан, механик аралашмалардан тозалаш мақсадида дистилланган сув билан 2—3 марта ювилади ва буктириш учун 4—5 соат устига сув тулдириб қуйилади. Колонка тубига шиша пахтадан тампон қуйилади ва жумракни очиб, ионит колонка ювиб туширилади. Ионит қавати 8—10 см қалинликда бўлиши керак. Сунгра ионит қандай (Н—ёки OH^-) формада бўлиши кераклигига қараб 3% ли HCl эритмаси, ёки 5% ли Na_2CO_3 эритмаси билан, келин нейтрал муҳитга келгунча дистилланган сув билан ювилади. Ионит дончалари орасида ҳаво пуфақчалари қолмаслиги шарт.

Ионит дончалари юзага сузиб чиқмаслиги учун колонкадаги ионит устига пахта тампон қуйилади. Пахта тампон устида доимо 1 см қалинликда суюқлик бўлиши керак. Анализда битта колонка регенерациясиз 10—12 марта ишлатилиши мумкин.

Миқдорий анализда физик анализ методларидан радиометрик ва масс-спектрометрик анализ методлари энг кўп қўлланилади.

Радиометрик анализ текшириляётган модда таркибидаги радиоактив элементдан чиқаётган нурланишни улчашга асосланган. Унда аралашма таркибидаги радиоактивлик хусусиятига эга булган изотоплар миқдори аниқланади.

Радиоактив изотопларни аниқлашда уларнинг ярим емирилиш давридан ёки чиқариляётган нурланиш энергиясидан фойдаланилади. Миқдорий анализ практикасида радиоактив изотоплар α , β ва γ нурланишлари активлигини улчаш усулидан кенг фойдаланилади. Нурланиш заррачаларини қайд этишнинг бир қанча усули мавжуд. Колориметрик метод радиоактив модданинг нурланиши пайтида чиқарган иссиқлик миқдорини улчашга асосланган булса, фотографик метод радиоактив нурланиш таъсиридан фотоқоғознинг қорайиш даражасига асосланган. Амалда энг кўп қўлланиладиган радиоактив нурланиш утаётган муҳитдаги модданинг ионлашган ҳолатга утиш даражасини аниқлашга асосланган. Ана шу мақсадда аксарият ҳолларда Гейгер—Мюллер ҳисоблагичдан фойдаланилади. Бунда α , β ёки γ нурлар таъсирида ҳисоблагичнинг газ камерасидаги ионланиши туфайли электр токи вужудга келади, унинг кичик импульслари кучайтирилади ва ҳисоблагичда қайд этилади. Вақт бирлиги ичидаги импульслар сони ёрдамда радиоактив элементнинг айни модда таркибидаги миқдори ҳақида хулоса чиқарилади, бунда калибрланган графиклардан фойдаланилади. Анализ натижаларига космик нурлар ва табиий радиоактив моддалар таъсир қилмасин деган мақсадда текшириляётган намуна ва ҳисоблагич қўроғини камерага жойлаштирилади.

Радиометрик метод химиявий анализ методларига қараганда бир қадар афзалликларга эга. Радиометрик методнинг сезгирлик даражаси химиявий ва ҳатто физик-химиявий методларнинг сезгирлик даражасидан анча юқори. Масалан, радиометрик метод ёрдамида ^{60}Ni ва ^{60}Co изотопларининг 10^{-8} грамм, ^{137}Cs ва ^{76}As ларининг эса $3,4 \cdot 10^{-10}$ грамм миқдорини аниқлаш мумкин.

Радиометрик анализ методларининг аниқлик даражаси тахминан $\pm 5 - 20\%$ (нисбни хато) га тенг, яъни аниқлиги химиявий анализ методлариникидан паст. Шунга қарамадан радиометрик методлар кам миқдордаги элементлар учун энг кўп қўлланиладиган методлардан биридир.

Бу методлар асосан тозалик даражаси юқори булган металл таркибидаги микро қўшимчалар миқдорини аниқлашда қўлланилади.

Базан табиатда учрайдиган изотопларнинг радиоактивлигини улчаш йули билан ҳам элементнинг миқдорини аниқлаш мумкин. Қалийли уғитлар таркибидаги ^{40}K изотопини радиометрик усулда аниқлаш бунга мисол була олади.

Ҳозирги пайтда радиоактивацион анализ кенг қўлланилмоқда. Бу методнинг моҳияти қуйидагидан иборат: элементнинг барқарор (радиоактивмас) изотопи атом реакторларида нурлантириш йули билан радиоактив ҳолатга утказилади, сунгра унинг радиоактивлигини

улчаш йўли билан модда таркибидаги элементнинг миқдори ҳақида хулоса чиқарилади. Масалан, углерод атомлари ^{12}C протонлар билан нурлантирилганда азотнинг радиоактив изотопи ^{14}N ҳосил булади ва унинг ярим емирилиш даври 9,93 минутга тенг; у узидан позитронлар чиқариб нурланади. Бундан пулат таркибидаги углерод миқдорини аниқлашда фойдаланилади. Пулат намунаси протонлар оқими билан нурлантирилади ва унда ҳосил булган нурланиш интенсивлиги ўлчанади. Ҳосил булган нурланиш интенсивлиги пулат таркибидаги углерод миқдорига тўғри пропорционал булади. Бу усулда углерод миқдорини аниқлаш учун 5—10 минут вақт kifоя.

Протонлар оқими урнида нейтронлар оқими (10^{14} нейтронлар) $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$) дан фойдаланилганда радиоактивацион анализнинг сезгирлик даражаси яна ортади. Нейтрон — активацион метод ёрдамида темир таркибидаги $10^{-6}\%$ ва ҳатто ундан кам миқдордаги кобальт ва мисни аниқлаш мумкин.

Радиометрик метод химиявий реакцияларнинг механизмини ўрганиш учун ҳам қулай.

Миқдорий анализда масс-спектрометрия методи ҳам кенг қулланилади. Элементларнинг изотопларидан иборат аралашма таркибини ўрганишда бу методдан фойдаланиш мумкин.

Масс-спектрометрия методи электр ёки магнит майдони таъсирида ҳосил булган ионланган атом ва молекула ёки радикал оқимларнинг массасини аниқлашга асосланган.

Ажратилган заррачалар оқимининг турига қараб бу метод иккига: масс-спектрометрия ва масс-спектрографияга ажратилади. Биринчи ҳолда заррачаларни қайд этиш электр, иккинчи ҳолда эса фотография ёрдамида амалга оширилади. Бу усулларда анализни утказиш учун масс-спектрометр ёки масс-спектрографлардан фойдаланилади.

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар

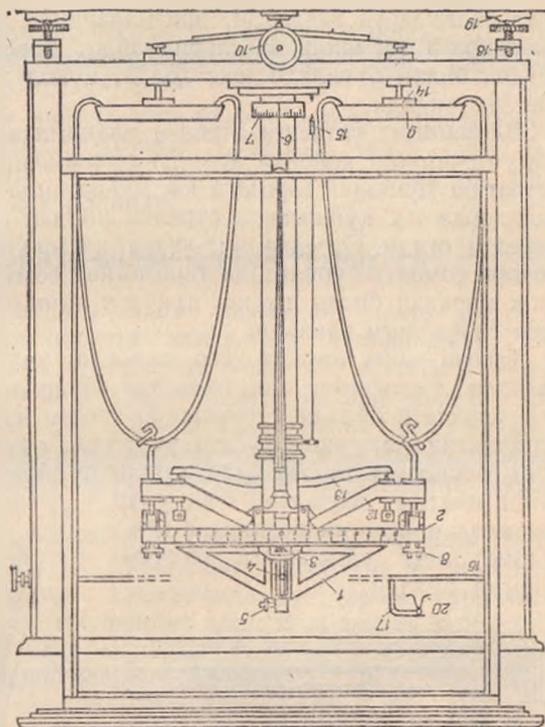
1. Миқдорий анализнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Миқдорий анализ уз олдига қандай мақсадлар қўяди?
3. Тортма анализ, ҳажмий анализ ва газ анализларнинг моҳияти нимадан иборат?
4. Миқдорий анализнинг физик ва физика-химиявий методлари ҳақида нималар биласиз?
5. Оптик анализ методи асосида нималар ётади?
6. Спектрнинг ультрабинафша, визуал ва инфрақизил соҳалари бир-бирдан нима билан фарқ қилади?
7. Фотоколориметр, спектрофотометр ва алаиға фотометри қандай мақсадларда ишлатилади?
8. Нефелометрия ва турбидиметрия методларининг моҳияти нимадан иборат?
9. Люминесцент анализ, эмиссион спектрал анализ методлари ҳақида нималар биласиз?
10. Электр-химиявий анализ методларининг моҳияти нимадан иборат?
11. Хроматография ҳақида нималар биласиз?
12. Ионитлар ва ион-алмаштириш ҳақида нималар биласиз?
13. Химиявий анализда қандай физик методлар қулланилади?
14. Активацион методлар ва масс-спектрометрия ҳақида нималар биласиз?

II БОБ ЛАБОРАТОРИЯ ЖИҶОЗЛАРИ

7-§. АНАЛИТИК ТАРОЗИЛАР

Миқдорий анализ практикасида ишлатиладиган асбоблардан бири аналитик тарозидир.

Ҳозирги вақтда турли конструкциядаги аналитик тарозилар ишлаб чиқарилган. Улардан энг кўп қўлланиладигани ВА-200 типидagi тарозидир. (27-расм). Унда намуна 0,0002 г гача аниқлик ёки, бошқа-



27- расм. Аналитик тарози.

1 — таъри шайини; 2 — Рейтер линейкаси; 3 — ўрта призма; 4 — оғирлик марказини кўчирдиган юк; 5 — ноль нуқтасини билжитадиган юк; 6 — стрелка; 7 — стрелка ҳаракатларини ҳисоблаш шкаласи; 8 — илмоқлар; 9 — тарози паллалари; 10 — арретир дастаси; 11, 12 ва 13 — арретир ричаглари; 14 — палла тормози; 15 — шовуи; 16 — рейтерни суриш мосламаси; 17 — рейтер учун илмоқ; 18 — тарози оёқлари; 19 — чуқурчали таг-ликлар; 20 — рейтер

ча айтганда, моддани туртинчи ишорагача аниқликда тортиш мумкин. Бундай тарозиларда кўпи билан 200 г модда тортиш мумкин.

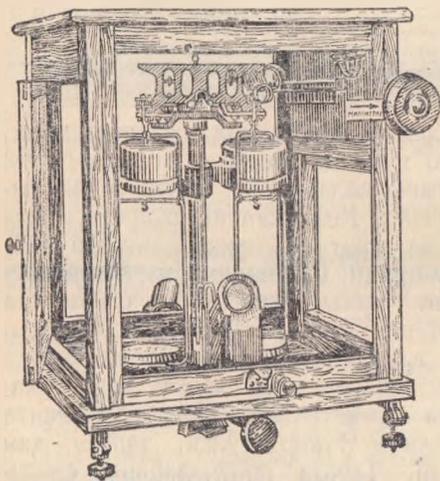
Аналитик тарозининг асосий қисми елкалари тенг ричаг ва колонкадан иборат булган тарози шайинидир. Колонканинг юқори қисмига ағат ёки пулатдан ясалган горизонтал пластинка маҳкамланган булиб, у шайин учун таянч вазифасини бажаради. Шайиннинг марказий қисмида, пастида пулат ёки ағатдан ясалган призма урнатилган, шайин ана шу призмага таяниб туради. Шайиннинг икки учига, марказий призмадан бир хил масофада қирралари юқорига қараган иккита бошқа призма урнатилган. Ён томонлардаги призмаларга «илгаклар» урнатилган булиб, тарози паллалари ана шу илгаклар ёрдамида шайинга осилиб туради. Призма қирралари қанча уткир булса, тарози ҳам шунча қуўғалувчан ва сезгир булади. Тарози призмаларини едир-

лишдан сақлаш учун тарозида махсус мослама — арретир мавжуд. Арретир тарози ишламай турган вақтда шайин ва паллаларни ушлаб туради. Шайин тарози ишлаб турган вақтдагина урта призмага таяниб туриши керак.

Арретир диски соат стрелкасига тескари буралганда, арретир пастга тушади, тарози иш вазиятини эгаллайди, бунда ҳамма призмалар агаг пластинкаларга таяниб туради. Арретир диски соат стрелкаси буйича бурилганда тарози арретирланади, яъни призмалар ва пластинкалар бир-биридан узоклашади. Бунда шайин ва илгаклар махсус таянчларга такалади, призмаларнинг кырралари узининг таянч юзаларига тегмайди ва едирилмайди. Арретир диски секин ва эҳтиётлик билан буралади, акс ҳолда, қупол ҳаракат қилинганда тарози ишдан чиқади.

Шайиннинг уртасига стрелка маҳкамланган, унинг унгла ва чапга силжишини колонка асосида маҳкамланган пастки шкала буйича кузатиш мумкин. Тарозига юк қўйилганда ёки иккала палласига тенг миқдорда юк қўйилганда стрелка нолдан икки томонга бир хил даражага оғади. Стрелканинг юқори қисмида кичикроқ гайка булиб, у юқори томонга сурилганда тарозининг сезгирлиги ошади, чунки оғирлик маркази билан таянч нуқтаси яқинлашади, пастга сурилганда эса сезгирлиги камаяди.

Тарози чанг, нам ва ҳаво кирмасин учун ойнали филоф пчида сақланади. Филофининг олд томонида кутариладиган ва икки ён томонида эшикчаси булади. Эшикчалар тарози палласига тошларни ёки тортиладиган намунани куйиш учунгина очилади. Эшикчаларни ёпганда кейингича тарози арреги рдан бушатилади ва тортилади. Филофнинг винтли оёқчалари бор, улар металлдан ясалган подкладка (филоф-тирма) нинг уймаларига маҳкамланган булади.



28-расм. АДВ-200 типдаги демпферли тарози.



29-расм. Аналитик тарози тошлари.

Оддий ва ДА-200 аналитик тарозилардан ташқари демпферли тарозилар АДВ-200 ҳам мавжуд (28-расм). Уларда ҳам 200 граммгача намунани тортиш мумкин. Демпферли тарозиларнинг оддин аналитик тарозилардан фарқи шундаки, тарози шайинининг чайқалишини тезда тухтатадиган ҳаво тинчлантиргич моламаси (демпферлари) бор.

Аналитик тарозиларда тортиш учун махсус қутичага жойлаштирилган тошчалар 100, 50, 20, 20, 10, 5, 2, 2, 1 г ёки 100, 50, 20, 10, 10, 10, 5, 2, 1, 1, 1 г ли набори булади (29-расм). Граммнинг улушлари ҳам худди шу системада берилди, лекин улар шаклига кўра фарқ қилади: 0,5 ва 0,05 граммли тошчалар — олтибурчак кўринишида, 0,2 ва 0,02 граммли тошчалар квадрат шаклида, 0,1 ва 0,01 граммли тошчалар учбурчак шаклида булади. 1 дан 100 граммгача булган йирик тошлар одатда латун (жез) дан ясалиб, уларга тилла суви юритилган ёки никелланган булади; майда тошчалар алюминий ёки никелдан ясалади. Тошлар кутисида учига суяк ёки пластмасса қопланган пинцет булиб, ана шу пинцет ёрдамида тошчалар тарозига қўйилади ёки олинади.

8-§. АНАЛИТИК ТАРОЗИЛАР БИЛАН ИШЛАШ ТЕХНИКАСИ

Намунани тарозидан тортишдан олдин тарозининг ноль нуқтаси, яъни тарозининг мувозанат ҳолатга келганлиги текширилади. Бунинг учун тарози арретирдан туширилади (яъни иш ҳолатига келтирилади) ва стрелканинг ҳаракати кузатилади, у иккала томонга бир хил оғиши лозим. Стрелка ноль булинмасидан унга ва чап томонга бир хил оғмаса, у ҳолда тарозининг ноль нуқтаси сурилган булади. Бунда тарози шайин учларидаги мувозанатлаш гайкаларини бураш ёрдамида мувозанат ҳолатга келтирилади.

Тарозининг ноль нуқтаси аниқланаётганда стрелка тебранишларининг батамом тухташини кутиб турмасдан ҳисоблаш йўли билан топилади. Арретир аста-секин туширилади ва тарози стрелкасининг ҳаракати кузатилади. Стрелканинг дастлабки иккита тебраниши ҳисобга олинмайди, чунки улар чайқалиш туфайли нотўғри булиши мумкин. Учинчи тебранишдан бошлаб стрелканинг унга оғиши мусбат ва чапга оғиши мафий шпора билан ёзиб борилади. Бунда бир томонда тебранишининг жуфт сонлари ҳисобланади, иккинчи томонда эса тоқ сонлари ҳисобланади. Стрелканинг силжиши уч булинмадан кам ва етти булинмадан кўп булмаслиги керак. Бундан тез силжиса ёки аксича, бирмунча секин силжиса, арретир қайтадан кутарилади ва эҳтиётлик билан туширилади.

Бир томонга уч ёки беш марта ва бошқа томонга икки ёки тўрт марта санадан сўнг, стрелканинг ҳар томонга оғишининг уртача арифметик сони ҳисоблаб чиқарилади. Сўнгра тошилган сонлар уртасидаги айирма иккига бўлинади, масалан:

Стрелканинг чапга силжиши	Стрелканинг унга силжиши
— 6,0 булинмага	+ 5,0 булинмага
— 5,5 — «» —	+ 4,5 — «» —
— 5,0 — «» —	

$$\frac{6,0 + 5,5 + 5,0}{3} = 5,5$$

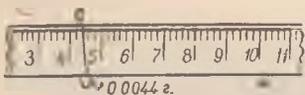
$$\frac{5,0 + 4,5}{2} = 4,7$$

$$\text{Ноль нуқтаси} = \frac{-5,5 + 4,7}{2} = \frac{-0,8}{2} = -0,4$$

Демак тарозининг ноль нуқтаси нолдан 0,4 бўлинма чапда туради.

Ноль нуқтаси аниқлангандан сунг намунани тортишга киришилади. Филофнинг чап эшикчаси очилади ва тарози палласининг уртасига тортиладиган буюм қўйилади. Буида тарози арретирланган бўли и керак. Чап эшикчани ёпиб, ундагиси очилади ва тарозининг унг палласи уртасига тортиладиган буюмдан оғирроқ тошча қўйилади. Эшикчани ёпиб, тарози иш ҳолатига келтирилади ва стрелканинг оғиши кузатилади. Бунда арретирни бутунлай очиш ярамайди. Арретир дискини стрелка қайси томонга оғаётганлигини яққол куришга имкон берадиган қилиб бураш кифоя. Стрелка унга оғаётган бўлса олинган тошча тортиладиган буюмдан энгил. Бу ҳолда тарози яна арретирланади, кейинги тошча қўйилади ва мувозанатга келган-келмаганлиги кузатилади. Шу тариқа аста-секин энг майда тошчагача қўйиб чиқилади, шундан кейин мувозанат ҳолати рейтер ёрдамида ҳосил қилинади.

Рейтернинг массаси 0,01 г. Агар у шкаланинг охирги унг бўлинмасига қўйилса, бу тарозига 0,001 г қўшимча юк қўйилганлигига тенг келади. Шкаланинг ҳар бир катта бўлинмаси 1 мг ёки 0,001 граммга туғри келади. Иккита катта (у ракамлар билан ифодаланган) бўлинма уртасидаги масофа 5 ёки 10 қисмга булинган ва 0,2 мг (0,002 г) ёки 0,1 мг (0,0001 г) га мувофиқ келади, 30- расмда курсатилган рейтер вазиятида шайини шкаласи буйича ҳисоблаш натижаси 0,0044 граммга тенг. Доимо рейтер ҳолатини узгартираётганда тарози, албатта, арретирланиши зарур.



30 расм. Шкаладаги рейтер.

Тортиш тугаллангандан сунг тошларни ҳисоблашга киришилади. Аввал тошчалар кутичанинг буш катакчалари буйича саналади ва ёзилади. Масалан, уячаларда 5,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,02; 0,01 г тошчалар йуқ, рейтер эса 5 ва 6 — катта бўлинмалар уртасидаги 4 — кичик бўлинмада турса, бу ҳолда: $5,0000 + 2,0000 + 1,0000 + 0,5000 + 0,0200 + 0,0100 + 0,0054 = 8,5354$ гр.

Демак, юкининг массаси 8,5354 граммга тенг. Сунгра тарози палласидан тошчаларни (каттасидан бошлаб) олиб уз жойинга қўйилади.

9- §. АНАЛИТИК ТАРОЗИЛАРНИ ИШЛАТИШ ҚОИДАЛАРИ

Аналитик тарозилар энг аниқ улчов асбобларидан бири ҳисобланади. Тарозини батартиб ва эҳтиётлик билан ишлатиш зарур. Акс ҳолда тарозининг сезгирлиги йуқолиши мумкин. Аналитик тарозида намунани тортишда қўйидаги қоидаларга риоя қилиш зарур.

1. Тарозида тортишдан аввал тарози ва тошчаларнинг ҳолатини текшириб кўриш зарур. (Шовун, шайин ва илгакларнинг ҳолатини кўздан кечириш, чуткача билан аста-секин чангдан тозалаш ва тарозини ноль нуқтасига қўйиш керак. Тарозида бирор камчилик борлиги сезилса, бу ҳақда ўқигувчига ёки лаборантга айтиш керак.

2. Тарозини жойидан силжитмаслик, уни силжитмаслик ва тебранишлардан эҳтиёт қилиш зарур.

3. Тарозида тортишдан олдин студент колонканинг рупарасида студда қулаи вазиятда утириши лозим, намунани тортиш вақтида стулни ўз жойидан қўзғатиш керак эмас.

4. Тортиладиган намуналар, идишлар температураси хона температурасида булиши керак. Бунинг учун тортиладиган намуна тарози олдида эксикаторда қарийб 25—30 минут сақланади.

5. Массаси улчанадиган намуна тарозининг чап палласига, тошчалар эса ун палласига қўйилади. Тарозида норма (200 г) дан ортиқча юкни тортмаслик лозим.

6. Моддани қоғозга қўйиб ёки туғридан-туғри тарози палласига тукиб тортиш ярамайди. Намунани бюкс, тигель, пробирка ёки соат ойнасига солиб тортиш тавсия этилади. Учувчан уювчи ва гигроскопик моддаларни герметик идиш (бюкс) ларда тортиш керак.

7. Тошчаларни учи мугуз ёки пластмассадан ясалган пинцет билан олиш мумкин. Уларни кул билан ушлаш ярамайди.

8. Анализ натижалари хатосиз булсин учун ҳамма тортишларни битта тарозида ва айнан уша тошчалар билан бажариш мақсадга мувофиқдир.

9. Тарози паллаларига юк қўйиш ва улардан юкни олиш, шушунгадек, рейтерни суриш вақтида тарози, албатта, арретирланган булиши лозим.

10. Дискини охиригача (уни қўйиб юбормаслик керак) эҳтиётлик билан айлантириб, тарози арретирланади ёки ундан бушатилади.

11. Тарози стрелкасининг тебранишлари филоф эшикчалари ёпиб қўйилгандан кейингина саналади, дастлабки икки тебраниш ҳисобга олинмайди.

12. Тортиш пайтида тарози паллаларининг қаттиқ чайқалишига йўл қўймаслик керак. Стрелканинг оғиш даражаси шкала булинмаларидан четга чиқмаслиги шарт.

13. Тортиш натижаларини иш дафтарига батартиб қилиб ўз вақтида ёзиб бориш керак.

14. Тарозидан фойдаланиб булгандан сунг уни арретирлаш, паллаларидан юк ва тошчаларни олиш, филоф эшикчаларини ёпиш, шайиндан рейтерни олиш ва ҳалқага илиб қўйиш керак.

Хозирги вақтда химия лабораториялари демпферли тарозилар билан жиҳозланмоқда. Бундан таро ида намуна массасини аниқлаш, одатдаги ВА—200 типидagi аналитик тарозида тортишга нисбатан бурмунча тез ва қулаи булиб, унда қўйидаги кондаларга рноя қилиш керак.

1. Тарозида тортишга киришишдан аввал ёритгичнинг штелсель вилкаси электр тармоғига уланади.

2. Тарозининг мувозанат ҳолати, яъни ноль нуқтаси текширилади. Бунинг учун тарози арретирдан бушатилади, бунда вейтограф экрани ёритгичи автоматик тарзда ишга тушади. Экранда микрошкalanнинг катталашган тасвири пайдо булади. Агар тарози соzланган булса микрошкalanнинг ноль булинмаси экран уртасидаги ҳисоблаш олиб бориладиган вертикал чизикқа мос тушиши кузатилади. Агар улар мос тушмаса, микрошкalanнинг силжитиш винтини бураб, микрошкalanнинг ноль булинмаси экрандаги чизик билан устма-уст туширилади.

3. Тарозига юк ва тошчаларни қуйиш ёки ундан олиш пайтида тарози арретирланган ҳолатда булиши керак.

4. Тарозининг чап палласига тортиладиган намуна ёки идиш, ун палласига тошлар қуйилади ва 1 граммгача аниқлик билан тортилади. Граммнинг ундан бир ва юздан бир улуклари арретирланган ва эшиклари беқитилган тарозининг ёилофи сиртига урнатилган ташқи ва ички дискларни бураш йули билан бажарилади. Бунда қузғалмас стрелка рупарасига дискнинг ҳар хил рақамлари келтирилади ва ҳар гал микрошкalanнинг курсатишларига эътибор берилади. Дисклардаги сонлар планкага илинган майда тошчалар массасини курсатади. Агар ташки дискда курсаткичнинг рупарасида 5 рақами, ички дискда 8 рақами турса, массаси 580 мг ёки 0,58 г булади.

5. Намуна массаси тўртинчи пунктдаги тартибда 0,01 г гача аниқлик билан улчангандан сунг арретир диски охиригача буралади ва мувозанат ҳолатида микрошкalanнинг қайси булинмаси экрандаги чизик билан мос келиши кузатилади. Шкаладаги йирик булинмаларнинг мусбат (+) ёки манфий (—) ишорали рақамлари бор ва улар граммнинг мингдан бир улукларини ҳисоблаш учун хизмат қилади. Мусбат ишора мазкур массани тарозига қуйилган тошчалар массасига қушиш кераклигини, манфий ишора эса мазкур массани тошчалар массасидан айириб ташлаш зарурлигини курсатади. Мисол учун, атайлик тарозига 1,58 г массадаги тошчалар қуйилган. Экраи чизиги + 4 ва + 5 рақамлари уртасидаги бешинчи майда булинма билан устма-уст тушса, бунда тарозига қуйилган тошчаларга 0,0045 граммни қушиш керак. Хуллас тортиладиган намунанинг массаси: $1,58 + 0,0045 = 1,5845$ г булади.

6. Намунани тартиб булгандан сунг намуна ва тошчалар тарозидан олинади. Майда тошчаларни олиш учун ички ва ташқи дискларнинг ноль булинмасини қузғалмас стрелка рупарасига қуйиш керак.

III БОБ

ТОРТМА АНАЛИЗ

10-§. ТОРТМА АНАЛИЗНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ

Текширилайётган модда намунаси сувда ёки бошқа бирор эритувчида эритилади ва аниқланадиган элемент реактив таъсирида кам эрувчан бирикма ҳолида чуқтирилади. Ҳосил булган чуқма филтрлаш йули билан ажратиб олинади, ювилади, қурилади, қаттиқ киздирилади, хона температурасига қадар совитилади ва ниҳоят тарозини

да тортилади. Сўнгра текшириляётган модда таркибидаги элементнинг процент миқдори ҳисобланади.

Тортма анализ модда таркибидаги элементлар миқдорини аниқлашда кенг қўлланилади. Бу метод ёрдамда фосфоритлар, апатитлар, фосфорли ўғитлар, тупроқ ва озуқалар таркибидаги фосфорни аниқлаш мумкин. PO_4^{3-} иони NH_4MgPO_4 тузи ҳолида чуқтирилади, у қаттиқ қиздирилганда $Mg_3P_2O_7$ (магний пирофосфат) га айланади. Оҳактош, доломит ва силикатлар таркибидаги кальций миқдорини ҳам аниқлаш мумкин. Бунда Mg^{2+} иони NH_4MgPO_4 ҳолида, Ca^{2+} иони эса CaC_2O_4 ҳолида чуқтирилади. CaC_2O_4 қаттиқ қиздирилганда CaO ҳосил бўлади. Алюминий, темир, кремний ва бошқа элементларнинг миқдорини аниқлаш мумкин. Шунингдек тузлар таркибидаги кристаллизация сувини, тупроқ, ўғит ва усимлик туқималари таркибидаги гигроскопик сувнинг процент миқдори топилди.

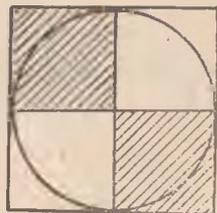
Миқдорий анализ утказиляётганда куйидаги кетма-кетликка амал қилинади: 1) уртача намуна олиш ва уни анализга тайёрлаш, 2) намунани улчаб олиш, 3) эритиш, 4) аниқланадиган элементни тулиқ чуқтириш, 5) филтрлаш йули билан ҳосил булган чуқман ажратиш, 6) чуқман ювиш, 7) чуқман қуришти ва қаттиқ қиздириш, 8) тортиш, 9) анализ натижаларини ҳисоблаш.

Анализ натижаларининг туғрилиги тажрибанинг аниқ бажарилишига боғлиқ.

11-§. МОДДАНИ МИҚДОРИЙ АНАЛИЗГА ТАЙЁРЛАШ

Миқдорий анализда купинча кўп жинсли модданинг химиявий таркибини аниқлашга туғри келади. Ишлаб чиқаришда куп миқдордаги моддалар (ўғитлар, заҳар-химикатлар, тупроқ ва шунга ухшашлар) нинг уртача химиявий таркибини аниқлашга туғри келади. Бундан моддани анализга тайёрлаш ундан уртача намуна олишдан иборат бўлади. Уртача намуна олиш модданинг физикавий ҳолатига, унинг тузилишига, идишда қандай жойлашганлигига, шунингдек, маҳсулог ҳажмининг катта-кичиклигига боғлиқ бўлиб, текшириладиган модданинг таркибини тулиқ акс эттириши лозим. Акс ҳолда анализ натижаси хато бўлиши мумкин.

Уртача намуна олиш усулларидан бири квадратлаш ҳисобланади. Бунинг учун модданинг ийрик булакларни майдаланади ва қоғоз сиртида квадрат ёки доира шаклида (31-расм) бир текис ёйилади. Сўнгра бу квадрат диагоналар буйича турт қисмга булинади ва иккита қарама-қарши сектордаги модда ташлаб юборилади, қолган иккитаси эса бир-бирига қўшилади. Квадратлаш операцияси намуна массаси қарийб 25 г қолгунча бир неча марта такрорланади. Сўнгра анализ қилинаётган модда чинни ёки агат ҳовончада майдаланади ва бюксга солинади. Шу тариқа ҳосил қилинган бир жинсли материалдан анализ учун намуна тортиб олинади.



31-расм. Моддани олишнинг усулини ёйиш ва уртача уртача намуна олиш.

Айрим ҳолларда модда таркибидаги элементларнинг процент миқдорини аниқлаш йули билан модда формуласи келтириб чиқарилади. Бундан ҳолларда анализ учун ишлатиладиган моддани бегона қушимчалардан тозалаш керак. Моддани анализга тайёрлашда қайта кристаллаш методидан фойдаланилади. Қайта кристаллаш усули фақат кристалл моддалардан механик қушимчаларни ажратиб ташлашда ишлатилади. Кристалл модда, иложи борича, камроқ ва температураси 90—95°C гача қиздирилган эритувчида эритилади. Қайноқ туйинган эритма ундаги эрмай қолган моддалардан ажратиш мақсадида филтрланади. Филтрат йиғилади ва муз ёрдамида совитилади. Натижада тозаланиши зарур булган модда кристаллари ажратиб олинади ва филтр қоғоз орасида қурилади. Агар зарур булса қайта кристаллантирилади.

Тозаланган намунадан анализ учун тортим олинади.

12-§. ТОРТИМ МИҚДОРНИ ТАҢЛАШ

Тортим анализ учун керакли модда миқдоридир. Тортим миқдори канча куп булса, элементнинг нисбий аниқланиш даражаси шунча ишончли булади. Аммо тортим миқдорининг куп булишининг салбий томонлари ҳам бор, яъни чуқтириш процессида ҳосил қилинган чуқмани филтрлаш қийинлашади, уни ювиш ёки киздириш учун куп вақт кетади. Акинча, тортим миқдори кам булса, намунани тарозида тортишда ва бошқа операцияларда йул қўйиладиган кичик четланиш сезиларли хатоликка олиб келади. Шундай қилиб, тортим миқдори анализ давомидаги чуқтириш процессида ҳосил буладиган чуқма миқдорига қараб танланади. Масалан, диаметри 7 см ли қоғоз филтрдан фойдаланиб кристалл ҳолатдаги 0,5 г BaSO_4 ни осонгина филтрлаш мумкин. Аммо шунча миқдордаги $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг ёки $\text{H}_2\text{SiO}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ силикат кислотанинг аморф, ивнқ чуқмалари билан ишлаш қийин. Аморф чуқмаларнинг массаси 0,1—0,3 г атрофида, чуқма кристалл булса унинг массаси 0,5 г га яқин бўлиши керак. Ана шунинг учун ҳам ҳосил буладиган чуқманинг ва аниқланаётган элементнинг тахминий миқдорини ҳисобга олган ҳолда тортим массаси белгилаб олинади.

Масалан, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тузи таркибидаги барий миқдорини аниқлашда канча тортим олиш кераклиги куйидагича ҳисоблаб топилади. Маълумки, BaSO_4 кристалл ҳолатдаги модда, шунинг учун чуқма 0,5 г булиши мумкин.

Демак, 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 233,43 г BaSO_4 ҳосил булади.

x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 0,5 г BaSO_4 ҳосил булади

$$x = \frac{244,31 \cdot 0,5}{233,43} = 0,52 \text{ г}$$

Анализ учун $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 0,5—0,6 г атрофида тортим олинади.

Тортим миқдори ҳисоблаб чиқилгач, модда дастлаб техно-химиявий тарозида, сунгра аналитик тарозида тортилади. Бунда аввал буш бюкснинг (ёки соат ойнасининг), сунгра модда солинган бюкснинг

массаси аниқланади ва иккала натижа айирмасидан модданинг массаси топилади ёки аввал модда солинган бюксни тарозида тортиб, сунгра ичидаги моддани бошқа стаканга солиб, бюкс яна тортилади ва иккала натижа айирмасидан тортим массаси аниқланади.

13-§. ТЕКШИРИЛАЁТГАН МОДДА ТОРТИМИНИ ЭРИТИШ

Агар текширилаётган модда сувда эрувчан булса, бюкс ёки соат ойнасидаги модда тортимн 200—300 мл сигимли стаканга солинади ва имкони борича озроқ миқдор дистилланган сувда эритилади. Тезроқ эрисин учун стакандаги модда стакан оғзини соат ойнаси билан беркитган ҳолда, секин қиздирилади. Стакандаги аралашмани каттиқ қайнатишга йул қўймаслик учун аста-секин қиздирилади.

Текширилаётган модда сувда эрмайдиган булса уни кислотада (сирка, хлорид, нитрат, сульфат кислоталарда) ёки зар сувида (1 ҳажм HNO_3 ва 3 ҳажм HCl) эритилади.

Тортимни эритиш учун қандай кислота олиш кераклиги эритиладиган модда билан кислотанинг узаро таъсирлашувига кура белгиланади. Масалан, оҳактошни эритиш учун сульфат кислота эмас, хлорид кислота олиш керак, акс ҳолда кам эрувчан CaSO_4 ҳосил булади.

Тортимни эритиш учун мос эритувчи танлашнинг иложи булмаса модда NaOH , Na_2CO_3 ёки K_2CO_3 билан бирга суюқлантирилади. Сунгра ҳосил булган қотишма дистилланган сувда эритилади. Эритмадаги ортиқча кислота нейтралланади, анализга халал берувчи ионлар йўқотилади ва ҳоказо.

14-§. ЧҶКТИРИШ

Миқдори аниқладиган элемент ёки бирикмани кийин эрийдиган модда ҳолида чўктириш тортма анализда энг муҳим операция ҳисобланади. Чўктиришни туғри амалга ошириш учун чўктирувчинини туғри танлаш, уни керакли миқдорда олиш, чўктириш қондаларига тулиқ риоя қилиш, чукиш тулиқ амалга ошганлигига ишонч ҳосил қилиш керак.

Ҳосил буладиган чўкмага қўйиладиган талабларга қараб чўктирувчи реагент танланади. Тушадиган чўкма таркиби шу ион учун чўктириладиган шакл деб аталади, у имкони борича кам эрувчан бўлиши керак. Масалан, Ba^{2+} иони карбонат, оксалат, хромат ва сульфат ионлари билан кам эрувчан тузлар ҳосил қилади.

$\text{ЭК}_{\text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1,6 \cdot 10^{-7}$; $\text{ЭК}_{\text{BaCrO}_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}$; $\text{ЭК}_{\text{BaCO}_3} = 8,0 \cdot 10^{-9}$; $\text{ЭК}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. Демак, тортма анализда Ba^{2+} ионини аниқлашда уни BaSO_4 ҳолида чўктириш мақсадга мувофиқ келади.

Чўкма йирик кристаллардан иборат булса, уни филтрлаш ва ювиш йули билан қушимчалардан тозалаш мумкин. Шундан кейин чўкма қиздирилади. Масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ темир гидроксидининг чўкмаси қиздирилганда тулиқ темир (III)-оксиди Fe_2O_3 га айланади. Fe_2O_3 тортиладиган шакл дейилади ва анализ охирида унинг массаси тарозида ўлчанади. Масалан, Al^{3+} алюминий иони учун $\text{Al}(\text{OH})_3$

алюминий гидроксид чуқтириладиган шакл булиб, алюминий (III)-оксид Al_2O_3 , тортиладиган шаклдир.

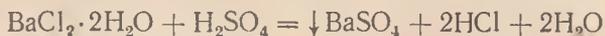
Тарозида тортиладиган модда очиқ ҳавода сув буғларини ва карбонат ангидридни ютиб ёки парчаланиб ўз массасини ўзгартирмайдиган булиши керак. Шунда тарозида тортиш пайтида чуқмани фильтр-га утказишда ва бошқа операцияларда йўл қўйилиши мумкин бўлган хатолар анализ натижасига кам таъсир этади. Масалан, хром миқдорини хром (III)-оксид Cr_2O_3 (молекуляр массаси 152 г) ва барий хромат $BaCrO_4$ (молекуляр массаси 253,3 г) ҳолида аниқлаш мумкин. Cr_2O_3 чуқмасидан 1 мг йўқотилса хромга ҳисобланганда хато 0,7 мг ни ташкил этади; $BaCrO_4$ чуқмасидан 1 мг йўқотилганида эса хромни аниқлашдаги хато 0,1 мг ни ташкил этади. Хуллас йўл қўйилган бир хилдаги абсолют хато, тортиладиган шаклнинг молекуляр массаси катта бўлган ҳолатда анализ натижасининг аниқлик даражаси катта булади.

Миқдорий анализда олинган натижанинг аниқлиги чуқтирувчи реагентни туғри танлашга ҳам боғлиқ. Чуқтирувчи реагент учувчан булиши керак, чунки уни чуқмадан ювиш йўли билан йўқотишнинг иложи бўлмаса, қиздирилганда чуқмадан учиб кетиши керак. Масалан, Ba^{2+} катионини барий сульфат ҳолида чуқтиришда сульфат кислота ишлатилади, чунки у K_2SO_4 , Na_2SO_4 ва бошқа тузларга нисбатан учувчан. Ана шу сингари мулоҳазалардан сўнг Fe^{3+} темир катионини чуқтиришда KOH , $NaOH$ лар эмас, балки NH_4OH ишлатилади.

Чуқтирувчи реагентнинг чуқтириладиган ион билан селектив таъсирлашишига ҳам алоҳида эътибор бериш керак. Акс ҳолда халал берувчи ионларни эритмадан йўқотиш зарур булади. Селектив (танлаб) таъсир этиш борасида органик реагентлар алоҳида ўринни эгаллайди, улар миқдорий анализ практикасида кенг қўлланилади.

Чуқтириш процессида ҳисобланган, аниқ миқдордаги реагентдан фойдаланиш керак. Ҳисоблашда чуқтириладиган ионнинг эритмадаги миқдори асос қилиб олинади. Масалан, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ тузи таркибидagi Ba^{2+} ионининг миқдорини аниқлаш учун 0,5215 г тортим улчаб олинди. Ba^{2+} ионларини тулиқ чуқтириш учун 2 н концентрацияли H_2SO_4 эритмасидан қанча ҳажм керак булади?

Бу масалани ечиш учун, аввало $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ билан H_2SO_4 нинг узаро таъсирлашуви реакцияси тенгламасини тузамиз:



Тенгламадан курниб турибдики, 244,31 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ тузи билан таъсирлашиш учун 98 г H_2SO_4 керак; бу миқдор 2 н концентрацияли эритманинг 1000 мл ҳажмида булиши мумкин. Бундан қуйидаги пропорция келиб чиқади:

$$244,31 \text{ г } BaCl_2 \cdot 2H_2O \text{ тузи учун } 1000 \text{ мл } 2 \text{ н } H_2SO_4 \text{ сарфланади}$$
$$0,5215 \text{ г } BaCl_2 \text{ —} \text{»} \text{—} \quad \quad \quad x \text{ мл } 2 \text{ н } H_2SO_4 \text{ —} \text{»} \text{—}$$

$$\text{Бундан } x = \frac{1000 \cdot 0,5215}{244,31} = 2,23 \text{ мл.}$$

Ҳисоблашдан куриниб турибдики, Ba^{2+} ионларини тулиқ чуқтириш учун 2 н концентрацияли сульфат кислота эритмасидан 2,23 мл

олиш керак. Амалда 2,23 мл билан BaSO_4 ни тулик чуқтириб бўлмайди, чунки абсолют эримайдиган модда нуқлиги туфайли BaSO_4 чуқмаси устида чуқмаган Ba^{2+} ионлари қолади. Ана шу туфайли Ba^{2+} ионларини тулик чуқмага утказиш тадбирлари курилади. Шулардан бири BaSO_4 тузининг эрувчанлик кўпайтмасига асосланган методдир.

Маълумки, чуқма BaSO_4 устидаги эритма шу электролитнинг туйинган эритмаси ҳисобланади. Маълум температурада ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасига тенг.

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

Эритмада чуқмай қолган Ba^{2+} ионларини тулик чуқмага ўтказиш учун чуқтирувчи SO_4^{2-} ионнинг эритмадаги концентрациясини ошириш керак, яъни сульфат кислотадан ҳисоблаб топилган миқдордан кура мулроқ қушиш керак бўлади.

Тажриба шунни кўрсатадики, ионни тулик чуқтириш учун чуқтирувчи реагентдан 1,5 ҳисса кўпроқ олиш керак. Реагентдан ҳаддан ташқари мул қушиш ҳам зарарли, чунки чуқма комплекс бирикмалар ёки нордон тузлар ҳосил булиши натижасида эриб кетиши мумкин. Демак, BaSO_4 тузи ҳолида Ba^{2+} ионини тулик чуқтириш учун 2 н концентрацияли сульфат кислота эритмасидан 2,23 мл эмас, балки 3,5 мл олиш керак.

Чуқтириш процессида ҳосил бўладиган чуқмалар кристалл ёки аморф ҳолида булиши мумкин. Аморф ва кристалл чуқмаларнинг ҳосил булиш шароитлари ҳар хил.

Кристалл чуқмалар ҳосил булишида куйидагиларта эътибор бериш керак. Агар чуқма майда кристаллар ҳолида булса, у филтър тешикларидан ўтиб, аниқланадиган элементдан бир қисмининг йўқолишига сабаб булиши мумкин. Бундан ташқари, майда кристаллар филтър тешикларини тўлдириб эритманинг филтърланиш процессини секинлаштиради. Шуларга кура кристалл моддаларни чуқтиришда имкони борича йирик кристаллар ҳосил қилишга ҳаракат қилинади.

Кристалл ҳолидаги чуқма ҳосил булиш бир-бирига боғлиқ икки процесдан иборат: кристалланиш марказларининг ҳосил булиши ва уларнинг ўсиши. Кристалланиш марказларининг камроқ ҳосил булгани маъкул, кристалларнинг ўсиш процессини эса тезлаштириш зарур. Бунинг учун ута туйиниш даражаси камроқ эритмадан чуқма ҳосил қилиш керак. Чунки ута туйинган эритмаларда жуда кўп кристалланиш марказлари ҳосил булиб, улар усмасдан қолади.

Кристалл чуқмалар ҳосил қилиш учун 25-жадвалда келтирилган маълумотларга риоя қилиш керак. Бундай ҳолда ҳам йирик кристаллар билан бир қаторда майда кристаллар ҳосил булиши мумкин. Уларнинг соини камайтириш мақсадида эритма бир неча соатга тинч қолдирилади. Бу процесс кристалларнинг етилиши деб аталади. Бу вақт мобайнида кўпинча майда кристаллар ҳисобига катта кристаллар усади. Температуранинг кутарилиши кристалларнинг етилиш даврини кичқартиради. Шунини ҳисобга олиб, тажриба утказилаётган стакан иссиқ жойда, масалан, иссиқ сувли сув ҳаммомида қолдирилади.

Чўктириш процессида купинча аморф чукмалар ҳам ҳосил бўлади. Аморф чукмаларда коллоид ҳолатга утишга мойиллик катта. Бу процесс пептизация деб аталади. Коллоид заррачалар филтрдан бемалол утади, натижада чукманинг анча қисми йўқолади. Аморф чукма ҳосил қиладиган моддаларни чўктиришда асосий эътибор коллоид эритма ҳосил булишининг олдини олишга қаратилган булиши керак. Аморф чукмалар ҳосил булиш шароитлари 25-жадвалда курсатилган. Масалан, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ва бошқа гидроксидларнинг аморф чукмаларини ҳосил қилишда 24-жадвалдаги маълумотлардан фойдаланиш мумкин.

25-жадвал

Кристалл ва аморф моддаларнинг чуқиш шароитлари

Чўктириш шароитлари	Эришиладиган натижа
Кристалл моддаларнинг чуқтирилиши	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Чўктиришни етарли даражада суюлтирилган текширилаётган модда ва чуқтирувчи реактив эритмаларидан фойдаланиб утказиш керак. 2. Реактив эритмасини аста-секин томчилаб қушиш керак, бунда текширилаётган эритма шиша таёқча билан аралаштириб турилади. 3. Чўктиришда текширилаётган модда ва реактив эритмалари бир оз иситилган булиши керак. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Чукманинг ҳосил булиши секинлашади, яъни йирик кристаллар ҳосил булиши учун шароит яратилади, қушимчаларнинг биргалашиб чуқниши камаяди. 2. Қушилган реактив томчиси текширилаётган эритма ҳажмида суюлтирилади. 3. Температура ортганда чукма ҳосил булиши секинлашади ва йирик кристаллар ҳосил булиши учун шароит яратилади.
Аморф моддаларнинг чуқтирилиши	
<ol style="list-style-type: none"> 1. Чуқтириш мувофиқ электролит-коагулятор иштирокида утказилади. 2. Чуқтиришни текширилаётган модда ва реактив эритмаларини иссиқ ҳолда утказиш керак. 3. Чуқтириш текширилаётган модда ва реактивнинг концентрланган эритмаларидан фойдаланиб утказилади. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Пептизациянинг вужудга келишига йул қуйилмайди. 2. Пептизациянинг вужудга келишига йул қуйилмайди. 3. Эритманинг ҳажми кичик булади. Шунга мувофиқ чукма ҳажми кичик булади.

Аморф чукмаларни филтрламасдан узоқ қолдириб булмайди, чунки чукма зичлашиб, ўз ҳажмини кичрайтиради ва кейинги тозалаш билан боғлиқ булган ювиш процессини қийинлаштиради. Бундан ташқари чукма ўз сиртига эритмадан турли қушимчаларни адсорбциялаши, яъни ифлосланиши ҳам мумкин. Бу сабабларга кура аморф чукма ҳосил қилингандан сунг, у бир неча минут тинч қолдирилади, сунг филтрланади.

Аморф ёки кристалл чукмалар ҳосил булгандан сунг, уларни филтрлаб ажратишдан олдин модданинг тулиқ чуқканлигини аниқлаш зарур. Чукма устидаги эритма тиниқ булгандан кейин чукмани лойқалатмай, стакан девори буйлаб аста-секин 2—3 томчи чуқтирувчи реактив эритмаси томизилади. Томчи тушаётган жойда эритма лойқаланмаса модда тулиқ чуқкан булади. Акс ҳолда эритмага яна бир неча миллилитр чуқтирувчи реактив эритмаси қушилади, шиша

таёқча билан аралаштирилади, яна қиздирилади ва чуқма етилтириш учун қолдирилади. Модданинг тулиқ чуқканлиги филтёрлашдан о'дин ҳам текширилади.

15-§. ФИЛЬТРАШ ВА ЧУҚМАНИ ЮВИШ

Ҳосил қилннган чуқма филтёрлаш йули билан эритмадан ажратилади, чуқма таркибда асосий моддадан ташқари қушимчалар ҳам булиши мумкин. Филтёрлаш процесси туғри бажарилса анализ натижасида хато кам булади.

Филтёрлаш кулсиз филтёрларда амалга оширилади. Бундай филтёрлар қуйдирилганда жуда оз кул ҳосил булади, уни ҳисобга олмаса ҳам булади. Бундай филтёрлар тайёрлашда уларга HCl ва HF билан ишлов берилади, кўпчилик минерал моддалар бу кислоталарда эриб филтёрдан чиқиб кетади. Филтёр кулининг массаси филтёр уралган қоғозга ёзиб қуйилади. Агар кулнинг массаси 0,0002 г дан ортиқ булса, у филтёр билан ўраб қиздирилган чуқма массасидан айриб ташланади.

Саноатда диаметри 6, 7, 9 ва 11 см, зичлиги ҳам турлича булган кулсиз филтёр қоғозлар ишлаб чиқарилмоқда. Филтёрлар зичлигини фарқлаш учун улар зичлигига мос равишда турли рангдаги қоғозлар билан ўралган булади.

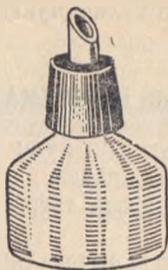
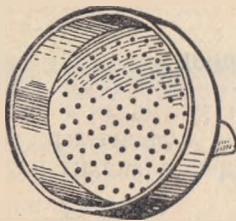
Қора (ёки қизил) лента билан уралган филтёрлар. Уларнинг зичлиги энг кам, шунинг учун чуқмали эритма тез филтёрланади. Аморф чуқмалар масалан, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ ва бошқа гидроксидларнинг чуқмалари ана шундай филтёрлар ёрдамида ажратилади.

Оқ лента билан уралган филтёрлар уртача зичликка эга. Улар кристалл чуқмалар учун мулжалланган.

Кук лента билан уралган филтёрлар энг зич булиб, улар майда кристаллардан иборат чуқмаларни масалан, $BaSO_4$, CaC_2O_4 ва бошқаларни филтёрлаш учун қўлланилади.

Филтёрлашни бошлашдан олдин чуқма миқдорига қараб тегишли улчам ва зичликдаги филтёр танланади. Чуқма филтёрнинг ярмидан кам ҳажми эгаллайдиган булиши керак, акс ҳолда чуқмани ювишда қийин булади. Филтёр букланади ва бурчаги 60° булган воронкага солинади. Филтёр билан воронка деворлари ораида ҳаво қолмаслиги керак. Филтёр воронка четидан 5 мм пастда туриши лозим. Воронканинг филтёр юқорисидаги деворлари қуруқ булиши керак. Филтёр воронкага туғри қуйилган булса, у дистилланган сув билан тулдирилганда сув тез оқиб тушади; акс ҳолда филтёрни алмаштириш керак. Баъзан шиша воронка урнига чиппидан ясалган ва ичига қоғоз филтёр жойлаштириладиган Бюхнер воронкасида (32-расм) фойдаланилади. Бюхнер воронкасида филтёрлашни тезлаштириш мақсадида уни вакуумли системага улаш мумкин (33-расм).

Филтёрли воронка штатив ҳалқасига урнатилади ва унинг тагига филтратни йиғиш учун стакан қўйилади. Воронка учининг қия томони стакан деворига тегиб туриши керак. Филтёрлашдан олдин чуқмали стаканинг тумшугига ташқи томонидан озгина вазелин



32- расм. Бюхнер воронкаси.

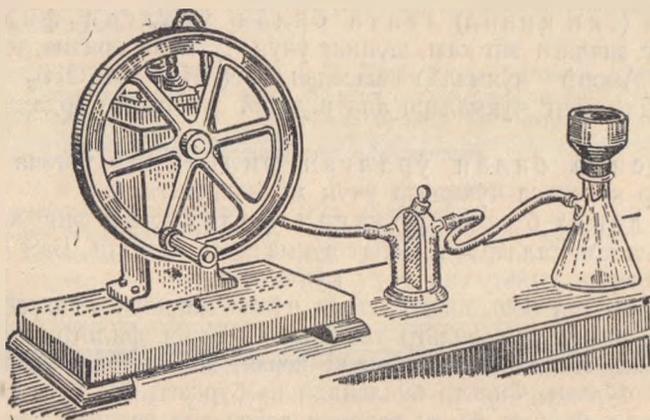
чукма декантация йули билан ювилади. Бунинг учун чукмага ювгичдан озроқ сув қуйиб, чукма таёқча ёрдамида чайқатиб лой қалантирилади ва яна тиндириш учун қолдирилади. Сунгра чукма устидаги тиндирилган суюқлик эҳтиётлик билан қайтадан филтрга қуйилади.

Чукма сувда сезиларли даражада эрувчан булса, унинг эрувчанлигини камайтириш учун ювгичдаги суюқлыкка чуқтирувчи ионли

суртилади, шундай қилинганда филтрланадиган суюқлик стакан деворидан ташқарига оқиб тушмайди.

Чукма устидаги тиниқ суюқлик эҳтиётлик билан филтрга қуйилади, бунда идиш тубидаги чукмани лой қалатмасликка ҳаракат қилинади.

Чукма устидаги суюқликнинг қарийб ҳаммаси қуйилгандан сунг, стаканда қолган



33- расм. Вакуумли насосда филтрлаш процессини тезлатиш мосламаси.

эритмадан озроқ қушилади. Сунгра чукма ювилади. Ювилган чукма филтрга утказилади. Бунинг учун чукмани озроқ миқдор чайинди суюқлик билан аралаштириб, лойқалантирилади ва шиша таёқча ёрдамида аста-секин филтрга утказилади. Стакан деворларида қолган заррачалар ювгич ва шиша таёқча ёрдамида ювиб туширилади.

Чукма тоза сув билан ювилганда унинг бир қисми йуқолиши мумкин. Бу коллоид эритмалар ҳосил булиши ёки гидролиз туфайли булиши мумкин. Чукманинг эрувчанлигини камайтириш мақсадида тартибда чуқтирувчи ион булган электролит-коагулятор қушилган

сув билан ювилади. Масалан, CaC_2O_4 чуқмаси сувда сезиларли даражада эрийди, шунинг учун чуқмани ювишда чуқтирувчи реактив $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ нинг суюлтирилган эритмасидан фойдаланилади. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ва $\text{Al}(\text{OH})_3$ чуқмалари коллоид эритмалар ҳосил қилади, бунинг олдини олиш мақсадида чуқмалар электролит-коагулятор NH_4NO_3 қушилган сув билан ювилади. BaSO_4 чуқмасини дистилланган сув билан ювса ҳам бўлади, чунки BaSO_4 сувда амалда эрймайди ва гидролизланмайди.

Чуқма 4—5 марта ювилгандан сунг унинг тулиқ ювилганлиги текшириб курилади. Бунинг учун воронкадан утган фильтратнинг 5—6 томчили пробиркага йиғилади ва унга чуқма таркибда булиши мумкин булган бегона ион билан характерли реакция берадиган реактив эритмасидан 5—6 томчи томизилади. Масалан, BaSO_4 чуқмаси таркибда Cl^- (хлорид) ионларини тулиқ ювилганлигини текшириб куриш учун фильтратдан 1—2 мл олиб, унинг муҳити HNO_3 ёрдамида кислотали муҳитга келтирилиб, AgNO_3 эритмасидан томизилади. Фильтратда оқ лойқа ҳосил булмаслиги чуқма тозаланганлигининг аломатидир.

Чуқмани декантациялаб фильтрга утказишда ва уни юзишда диққат билан ишлаш зарур. Суюқликнинг бир томчилини ҳам йуқотмаслик керак, чунки у билан бирга чуқма ҳам қисман йуқолиши мумкин.

16-§. ЧУҚМАНИ ҚУРИТИШ ВА ҚИЗДИРИШ

Фильтрланган ва ювилган чуқма нам булса, уни қуритиш ва қиздириш керак. Ана шундан сунг таркиби қатъий формулага туғри келадиган модда олинади.

Чуқмани қуритиш. Чуқма ювилгандан кейин сувининг силкиб тушиши учун фильтр бир оз қолдирилади. Қуритишда фильтрга чанг тушмаслиги учун воронка устига фильтр қоғоз ёпиб, қоғознинг четлари воронка атрофига кайириб қуйилади.

Ана шундан сунг чуқмали воронка 20—30 минут давомида қуритиш шкафига қуйилади. Қуритиш шкафининг температураси 95—105°C атрофида сақланиши керак. Чуқмали фильтрни қуритишни чуқма билан фильтр бир оз намроқ булганда тугаллаш керак. Фильтрни куйдириш кейинги машғулотда бажариладиган булса, уни (қуритиш шкафида эмас) хона ҳароратида қуритиш мумкин.

Навбатдаги вазифа кейинги иш учун тигелни ювиб, қиздириб, 25—30 минут давомида муфель печида қиздириб, сунгра эксикаторда хона температурасига қадар совитиб анализга тайёрлашдан иборат. Тигелни тайёрлаш ишлари чуқмани чуқтириш, фильтрлаш ва ювиш ишлари билан параллел равишда бажарилади.

Эксикатордаги тигель хона температурасига қадар совигандан сунг аналитик тарозида тортилади. Шундан сунг тигель яна қиздирилади, совитилади ва массаси аниқланади. Бу операция тигелнинг массаси узгармай қолгунча (охирги икки марта тортиш орасидаги фарқ 0,0002 г дан ошмаслиги керак) такрорланади.

Тигелни тигель қисқич билан ушлаш керак.

Чукмани қиздириш. Куритилган чукма таркибида кристаллизацион сув булиши мумкин. Уни чукмани қаттиқ қиздириб чиқариб юбориш мумкин. Бундан ташқари модда қаттиқ қиздирилганда у химиявий парчаланиши мумкин. Масалан, Ca^{2+} ионларини аммоний оксалат ёрдамида чуқтириш йули билан ҳосил қилинган $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ кальций оксалат чукмаси қуритилганда кристаллизацион сувини йуқотади:



У кучсиз қиздирилганда кальций карбонат ва углерод (II)-оксидга парчаланади:



Ва ниҳоят кучли қиздирилганда CaCO_3 ҳам парчаланиб, кальций оксид ва карбонат ангидрид ҳосил булади:



Тарозида тортилган кальций оксиднинг массаёсидан анализ натижаси ҳисобланади. Чукмани қиздириш температураси, муддати ва техникаси хилма-хил булиши мумкин.

Чукмани филтрдан ажратмасдан қиздириш. Агар қиздириш натижасида ҳосил буладиган филтър кули билан чукма орасида узаро таъсир мавжуд булмаса, ушбу методдан фойдаланилади. Масалан, Al_2O_3 , CaO оксидларнинг чукмаларини филтър билан биргаликда қиздириш мумкин.

Бунда чукмали филтър воронкадан эҳтиётлик билан олинади, филтър қоғоз чукма ураладиган қилиб букланади ва тайёрлаб қуйилган тигелга эҳтиётлик билан тукмасдан солинади. Воронкада чукма юқлари қолса, уларни кулсиз нам филтър билан олиб, тигелга солинади.

Чукмали тигелни чинни учбурчакликка жойлаштириб, штатив ҳалқасига урнатилади ва тигель горелканинг кучсиз алангасида эҳтиётлик билан қиздирилади, сунгра муфель печга қуйилади ва муайян температурада 25—30 минут давомида қиздирилади. Шундан сунг тигель эксикаторда совитилади ва батамом совигандан кейин тарозида тортилади. Тигелни қиздириш тақрорланади, совитилади ва яна тортилади. Бу процесс тигель доимий массага келгунча давом эттирилади.

2. Чукмани филтрдан ажратиб қиздириш. Агар қиздириш натижасида ҳосил буладиган филтър кули билан чукма узаро таъсирлашадиган булса, чукма филтрдан ажратиб қиздирилади. Масалан, кумуш хлорид чукмаси кўмир иштирокида эркин кумушгача қайтарилади. Шунинг учун AgCl чукмасини филтър билан бирга қиздириб булмайди.

Бундай чукмаларни ажратишда ичига ғовак шиша пластинка урнатилган шиша воронкалар ёки филтърловчи тигеллардан (34-расм) фойдаланган маъқул. Бунда чукмали шиша тигелни қиздирмасдан доимий массагача қуритилади. Албатта, филтърловчи тигель олдиндан айни температурада, доимий массага келгунча қуйилган булиши керак.

17-§. ТОРТМА АНАЛИЗДАГИ ХАТОЛАР

Текширилаётган модда таркибидаги элементларни аниқлаш процесси бирин-кетин бажариладиган бир қанча босқичдан иборат, бунда намуна ажратиб олишда тортимни тарозида тортишда чуқтириш ёки филтрлашда ёки чуқмани ювишда хатоликларга йул қуйиш мумкин. Бундай хатоликлар доимий ва тасодифий булиши мумкин.

Доимий хатолар қўлланиладиган анализ методи билан боғлиқ сабаблар билан тушунтирилади. Шунинг учун улар аввалдан ҳисобга олинади ва ҳисоблаш пайтида формулага тузатиш киритилади ёки хатоликни четлаб утиш чораларни қўрилади. Доимий хатоларнинг айрим турлари билан танишиб чиқамиз.

Барча хатолар миқдорий реакциянинг тулиқ амалга ошмаслиги, чуқманинг қисман эриши ёки унинг қиздирилиши процессида содир буладиган камчиликлар туфайли вужудга келади. Бундай хатолар методик хатолар дейилади ва уларни тугатиш жуда кийин.

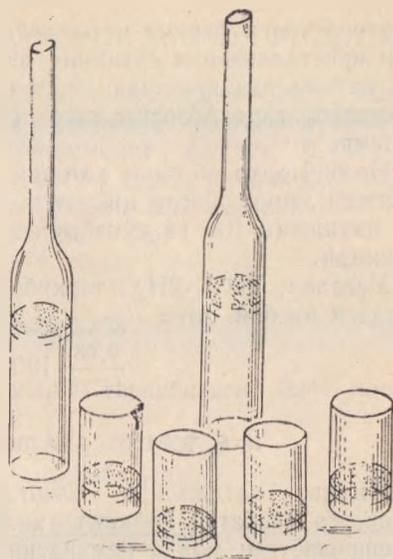
Оператив хатолар анализ ўтказаятган студентнинг маҳоратига ва аналитик операцияларнинг қанчалик диққат билан бажарилганлигига боғлиқ. Бундай хатолар чуқмани етарли даражада ювмасликда ёки ҳаддан ташқари куп ювиш, чуқмани нормадан ортиқ температурада қиздириш, температураси хона температурасига тенглашиб улгурмаган чуқмани тарозида тортиш оқибатида келиб чиқади. Анализ ўтказишда оп рацияларни туғри ва пухта бажариб оператив хатоларни камайтириш мумкин.

Доимий хатоларнинг сабабларидан бири тарозиларнинг носозлиги ва реактивларнинг ифлосланганлиги булиши мумкин.

Тасодифий хатоларнинг сабабларини олдиндан билиб булмайди. Уларнинг вужудга келишига қўритиш шкафи ёки муфель печь температурасининг кескин узғариши, текширилаётган эритмага ёт қўшилмаларнинг тасодифан тушиши кабилар сабаб булади. Тасодифий хатоларнинг олдини олиш ёки анализ натижасига курсатувчи таъсирини камайтириш мақсадида иккита параллел анализ ўтказилади. Бунда бир-бирига яқин натижалар олинади ва уларнинг уртача арифметик қиймати анализ натижаси сифатида қабул қилинади.

Миқдорий анализда йул қуйилиши мумкин булган хатолар абсолют ва нисбий хатоларга ажратилади.

Абсолют хато анализ натижасида элементнинг топилган миқдори билан текширилаётган модда таркибидаги элементнинг ҳақиқий миқ-



34- расм. Филтрлаш воронкалари ва тигеллар.

дори орасидаги фарқни ифодалайди. Масалан, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги кристаллизация сувининг миқдори 14,75% га тенг, ammo анализ натижасида кристаллизация сувининг миқдори 14,83% эканлиги маълум булган. Абсолют хато $(14,75 - 14,83) = (-0,08) = 0,08\%$ га тенг.

Нисбий хато абсолют хатонинг қийматини анализ натижасида олинши зарур булган қийматга нисбати билан аниқланади. Олинган натижани 100 га кўпайтириб, нисбий хато процентларда ифодаланади.

Масалан, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги кристаллизация сувини аниқлашдаги нисбий хато

$$\frac{0,08}{14,75} \cdot 100\% = 0,54\%$$

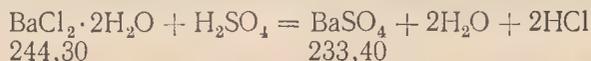
18-§. ТОРТМА АНАЛИЗДАГИ ҲИСОБЛАШЛАР

Анализ натижасида олинган маълумотлар олинган модда массасига нисбатан процент ҳисобида ифодаланади. Бунинг учун текширилаётган модда намунасининг массасини, ҳосил булган чуқма массасини ва унинг химиявий формуласини аниқ билиш керак.

Айрим ҳолларда элементларнинг процент миқдорига асосланиб текширилаётган модда асосини ташкил этувчи модданинг химиявий формуласи келтириб чиқарилади. Бошқа ҳолларда техник маҳсулот таркибидаги асосий компонент миқдори аниқланади. Масалан, сотишга чиқарилган барий хлорид таркибидаги $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдори ёки Ba^{2+} иони миқдори аниқланади. Бу иккала ҳол учун анализни ўтказиш тартиби бир хил, ammo анализ натижасини ҳисоблаш тартиби ҳар хил бўлиши мумкин. Бунини мисолларда кўриб чиқамиз.

1-мисол. Техник барий хлорид таркибидаги соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорини аниқлаш. Тортим миқдори 0,5956 г. Қиздиришдан сўнг олинган BaSO_4 чуқмасининг массаси 0,4646 г.

Ечиш. Анализ ўтказиш қўйидаги реакция тенгламасига асосланган:



Анализ пайтида ҳосил қилинган 0,4646 г BaSO_4 чуқмасига мос келувчи $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорини ҳисоблаб топамиз.

244,30 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 233,40 г BaSO_4 ҳосил булади x г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дан 0,4646 г BaSO_4 ҳосил булади.

$$x = \frac{244,30 \cdot 0,4646}{233,40} = 0,4862 \text{ г } \text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Анализ учун олинган техник барий хлорид таркибидаги соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорини процентларда ифодалаймиз.

0,5956 г техник барий хлорид 100% ни ташкил этади.

0,4852 г соф $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $x\%$ ни ташкил этади.

$$x = \frac{0,4862 \cdot 100}{0,5956} = 81,83\%$$

Демак, техник барий хлорид таркибида 81,83% соф $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ бор экан.

2-мисол. Химиявий тоза $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ таркибидаги Ba^{2+} иони миқдорини аниқланг. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ намунасининг тортими 0,4872 г, қиздиришдан сунг олинган $BaSO_4$ чуқмасининг массаси 0,4644 г.

Ечиш. Аввало ҳосил қилинган 0,4644 г $BaSO_4$ таркибидаги Ba^{2+} (унинг атом массаси 137,4 г) иони миқдорини ҳисоблаймиз:

233,40 г $BaSO_4$ таркибида 137,40 г Ba^{2+} бор
0,4644 г $BaSO_4$ таркибида x г Ba^{2+} бор.

$$x = \frac{0,4644 \cdot 137,40}{233,40} = 0,2733 \text{ г.}$$

Анализ учун олинган соф $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ таркибидаги Ba^{2+} ионининг процент миқдорини ҳисоблаймиз:

0,4872 г тоза $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 100% ни ташкил этади

0,2733 г тоза $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ $x\%$ ни ташкил этади.

$$x = \frac{0,2733 \cdot 100}{0,4872} = 56,09\%$$

Демак, соф $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ таркибида 56,09% барий мавжуд экан.

Агар аниқланаётган элемент ёки ион олинган намуна ҳолида эмас, балки бошқа ҳолатда аниқланаётган бўлса, тортма анализдаги натижаларни ҳисоблашлар пайтида қайта ҳисоблаш факторларидан фойдаланилади. Қайта ҳисоблаш фактори Φ аниқланадиган модда атом (ёки молекуляр) массасининг чуқмадаги модданинг молекуляр массасига нисбати билан аниқланади:

$$\Phi = \frac{\text{аниқланадиган модданинг атом (ёки молекуляр) массаси}}{\text{чуқмадаги модданинг молекуляр массаси}}$$

Қайта ҳисоблаш фактори 1 г чуқмада аниқланаётган моддadan қанча борлигини кўрсатади. Конкрет ҳоллар учун қайта ҳисоблаш фактори қуйидагича топилади:

Аниқланадиган элемент ёки бирикма	Ҳосил қилинган чуқма (тортиладиган шакл)	Қайта ҳисоблаш фактори
Ba	$BaSO_4$	A_{Ba}/M_{BaSO_4}
Fe	Fe_2O_3	$2A_{Fe}/M_{Fe_2O_3}$
FeO	Fe_2O_3	$2M_{FeO}/M_{Fe_2O_3}$
MgO	$Mg_2P_2O_7$	$2M_{MgO}/M_{Mg_2P_2O_7}$

Барий аниқланаётган бўлса, чуқма ва тарозида тортиладиган намуна $BaSO_4$ формулага эга бўлса, қайта ҳисоблаш фактори, яъни аналитик купайтувчи қуйидагича топилади:

$$\Phi = \frac{A_{Ba}}{M_{BaSO_4}} = \frac{137,40}{233,40} = 0,5887$$

Қайта ҳисоблаш факторининг қиймати справочникларда берилган.

Анализ натижаларини ҳисоблашда қайта ҳисоблаш факторининг қиймати инобатга олинган тайёр формуладан фойдаланилади:

$$x\% = \frac{\Phi \cdot b}{a} \cdot 100\%,$$

бунда:

a — текширилаётган модда тортими массаси, г,

b — тортиладиган намуна массаси, г,

Φ — қайта ҳисоблаш фактори.

Ушбу формуладан ҳамда 2-мисолда келтирилган маълумотлардан фойдаланиб, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибидаги барийнинг процент миқдорини ҳисоблаб топish мумкин:

$$x\% = \frac{\Phi \cdot b}{a} \cdot 100\% = \frac{0,5887 \cdot 0,4644}{0,4872} \cdot 100\% = 59,09\%$$

Демак, тайёр формуладан фойдаланилганда ҳисоблаш анча осонлашади.

Анализ натижаларини лаборатория журнаliga тартиб билан анализ қачон ўтказилгани, числоси, анализнинг номи, аниқлаш методи, каси, ўлчаш ва тарозида тортиш натижалари, анализ натижаларини ҳисоблашни ёзиб бориш керак.

ТОРТМА АНАЛИЗГА ДОИР ЛАБОРАТОРИЯ МАШҒУЛОТЛАРИ

19-§. БАРИЙ ХЛОРИД ТАРКИБИДАГИ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУВИНИНГ ПРОЦЕНТ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Модда таркибидаги кристаллизация суви кристаллогидратни доимий массага қадар қуритиш йули билан аниқланади. Оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ қуритиладиган температура 110 — 112°C; $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ учун 120 — 125°C; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ учун 140 — 150°C ва ҳоказо.

Аниқлаш тартиби. а) Тортим олиш. Тозалаб ювилган ва қуритилган бюкс 120 — 125°C температурадаги қуритиш шкафига қуйилади (бюкснинг қопқоғини тула бекитмасдан), 45 — 60 минутдан кейин бюкс эксикаторга олинади. Совиганидан сунг аналитик тарозида тортилади ва натижаси дафтарга ёзилади. Сунгра бюкс яна тарозида тортилади ва кейинги икки тортиш орасидаги фарқ 0,0002 г дан кам булганда тухтатилади.

Қайта кристаллаш йули билан тозаланган ва ҳавода қуритилган (яъни таркибида гигроскопик суви булган) барий хлориддан техник-химиявий тарозида тахминан 2 г тартиб олиб, аниқ массали бюксга солинади, бюкснинг қопқоғи бекитилади ва аналитик тарозида тортилади.

б) Қуритиш. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тортими солинган бюкснинг қопқоғини олиб, қирраси билан бюкс оғзига қуйилади. Шундай ҳолатда бюкс 120 — 125°C температурадаги қуритиш шкафида 1,5 — 2 соат давомида қуритилади, бундан юқори температурада туз қисман парчаланиши ва учиб кетиши, пастрок температурада эса кристаллизация сувининг бир қисми ҳайдалмасдан қолиши мумкин. Сунгра бюкс

ва қопқоғи эксикаторга жойланади, 15 — 20 минут утгач, модданинг температураси тарозили хона температураси билан бир хил булганда бюкснинг қопқоғи бекитилади ва тарозида тортилади.

в) Ҳисоблаш. Аналитик тарозида тортиш натижалари ва анализ бажарилганлиги тартиби дафтарга ёзилади, сунгра улар асосида ҳисоб қилинади.

Ёзиш тартиби

Кристаллогидратни қуритишга қадар улчашлар.

- | | |
|---|-----------|
| 1. Бюкснинг биринчи тортишдаги массаси | 12,2164 г |
| 2. — «» — иккинчи — «» — «» — | 12,2162 г |
| 3. — «» — доимий массаси | 12,2162 г |
| 4. Бюкснинг $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ билан массаси | 14,5602 г |
| 5. Барий хлорид тортими массаси | 2,3440 г |

Кристаллогидратни қуритиш процессидаги улчашлар

- | | |
|---|-----------|
| 6. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ли бюкснинг биринчи қуритишдан кейинги массаси | 14,2107 г |
| 7. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ли бюкснинг иккинчи қуритишдан кейинги массаси | 14,2103 г |
| 8. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ли бюкснинг учинчи қуритишдан кейинги массаси | 14,2102 г |
| 9. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ли бюкснинг доимий массаси | 14,2102 г |

Олинган маълумотлар асосида тортимдаги кристаллизация сувининг массасини аниқлаймиз:

$$14,5602 \text{ г} - 14,2102 \text{ г} = 0,3500 \text{ г } \text{H}_2\text{O}$$

Кристаллогидрат таркибидаги сувнинг процент ҳисобидаги миқдори:

$$x \% = \frac{0,3500 \cdot 100}{2,3440} = 14,93 \% \text{ га тенг.}$$

Анализнинг хатоси 18-§ да баён этилган усулда топилади

20-§. МОДДАЛАРНИНГ НАМЛИК ДАРАЖАСИНИ АНИҚЛАШ

Моддаларнинг намлик даражасини аниқлаш учун текшириладиган материалдан ўртача намуна олиб, яхшилаб майдаланади ва ундан тарозида 2 — 5 г тортиб олиб, бюксга солинади. Бюкс доимий массага келгунча маълум температурада қуритилади. Масалан, суперфосфат 100 — 102°C, сильвинит, калий сульфат, охактош, доломит, кальций цианамидлар 100 — 105°C температурада таркибидаги гигроскопик сувини йўқотади.

21-§. ТУПРОҚДАГИ НАМЛИК МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Тупроқнинг намлигини аниқлаш учун ҳар хил участкалардан тупроқ намунаси олиниб, қуритиш шкафида қуритилади. Намунанинг аввалги ва кейинги массалари орасидаги фарқдан тупроқдаги намлик миқдори ҳисобланади.

Анализни бажариш тартиби. Тажриба тафсилотларини ўзиш учун қуйидагича жадвал тайёрланади.

Бюкснинг массаси, г ҳисобида			Тупроқнинг массаси, г ҳисобида		Тупроқнинг намлиги, % ҳисобида
тупроқсиз	нам тупроқ билан	қуритилган тупроқ билан	қуритилма- ган	қуритил- ган	

Майдоннинг турли участкаларидан 15 — 20 см чуқурликдан тупроқ намунаси (0,5 г дан) олиб, уни копқоғи зич бекиладиган, массаси аниқ, тоза ва қуруқ бюксга солинади, сунгра бюкснинг тупроқ билан биргаликдаги массаси аниқланади. Шундан кейин тупроқли бюкс 100 — 105°С гача қиздирилган қуриштиш шкафида қўйилади. Бунда бюкснинг қопкоғини олиб қуриштиш шкафидаги бюкс ёнига қўйиш керак. Бюкс бир нечта бўлса, бюкс ва қопқоғининг ишқаланган жойига қора қалам билан бир хилдаги номер қўйиш керак.

Тупроқли бюкс 3 — 4 соат давомида қуритилгандан сунг, бюкс ва унинг қопқоғини тигель қисқич билан шкафдан олиб, эксикаторга чинни пластинка устига қўйилади ва унинг температураси хона температурасига тенглашгунча, яъни 20 — 25 минут кутилади. Қуритилган тупроқни ҳавода совитиш мақсадга мувофиқ эмас, чунки у ҳаводан намни ютади.

Совитилган тупроқли бюкснинг қопқоғи ёпилади ва массаси аналитик тарозида аниқланади.

Тупроқ яна қуриштиш шкафида 1 соат давомида қуритилади, эксикаторда совитилиб, массаси ўлчанади. Агар қайта тортилганда қуритилган тупроқли бюкснинг биринчи ва иккинчи ўлчанган массалари ўзаро тенг бўлса, қуриштишни тугалланган деб ҳисоблаш мумкин.

Тупроқдаги намликнинг процент миқдорини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

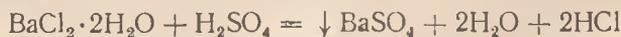
$$x\% = \frac{100 \cdot e}{a}$$

бу ерда: a — қуритилмаган тупроқ массаси, г ҳисобида
 e — қуритилган тупроқ массаси, г ҳисобида.

Анализни бажариш учун кўп вақт керак бўлади ва уни бир машғулот давомида бажариб бўлмайди, шунинг учун тупроқни охиригача қуриштишни лаборантга топшириб, кейинги машғулотга қадар эксикаторда сақлаб, сунгра массасини тарозида аниқлаш мумкин.

22-§. НАМУНАЛАР ТАРКИБИДАГИ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Таркибида $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бўлган туздан намуна олинади ва у сувда эритилади. Сунгра Ba^{2+} иони BaSO_4 ҳолида чуқмага туширилади:



Ҳосил бўлган барий сульфат чуқмаси тортма анализда чуқмаларга қўйиладиган талабларга тўлиқ жавоб беради, яъни у ҳавода бар-

қарор ва энг кам эрувчан, тузнинг таркиби химиявий формуласига тула мос келади. Чуктирувчи реактив сифатида H_2SO_4 ишлатилади, $BaSO_4$ жуда майда кристаллар ҳосил қилгани сабабли анализ утказишда қийинчиликлар туғилади. Шунинг учун анализ процессида пирик кристаллар олишга қаратилган тadbирлар қилинади.

а) Тортим олиш ва уни эритиш. Барий сульфатнинг кристалл ҳолатдаги чукмаси массаси тахминан 0,5 г булгани маъкул. Чуктириш процессида 1 моль $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (244,3 г) дан 1 моль $BaSO_4$ (233,4 г) ҳосил булади. Иккала тузнинг молекуляр массаси деярли бир хил булгани сабабли 0,5 г $BaSO_4$ ҳосил қилиш учун тахминан шунча $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ олиш керак.

Техно-химиявий тарозида тахминан 0,5 г намуна олиб соат ойнасига солинади ва ойна билан биргаликда аналитик тарозида тортилади. Тортим 200 — 300 мл сифимли химиявий стаканга солинади, соат ойнаси эса аналитик тарозида қайта тортилади. Тортиш натижаларининг фарқи тортим массаси микдорини кўрсатади.

Олишган намуна 90 — 110 мл дистилланган сувда шиша таёқча билан аралаштириб турган ҳолда эритилади. Сунгра коллоид эритма ҳосил булишининг олдини олиш мақсадида эритмага 2 — 3 мл 2 н HCl эритмасидан қушилади.

б) Чуктириш. Бу процессда сульфат кислотанинг 2 н концентрацияли эритмаси ишлатилади. Ba^{2+} ионларининг тулиқ чукиши учун керакли H_2SO_4 микдори ҳи.олаб топилади (15-§ га қаранг). Чуктирувчи ҳи.олаб топиладиган кура тахминан 1,5 — 2 марта кунроқ олинади. Анализ қилинадиган эритма деярли қайнагунча қиздирилади (қайнамамлиги кеърак). Бонқа стаканда тахминан 30 мл дистилланган сув олинади ва унга 5 мл 2 н H_2SO_4 эритмасидан қуниб қайнагунча қиздирилади. Кейин анализ қилинадиган барий хлориднинг қанноқ эритмасига шиша таёқча билан аралаштириб турган ҳолда томчилатиб иситилган сульфат кислота эритмасидан қушилади. Аралаштириш найтида шиша таёқча стакан тубига ва деворларига тегмамлиги керак, акс ҳолда стакан деворларида кристалланиш марказлаи ҳосил булиб, деворларга чукма каттик ёпишиб қолиши мумкин. Сунгра эритмали стакан иситилган сув ҳаммомида қолдирилади.

Чукма устидаги эритма тингач, Ba^{2+} ионлари тулиқ чуқканлиги текшириб кўрилади. Бунинг учун стакан девори буйлаб эритмага 2—3 томчи сульфат кислота томизилади. Кислота томчиси тушган жойда лойқаланиш ҳосил булмаса чукиш процесси ниҳоясига етган булади.

Таёқчани стакандан олмаган ҳолда чанг тушмаслиги учун устига бир варақ қоғоз ёпилади ва чукмани «етилтириш» учун кейинги машинулуггача қолдирилади.

в) Филътрлаш ва чукмани ювиш. Филътрлаш учун қалин филътр (кук лентали) олиб, воронкага жойланади ва чукма устидаги тиниқ суюқликни декантация қилишга киришилади. Воронка инатив ҳалқасига урнатилади, тагига тоза стакан қуйилади ва чукма шиша таёқча ердимида эҳтиётлик билан суюқликдан ажратилади. Агар филътрат лойқа булса, худди уша филътр орқали яна филътр-

ланади. Фильтратнинг тиниқлигига ишонч ҳосил қилинганча, у тукиб ташланади ва чуқмани ювишга киришилади.

Ювиш суюқлиги тайёрлаш учун стаканда 200 — 250 мл дистилланган сув иситиб унга 4 — 5 томчи 2 н H_2SO_4 эритмасидан қушилади.

Стакандаги чуқма устига 20 — 30 мл ювиш суюқлигидан қуйиб, таёқча билан аралаштирилади ва чуқма тиндирилади. Ювиш Cl^- ионлари батамом йўқолгунча, яъни чайинди сувнинг $AgNO_3$ таъсирида лойқаланиши тухтагунча бир неча марта такрорланади.

Шундан сунг чуқманинг ҳаммаси филтрга утказилади. Филтлда чуқма ортқча SO_4^{2-} ионларини йўқотиш учун дистилланган сув билан ювилади. Пробиркага йиғилган филтрат ($BaCl_2$ қушилганда лойқаланишдан тўтагунча) ювиш давом эттирилади.

г) Чуқмани қуриштиш ва қиздириш. Чуқмали воронка устини қоғоз билан беркигиб, чуқмали филтрни температураси 100 — 105°C булган қуригиш шкафига қуйилади. Сунгра филт чуқма билан биргаликда, эҳтиётлик билан аввалдан доимий массага келтириб қуйилган тигелга солинади. Ичига чуқмали филт жойлаштирилган тигель мурили шкафда электр плиткада қиздирилади. Сунгра тигель қисқич ёрдамида муфель печга жойлаштирилади ва 25 — 30 минут давомида қиздирилади. Тигель эксикаторда хона температурасига қадар совитилади ва аналитик тарозида тортилади.

Қиздириш ва тортиш чуқмали тигель массаси узгармасдан қолгунча такрорланади.

Чуқмали филт қиздирилганда филтнинг кулга айланишидан ҳосил булган кумир ҳисобига $BaSO_4$ қайтарилиб BaS ҳосил булади:



аммо BaS юқори температурада ҳаво кислороди таъсирида оксидланади:



Чуқмали тигелнинг массаси доимий қийматга эришиши юқоридаги процессларнинг тугаганлигини ва барий сульфат таркибида барий сульфид қолмаганлигини кўрсатади.

д) Ҳисоблаш. Тортиш процессларидаги ҳамма натижалар лаборатория дафтарига ёзилади ва намунадаги барий хлорид миқдори ҳисоблаб топилади.

Ёзиш тартиби

1. Анализ қилинадиган намунани тортиш

Намуна солинган соат ойнасининг массаси	6,1988 г
Соат ойнасининг массаси	5,6436 г
Намуна тортими	0,5852 г.

2. Чуқмани тортиш

Тигелнинг биринчи қиздиришдан кейинги массаси	11,1240 г.
Тигелнинг иккинчи «» «» «»	11,1233 г
Тигелнинг доимий массаси	11,1233 г

BaSO ₄ солинган тигелнинг биринчи қиздиришдан кейинги массаси	11,6888 г
BaSO ₄ солинган тигелнинг II қиздиришдан кейинги массаси	11,6819 г
BaSO ₄ солинган тигелнинг доимий массаси	11,6819 г
Олинган BaSO ₄ чуқмасининг массаси	0,5586 г

Ҳисоблаш қуйидагича олиб борилади.

Ҳосил булган BaSO₄ чуқмасига қанча BaCl₂·2H₂O

туғри келишини ҳисоблаб топамиз.

233,43 г BaSO₄ га 244,30 г BaCl₂·2H₂O туғри келади

0,5586 г BaSO₄ га x г BaCl₂·2H₂O туғри келади.

$$x = \frac{0,5586 \cdot 244,31}{233,43} = 0,5846 \text{ г.}$$

Намуна таркибида неча процент BaCl₂·2H₂O борлигини ҳисоблаймиз.

0,5852 г намуна 100 % ни ташкил этади

0,5846 г BaCl₂·2H₂O x % ни ташкил этади.

$$x = \frac{0,5846 \cdot 100}{0,5852} = 99,89 \%$$

Турли намуналар таркибидаги айрим тузларнинг процент миқдорини ҳисоблашда ҳам юқорида баён этилган методикадан фойдаланиш мумкин.

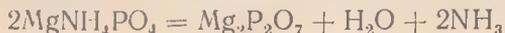
23-§. НАТРИЙ ГИДРОФОСФАТ ЭРИТМАСИ ТАРКИБИДАГИ PO₄³⁻ ИОНИ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Турли намуналар таркибидаги фосфат ионининг миқдорини аниқлаш процесси бирмунча кийин. Чунки PO₄⁻ купгина катионлар билан сувда эримайдиган чуқмалар ҳосил қилиб, улар анализни утказишда қатор кийинчиликлар туғдиради. Фақат ишқорий металлларнинг катионлари ҳамда NH₄⁺ иони билан ҳосил қилган тузлари сувда яхши эрийди. Сувда эримайдиган фосфатлар таркибидаги PO₄³⁻ иони миқдорини аниқлашда, аввал эримайдиган фосфатлар эрувчан фосфатларга айлантирилади. Шунинг учун натрий гидрофосфат Na₂HPO₄ таркибидаги фосфат PO₄⁻ иони миқдорини аниқлаш билан тапишиб чиқамиз.

Тортма анализда фосфат PO₄⁻ ионини аниқлашда кенг қўлланиладиган методга мувофиқ, фосфат иони бор эритмага NH₄OH ва NH₄Cl иштирокида магний хлорид MgCl₂ эритмаси таъсир этирилади. Аралашмага аммоний хлорид қушишдан мақсад, у Mg(OH)₂ чуқмаси ҳосил булишига йўл қўймайди:



Магний-аммоний фосфат MgNH₄PO₄ чуқмаси филтрлаб ажратилади ва ювилади. У қуритилиб сунгра қиздирилганда парчаланади:



PO_4^{3-} ионини чуқтиришда ишлатиладиган магнезиал аралашма қуйидагича тайёрланади. Сувда 55 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (магний хлорид кристаллогидрати) ва 105 NH_4Cl (аммоний хлорид) тузи эритилиб, эритмага озгина HCl томизилган сув қушиб, эритма ҳажми 1 л га етказилади (шундай қилиб магнезиал аралашма тайёрланади).

Апиқлаш тартиби. а) Чуқтириш. Снғми 300 мл булган химиявий тоза стаканга 50 мл атрофида Na_2HPO_4 натрий гидрофосфат эритмасидан анализ учун олинади. Унга аммоний хлориднинг 2 н эритмасидан 5 мл, магнезиал аралашмадан 15 мл солинади ва ҳосил булган аралашма асбест түр устида $40 - 45^\circ\text{C}$ қадар қиздирилади. Иссиқ эритмани шиша таёқча билан аралаштириб турган ҳолда, унга томчилатиб NH_4OH нинг 2,5% ли эритмасидан қушилади.

Магнезиал аралашма таркибидаги хлорид кислота аммиак билан тулиқ нейтралланиб булгандан сунг, чуқма ҳосил була бошлайди. Аммоний гидроксид эритмасининг қушилиш тезлиги тахминан бир минутда 4 томчидан булиши керак. Ҳосил қилинган MgNH_4PO_4 чуқмаси кристалл кўринишида булади. Кристалл чуқма урнига оқ лойқа ҳосил булса, эритмага бир неча томчи хлорид кислота томизиш йули билан эритилади ва аммиак ёрдамида қайта чуқтирилади. Эритмадан аммиак ҳиди кела бошлаганда, унга 2,5% ли NH_4OH қушишни тухтатиш керак. Эритма тиндирилади ва унга эритманинг 1/5 ҳажмига тенг миқдордаги 25% ли аммоний гидроксид эритмасидан қушиб фосфат ионини тулиқ чуқишига эришилади. Концентранган (25% ли) аммоний гидроксидни ҳам оз-оздан қушиш зарур, аке ҳолда эритмадан $\text{Mg}(\text{OH})_2$ чуқмаси ажралиб чиқади. Сунгра стакан (ичидаги эритмаси билан) 4 соатга ёки унинг озгина филтър қоғоз ёпиб келгуси дарсгача қолдириш мумкин.

б) Филтърлаш ва чуқмани ювиш. Филтърлаш учун кулсиз филтър ишлатилади. Чуқма устидаги суюқликнинг ҳаммаси бошқа стаканга қуйиб олинади ва чуқма 2,5% ли аммоний гидроксид эритмаси билан уч марта ювилади.

Чуқма тулиқ филтърга утказилади. Стакан деворларига ёпишиб қолган чуқма заррачалари шиша таёқчанинг резина учлик кийгизилган томони билан секин қириб олинади. Чуқма таркибидаги MgCl_2 тулиқ йуқолгунича яхшилаб ювилади. Чуқманинг тула ювилганини билиш учун филтрат пробиркага йигилади, HNO_3 ёрдамида унинг муҳити кислотали шаронтга келтирилади ва кумуш нитрат ёрдамида Cl^- (хлорид) ионига хос сифат реакция утказилади.

Чуқмани қуритиш ва киздириш. Филтърли воронка оғзини филтър қоғоз билан ёпиб, температураси тахминан 100°C булган қуритиш шкафида қуритилади.

Қиздириш йули билан филтърни кулга айлантиришда чуқмани филтърдан ажратиш керак. Бунинг учун филтърни воронкадан секин чиқариб олиб, силлиқ қора қоғоз устида очилади. Қора қоғоз сиртидаги чуқмаларни туплаб, устига қуруқ ва тоза стакан тункарилади.

Тайёрлаб қуйилган, доимий массага эга тигелга чуқмадан ажратилган филтър жойланади ва иложи борича пастроқ температурада

кулга айлантйрйла: и. Сунгра тигель совитйлады ва унга қора сил-
лиқ қоғоз устйдагы магни-аммоний фосфат ($MgNH_4PO_4$) чуқмаси
қушилады.

Тигель газ горелкасида эҳтиётлик билан кизди илады. Бунда
 $MgNH_4PO_4$ парчалашиб, NH_3 ажралиб чиқади. Аммиак ажралиши
тугагандан сунг тигель муфель печига қуййлады ва тигель доимий
массага эга булгунча киздирилады. Ҳосил булган магниий пирофос-
фат — $Mg_2P_2O_7$ массасига кура ҳисоблашлар қйлинади.

г) Ҳисоблаш. Бир г-моль магниий пирофосфат (молекуляр мас-
саси 222,6) таркибида 1 г-моль фосфор (V)-оксид P_2O_5 (молекуляр
массаси 142,0) бор. Айтайлик, чуқмани киздиришдан олинган
 $Mg_2P_2O_7$ массаси 0,2815 г булсин. У ҳолда текширилайётган эритма-
дагы P_2O_5 миқдорини қуййдагы пропорция ёрдамида ҳисоблаш мум-
кин:

$$\begin{aligned} 222,6 \text{ г } Mg_2P_2O_7 \text{ таркибида } 142,0 \text{ г } P_2O_5 \text{ бор} \\ 0,2815 \text{ г } Mg_2P_2O_7 \text{ таркибида } x \text{ г } P_2O_5 \text{ бор} \end{aligned}$$

Бундан

$$x = \frac{0,2815 \cdot 142,0}{222,6} = 0,1796 \text{ г.}$$

Текширилайётган эритма таркибидагы эриган модда миқдори маъ-
лум булса, у ҳолда P_2O_5 миқдоринин процентларда ҳам ифодалаш
мумкин.

24-§. СУПЕРФОСФАТ ТАРКИБИДАГИ P_2O_5 МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Эркин фосфат кислота одатда суперфосфат таркибида булады.
Унинг миқдорини аниқлаш учун суперфосфатдан сувли экстракт
олинади ва уни ишқор ёрдамида титрлаш йули билан фосфат кис-
лота миқдори аниқланади.

Сувда эрувчан фосфатлар эркин ҳолдагы фосфат кислота билан
унинг эрувчан тузлари ййгиндисидан иборат. Сувда эрувчан P_2O_5
ни аниқлаш учун суперфосфатдан сувли экстракт олинади, унга
магнезиал аралашма тўхсир эттирилиб PO_4^{3-} иони $MgNH_4PO_4$ маг-
ний-аммоний фосфат ҳолида чуқтирилады.

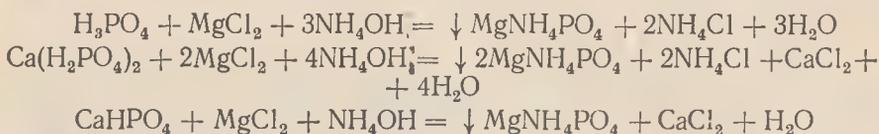
Ўзлаштирилайдиган P_2O_5 сувда эрувчан фосфат билан цитратли—
эрувчан фосфат ййгиндисидан иборат.

Умумий P_2O_5 суперфосфатлар таркибидагы фосфатларнинг уму-
мий миқдорини курсатади. Уни аниқлаш учун фосфорли уғитнинг
намунаси «зар суви» (1 ҳажм HNO_3 ва 3 ҳажм HCl) да эритилады,
эримасдан қолган SiO_2 чуқмаси филтьрлаб ажратилади. Fe^{3+} ва Al^{3+}
катионлар эса лимон кислота билан комплекс бирикма ҳолатига утка-
зилады, PO_4^{3-} иони магнезиал аралашма билан чуқтирилады.

Аксарият ҳолларда суперфосфат таркибидагы ўзлаштирилайдиган
 P_2O_5 миқдори аниқланади. Бунинг учун аввало суперфосфатдан
сувли экстракт олинади, яъни намунани сув билан аралаштириб
чайқатилады. Натижада фосфат кислота ва кальций дигидрофосфат
 $Ca(H_2PO_4)_2$ эритмага утади. Сунгра филтьрлаш йули билан эримай

қолган чукма ажратиб олинади ва уни Петерман реактиви билан қайта ишланади, яъни чукмадан цитратли—эрувчан фосфатлар, хусусан кальций гидрофосфат CaHPO_4 эритмага утказилади.

Суперфосфатдан олинган сувли ва цитратли экстрактлар бир-бирига қушилади, PO_4^- иони магнезиал аралашма ёрдамида чуқтирилади. Чуқишни қуйидаги химиявий тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Чукма фильтрлаб ажратиб олинади, ювилади ва қиздирилади. Тортиладиган шакл $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (магний пирофосфат)дан фойдаланиб P_2O_5 нинг миқдори ҳисоблаб топилади ва у процентларда ифодаланади.

Анализни бошламасдан илгари магнезиал аралашма ва Петерман реактивлари тайёрлаб қуйилади.

Петерман реактиви эритмасини тайёрлаш. Химиявий тоза (х.т.) лимон кислота 70 мл 25% ли аммоний гидроксидда ($d = 0,91 - 0,92$ г/см³) эритилади. Эритма хона температурасига қадар совитилади ва сув билан зичлиги 1,09 г/см³ га тенглашгунча суюлтирилади. Сунгра олинган аммоний цитрат эритмасига унинг ҳар 100 мл га 5 миллилитрдан 25% ли аммоний гидроксид қушилади. Ҳосил қилинган эритма тиндирилади ва фильтрланади. Тайёр булган Петерман реактивининг зичлиги 1,082—1,083 г/см³ атрофида булиши керак.

Анализни утказиш тартиби. Суперфосфат намунаси яхшилаб майдаланади ва ундан 2,5 г атрофида тортим олинади. Тортимни чинни ҳовончага солиб устига 20—25 мл дистилланган сув қушиб яхшилаб аралаштирилади. Ҳовончадаги чукма устидаги эритма дкантициялаб фильтрга қуйилади. Фильтрат ҳажми 250 мл булган улчов колбасига йиғилади. Ҳовончада қолган чукмани юқоридаги усулда яна 2—3 марта сув билан ювилади, чукма устидаги сувни яна уша фильтр орқали уша колбага қуйилади. Сунгра ҳовончадаги чукма тулиқ фильтрга утказилади ва колбадаги фильтрат ҳажми тахминан 200 мл булгунча дистилланган сув билан яхшилаб ювилади. Агар фильтрат лойқаланса, унга бир неча томчи HNO_3 ёки HCl томзилади. Қолбадаги фильтратга дистилланган сув қушиш йули билан сууюқлик ҳажмини колба белгисига қадар етказилади-да, сунгра чайқатилади.

Суперфосфатнинг фильтрдаги сувда эримай қолган қисми эҳтиётлик билан ҳажми 250 мл ли бошқа улчов колбага (фильтр билан бирга) утказилади. Чукма устига 100 мл Петерман реактиви эритмасидан солиб аралашма яхшилаб чайқатилади. Чайқатишни фильтр кичик ипсимон булакчаларга парчалашиб кетгунча давом эттириш зарур. Сунгра колбадаги эритма ҳажмини дистилланган сув билан белгига қадар етказилади, колба оғзини тиқин билан беркитиб, хона температурасида 15 соат қолдирилади. Охирида эритмали колба

яна бир соат давомида температураси 40°C булган сув ҳаммомида ушлаб турилади.

Тайёрланган сувли ва цитратли экстрактлардан пипетка ёрдамида 50 мл дан олиб, конуссимон колбага солинади. Унга томчила-тиб 25 мл магнезиал аралашма қушилади ва 30 — 40 минут давомида яхшилаб чайқатилади.

Ҳосил булган $MgNH_4PO_4$ чуқмаси одатдагидек филтрланади, 2% ли аммиак эритмаси билан ювилади, қуритилади ва донмий массага қадар муфель печида қиздирилади. Тортиладиган $Mg_2P_2O_7$ мас-сасини билган ҳолда суперфосфат таркибидаги P_2O_5 нинг процент миқдорини ҳисоблаш мумкин:

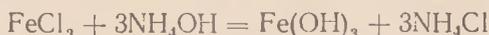
$$x \% P_2O_5 = \frac{b \cdot 142,0 \cdot 500}{222,6 \cdot 100 \cdot a} \cdot 100 \%$$

бунда: a — суперфосфат тортими массаси, г,
 b — тортиладиган шакл $Mg_2P_2O_7$ массаси, г,
 142,0 — P_2O_5 нинг молекуляр массаси,
 500 — сувли ва цитратли экстрактлар ҳажми, мл,
 100 — фосфат-ионини чуқтириш учун ишлатилган экстракт-ларнинг йиғинди (50 + 50) ҳажми, мл,
 222,6 — $Mg_2P_2O_7$ магний пирофосфатнинг молекуляр массаси.

Бошқа минерал уғитлар таркибидаги узлаштирилдиган компо-нентлар миқдорини аниқлашда ҳам юқорида баён этилган методдан фойдаланиш мумкин.

25-§. ТЕМИР (III)-ХЛОРИД ТАРКИБИДАГИ ТЕМИР МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Темир ионларидан Fe^{3+} иони барқарор булиб, у NH_4OH таъсири-да амалда эринмайдиган аморф чуқма — $Fe(OH)_3$ ҳосил қилади:



Темир (III)-гидроксид осон пептизацияланиши, яъни чуқма кол-лоид ҳолатга утиши мумкин. Шунинг учун чуқтиришни электро-лит-коагулятор иштирокида ва иситилган эритмаларда утказиш шарт. Аммо юқори температураларда Fe^{3+} ионлари осон гидролизланиб, асосли туз ва гидроксид ҳосил қилиши мумкин:



ва

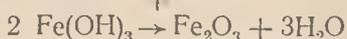


Ҳосил буладиган чуқма стакан деворларига ёпишиб қолади, қи-йин филтрланади ва ёмон ювилади. Гидролизланишни олдини олиш учун темир тузлари бор эритмага қиздиришдан олдин озгина HNO_3 қушилади. Қушилган нитрат кислота Fe^{3+} ионини чуқтириш процес-сида аммоний гидроксид билан нейтралланади. Ҳосил булган NH_4NO_3 электролит-коагулятор вазифасини утайди.

Fe^{3+} иони концентрланган эритмалар таъсирида чуқтирилади, натижада ҳосил буладиган темир (III)-гидроксиднинг аморф чуқмаси кам ҳажми эгаллайди, демак, қушимчаларни кам адсорбциялайди,

чукмани ювиш осонлашади. Чукмага Cl^- ионларининг адсорбциялан-
нишини янада камайтириш учун чукмали эритма 1,5—2 марта дис-
тилланган қайноқ сув билан суюлтирилади. Чукмани ювиш вақтида
ундан хлор ионларининг йуқотилишига эътибор бериш лозим, чунки
чукмани қиздириш вақтида унинг таркибдаги темир ва хлор ионла-
ри узаро таъсирлашиб, учувчан FeCl_3 тузини ҳосил қилиши мумкин.

Филтрлаб ажратилган, ювилган ва қуритилган чукма қиздирил-
ганда темир (III)-гидроксид парчаланеди:



Демак, Fe^{3+} иони миқдорини аниқлашда темир (III)-оксид наму-
насидан фойдаланилади.

Чукмани қиздиришда уни филтрдан ажратмаса ҳам булади. Аммо
кучли ва узоқ муддат қиздирмаган маъқул, чунки бундай шароитда
 Fe_2O_3 қайтарилиб, темирнинг аралаш оксидлари ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, яъни
 Fe_3O_4) ҳосил булиши мумкин:



Окибатда тортиладиган намунанинг массаси камаяди, анализ на-
тижаси нотўғри булади.

Анализ утказиш тартиби. а) Чуктириш. Химиявий тоза
стаканга озгина FeCl_3 тузи эритмасидан олинади. Унга 3—5 мл 2н
 HNO_3 эритмасидан қўшилади ва секин, кайнатиб юбормасдан қиз-
дирилади. Қайноқ эритмага томчилатиб аммоний гидроксиднинг 10 %
ли эритмасидан қўшилади, текширилаётган эритмадан сезиларли да-
ражада аммиак ҳиди кела бошлагандан кейин чуктирувчи реактив
қўшиш тўхтатилади. Сунгра стакандаги аралашма шиша таёқча ёрда-
мида яхшилаб аралаштирилади, 100—150 мл дистилланган қайноқ
сув билан суюлтирилади ва яна бир марта аралаштирилади. Эритма-
да ҳосил бўлган чукма стакан тубига тушини учун вақт берилади.
Чукма устидаги эритма тинигандан кейин чуқиш тулиқ булганлиги
синаб курилади. Бунинг учун эритмага стакан деворлари буйлаб 1—
—2 томчи аммоний гидроксид эритмасидан қўшилади.

б) Филтрлаш ва чукмани ювиш. Чуқиш тулиқ булганли-
ги синаб курилгандан сунг, чукма филтрлаб ажратилади. Бунинг
учун унча зич булмаган филтрлардан фойдаланилади. Чукма усти-
даги суюқлик филтрга қўйилади, стакандаги чукма устига 2 % ли
 NH_4NO_3 нинг қайноқ эритмасидан қўйиб чукма 2—3 марта ювилади.
Шундан сунг чукма тулиқ филтрга утказилади ва у филтратда
 Cl^- иони йуқлиги аниқлангунча ювилади. Бунинг учун филтратдан
5—6 томчи олиб, пробиркага солинади, унга 1—2 томчи HNO_3 ва
4—5 томчи AgNO_3 эритмаси қўшилади. Оқ лойка ҳосил булмаслиги
эритмада Cl^- иони йуқлигини билдиреди.

в) Чукмани қуритиш ва қиздириш. Чукмали филтр қу-
ритиш шкафида бир оз қуригилади, сунгра шкафда олиб, секин
букланади ва олдиндан донмий массага келтириб куйилган тигелга
солинади. Тигелдаги филтр дастлаб электр плиткада (эҳтиётлик
билан, кўпикланиб кетишига йул қўймасдан) кулга айланттирилади.

Сунгра тигель муфель печига жойлаштирилади ва доимий массага келгунча қиздирилади.

г) Анализ натижасини ҳисоблаш. Fe_2O_3 намунасининг массасини билган ҳолда унинг таркибидаги темир миқдорини қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаш мумкин:

$$x = v \cdot f = v \cdot \frac{2A_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = v \cdot \frac{2 \cdot 55,85}{159,7} = v \cdot 0,6994 \text{ г.}$$

бунда v — тортиладиган Fe_2O_3 нинг массаси, г.

0,6994 — қайта ҳисоблаш фактори.

Анализ учун олинган FeCl_3 тузининг массаси маълум булса, анализ натижаси ёрдамида ундаги темирнинг процент миқдорини ҳисоблаш мумкин.

Ўз-узини текшириш учун савол ва топшириқлар

1. Тортма анализ методининг моҳияти нимадан иборат?
2. Моддани анализга тайёрлаш учун нималар қилмоқ керак?
3. Синалданган моддадан қанча тортим олиш нималарга боғлиқ?
4. Аналитик тарозининг сезгирлиги нималарга боғлиқ?
5. Тортма анализда ҳосил қилинган чукма қандай талабларга жавоб бериши лозим?
6. «Биргалашиб чуқиш» нимадан иборат?
7. Чуқтирувчи реагентнинг ортиқча миқдори чуқишнинг тулиқ-тулиқмас булишига қандай таъсир кўрсатади?
8. Чуқтиришнинг тулиқ-тулиқмас булиши қандай омилларга боғлиқ?
9. «Туз эффекти» нима?
10. Ионларнинг адсорбланиш ва десорбланиш ҳодисаси нимадан иборат? Бу ҳодиса нималарга боғлиқ?
11. Биргалашиб чуқишни камайтириш учун нима қилиш керак?
12. Кристаллик чукма ҳосил қилиш методикаси қандай хусусиятларга эга?
13. Аморф чукма ҳосил қилиш методикаси қандай хусусиятларга эга?
14. Тортма анализда «чуқтириладиган шакл» ва «тортиладиган шакл» нимадан иборат?
15. Декантация нима?
16. CaSO_4 нинг эрувчанлиги 1,1 г/л. Унинг ЭҚ си топилсин.

IV БОБ

ҲАЖМИЙ АНАЛИЗ

26-§. ҲАЖМИЙ АНАЛИЗНИНГ МОҲИАТИ

Ҳажмий, яъни титриметрик анализда реакцияга киришадиган моддаларнинг аниқ ҳажми улчанади ва улардан бирининг маълум концентрацияси асоснда иккинчисининг номаълум концентрацияси аниқланади. Концентрацияси маълум булган ва унинг ёрдамида бошқа эритмадаги модданинг миқдори аниқланадиган эритма титрланган ёки стандарт ишчи эритма деб аталади.

1 мл эритмадаги эриган модданинг граммлар ҳисобидаги оғирлик миқдори шу эритманинг титри деб аталади. Масалан, натрий гидроксид эритмасининг титри 0,001895 гга тенг булса, бундай эритманинг ҳар бир миллилитрида 0,001895 г NaOH бўлади.

Ҳажмий анализнинг энг муҳим операцияларидан бири титри аниқ

ишчи эритмани концентрацияси аниқланиши керак булган модда эритмасига аста-секин қушиш, яъни титрлашдир. Эритмаларни титрлаш — иккала эритмадаги эриган моддаларнинг узаро эквивалент миқдорини топиш демакдир. Титрлашнинг қушилган реактив миқдори аниқланаётган модда миқдorigа эквивалент булган пайт эквивалент нукта деб аталади. Эквивалент нуктани аниқлаш эритма рангининг узгаришига, титрланаётган эритманинг физик-химиявий хоссалари узгаришига ёки индикаторлар қулланилишига асосланади.

Эквивалент нуктага эришилгандан сунг титрлаш тухтатилади. Титри аниқ ишчи эритманинг сарфланган ҳажми ва концентрациясига асосланиб анализ натижаси ҳисобланади. Айтайлик, эритмадаги сульфат кислота миқдорини аниқлаш керак булсин. Бунинг учун конуссимон колбага анализ қилинадиган эритмадан аниқ ҳажм улчаб солинади (масалан, 1500 мл) ва унга бюретка орқали томчилатиб титри аниқ натрий гидроксид эритмаси томизилади. Эквивалент нуктани аниқлаш учун фенолфталеиндан фойдаланилади, чунки эритма бир томчи ортиқча натрий гидроксид таъсиридан ҳам қирмизи рангга буялади. Кислота эритмаларида эса фенолфталеин рангсиз булади.

Мисол учун натрий гидроксид эритмасининг титри 0,001895 г/мл булиб, эквивалент нуктага эришилгунча ундан 9,0 мл сарфлансин. Бундан равшанки, реакция учун сарфланган натрий гидроксиднинг миқдори $0,001895 \cdot 9,50 = 0,0180025$ г. Сульфат кислота билан натрий гидроксиднинг узаро таъсирлашув тенгламасидан фойдаланиб, 0,0180025 г NaOH га қанча сульфат кислота туғри келишини ҳисоблаш мумкин.

Ҳажмий анализда тез ва охиригача борадиган реакциялар қулланилади. Бунда эритмалар уртасидаги реакцияларнинг охиригача бориши, уларнинг ташқи белгисидан аниқ билиниб туриши ёки бирорта усул билан осон қайд қилинадиган булиши керак.

Титриметрик анализ тортма анализга нисбатан бирмунча афзалликларга эга. Ҳажмий анализда тортма анализдагига нисбатан тезроқ натижа олинади. Маълумки, тортма анализдаги биринчи операция чуқтириш ҳисобланади, ҳажмий анализда эса уша биринчи операцияга тенг ишни бажариб анализ натижаси олинади.

Аммо ҳажмий анализдаги натижаларнинг аниқлиги тортма анализга караганда бирмунча кам булади.

27-§. ҲАҲМИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Титриметрик анализда турли тип химиявий реакциялар қулланилади. Реакция типига мувофиқ равишда ҳажмий анализ методлари ҳам бир неча турга булинади: 1) ионларнинг узаро таъсирига асосланган методлар; 2) оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган методлар; 3) комплекс ҳосил булишига асосланган методлар.

Биринчи гурпуага нейтраллаш ва чуқтириш, иккинчи гурпуага турли оксидланиш-қайтарилиш, учинчи гурпуага электролитлар эритмасидаги комплекс ҳосил булиш реакциялари киради.

Нейтраллаш методи нейтралланиш реакциясига асосланган. Уларни умумий кўринишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



ёки



Бу метод эритмалардаги кислота ва ишқорлар концентрацияларини аниқлашда кўп қўлланилади. Шунингдек, эритмадаги гидролизланувчи тузлар концентрациясини аниқлашда ҳам нейтраллаш методидан фойдаланиш мумкин.

Эритмадаги ишқорлар ёки сувдаги эритмаларда гидролизланиши натижасида ишқорий муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт ишчи эритмалар сифатида кислота эритмаси ишлатилади. Ушбу типдаги аниқлашлар ацидиметрия (латинча *acidum* — кислота) деб аталади.

Кислоталарнинг концентрациясини ёки гидролизланиш туфайли кислотали муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт ишчи эритмалар сифатида ишқорлар эритмаси ишлатилади. Бундан процесслар алкалиметрия (латинча *alkali* — ишқор) деб аталади.

Нейтраллаш методида эквивалент нуқтани аниқлаш учун индикатор рангининг узгаришидан фойдаланиш мумкин. Индикаторлардан фенолфталеин, лакмус, метилоранж, метил қизил кўп қўлланилади.

Чуккириш методида аниқланадиган ион стандарт ишчи эритма билан таъсирланиб, қийин эрувчан бирикма ҳосил қилиб чукмага тушади. Чукма ҳосил бўлиш процессида муҳит узгаради, бундан фойдаланиб эквивалент нуқтани аниқлаш имкони туғилади. Масалан, дитриметрик анализда Cl^- ионларини аниқлашда текширилаётган эритма AgNO_3 эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида K_2CrO_4 тузи эритмаси қўшилади. Текширилаётган эритмадаги Cl^- ионлари AgCl ҳолида чукмага тулиқ утгандан кейин қўшилган AgNO_3 қизил-ғишт рангли Ag_2CrO_4 чукмасини ҳосил қилади, Ag_2CrO_4 чукмаси ҳосил була бошлаши сезилган заҳоти титрлашни тухтатиш керак.

Титриметрик чуккириш методлари ҳам турлича номланади. Бунда қандай стандарт ишчи эритмадан ишлатилганлиги асос қилиб олинади. Масалан, ана шу мақсадда AgNO_3 эритмасидан фойдаланилса аргентометрия ёки ишчи эритма сифатида NH_4SCN эритмасидан фойдаланилса роданометрия методи деб аталади.

Комплекс ҳосил бўлишига асосланган титриметрик метод кам ионланувчи комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлишига асосланган. Титриметрик метод ёрдамида турли катионларни (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{6+}) ва анионларни (CN^- , F^- , Cl^-) аниқлаш мумкин, бунда ушбу ионларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятларидан фойдаланилади. Кейинги вақтларда ионларнинг органик молекулалар (комплексонлар) билан таъсирлашувига асосланган титриметрик анализ методлари кенг қўлланилмоқда.

Оксидланиш-қайтарилиш методлари текширилаётган эритмадаги ионлар билан стандарт ишчи эритма таркибидаги ионлар орасида содир буладиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланади.

ишчи эритмани концентрацияси аниқланиши керак булган модда эритмасига аста-секин қушиши, яъни титрлашдир. Эритмаларни титрлаш — иккала эритмадаги эриган моддаларнинг узаро эквивалент миқдорини топиш демакдир. Титрлашнинг қушилган реактив миқдори аниқланаётган модда миқдорига эквивалент булган пайт эквивалент нукта деб аталади. Эквивалент нуктани аниқлаш эритма рангининг узгаришига, титрланаётган эритманинг физик-химиявий хоссалари узгаришига ёки индикаторлар қўлланилишига асосланади.

Эквивалент нуктага эришилгандан сунг титрлаш тўхтатилади. Титри аниқ ишчи эритманинг сарфланган ҳажми ва концентрациясига асосланиб анализ натижаси ҳисобланади. Айтайлик, эритмадаги сульфат кислота миқдорини аниқлаш керак булсин. Бунинг учун конуссимон қолбага анализ қилинадиган эритмадан аниқ ҳажм улчаб солинади (масалан, 1500 мл) ва унга бюретка орқали томчилатиб титри аниқ натрий гидроксид эритмаси томизилади. Эквивалент нуктани аниқлаш учун фенолфталеиндан фойдаланилади, чунки эритма бир томчи ортиқча натрий гидроксид таъсиридан ҳам қирмизи рангга буялади. Кислота эритмаларида эса фенолфталеин рангсиз булади.

Мисол учун натрий гидроксид эритмасининг титри 0,001895 г/мл булиб, эквивалент нуктага эришилгунча ундан 9,0 мл сарфлансин. Бундан равшанки, реакция учун сарфланган натрий гидроксиднинг миқдори $0,001895 \cdot 9,50 = 0,0180025$ г. Сульфат кислота билан натрий гидроксиднинг узаро таъсирлашув тенгласидан фойдаланиб, 0,0180025 г NaOH га қанча сульфат кислота тўғри келишини ҳисоблаш мумкин.

Ҳажмий анализда тез ва охиригача борадиган реакциялар қўлланилади. Бунда эритмалар уртасидаги реакцияларнинг охиригача бориши, уларнинг ташқи белгисидан аниқ биллиниб туриши ёки бирорта усул билан осон қайд қилинадиган булиши керак.

Титриметрик анализ тортма анализга нисбатан бирмунча афзалликларга эга. Ҳажмий анализда тортма анализдагига нисбатан тезроқ натижа олинади. Маълумки, тортма анализдаги биринчи операция чуқтириш ҳисобланади, ҳажмий анализда эса уша биринчи операцияга тенг ишни бажариб анализ натижаси олинади.

Аммо ҳажмий анализдаги натижаларнинг аниқлиги тортма анализга қараганда бирмунча кам булади.

27-§. ҲАҲМИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Титриметрик анализда турли тип химиявий реакциялар қўлланилади. Реакция типига мувофиқ равишда ҳажмий анализ методлари ҳам бир неча турга булинади: 1) ионларнинг узаро таъсирга асосланган методлар; 2) оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган методлар; 3) комплекс ҳосил булишига асосланган методлар.

Биринчи гурпуага нейтраллаш ва чуқтириш, иккинчи гурпуага турли оксидланиш-қайтарилиш, учинчи гурпуага электролитлар эритмасидаги комплекс ҳосил булиш реакциялари киради.

Нейтраллаш методи нейтралланиш реакциясига асосланган. Уларни умумий кўринишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



ёки



Бу метод эритмалардаги кислота ва ишқорлар концентрацияларини аниқлашда кўп қўлланилади. Шунингдек, эритмадаги гидролизланувчи тузлар концентрациясини аниқлашда ҳам нейтраллаш методидан фойдаланиш мумкин.

Эритмадаги ишқорлар ёки сувдаги эритмаларда гидролизланиши натижасида ишқорий муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт ишчи эритмалар сифатида кислота эритмаси ишлатилади. Ушбу типдаги аниқлашлар ацидиметрия (латинча *acidum* — кислота) деб аталади.

Кислоталарнинг концентрациясини ёки гидролизланиш туфайли кислотали муҳит ҳосил қилувчи тузлар концентрациясини аниқлашда стандарт ишчи эритмалар сифатида ишқорлар эритмаси ишлатилади. Бундай процесслар алкалиметрия (латинча *alkali* — ишқор) деб аталади.

Нейтраллаш методида эквивалент нуқтани аниқлаш учун индикатор рангининг узгаришидан фойдаланиш мумкин. Индикаторлардан фенолфталеин, лакмус, метилоранж, метил қизил кўп қўлланилади.

Чуктириш методида аниқланадиган ион стандарт ишчи эритма билан таъсирланиб, қийин эрувчан бирикма ҳосил қилиб чукмага тушади. Чукма ҳосил булиш процессида муҳит узгаради, бундан фойдаланиб эквивалент нуқтани аниқлаш имкони туғилади. Масалан, дитриметрик анализда Cl^- ионларини аниқлашда текшириляётган эритма AgNO_3 эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида K_2CrO_4 тузи эритмаси қўшилади. Текшириляётган эритмадаги Cl^- ионлари AgCl ҳолида чукмага тулиқ утгандан кейин қўшилган AgNO_3 қизилгишт рангли Ag_2CrO_4 чукмасини ҳосил қилади, Ag_2CrO_4 чукмаси ҳосил була бошлаши сезилган заҳоги титрлашни тухтатиш керак.

Титриметрик чуктириш методлари ҳам турлича номланади. Бунда қандай стандарт ишчи эритмадан ишлатилганлиги асос қилиб олинади. Масалан, ана шу мақсадда AgNO_3 эритмасидан фойдаланилса аргентометрия ёки ишчи эритма сифатида NH_4SCN эритмасидан фойдаланилса роданометрия методи деб аталади.

Комплекс ҳосил булишига асосланган титриметрик метод кам ионланувчи комплекс бирикмаларнинг ҳосил булишига асосланган. Титриметрик метод ёрдамида турли катионларни (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mo^{6+}) ва анионларни (CN^- , F^- , Cl^-) аниқлаш мумкин, бунда ушбу ионларнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусиятларидан фойдаланилади. Кейинги вақтларда ионларнинг органик молекулалар (комплексонлар) билан таъсирлашувига асосланган титриметрик анализ методлари кенг қўлланилмоқда.

Оксидланиш-қайтарилиш методлари текшириляётган эритмадаги ионлар билан стандарт ишчи эритма таркибидаги ионлар орасида содир буладиган оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланади.

Эритма таркибидаги аниқланаётган ионнинг хусусиятига қараб миқдорий аниқлашларда стандарт ишчи эритма сифатида қайтарувчи ионлар (Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- ва бошқалар) ёки оксидловчи ионлар ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ClO_4^- , Fe^{3+} ва бошқалар) мавжуд булган тузлар эритмасидан фойдаланилади. Айрим оксидланиш-қайтарилиш методларини номлашда анализда қандай стандарт ишчи эритма ишлатилганлигига асосланилади.

Миқдорий анализда перманганатометрия, йодометрия, хроматометрия каби оксидланиш-қайтарилиш методлари куп қулланилади.

Перманганатометрия. Бу методда стандарт ишчи эритма сифатида KMnO_4 эритмаси ишлатилади. У реакцияларда оксидловчи вазифасини ўтайди.

Йодометрия. Эркин йод I_2 , химиявий реакцияларда оксидловчи, I^- иони эса қайтарувчи сифатида иштирок этади. Йодометрия методида индикатор сифатида крахмалдан фойдаланилади.

Хроматометрия. Бу метод аниқланаётган ионни ёки элементни $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг стандарт ишчи эритмаси билан оксидланишига асосланган.

Оксидланиш-қайтарилиш методларидан броматометрияда KBrO_3 , ванадатометрияда NH_4VO_3 оксидловчилар сифатида ишлатилади.

Қайси методда анализ ўтказилмасин: 1) стандарт (яъни, /титри аниқ) ишчи эритма тайёрлашга; 2) мувофиқ индикатор танлашга; 3) узаро таъсирлашувчи эритмаларнинг ҳажмини туғри улчашга эътибор бериш зарур.

28-§. СТАНДАРТ ИШЧИ ЭРИТМАЛАРНИНГ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРИ

Ҳажмий анализда эритмалар концентрацияларини ифодалашда асосан нормал концентрацияли эритмалардан фойдаланилади.

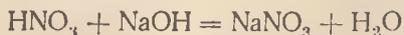
Нормаллик 1 литр эритмада буладиган эрувчи модданинг грамм-эквивалентлари сони билан белгиланади. Ҳажми 1 литр булган 1 н эритмада 1 г-эқв, 0,5 н эритмада 0,5 г-эқв, 0,1 н эритмада 0,1 г-эқв, 0,01 н эритмада 0,01 г-эқв, 0,001 н эритмада 0,001 мг-эқв ва ҳоказо эриган модда булади.

Нормалликни 1 мл эритмадаги миллиграмм-эквивалентлар билан ҳам ифодалаш мумкин. Масалан, 1 мл 1 н эритмада 1 мг-эқв ёки 0,5 н эритмада 0,5 мг-эқв эриган модда булади.

Титриметрик анализда стандарт ишчи эритма сифатида одатда 0,1 н ва 0,2 н концентрацияли эритмалар нисбатан купроқ, 1 н ва 0,5 н концентрацияли эритмалар нисбатан кам ишлатилади, чунки кейинги концентрациялар титрлаш процессида купроқ хатоларга йул қўяди.

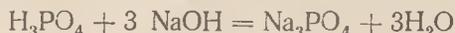
Нормал эритмалар тайёрлашда кислота, асос ва тузларнинг эквивалент массаларини ҳисоблашни билиш керак.

Модданинг грамм-эквиваленти дейилганда унинг айни реакция давомида 1 г-атом ёки 1 г-ион водородга эквивалент миқдори тушунилади. Масалан:



Химиявий теңгламадан куришиб турибдики, 1 г-моль HNO_3 эритмага 1 грамм-ион H^+ беради ва ушанча гидроксил OH^- ионлари билан узаро таъсирлашади, чунки нитрат кислотанинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига, яъни 63 г га тенг.

Эквивалент масса доимий сон булмай модда иштирок этаётган реакциянинг хусусиятига боғлиқ. Моль эса доимий катталиқдир. Бир модданинг ўзи реакцияга қандай киришаётганлигига қараб турли хил эквивалент қийматга эга булиши мумкин. Масалан, куп асосли кислоталар химиявий реакцияларда уз таркибидаги барча ёки айрим водород ионлари билан иштирок этиши мумкин. Ана шундай кислоталарнинг эквиваленти ҳар хил булади. Қуйидаги реакцияда



ортофосфат кислотанинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг 1/3 қисмига, яъни $98,04:3 = 32,68$ г га тенг, чунки H_3PO_4 нинг ҳар қайси молекуласи уч молекула NaOH билан реакцияга киришиб, узининг учта H^+ ионини Na^+ натрий ионига алмаштиради. Қуйидаги реакцияда



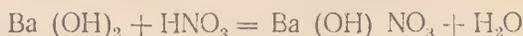
фосфат кислотанинг эквивалент массаси молекуляр массасининг 1/2 қисмига, яъни $98,04:2 = 49,02$ г га тенг. Ниҳоят,



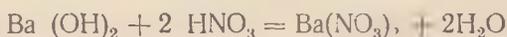
реакцияда кислотанинг эквивалент массаси ва молекуляр массасига, яъни 98,04 г га тенг.

Гидроксидларнинг эквивалент массалари ҳам уларнинг химиявий реакцияда иштирок этиши характерига боғлиқ. Одатда уларнинг эквивалент массаларини ҳисоблашда молекуляр массани реакцияда иштирок этган гидроксил OH^- гуруҳчалар сонига булиш керак.

Қуйидаги теңгламалардан фойдаланилганда:

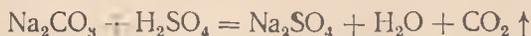


ва

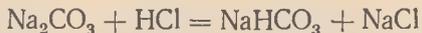


биринчи ҳолда $\text{Ba}(\text{OH})_2$ нинг эквивалент массаси молекуляр массасига тенг булса, иккинчи ҳолда молекуляр массани иккига булиш орқали топилади.

Тузларнинг эквивалент массасини ҳисоблашда одатда молекуляр массани металл атомлари сони билан уларнинг зарядлари сони кўпайтмасига булиш керак. Бу алмашиниш реакциялари учун туғри. Аммо химиявий реакция давомида тузнинг хусусиятини бу ерда ҳам ҳисобга олиш зарур, масалан:



Na_2CO_3 молекуласи иккита водород H^+ иони билан таъсирлашади, ана шу туфайли натрий карбонатнинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг 1/2 қисмига тенг. Аммо



реакцияда Na_2CO_3 билган водород H^+ иони билан таъсирлашади, шунинг учун соданинг эквивалент массаси билан молекуляр массаси узаро тенг.

29-§. ТИТРЛАНГАН ВА СТАНДАРТ ЭРИТМАЛАР

Титриметрик методда ишлатиладиган барча эритмалар ўз вазифасига кура титрланган ва стандарт эритмаларга булинади.

Титрланган эритмалар. Улар аналитик тарозидан ўлчаб олинган модда намунасини ўлчов колбасига утказиш, уни эритиш ва эритма ҳажмини колба белгисига қадар етказиш йули билан тайёрланади. Бу ҳолда тайёрланган эритманинг титри T намуна массаси (a , г) ни эритма ҳажми (V , мл) га булиш билан топилади:

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

Титр билан ифодаланган концентрациядан нормал концентрацияга (N) ўтишда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{V}$$

яъни эритма титрини 1000 га кўпайтириб, эриган модда эквиваленти (ε) га булиш керак. Масалан, Na_2CO_3 тортимининг массаси 0,531 г; у ҳажми 100 мл ли ўлчов колбасида эритилганда ҳосил булган эритманинг титри

$$T = \frac{0,5312}{100} = 0,005312 \text{ г/мл га тенг}$$

нормаллиги:

$$N = \frac{0,005312 \cdot 1000}{53} = \frac{5,312}{53} = 0,1002$$

Демак, титрланган ишчи эритмалар модданинг аниқ ўлчаб олинган тортимидан фойдаланиб тайёрланади.

Тайёрланган титри аниқ эритмани таркиби узгармас ва ҳаво таъсирида ҳамда бирор эритувчида эритилганда таркиби узгармайдиган химиявий жиҳатдан тоза моддалардангина тайёрлаш мумкин. Бундай талабларга жавоб бера оладиган моддаларга кристалл ҳолатдаги бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мисол була олади. Улар ёрдамида концентрацияси номаълум кислота эритмаларининг титрини аниқлашда фойдаланилади. Ишқор эритмаларининг титрини аниқлашда стандарт ишчи эритма (яъни, титри аниқ эригма) сифатида оксалат $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ёки қаҳрабо $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислоталардан бирининг эритмасидан фойдаланиш мумкин.

Зарурий концентрацияда титри аниқ эритма тайёрлаш учун моддани ҳисобланган концентрацияга эриштириб олиш керак. Масалан, сульфат кислотанинг 1 л эритмасида 0,1 г-экв ёки 4,9038 г H_2SO_4 булса, тайёрланган эритманинг концентрацияси аниқ 0,1 н га тенг булади.

Аммо аниқ концентрацияли ишчи эритма тайёрлаш учун модданинг назарий ҳисобланган зарурий миқдорини аналитик тарозида тортиб олиш қийин, бунинг устига куп вақт кетади. Шунинг учун куп ҳолларда модданинг ҳисобланган миқдорига яқин бўлган аниқ масса-ли модда миқдоридан эритма тайёрлаш усулидан фойдаланилади. Аввало модда технокимиявий тарозида 0,01 граммгача аниқлик билан тортиб олиниб, соат ойнасига ёки бюксга солинади ва аналитик тарозида тортилади. Шундан сунг модда эҳтиётлик билан улчов колбасига солинади, соат ойнаси (ёки бюкс) яна аналитик тарозида тортилади. Массалар орасидаги фарқдан намунанинг массаси топилади. Сунгра амалда олинган тортим массасини назарий ҳисобланган тортим массасига бўлган нисбатидан фойдаланиб тайёрланиши зарур бўлган эритма нормаллигига киритиладиган тузатиш коэффициенти (K) ҳисоблаб топилади. Масалан, Na_2CO_3 нинг 100 мл 0,1 н. концентрацияли эритмасини тайёрлаш учун 0,5312 г тортим аналитик тарозида улчаб олинади. Назарий ҳисобланган тортим массаси эса 0,5300 граммга тенг булса, тузатиш коэффициентининг киймати қуйидагича топилади:

$$K = \frac{\text{амалда олинган тортим массаси}}{\text{назарий ҳисобланган тортим массаси}} = \frac{0,5312}{0,5300} = 1,00226$$

Курииб турибдики, амалда тайёрланган эритманинг концентрацияси таъерланиши зарур бўлган эритма концентрациясига нисбатан 1,00226 марта катта. Шундан қилиб, тайёрланган эритманинг концентрацияси $0,1 \text{ н.} \cdot 1,00226 = 0,100226 \text{ н.}$ бўлади.

Тузиниш коэффициенти аксарият ҳолларда нормаллик фактори ёки эритма нормаллигига киритиладиган тузатиш деб аталади. Ишлаб чиқарини корхоналари лабораторияларида асосан тузатиш коэффициентдан фойдаланилади.

Аниқ титрли эритмалар. Стандарт ишчи эритмалар сифатида минерал кислоталар, ишқорлар, калий перманганат, натрий тиосульфат каби тузларнинг аниқ титрли эритмаларидан фойдаланилади. Бу эритмалар стандарт эритмаларга қўйиладиган талабларга жавоб бермайди. Улардан олинган тортим массасига кура аниқ концентрацияли эритмаларни тайёрлаб бўлмайди. Масалан, H_2SO_4 намни кучли ютади, таркибида сув бўлади ва уни йукотиш жуда қийин; учувчанлиги туфайли HCl нинг ҳам таркиби ўзгариб туради; ўювчи ишқорлар эса ҳаво таркибидаги CO_2 (карбонат ангидрид) ни ва сувни ютиб уз массасини ўзгартириб туради; ниҳоят KMnO_4 ва $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ тузлари эритилаётганда сув таркибидаги қушимчалар билан таъсирлашиб уз таркибини ўзгартиради. Уларнинг таркиби аниқ формулага жавоб бермайди. Шунинг учун ушбу кислота, ишқор ва тузларнинг керакли концентрациядаги эритмалари тахминий тайёрланади. Сунгра мувофиқ стандарт ишчи эритма билан титрлаш орқали тайёрланган тахминий концентрацияли эритмаларнинг титри аниқланади. Мисол учун NaOH эритмасининг нормаллигини аниқлашда стандарт ишчи эритма сифатида оксалаг кислота эритмасидан, хлорид кислота эритмаси нормаллигини топишда натрий тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ тузининг стандарт ишчи эритмасидан фойдаланилади.

Демак, титри тортиб массаси билан эмас, балки стандарт модда ёрдамида аниқланган эритмалар аниқ титрли ёки стандартлаштирилган эритмалар дейилади.

Ишчи эритмаларнинг концентрациясини аниқлашда стандарт моддалардан бошқа моддаларни ҳам қўллаш мумкин.

Масалан, сульфат кислота эритмасининг титрини аниқлашда титри бирор мувофиқ стандарт модда ёрдамида белгиланган натрий ёки калий гидроксид эритмасидан фойдаланиш мумкин. Сунгра титри аниқлаб олинган сульфат кислотани бошқа бирор ишқор характеридаги тузнинг концентрациясини аниқлашда қўллаш ҳам мумкин. Хулоса қилиб айтганда, анализда ишлатиладиган эритмалардан бирининг титрини аниқлашда стандарт моддадан фойдаланилади, қолган эритмаларнинг титрини аниқлашда эса титри аниқланган эритмалардан кетма-кет фойдаланиш мумкин. Бу ҳар бир эритма учун алоҳида стандарт модда қўллашдек ортиқча машаққатни камайтиради. Эритмаларнинг титрларини аниқлашда жуда эҳтиёт бўлиш ва катта аниқлик билан ишлаш керак. Анализда ишлатиладиган стандарт ишчи эритмаларни ҳам эҳтиётлик билан билиб тайёрлаш зарур. Булардан ташқари, эритмаларнинг титрини белгилашни анализ утказиладиган шароитда бажарилганлиги маъқул. Масалан, пипетка ёки бирор улчов колбасининг калибровкаси нотўғри бўлса, улардан эритмаларнинг титрини белгилашда ва анализдаги титрлаш пайтида фойдаланилганда анализ натижаси тўғри булади. Шунинг учун эритмаларнинг титрини аниқлашда ҳам ва анализни бажаришда ҳам битта пипетка ва улчов колбасидан фойдаланиш зарур.

Агрохимия, биохимия ва зооигиена лабораторияларида, аналитик лабораторияларда ишлатиладиган эритмалар купинча фиксаналлардан тайёрланади. Фиксанал, бошқача айтганда стандарт-титр, 1 литр 0,1 н. ёки 0,01 н. эритма тайёрлаш учун керакли модданинг аниқ тортиб олинган миқдори ёки улчаб солинган ҳажмини, қуруқ ёки эритма ҳолида сақловчи шиша ампуладир.

Фиксаналдан эритма тайёрлаш учун аввал ампуланинг сиртидаги этикетка олиб ташланади ва ампула ташқариси дастлаб оддий сув, сунгра дистилланган сув билан яхшилаб ювилади. Шундан сунг ампула очилади ва ичидаги моддани тўкмасдан, жуда эҳтиётлик билан улчов колбасига солинади. Бунинг учун 1000 мл ли улчов колбасига диаметри 9—10 см ли оддий воронка қўйилади. Сунгра воронкага буйни йўғон, учи ингичка ургич (боёк) қўйилади. Ампуланинг бир томонини пастга қаратиб, унинг уйиқ жойи ургичга секин урилади. Ампулани айлантирмай туриб, уни воронка ичида ушлаган ҳолда бошқа ургичдан фойдаланиб ампуланинг иккинчи (яъни юқоридаги) томондаги чуқурчаси ҳам тешилади. Сунгра моддани ёки эритманинг ҳаммасини колбага яхшилаб тушириш керак. Ампуланинг ҳолатини узгартирмаган ҳолда унинг юқори тешигига ювгичнинг учи киритилади ва ампуланинг ҳажмидан 6 марта ортиқ ҳажмдаги дистилланган сув билан унинг ичи ювилади. Ампула ичидаги модда эригандан сунг колбадаги суюқлик ҳажми колба белгисигача етказилди, колба орзи тиккин билан бекитилади ва эритма яхшилаб чайқатилади.

Сапоатда сульфат ва хлорид кислоталар, уювчи натрий ва уювчи

калий эритмалари, қурук ҳолдаги (калий перманганат, натрий карбонат, натрий оксалат ва бошқа) тузларнинг фиксаналлари чиқарилмоқда. Фиксаналлар жолаштирилган қутича сиртига уларнинг яроқлилик мuddати ҳам ёзиб қўйилган булади.

Стандарт ишчи эритмалар туғри сақланганда бир неча ой давомида ҳам ишлатиш учун яроқли булади, уларнинг концентрацияси узгармасдан туради. Ишкорлар эритмасидан стандарт титрловчи эритма сифатида фойдаланилганда бюреткалар оғзи сифонли тиқинлар билан бекирилиши керак.

30-§. ХАЖМИЙ АНАЛИЗДАГИ ХАТОЛАР

Титриметрик анализдаги операциялар жуда аҳтиётлик билан бажарилса-да, хатога йул қўйилади. Ҳар қандай титриметрик аниқлаш процессида қуйидаги хатоларга йул қўйилиши мумкин:

- 1) стандарт ишчи эритманинг титридаги хато;
- 2) текшириладиган эритмани титрлашдаги хато.

Биринчи хатонинг қиймати стандарт модда намунасини туғри тортиш ва эритманинг хажмини туғри улчашга боғлиқ. Иккинчи хато титрлаш процессининг аниқлигига, яъни индикатор ёрдамида эквивалент нуқтани туғри аниқлай билишга боғлиқ. Масалан, текшириладиган эритмага қушиладиган стандарт ишчи эритма томчисининг ҳажми катта булса, стандарт ишчи эритмадан бир томчи ортиқча қушилганда хато қиймати анчагина сезиларли булади.

Титриметрик анализ бажариладиганда хато минимал булиши учун ҳаракат қилинади, олинган натижанинг аниқлиги 0,1% бўлишига эришиши зарур. Анализ процессини ташкил этувчи операцияларда ҳам ана шундан аниқлик булиши керак.

Ҳажмий анализда йул қўйилладиган хатолар систематик ва тасодифий хатоларга бўлинади. Систематик хатолар унча катта эмас. Улар турли методлардан фойдаланиладиганда турли сабабларга кура вужудга келади. Систематик хато титрлаш процессида қуйидаги сабабга кура вужудга келади.

Айтайлик, текшириладиган эритмани титрлаш пайтида эквивалент нуқтасига эришиш учун 0,01 мл стандарт ишчи эритма зарур булсин, ammo бюреткадан эритмага қушиладиган томчининг ҳажми 0,06 мл. Шунинг учун қушилган охириги томчидан ҳосил булган стандарт ишчи эритманинг ортиқча концентрацияси ҳосил булади ва унинг ҳажми $0,06 - 0,01 = 0,05$ мл ни ташкил этади. Титрлаш процессида сарфланган ишчи эритманинг умумий ҳажми 25,00 мл булса, йул қўйилган хатолик 0,2% ни ташкил этади. Қуриб турибдики, ушбу титрлаш процессида хато 0,2% дан юқори булиши мумкин эмас. Демак, титрлаш процессидаги хатони камайтириш мақсадида имкони борича шундай бюреткаларни ишлатиш керакки, улардан тушаётган томчи ҳажми кичик бўлсин.

Анализ натижасига тасодифий хатолар ҳам сезиларли таъсир этиши мумкин. Ундай хатоларни камайтириш мақсадида анализ бир неча марта такрорланиб, олинган натижаларнинг уртача қиймати топилади. Аммо бу қийматни топишда фойдаланилган натижалар

орасидаги фарқ 0,3% дан ошмаслиги керак. Катта қийматга тенг фарқ қилувчи натижалар, ўртача арифметик қийматни ҳисоблашда чиқариб ташланиши керак. Масалан, уювчи натрий эритмасининг нормаллигини аниқлашда қуйидаги қийматлар: 0,0203; 0,0202; 0,0204; 0,0209; 0,0203 олинган бўлса, 0,0209 сони чиқариб ташланади, чунки у энг кичик сондан 0,0007 қийматга қадар фарқ қилади. Қолган қийматларнинг ўртача арифметик қиймати топилади.

Титрлашда имкони борича бир-бирига яқин натижа олишга эришиш керак. Аммо бир-бирига яқин натижаларга эришиш жуда қийин.

31-§. ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗДАГИ ҲИСОБЛАШЛАР

Биз бу ерда титриметрик анализ билан боғлиқ ҳисоблашлар ҳақида батафсил тўхталиб утамиз.

Моддалар доимо бир-бири билан эквивалент миқдорда таъсирлашади. Ҳамма ҳисоблашларнинг асосида ана шу қонуният ётади. Титрлаш пайтида эквивалент нуқтасига қадар доимо бир хил эквивалент миқдорда кислота ва асос сарфланади. Ўзаро таъсирлашувчи моддалар эритмаларининг нормаллиги бир хил булса, табиийки, сарфланган эритмаларнинг ҳажмлари ҳам ўзаро тенг булади. Масалан, 10 мл 0,1 н. концентрацияли ҳар қандай кислота эритмасини титрлаш учун ушанча ҳажмда 0,1 н. концентрацияли исталган бирор ишқор эритмаси сарфланади. Шунинг учун титриметрик анализда нормал концентрацияли эритмадан фойдаланган маъқул, чунки нормал концентрациялари бир-бирига тенг бўлган эритмалар ўзаро қолдиқсиз реакцияга киришади.

Ҳисоблашларда нормал концентрациянинг икки кўринишидан фойдаланилади: биринчисида 1 л эритмадаги эриган модда эквивалентлари сонидан, иккинчисида 1 мл эритмадаги эриган модда милли-эквивалентлари сонидан фойдаланилади.

Тайёрланган эритмаларнинг концентрацияларини ҳисоблаш. Тайёрланган эритмаларнинг титрини ҳисоблаш учун тортим массасини олинган эритма ҳажмига бўлиш керак.

Эритманинг титри билан нормаллиги ўзаро қуйидагича боғланган:

$$T = \frac{N \cdot \mathcal{E}}{1000} \cdot \text{г/мл} \quad \text{ёки} \quad N = \frac{T \cdot 1000}{\mathcal{E}} \cdot \text{экв/л.}$$

Эритманинг нормаллигини аниқлашда эритма титрини (Т) 1 н. эритманинг титри (Т₁) га булган нисбатидан фойдаланиш ҳам мумкин:

$$N = \frac{T}{T_1}$$

Масалан, Na₂CO₃ нинг тайёрланган эритмасининг титри T = 0,005312 г/мл, унинг 1 н. концентрацияли эритмасининг титри T₁ = 53,0 : 1000 = 0,5300 г/мл, нормаллиги:

$$N_{\text{тайёрланган Na}_2\text{CO}_3 \text{ эритмаси}} = \frac{0,005312}{0,5300} = 0,1002$$

Аксинча эритманинг нормаллигини билган ҳолда, унинг титрини қуйидаги формулага кура ҳисоблаш мумкин:

$$T = N \cdot T_1$$

Бунда

$$T = 0,1002 \cdot 0,05300 = 0,005312 \text{ г/мл.}$$

Стандарт эритмаларнинг концентрациясини ҳисоблаш. Бунинг учун дастлаб ҳажми аниқ, лекин нормаллиги тахминий бўлган эритма тайёрланади. Сунгра титрлаш йули билан унинг аниқ нормаллиги топилади.

Масала. Температура 20°C бўлганда зичлиги $1,84 \text{ г/см}^3$ га тенг кислотада концентрацияси тахминан $0,1 \text{ н.}$ бўлган 500 мл H_2SO_4 эритмасини тайёрланг. Унинг аниқ нормаллигини белгилашда стандарт ишчи эритма сифатида NaOH эритмасидан фойдаланиш мумкин.

Ечиш. Сульфат кислота тулиқ нейтралланганда унинг эквивалент массаси $98,04 : 2 = 49,02 \text{ г/моль}$ га тенг. Концентрацияси тахминан $0,1 \text{ н.}$ бўлган $0,5 \text{ л}$ эритма тайёрлаш учун сувсиз соф H_2SO_4 дан керак буладиган миқдори қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$m = \mathcal{E} \cdot N \cdot V = 49,02 \cdot 0,1 \text{ н} \cdot 0,5 \text{ л} = 2,45 \text{ г.}$$

Справочникдан зичлиги $1,84 \text{ г/см}^3$ бўлган сульфат кислотанинг концентрацияси 96% эканлиги топилади. Сунгра 96% ли кислота-нинг қандай миқдориди $2,45 \text{ г}$ соф H_2SO_4 борлигини осонгина ҳисоблаш мумкин:

100 г 96% ли кислотада 96 г соф H_2SO_4 бўлса

$x \text{ г}$ «—» «—» $2,45 \text{ г}$ «—» «—» H_2SO_4 булади

$$x = \frac{100 \cdot 2,45}{96} = 2,55$$

Суяқликларни тарозида тортиш қийин, шунинг учун массани ҳажмларда ифодалаган маъқул. Бунда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{2,55}{1,84} = 1,39 \text{ мл}$$

Шундай қилиб, $0,1 \text{ н.}$ концентрацияли 500 мл сульфат кислота эритмасини тайёрлаш учун пипетка ёрдамида $1,39 \text{ мл}$ концентранган ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) сульфат кислота олинадиган ва ярмига дистилланган сув солинган улчов колбасига солинадиган, чайқатилиб колба белгисига қадар сув тулдирилади.

Тайёрланган ушбу эритманинг ҳақиқий нормаллиги стандарт моддалар ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$) ёки титри аниқ уювчи натрий ёрдамида титрлаш йули билан аниқланади.

Биз юқориди нормаллиги бир хил бўлган эритмаларнинг узаро титрлашувида улардан тенг ҳажм сарф булишини айтиб утган эдик. Агар эритмаларнинг нормаллиги ҳар хил бўлса, титрлаш учун юқори концентрацияли эритмадан оз, аксинча кичик концентрацияли эритмадан кунроқ сарфланади. Демак, нормал концентрация билан эритма ҳажми орасида тескари пропорционал боғланиш мавжуд.

$$x = \frac{10,00 \cdot 35,5}{1000,00} = 0,355 \text{ г.}$$

Титрланаётган эритма концентрациясини аниқлаш. Эритмаларнинг концентрацияларини ҳисоблашда юқорида келтирилган (1) формуладан фойдаланилади.

$$V_1 N_1 = V_2 N_2 \text{ формуладаги}$$

V_1 — биринчи эритма ҳажми,

V_2 — иккинчи эритма ҳажми,

N_1 — биринчи эритма нормаллиги,

N_2 — иккинчи эритма нормаллиги.

Формуладаги бирор катталиқни аниқлаш зарур бўлса, қолган учта катталиқнинг қиймати маълум бўлиши керак.

2-мисол. NaOH эритмасининг аниқланиши керак бўлган нормаллиги N_1 бўлсин. Уни ҳисоблаш учун V_1 ва V_2 ҳажмлар, N_2 концентрацияси каби учта катталиқнинг қийматлари маълум бўлиши керак. Концентрацияси аниқланиши керак бўлган эритмадан, масалан, 20 мл (V_1) пипетка ёрдамида ўлчаб олиб, конуссимон қолбага солинади. Сунгра бюреткага концентрацияси аниқ бўлган, масалан 0,1 н. (N_2) сульфат кислота эритмасидан солинади. Конуссимон қолбадаги эритмага 2—3 томчи индикатор эритмасидан томизилади, сунгра бюреткадан кислота эритмасини томчилатиб қушиш йули билан текширилаётган эритма титрланади. Эквивалент нуқтани аниқлашда индикатор рангининг узаришидан фойдаланилади.

Титрлаш учун сарфланган кислота ҳажмини аниқлашда бюретка сиртидаги шкаладан фойдаланилади.

Айтайлик, у 20 мл га тенг бўлсин, унда кислота ва ишқорнинг нормалликларни узаро тенг, яъни $N_{H_2SO_4} = N_{NaOH}$ бўлади.

Агар бюреткадаги кислотанинг сарфланган ҳажми 40 мл бўлса, у ҳолда

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_2}{N_1}$$

Формулага қийматларни қўйиб, ишқорнинг нормаллиги ҳисобланади:

$$\frac{20}{40} = \frac{0,1}{N_1}; \quad N_1 = \frac{40}{20} \cdot 0,1 = 0,2 \text{ н.}$$

Учинчи ҳолатда титрлаш учун 10 мл 0,1 н. сульфат кислота эритмаси сарфланди, дейлик. Бунда ишқор эритмасининг концентрацияси

$$\frac{20}{10} = \frac{0,1}{N_1}; \quad N_1 = \frac{10 \cdot 0,1}{20} = 0,05 \text{ н. бўлади}$$

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар

1. Ҳажмий анализ асосида қандай принцип ётади?
2. Эритманинг нормаллиги ва титри нима?
3. H_2SO_4 нинг 0,25 н. эритмаси берилган. Унинг титри топилсин. Жавоб: $T = 0,01225$ г/мл.
4. KOH эритмасининг титри 0,012г/мл га тенг бўлса, бу эритманинг нормаллиги топилсин жавоб: 0,21.

5. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning 200 мл эритмасида 4,1954 г бура борлиги маълум. Бу эритманинг титри ва нормаллиги топилсин. Жавоб: $T = 0,02098$; $N = 0,11$.

6. Оксалат кислотанинг 0,1 н. эритмаси берилган. Унинг 40 миллилитрида неча грамм $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ борлиги ҳисоблаб чиқарилсин. Жавоб: 0,252 г.

7. 0,12 н. сульфат кислотанинг аммиак буйича титри топилсин. Жавоб: $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3}$ буйича $= 0,00204$.

8. HCl эритмасининг CaO буйича титри $T_{\text{HCl}/\text{CaO}}$ буйича $= 0,0016$. Ана шу эритманинг нормаллиги топилсин. Жавоб: $N = 0,0571$.

9. 0,32 г NH_4NO_3 га ишқор таъсир эттирилганида ажралиб чиққан аммиакни ютиш учун 0,1 н. H_2SO_4 эритмасидан неча миллилитр керак булади? Жавоб: 40 мл.

10. Оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning 0,1 н. эритмасидан 250 мл тайёрлаш учун қанча тортим олиш керак?

V БОБ.

НЕЙТРАЛЛАШ МЕТОДИ

32-§. НЕЙТРАЛЛАШ МЕТОДИНИНГ НАЗАРИЙ АСССЛАРИ

Нейтраллаш методи H^+ ва OH^- ионлари уртасида борадиган нейтраллаш реакциясига асосланган, бунда кучсиз диссоциланган сув молекулалари ҳосил булади:



Нейтраллаш методидан кислота ва ишқорларни, шунингдек эритмада гидролизланиб кислотали ёки ишқорий муҳит ҳосил қиладиган тузларни миқдорий аниқлаш учун фойдаланилади.

Кучли кислота ёки ишқорларнинг эритмалари нейтраллаш методида стандарт ишчи эритмалар сифатида ишлатилади.

Агар нейтраллаш методи билан бирор кислота эритмасининг номаълум концентрациясини аниқлаш керак булса, бу эритма ишқорнинг аниқ титрли эритмаси билан, аксарият ҳолларда 0,1 н. NaOH ёки KOH эритмаси билан титрланади. Ишқор эритмасининг концентрациясини аниқлаш учун у кўпинча 0,1 н. HCl ёки H_2SO_4 ларнинг аниқ титрли эритмаси билан титрланади.

Кислота ва ишқорларнинг титрланган иш эритмаларини тортим буйича тайёрлаш мумкин эмас, чунки улар дастлабки моддаларга қўйилган талабларга жавоб бермайди. Шунинг учун уларнинг тахминий концентрацияли ишчи эритмалари тайёрланади, сунгра эса стандарт моддалар эритмалари билан титрлаш орқали аниқ концентрацияси топилади.

Кислоталарнинг титрини аниқлашда стандарт модда сифатида бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ишқорлар титрини аниқлашда эса оксалат кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ёки қаҳраб кислота $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ишлатилади.

Нейтраллаш реакцияларида титрлаш жараёнида водород ионларининг концентрацияси, яъни pH аста-секин ўзгаради. Индикаторлар ёрдамида нейтраллаш реакциясининг эквивалентлик нуқтасини аниқлаш мумкин. Сунгра сарфланган ишчи эритманинг миқдори ва унинг нормаллигига кура текширилаётган эритмадаги аниқланаётган бирикманинг миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин. Масалан, хлорид кисло-

та эритмасининг титрини аниқлаш учун пипетка билан концентрацияси маълум булган NaOH эритмасидан аниқ ҳажмда (масалан 20 мл) улчаб олинади ва конуссимон қолбага қуйилади. Сунгра унга 1—2 томчи индикатор эритмасидан қўшилади. Бюреткага концентрациясини аниқлаш зарур булган хлорид кислота эритмаси тулдирилади. Сунгра бюреткадан то эквивалентлик ҳолатига эришилгунча аста-секин томчилатиб HCl эритмаси қўйилади. Шундан кейин NaOH ишчи эритманинг маълум ҳажмини нейтраллаш учун кетган HCl эритмаси миқдори буйича хлорид кислота эритмасининг номаълум концентрацияси ҳисоблаб қўйилади.

Хулоса қилиб айтганда, эритманинг концентрациясини титрлаш йули билан аниқлашда индикаторлар муҳим аҳамиятга эга. Шуни эсдан чиқармаслик керакки, индикаторлар ҳар доим ҳам эквивалент нуқтада ўз рангини ўзгартиравермайди, индикаторнинг ранги бир оз кечикиб ўзгаради. Агар индикаторлар туғри танланса, индикатор хатоси энг кам бўлади.

33-§. ИНДИКАТОРЛАРНИНГ НЕЙТРАЛЛАШ МЕТОДИДА ҚўЛЛАНИЛИШИ

Ҳажмий анализнинг нейтраллаш методида асосан метилоранж, метил кизил, лакмус ва фенолфталеин индикаторлари нисбатан кўпроқ ишлатилади. Уларнинг эритмадаги хусусиятларини В. Оствальд томонидан 1894 йилда таклиф этилган индикаторларнинг ионланиш назарияси ёрдамида тушунтириш мумкин.

В. Оствальд назариясига мувофиқ индикатор кучсиз кислота (ёки асос) бўлиб, унинг молекулалари ва молекула диссоцилланишидан ҳосил булувчи ионлари бир-биридан фарқ қилувчи рангга эга. Шунинг учун ҳам улар кислота-асос индикаторлар деган умумий ном билан аталади.

Протонларни бириктириб олиш хусусиятига эга булган индикаторлар асосли индикаторлар деб аталади. Улар, Ind OH формула билан ифодаланади, бу ерда Ind^+ — индикатор катиони. Бундай индикаторларнинг диссоцилланиши

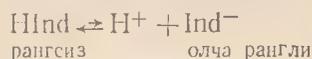


тенгламага мувофиқ содир бўлади.

Гидроксил ионларини бириктириб олиш хусусиятига эга булган ва HInd формулага мувофиқ келувчи индикаторлар — кислота ли индикаторлар деб аталади. Бундай индикаторлар узидан H^+ катионларини чиқариб диссоцилланади, яъни H^+ ва Ind^- ионлари ҳосил бўлади.

Айрим индикаторларнинг молекулалари ва ионларига мос келувчи ранглар 26-жадвалда келтирилган.

Фенолфталеин молекуласи HInd , унинг аниони Ind^- билан ифодаланса, унинг диссоцилланиш тенгламаси қуйидагича бўлади:



Бу мувозанат мавжуд булган эритмага ишқор эритмасидан озгина томизилса, киритилган OH^- ионлар фенолфталеин молекуласининг

Индикатор молекулаларининг сувли эритмаларда диссоциланиш қобилиятини уларнинг диссоциланиш константаси характерлайди. Масалан, метилоранж учун $K = 10^{-4}$, лакмус учун $K = 10^{-8}$, фенолфталеин учун эса $K \approx 10^{-9}$, демак фенолфталеин энг кучсиз органик кислотадир.

Маълумки, эритмага ҳар қандай кислота ёки ишқор эритмасидан қушилиши ундаги H^+ ионлари концентрациясини, яъни рН нинг қийматини узгартиради. Бошқача айтганда, индикатор рангининг узгариши эритма рН нинг узгаришига боғлиқ.

Ҳар қайси индикатор узининг ранг ўзгариш интервали билан характерланади. рН нинг индикатор ранги узгарадиган икки қиймати уртасидаги оралиқ индикатор рангининг узгариш интервали дейилади. Масалан, агар кислота эритмасига 1—2 томчи фенолфталеин томизиб, кислота ишқор ёрдамида секин нейтралланса, H^+ ионларининг концентрацияси аста-секин камаяди, яъни эритманинг рНи ортади. Индикатор эса кислота тулиқ нейтралланиб, $pH > 7$ булганида ҳам рангсиз булиб қолаверади. Фенолфталеиннинг пушти ранги рН киймати 8,0 га етгандагина пайдо булади. Ишқордан яна қушилганда эритманинг ранги $pH = 10,0$ гача туқланиб боради. Шундан сунг индикатор ранги канча ишқор қушилишидан қатъи назар узгармайди. Шундай қилиб, фенолфталеиннинг ранги $pH = 8,0$ дан 10,0 гача булган оралиқда узгаради.

Метилоранж учун ранг узгариш интервали $pH = 3,1$ дан 4,4 оралиқда булади. Шу оралиқда унинг ранги пушtidан аста-секин сариққа айланади.

Куп индикаторлар нейтрал нуқтада, яъни $pH = 7,0$ булганда эмас, балки кучсиз кислотали ёки кучсиз ишқорий муҳитда уз рангини узгартиради. Шунинг учун битта эритманинг узини титрлашда турли индикаторлардан фойдаланилганда ҳар хил натижаларга эришилади. Масалан, кислота эритмасини ишқор эритмаси билан титрлашни $pH = 7$ булганда тухтатиш керак. Титрлаш пайтида кислотали муҳитда уз рангини узгартирадиган индикатордан фойдаланилса, кислотани тулиқ нейтраллаш учун зарур миқдордаги ишқорни қуйиб улгурмасдан индикатор уз рангини узгартиради, яъни титрлаш тухтатилади. Аксинча, ушбу титрлаш пайтида ишқорий муҳитда уз рангини узгартирадиган индикатордан фойдаланилса, ишқор зарурий миқдоридан сал купроқ қуйилгандан сунг индикатор уз рангини узгартиради. Иккала ҳолда ҳам анализ натижасида бир оз хатолик мавжуд булади.

27-жадвалдан кўрнниб турибдики, фақат нейтрал кизил, деярли нейтрал муҳитда ($pH = 6,8$ дан 8,0 гача интервалда) уз рангини узгартиради. Қолганлари ё кислотали ёки ишқорий муҳитда рангини узгартиради. Титрлашда ишчи эритмадан титрланаётган эритмага индикатор рангининг узгариши аниқ кўрингунча қуйилади.

Индикаторнинг ранг узгариш интервалида, яъни титрлаш деярли тугалланган вақтдаги эритманинг рН киймати титрлаш курсаткичи ёки шу индикатор иштирокидаги титрлашнинг охириги нуқтаси деб аталади.

Титрлаш курсаткичи — рН нинг, индикатор ранги аниқ узгарадиган қийматидир.

Баъзи бир индикаторларга мос келувчи ранглар

Индикатор номи	Молекуласига мос ранг	Ионига хос ранг
Фенолфталеин	рангсиз	олча ранг
Тимолфталеин	рангсиз	кук
Метилоранж	қизил	сариқ
Метил-қизил	қизил	сариқ
Лакмус	қизил	кук

27- жадвал.

Нейтраллаш методида ишлатиладиган эиг муҳим индикаторлар

Индикатор номи	Ранг ўзгариш интервали (pH)	Ранги		Титрлаш курсаткичи	10 мл титрланадиган эритмага томизиладиган индикатор миқдори
		пастки (pH) чегарасига қадар	юқори (pH) чегарасидан сунг		
Метилоранж	3,1 — 4,4	пушти	сариқ	3,75	Сувдаги 0,05% ли эритмасидан 1 томчи
Метил-қизил (метилрот)	4,2 — 6,2	қизил	сариқ	5,3	Эритувчи сифатида 90% ли спиртдан фойдаланиб тайёрланган 0,2% ли эритмадан 1 томчи
Нейтрал-қизил	6,8 — 8,0	қизил	сариқ	7,4	Сувдаги 0,1% ли эритмасидан 1 томчи
Лакмус	5,0 — 8,0	қизил	кук	6,5	Сувдаги 0,5% ли эритмасидан 5 томчи
Фенолфталеин	8,2 — 10,0	рангсиз	қизил	9,0	70% ли спиртта тайёрланган 0,5% ли эритмасидан 1—2 томчи
Тимолфталеин	9,3 — 10,5	рангсиз	кук	9,9	90% ли спиртта тайёрланган 0,1% ли эритмасидан 1 томчи

28- жадвал

100 мл 0,1 н. NaCl эритмаси $AgNO_3$ инг 0,1 н. эритмаси билан титрланганда pCl ва pAg кийматларининг ўзгариши

$AgNO_3$ эритмасининг қушилган ҳажми	[Cl ⁻]	[Ag ⁺]	pCl	pAg
0	10^{-1}	—	1	—
90	10^{-2}	10^{-8}	1	8
99	10^{-3}	10^{-7}	3	7
99,9	10^{-4}	10^{-6}	4	6
100 (эқв. нуқта)	10^{-5}	10^{-5}	5	5
100,1	10^{-6}	10^{-4}	6	4
101,0	10^{-7}	10^{-3}	7	2
110,0	10^{-8}	10^{-2}	8	2
200,0	10^{-9}	10^{-1}	9	1

34 §. ЭКВИВАЛЕНТ НУҚТАНИ АНИҚЛАШНИНГ ИНДИКАТОРСИЗ МЕТОДЛАРИ

Титриметрик анализда индикаторлар қўллаб туғри натижалар олиш мумкинлигига тула ишонч ҳосил қилдик. Аммо амалда шундай ҳоллар ҳам учрайдики, титрлаш процессида индикатор қўллаш қийин ёки умуман қўллаб бўлмайди. Масалан, ишқор ёки кислоталарнинг жуда суюлтирилган эритмаларини титрлашда индикаторлардан фойдаланишнинг иложи йўқ.

Кунгина нейтралланиш реакциялари учун мақсадга мувофиқ келувчи индикаторлар танланган эмас. Титриметрик анализда эквивалент нуқтани топиш учун кўпинча физика-химиявий методлардан фойдаланилади. Титрлаш процессида эритма рангининг ўзгаришига эмас, балки ундаги айрим электрохимиявий курсаткичларнинг: электр утказувчанликнинг (кондуктометрик титрлаш), оксидланиш-қайтарилш потенциалининг (потенциометрик титрлаш) ўзгаришига эътибор берилди. Эквивалент нуқтани аниқлашда визуал кузатишдан эмас, балки турли асбоблардан фойдаланилади.

Кондуктометрик титрлаш. Бу методда реакция амалга ошаётганлиги ҳақидаги маълумотни титрланаётган аралашма электр утказувчанлигини улчаш йули билан олинади. Эритма электр утказувчанлигини аниқлашда инерт (платина) электродлардан фойдаланилади. Ишчи эритманинг ҳажми билан титрлаш процессида олинган аралашманинг электр утказувчанлиги орасидаги боғланиш графиги чизилади. Миқдори аниқланаётган модда эритмаси ишчи эритма билан титрланаётганида кам диссоциланувчи модда ҳосил булади, оксибгада эритманинг электр утказувчанлиги камаяди. Графикдаги электр утказувчанликнинг минимал қиймати титрлашнинг охирида, яъни эквивалент нуқтада рўй беради. Ишчи эритманинг ортиқча қўшилиши электр утказувчанликнинг қайтадан кутарилишига сабаб булади, ана шунда титрлаш тухтатилади. Эквивалент нуқта титрланаётган эритма электр утказувчанлигининг кескин кутарилишидан фойдаланиб аниқланадиган метод кондуктометрик титрлаш деб аталади. Ундан миқдорий анализнинг нейтраллаш методида фойдаланилади. Масалан, уювчи калий эритмасини хлорид кислота эритмаси билан титрлашда эритмадаги ишқор миқдори аста-секин камаяди:



Нейтраллаш процессида эритмадаги H^+ ҳамда OH^- ионлари концентрацияси камаё боради. Демак, энг ҳаракатчан ионлар боғланиб деярли диссоциланмайдиган сув молекуласини ҳосил қилади. Ортиқча хлорид кислотанинг эритмага қўшилиши унда яна ҳаракатчан H^+ ионларини вужудга келтиради ва табиий электр утказувчанлик ортади.

Потенциометрик титрлаш. Эритмадаги ион концентрациясининг ўзгариши титрланаётган эритмага туширилган электрод потенциалининг ўзгаришига сабаб булади. Эквивалент нуқта атрофида потенциал кескин сакраб ўзгаради ва у потенциометр ёрдамида улчанади. Ушбу методда потенциалнинг ўзгариши электрод ёрдамида сезилади, шунинг учун у индикатор-электрод деб аталади.

Анализ пайтида индикатор-электрод билан стандарт электродна иборат гальваник занжир тузилади ва электродлар орасидаги потенциаллар фарқи улчанади.

Потенциометрик титрлаш нейтраллаш методи билан бажарилади-ган аниқлашларда куп қулланилади. Ушбу титрлашнинг кулайлик томони шундаки, текширилаётган эритма таркибида бир неча электродлит мавжуд булса, уларнинг хар бирига мос келувчи кетма-кет бир неча эквивалент нуқтани аниқлаш мумкин.

Одатда текширилаётган эритма солинган стаканга водород электрод ва калий хлориднинг туйишган эритмаси тулдирилган сифоннинг бир учи туширилади. Сифоннинг иккинчи учи каломель электрод стаканчасига туширилади. Ҳосил булган гальваник занжирнинг потенциали улчанади ва титрлашга киришилади. Бунда бюретка ёрдамида ишчи эритмадан ҳар гал 0,5 — 2,0 мл дан кушилади, эритма аралаштирилади ва потенциаллар фарқи улчаб олинади. Анализ натижаларига кура (абсциссалар уқига ишчи эритманинг сарфланган миллилитрлардаги ҳажмини, ординаталар уқига эса рН ёки потенциаллар қийматини қуйган ҳолда) график чизилади. Графикда ҳосил булган чизикнинг бурилиш қисми титрлашдаги эквивалент нуқтага мувофиқ келади. Кучли кислоталарни кучли асослар билан титрлаш процессида график чизигининг сииш нуқтаси эквивалент нуқтани жуда аниқ курсатади.

35-§. ТИТРЛАШ ЭГРИ ЧИЗИКЛАРИ. ИНДИКАТОР ТАНИЛАШ

Сульфат кислота эритмаси уювчи натрий билан титрланса, эквивалент нуқтада муҳит нейтрал, яъни $pH = 7$ булади, чунки реакцияда ҳосил булган Na_2SO_4 нейтрал муҳитга эга. Кислота ва ишқорнинг эквивалент миқдорини бир-бирига қушганда ҳосил булган туз эритмаси ҳамма вақт ҳам нейтрал муҳитли булавермайди. Эритманинг эквивалент нуқтасидаги рН нинг қиймати титрланадиган кислотага ва асосларнинг табиатига боғлиқ. Ақсарият холларда титрлаш процессида ҳосил буладиган тузнинг гидролизланишига боғлиқ равишда эквивалент нуқта кислотали ёки ишқорли муҳитда булади. Ана шундай холларда титрлашнинг $pH = 7$ да эмас, балки $pH < 7$ ёки $pH > 7$ қийматларда тугаллаша туғри келади. Шунинг учун хар қайси холда шу титрлашнинг эквивалент нуқтаси яқинидаги ёки эквивалент нуқтасининг узидаги рН қийматида уз рангини узгартирадиган индикатор танилаш муҳим аҳамият касб этади.

Ҳажминг анализда кучли ва кучсиз кислоталар кучли асослар билан кучли ва кучсиз ишқорлар кучли кислоталар билан титрланади. Кучсиз кислоталарни кучсиз асослар билан (ёки аксинчи) титрлаш кам қулланилади, чунки бунда эквивалент нуқтасида эритманинг рНг кескин узгармайди.

Эритма рНининг титрлаш процессида қушилган ишчи эритманинг миқдорини қараб узгаринини график тарзда ифодалаш мумкин, ҳосил қилинган график титрлаш эгри чизиги деб аталади. Эквивалент нуқтаси яқинида унда кескин узғариш («сакраш») пайдо булади. Агар битта индикатор процессида бир неча эквивалент нуқталар мав-

жуд бўлса, уларга мос равишда графикда ушанча сакрашлар пайдо бўлади. Индикаторларни туғри танлаш учун титрлаш эгри чизиқларидан фойдаланилади.

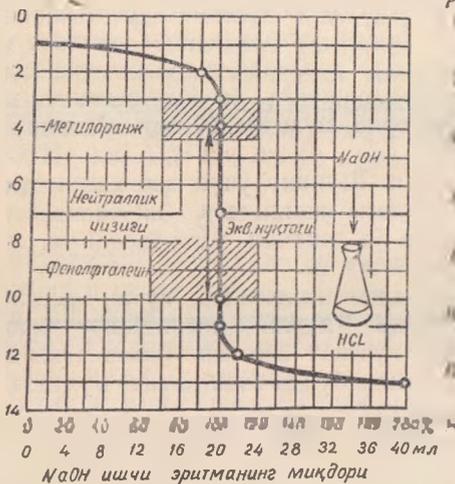
Ҳажмий анализда қўлланиладиган титрлашнинг баъзи бир қури-нишлари билан танишиб чиқамиз.

1. Кучли кислотани кучли ишқор билан (ёки аксинча) титрлаш. Айтилик, 0,1 н. HCl эритмасини 0,1 н. NaOH эритмаси билан титрлайлик. Хлорид кислотанинг ҳар бир молекуласи диссоциланиш натижасида битта H^+ ионини бергани учун 0,1 н. дастлабки кислотанинг 1 литрида водород ионларининг умумий концентрацияси 0,1 ёки 10^{-1} моль (ион), бундай эритманинг рНи эса 1,0 га тенг бўлади. HCl нинг 90% и титрлангандан кейин H^+ ионлари дастлабки миқдорининг 0,1 қисми, яъни 1 л да 0,01 ёки 10^{-2} моль (ион) қолади, эритма рНи эса 2,0 га тенг бўлади. 99% HCl нейтраллаганда рН=3,0 га, 99,9% кислота нейтралланганда эса 4,0 га тенг бўлади ва ҳоказо. HCl ишқор билан тулиқ нейтралланган пайтда титрланаётган эритмада фақат NaCl бўлади, бундай эритманинг рНи 7 га тенг, чунки натрий хлорид тузи гидролизга учрамайди:

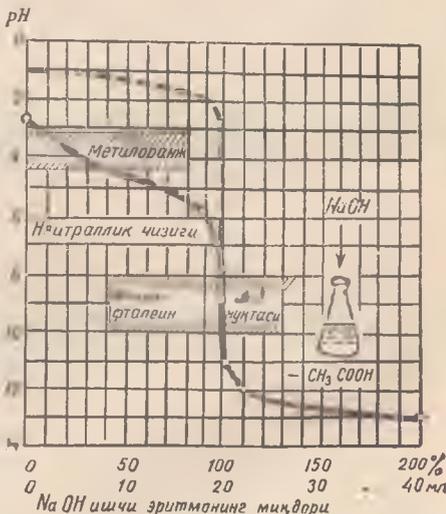


Титрлаш эгри чизигини ясаш учун абсциссалар уқига ишчи эритма NaOH нинг эквивалент массасига нисбатан олинган процент миқдорлари; ординаталар уқига эса рН қийматлари қўйилади.

35-расмдан қуриниб турибдики, титрлашнинг бошида NaOH эритмасининг 90% ионлари хлорид кислотага қўшилганда рН қиймати жуда кам ўзгаради; қолган 10% эритма қўшилганида, яъни эквивалент нуқтасига яқинлашгани сари рН қиймати кескинроқ ортади. Бу



35-расм. Кучли кислотани кучли ишқор (ёки аксинча) билан титрлаш эгри чизиги.



36-расм. Кучсиз кислотани кучли ишқор (ёки аксинча) билан титрлаш эгри чизиги.

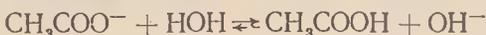
нуқтада эгри чизиқ кескин пасаяди, бу ҳол хлорид кислотанинг ҳаммаси нейтралланиб булганини курсатади. Шундан кейин NaOH эритмаси қўшилганда рН қиймати аввал кескин, сунгра секин ўзгаради.

Расмдан куришиб турибдики, HCl ва NaOH эритмаларининг концентрацияси 0,1 н булганда рН қиймати эквивалент нуқтасида 4,0 дан 10,0 гача узгаради. Титрлаш процессидаги рН қийматининг узгариши курсатишича, ранг узгариш соҳаси рН нинг 4,0 дан 10,0 гача булган индикатордан, чунончи, метилоранж, метил-қизил, нейтрал-қизил, лакмоид ва фенолфталеиндан индикатор сифатида фойдаланиш мумкин. Улардан фойдаланилганда титрлашдаги хато 0,2% дан ошмайди, яъни анализда йул қўйиладиган хатолар унча катта булмайд.

2. Кучсиз кислотани кучли ишқор билан ёки кучли кислотани кучсиз ишқор билан титрлаш. Кучсиз кислотани кучли ишқор билан ва аксинча титрлашда



Эквивалент нуқтада муҳит реакцияси CH_3COONa нинг гидролизланиши туфайли ишқорий булади:



Титрлаш эгри чизигида сакраш интервали (36-расм) $\text{pH}=7,8$ дан бошланади ва $\text{pH}=10,0$ да тугалланади. Эквивалент нуқтаси ишқорий муҳитда ($\text{pH}=8,9$). Бу ҳолда $\text{pH}=7,0$ да уз рангини узгартирадиган индикаторлар ишлатиш керак. Титрлаш курсаткичи (яъни индикатор уз рангини узгартирадиган рН) $\text{pT}=9$ га тенг булган фенолфталеин шундай индикатордир. Масалан, 0,1 и CH_3COOH эритмаси 0,1 и NaOH эритмаси билан титрланганда эквивалентлик пайтида рН 8,87 булган 0,1 н. CH_3COONa эритмаси ҳосил бўлади. Бу фенолфталеиннинг рН титрлаш курсаткичига деярли туғри келади. Тимолфталеин ҳам ана шундай мақсадда ишлатилиши мумкин.

Бу ерда метилоранж ва метил-қизил индикаторларини ишлатиб булмайди, чунки уларнинг титрлаш курсаткичи титрлаш эгри чизигидаги сакраш интервалига кирмайди. Титрлаш курсаткичи 4 га тенг бўлган метилоранж қўлланилганда титрлаш хатоси 50% атрофида булар эди.

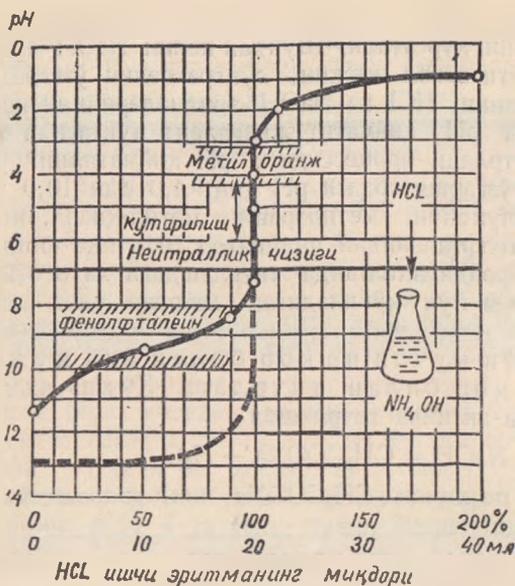
3. Кучсиз асосни кучли кислота билан ёки кучли асосни кучсиз кислота билан титрлаш. Кучсиз асосни кучли кислота билан аксинча титрлаганда эквивалент нуқтасида муҳит реакцияси кислотали булиб, бундай эритманинг рН и 7 дан кичик булади:



ҳосил булган тузнинг гидролизланиши натижасида эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ортади:



Бу ҳолда титрлашни кислотали муҳитда тугаллаш керак, чунки рН қийматининг сакраши 4 дан 6,2 гача булган чегарада ётади, эквива-



37- расм. Кучсиз асосни кучли кислота билан (ёки аксинча) титрлаш эгри чизиғи.

си билан титрлашда олинган титрлаш эгри чизиғининг сакраш интервалада рН нинг кислотали мухитга мос келувчи қисмининг қисқаришини кузатдик. Аксинча, кучсиз асосни кучли кислота эритмеси билан титрлашда сакраш интервалада рН нинг ишқорий мухитга туғри келувчи қисмининг қисқариши кузатилади.

Кучсиз кислота кучсиз асос билан нейтралланганда сакраш интервалининг ҳам кислотали, ҳам ишқорий мухит томонларидан қисқаришини кузатиш мумкин. Бунинг натижасида титрлаш эгри чизиғидаги рН нинг сакраш интервали деярли йуқолади. 63-расмда 0,1 н сирка кислотани 0,1 н аммоний гидроксид эритмеси билан нейтраллаш эгри чизиғи берилган. Келтирилган эгри чизикда рН нинг сакраб узғариши кузатилмайди. Шунинг учун ҳам индикатор ранги кескин узгармайди. Ана шу сабабга кура кучсиз кислотани кучсиз асос билан нейтраллашдан ҳажмий анализда фойдаланиш бўлмайди.

5. Куп асосли кислоталарни (ёки куп кислотали асосларни) титрлаш. Куп асосли кислоталар (H_3PO_4 , H_2CO_3 кабилар) шунингдек, куп кислотали асослар ($\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кабилар)нинг электролитик диссоциланиши босқич билан боради.

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$
2. $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
3. $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$

Биринчи босқичда ҳосил булган H^+ ионлари иккинчи ва учинчи босқичлардаги мувозанатларни чапга силжитади, шунинг учун ҳам

лент нуқтаси эса $\text{pH} = 5,1$ да булади (37-расм). Бу ерда уз рангини рН < 7,0 да узгартирдиган индикаторларгина қўлланилади. Купроқ туғри келадиган индикаторлар метилоранж ва метил-қизилднр. Масалан, 0,1 н. NH_4OH эритмеси 0,1 н. HCl эритмеси билан титрланганда эквивалент нуқтаида рН и 5,12 га тенг булган 0,1 н. NH_4Cl эритмеси ҳосил булади. Бу метилоранж билан метил-кнзилининг титрлаш курсаткичларига деярли мос келади.

4. Кучсиз асос билан кучсиз кислоталарни титрлаш. Кучсиз кислота эритмасини кучли ишқор эритмаси билан

фосфат кислотанинг диссоциланиши биринчи босқичдаёқ тухтаб қолади.

Ортофосфат кислотани КОН эритмаси билан титрлашда аввало кислота эритмасидаги H^+ ионлари нейтралланади. H_3PO_4 кислота диссоциациясининг биринчи босқичида ҳосил булган H^+ ионлари нейтралланиб булгандан сунг титрлаш эгри чизиғида рН нинг сакраб узгариши кузатилади (38-расм). Титрлаш давом эттирилаверса кислота диссоциланишининг иккинчи босқичида ҳосил булган H^+ ионлари нейтралланади ва нейтраллани эгри чизиғида иккинчи марта рНнинг сакраб узгариши кузатилади. Титрлаш давом эттирилгани билан рН нинг учинчи марта сакраб узгариши кузатилмайди, чунки K_3PO_4 тузининг ва уювчи калийнинг ишқорийлиги бир-бирига яқин.

Шундай қилиб, куп асосли кислоталар (ёки куп кислотали ишқорлар)нинг титрлаш эгри чизиқларида бир неча бурилишлар мавжуд булади ва улар диссоциациянинг турли босқичларига туғри келади. Лекин, купинча ана шу бурилишлар баъзан унча аниқ булмайди (хусусан иккинчи ва учинчи эквивалент нуқталарга мос келувчилари). Баъзан эса рН нинг узгариши кескин ва аниқ булади. Ундан фойдаланиб титрлашнинг охири нуқталарини топиш мумкин.

Ҳажмий анализда ортофосфат кислотанинг титрланиши қуйидагича бажарилади:

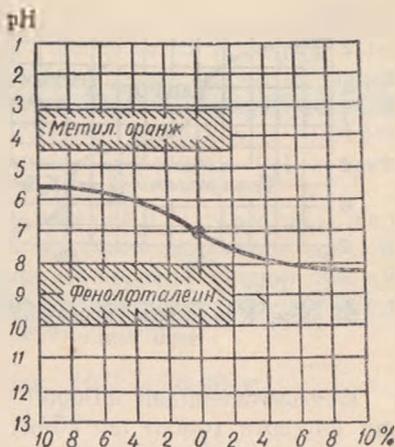
а) H_3PO_4 ни KH_2PO_4 га қадар титрлаш. Кислота эритмасига 1—2 томчи метилоранж томизилади ва у уювчи калий эритмаси билан стандарт эритмадаги сингари ранг пайдо булгунча титрланади. 0,1М KH_2PO_4 калий дигидрофосфатнинг метилоранж томишилган эритмаси стандарт эритма вазифасини утайди.

б) H_3PO_4 ни K_2HPO_4 га қадар титрлаш. Кислота эритмасига 1—2 томчи фенолфталеин ва мулроқ натрий хлорид эритмасидан қушиб, бир оз олча ранг пайдо булгунча титрланади.

36-§. ТИТРЛАШ ТАРТИБИ

Ҳажмий анализнинг нейтраллаш методи билан анализ қилганда аниқ натижалар олиш учун фақат индикаторни туғри танлаш кифоя эмас, балки титрлашни маълум тартиб билан ўтказиш ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Нейтраллаш методида титрлашни «кислотадан ишқорга томон», яъни кислота эритмасига бюреткадан ишқор қуйиш йули билан ёки, аксинча, «ишқордан кислотага томон» олиб борилади. Агар метилоранж (ёки метил-қизил) индикатори қўлланилса, бу ҳолда титрлаш



38-расм Кислоталарни нейтралланиш эгри чизиғи.



39- расм. Кўп асосли кислотани титрлаш эгри чизиги.

«ишқордан кислотага томон» тартибда олиб борилади, яъни ишқор эритмаси бюреткадаги кислота билан титрланади. Бунда индикатор метилоранжнинг сариқ ранги пушти тусга утади.

Эквивалент нуқтасида метилоранжнинг ранги оч-пушти бўлади. Сариқ рангдан пушти рангга утиш пушти рангдан сариқ рангга утишга нисбатан кузга яхшироқ куринади.

Фенолфталеиндан индикатор сифатида фойдаланилганда «кислотадан ишқорга томон» тартибда титрлаш қулайдир, чунки бунда рангсиз индикатор олча рангга киради.

Эквивалент нуқтасини пухтароқ аниқлаш учун титрлаш «гувоҳ» иштирокида олиб борилади. «Гувоҳ» эритма тайёрлаш учун бошқа конуссимон колба олиниб, унга титрлаш охиридаги эритма ҳажмига тенг миқдорда дистилланган сув олинади, 1 томчи индикатор (мисолда метилоранж) ва бюреткадан 1—2 томчи HCl эритмаси қушилади. «Гувоҳ» эритма жуда оч, аммо сезиларли пушти рангга эга бўлиши керак.

Тайёрланган «гувоҳ» эритмадан титрланадиган эритмадаги рангнинг ўзгаришини сезиб олишда фойдаланилади, бунда титрланаётган эритма билан «гувоҳ» эритманинг ранги бир хил бўлишига эришиш зарур.

Эквивалент нуқтасини туғри аниқлаш қушилган индикатор миқдорига ҳам боғлиқ. Кўп индикаторлар кислота ёки асослардир, уларни титрланаётган эритмага кўп миқдорда қушиш анализ хатосини ошириши мумкин, чунки текшириляётган эритманинг бир қисми индикатор билан буладиган реакция учун сарфланади. Шунинг учун индикаторни қатъий курсатилган миқдорда қушиш шарт.

10—15 мл анализ қилинаётган эритмага 1 томчи, 25 мл га эса 2 томчидан кўп индикатор олмаслик кераклиги амалда исботланган.

НЕЙТРАЛЛАШ МЕТОДИГА ДОИР ЛАБОРАТОРИЯ МАШҒУЛОТЛАРИ

37-§. ХЛОРИД КИСЛОТАНИНГ СТАНДАРТ ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ ВА У ЁРДАМИДА ЭРИТМАДАГИ ИШҚОР МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Нейтраллаш методида ишқорларнинг, шунингдек, гидролизланганда ишқорий муҳит ҳосил қиладиган тузларнинг концентрациясини аниқлаш учун купинча, титри бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки сода Na_2CO_3 буйича аникланадиган хлорид кислота ишчи эритма сифатида ишлатилади.

Хлорид кислотанинг ишчи эритмасини тайёрлаш учун аввал концентрацияси юқори булган эритмалардан фойдаланиб тахминан 0,1н концентрацияли HCl эритмаси тайёрланади. Сунгра аналитик тарозидан улчаб олинган тортим буйича дастлабки модда — натрий тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)нинг титри аниқ эритмаси тайёрланади. Шундан сунг титрлаш йули билан HCl кислотанинг тайёрланган 0,1 н эритмасининг концентрациясига аниқлик киритилади.

1. Хлорид кислотанинг тахминан 0,1 н эритмасини тайёрлаш. Хлорид кислотанинг ишчи эритмаси лабораторияда концентранган (х.т. — химиявий тоза) кислотага керакли миқдор сув қўшиб суюлтириш йули билан тайёрланади. Масалан, 200 мл 0,1 н хлорид кислота эритмасини тайёрлаш керак булсин.

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\text{HCl}} &= 36,46 \text{ г, демак, } 1 \text{ экв. HCl} = 36,46 \text{ г} \\ 0,1 \text{ —} &\text{—} \text{—} \text{—} 3,646 \text{ г.} \end{aligned}$$

1000 мл 0,1 н эритма тайёрлаш учун 3,646 г HCl керак
200 мл 0,1 н —»— —»— —»— х г —»— —»—

$$x = \frac{3,646 \cdot 200}{1000} = 0,7291 \text{ г.}$$

Кейинги бажариладиган ишлар учун ишлатиладиган концентранган хлорид кислотанинг зичлиги аниқланади. Бунинг учун лабораторияда мавжуд узун цилиндрга хлорид кислота қўйилади ва ареометр ердамида унинг зичлиги аниқланади. Айтайлик, кислотанинг зичлиги $1,179 \text{ г/см}^3$ га тенг булсин. Справочникдаги жадвалдан шу зичликдаги хлорид кислотада неча процент HCl борлиги топилади. У 36% га тенг. Сунгра 200 мл 0,1 н HCl эритмаси тайёрлаш учун концентранган хлорид кислотадан қанча олиш кераклиги ҳисоблаб топилади:

$$\begin{aligned} 100 \text{ г } 36\% \text{ ли хлорид кислотада } 36 \text{ г HCl бор} \\ x \text{ г } 36\% \text{ ли —} &\text{—} \text{—} \text{—} 0,7291 \text{ г HCl —} &\text{—} \end{aligned}$$

$$x = \frac{100 \cdot 0,7291}{36} = 2,03 \text{ г.}$$

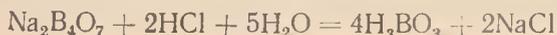
Суюқлиқни тарозидан тортини поқулай булганлиги учун кислотанинг массаси ҳажмга айлантирилади:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{2,03}{1,179} = 1,7 \text{ мл.}$$

Нисбатда 1,7 мл 36% ли хлорид кислота улчаб олинади, уни ҳажми 200 мл булган қолбага солиб, қолбанинг белгисига қадар дисперсияланган сув тулдирилади. Тайёрланган эритма яхшилаб аралаштирилади.

2. Буранинг титрланган эритмасини тайёрлаш ва унинг концентрациясини ҳисоблаш.

Бура хлорид кислота билан қуйидагича реакцияга киришади:



Реакция тенгламасидан қурииб турибдики, бир моль бура икки моль водород иони билан реакцияга киришади. Шунинг учун бура-нинг эквиваленти унинг молекуляр массасининг ярмига тенг:

$$E_{\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}} = \frac{381,42}{2} = 190,71 \text{ г.}$$

Айтайлик, 100 мл 0,1 н эритма тайёрлаш учун қанча модда олиш зарур эканлиги талаб этилсин. 1 л 1 н эритма тайёрлаш учун 190, 71 г, 100 мл 0,1 н эритма тайёрлаш учун эса 1,9071 г бура олиш керак.

Буранинг аниқ ҳисобланган миқдорини аналитик тарозида тортиб олиш қийин, кўп вақт сарфланади. Шунинг учун тортим ҳисобланганига яқинроқ, лекин жуда аниқ қилиб олинади. Аввало технокимиявий тарозида 1,91 г бура тортилади, сунгра у соат ойнасига ёки қуруқ тоза бюксга солинади ва аналитик тарозида тортилади. Соат ойнаси билан тортимнинг биргаликдаги массаси иш дафтарига ёзилади.

Бура 100 мл ҳажмли улчов колбасига кенг найчали қуруқ воронка орқали эҳтиётлик билан солинади. Шундан сунг соат ойнаси (ёки бюкс) унда қолган бура заррачалари билан яна аналитик тарозида тортилади. Биринчи ва иккинчи тортишдаги фарқдан колбадаги буранинг миқдори ҳисоблаб топилади.

Воронкадаги ҳамма бура ювгичдан юборилаётган дистилланган сув оқими билан ювиб колбага туширилади. Сунгра колбага дистилланган иссиқ сув (колба ҳажмининг 2/3 қисмига қадар) қўшилади ва воронка олинади.

Айланма ҳаракат билан аралашмани чайқатиб, колба ичидаги бура батамом эритилади. Колбадаги эритма хона температурасигача сови-тилади ва унинг белгисига қадар дистилланган сув қўйилади. Колба-нинг оғзи тиқин билан зич беркитилади ва эритма яхшилаб аралаш-тирилади.

Амалда олинган тортим ҳисоблаб топилганидек аниқ булмай, балки унга фақат яқин миқдор булгани учун тайёрланган эритманинг концентрацияси ҳам аниқ 0,1 н булмайди. Шу сабабли эритманинг 0,1 н концентрациясига киритиладиган тузатма топилади. Титрланган эритмалар тайёрлашда тузатма K қийматини аниқлашда, амалда улчаб олинган тортим миқдорини назарий ҳисобланганига бўлиш керак. Ай-тайлик, амалда олинган тортим миқдори 1,9132 г булса, у ҳолда

$$K = \frac{1,9132}{1,9071} = 1,0032$$

Шундай қилиб, тайёрланган эритма учун тузатма $K = 1,0032$ дир.

Тайёрланган бура эритмасининг концентрациясини қуйидаги усул билан ҳам ҳисоблаш мумкин. Аввал тортим массасини эритма ҳажми-га бўлиш билан тайёрланган бура эритмасининг титри ҳисобланади. Бура торtimi 1,9132 г булгани учун:

$$T = \frac{1,9132}{100} = 0,01913 \text{ г/мл.}$$

1 н концентрацияли бура эритмасининг титри 0,19071 г/мл га тенг.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ н эритманинг титри } 0,19071 \text{ г/мл} \\ x \text{ и } \quad \quad \quad \text{—»—} \quad \quad \text{—»—} \quad 0,01913 \text{ г/мл} \end{array}$$

тартибда пропорция тузиб, амалда тайёрланган эритманинг нормаллигини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$x = \frac{0,01913}{0,19071} = 0,1003 \text{ н}$$

0,1 н. концентрацияли эритма учун топилган тузатмадан фойдаланилганда ҳам шу қиймат келиб чиқади:

$$0,1 \text{ н} \cdot 1,0032 = 0,1003 \text{ н}$$

Эритма титрининг ёки нормаллигининг қиймати доим тўрт хонали сондан иборат бўлиши керак.

Баъзан эритманинг титри маълум бўлиб, эритма концентрациясини нормаллик билан ифодалаш талаб этилади. Унга қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$N = \frac{T - 1000}{g} \text{ ёки амалда тайёрланган эритма учун:}$$

$$N = \frac{0,01913 \cdot 1000}{190,71} = \frac{19,13}{190,71} = 0,1003 \text{ н}$$

3. Хлорид кислотанинг концентрациясини бура-нинг стандарт ишчи эритмаси ёрдамида аниқлаш. Хлорид кислота эритмасининг аниқ концентрацияси тайёрланган стандарт бура эритмаси бўйича аникланади. Эритмани титрлаш учун бюретка, шипетка ва конуссимон колба тайёрлаш керак. Тозалаб ювилган бюретка дистилланган сув ва тайёрланган HCl эритмаси билан чайилади. Сунгра воронка ёрдамида бюреткага унинг ноль даражасининг юқорисигача хлорид кислота тулдирилади. Воронкадан кислота томчиси оқиб тушмаслиги учун у олиб қўйилади ва бюреткада менискининг пастки чети ноль даражага етгунча жумракни бураб ортиқча кислота тўкилади.

Шипетка дистилланган сув ва бура эритмаси билан, колба эса фақат дистилланган сув билан чайилади.

Шипетка билан маълум ҳажмда (масалан, 15 мл) бура эритмасидан улчаб олинади ва титрлаш учун тайёрланган колбага қўйилади. Шипеткадан охириги томчини пуфлаб туширмасдан, унинг учи колба деворига тегизилади. Колбага 1 томчи метилоранж индикатори томизилади. Бура эритмаси солинган колба бюретканинг тагига қўйилади ва бюретка учи колба ичига 1—2 см туширилади. Штативнинг колба қўйиладиган жойига бир варақ оқ қоғоз қўйилади, чунки бу ҳолда колбадаги эритма рангининг ўзгаришини куриш осонлашади. Шундан сунгра бура эритмаси кислота билан титрланади. Қислотанинг ортиқча биричи томчисидан эритманинг сариқ ранги оч-пушти рангга ўтганда титрлаш тухтатилади.

Титрлаш бир-биридан 0,1 мл дан кўпроқ фарқ қилмайдиган яқин натижалар олингунча такрорланади. Бунда бюреткадаги эритма сатхи

ҳар гал нолга келтирилиши зарур. Титрлаш натижалари лаборатория дафтарига ёзиб борилади. 2 — 3 марта титрлашдан уртача арифметик натижа олинади. Масалан, буранинг 15 мл 0,1 н эритмасини биринчи титрлашда 14,85 мл, иккинчи титрлашда 14,90 мл, учинчи титрлашда эса 14,95 мл HCl сарфланган бўлсин. Учала титрлашнинг уртача қийматини топамиз:

$$v_{\text{уртача}} = \frac{14,85 + 14,90 + 14,95}{3} = 14,90 \text{ мл.}$$

Титрлаш натижасига кура хлорид кислотанинг нормаллигини аниқлаймиз:

$$N_{\text{HCl}} \cdot 14,90 = 0,1003 \cdot 15,00 \text{ бундан}$$

$$N_{\text{HCl}} = \frac{0,1003 \cdot 15,00}{14,90} = 0,1009 \text{ н.}$$

Хлорид кислота эритмасининг нормал концентрациясини билган ҳолда унинг титрини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$T = \frac{N \cdot \varrho}{1000} = \frac{0,1009 \cdot 36,46}{1000} = 0,003679 \text{ г/мл.}$$

Аммо аксарият анализлар пайтида ишчи эритманинг нормал концентрациясидан фойдаланилади.

Шундай қилиб, титри белгиланган хлорид кислотадан кейинги аниқлашларда ишчи эритма сифатида фойдаланиш мумкин.

4. Эритмадаги ишқор миқдорини аниқлаш. Хлорид кислотанинг титри аниқ булганидан кейин бу эритмадан фойдаланиб бирор эритмадаги ишқор миқдорини (яъни концентрациясини) аниқлай оламиз. Анализ 3-пунктда баён этилган тартибда бажарилади.

Конуссимон колбага улчов колбасида тайёрланган концентрацияси номаълум ишқор эритмасидан пипетка ёрдамида 10 мл улчаб солинади, унга 1 томчи метилоранж эритмаси томизилади ва индикаторнинг сариқ ранги бир томчи кислота таъсиридан оч-пушти рангга утгунча хлорид кислотанинг ишчи эритмаси билан титрланади.

Анализ натижасини ҳисоблашда:

$$N_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

формуладан фойдаланилади. Нормалликни ва улчов колбанинг ҳажмини билган ҳолда эритмадаги NaOH (ёки KOH) миқдорини ҳисоблаш мумкин.

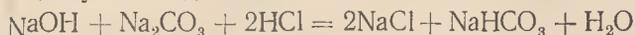
38-§. УЮВЧИ НАТРИЙ БИЛАН НАТРИЙ ҚАРБОНАТЛАРНИНГ БИРИНИ ИККИНЧИСИ ИШТИРОКИДА АНИҚЛАШ

Маълумки, ишқорлар ҳаводан CO₂ ни ютиб карбонатларга айланади:



Шунинг учун уювчи натрий эритмасида кўпинча Na_2CO_3 қўшимчаси булади. Баъзи ҳолларда айни эритмадаги NaOH ва Na_2CO_3 миқдорини билиш талаб этилади.

Бундай эритмани HCl билан титрлаш кетма-кет амалга ошувчи икки босқичда утказилади:



ва



Биринчи босқич $\text{pH} = 8,31$ бўлганда тугайди, бунда фенолфталеин рангини ўзгартиради, иккинчи босқич эса $\text{pH} = 3,84$ бўлганда яъни метилоранжнинг ранг ўзгариши соҳасида) тугайди.

Амалга ошаётган реакция тенгламаларидан шу нарса маълумки, фенолфталеин иштирокида ишқорнинг жами, натрий карбонатнинг (ярми титрланади. Натрий карбонатнинг қолган ярми метилоранж иштирокида титрланади.

Икки эквивалент нуқтани аниқлашга асосланган ушбу методнинг хатоси 1% дан ортмайди. Хатони вужудга келтирувчи омиллардан бири — титрлаш процессида ҳам эритмага CO_2 гази ютилишидир. Натрижда уювчи натрийнинг бир қисми натрий карбонатга айланади. Хатони минимал қийматга тушириш учун аввало ишқор эритмасини дистиллаган сув билан тезда суюлтириш керак. Буида таркибида CO_2 сақлаб қолмайдиган сувдан фойдаланиш керак. Сув кайтатилади ва тикинига натрон оҳакли найча урнатилган идишда совитилади. Сунгра титрлаш учун тайёрланган эритмадан пипетка ёрдамида олиб, конуссимон қолбага солинади ва унга индикатор эритмасидан томизиб, секин чайқатган ҳолда кислота эритмаси билан титрланади.

Титрлаш учун ишлатиладиган фенолфталеин эритмасидан мулроқ (6—7 томчи) олиш керак, чунки унинг кам миқдори эквивалент нуқтасига етгунга қадар рангсизланиб кетиши мумкин.

Фенолфталеин иштирокида титрлашни тугатаётганда эҳтиёт булиш керак, акс ҳолда натрий гидрокарбонат урнига туғридан-туғри карбонат кислота ҳосил булиши мумкин.

Аниқлаш тартиби. Анализ килиниши зарур булган NaOH ва Na_2CO_3 аралашмасини 100 мл сизимли ўлчов қолбасига солиб, қолбанинг белгисигача дистилланган сув қуйилади ва яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган эритмадан пипетка билан 25,00 мл олиб, унинг устига фенолфталеиннинг 0,1% ли эритмасидан 8—10 томчи қушилади ва охириги томчи кислота таъсиридан қизаргунча HCl нинг ишчи эритмаси билан титрланади. Қанча HCl эритмаси сарф булганлиги қайд этилади.

Сунгра титрланган эритмага 1—2 томчи метилоранж қўшилади. Бунда эритмада сариқ ранг пайдо булади. Титрлаш йўқолмайдиган пушти ранг ҳосил булгунча давом эттирилади ва қанча HCl эритмаси сарф булганлиги қайд этилади. Яна 1—2 марта аниқ титрланади ва хар қайси индикатор учун олинган натижаларнинг уртача арифметик қийматлари топилади.

Ҳисоблаш. Теқшириладиган эритма фенолфталеин иштирокида титрланса NaOH нинг ҳаммаси ва Na_2CO_3 нинг ярми титрланади.

Метилоранж қушилгандан сунг Na_2CO_3 нинг иккинчи ярми титрланади.

Айтайлик, фенолфталеин иштирокида титрланганда 23,20 мл, метилоранж иштирокида титрлаганда эса 24,60 мл HCl сарф булган, Na_2CO_3 нинг ярмини титрлаш учун $24,60 - 23,20 = 1,40$ мл, унинг ҳаммасини титрлаш учун эса 2,80 мл HCl сарфланган бўлади. Бинобарин, NaOH ни титрлаш учун $24,60 - 2,80 = 21,80$ мл HCl эритмаси сарф булган.

Таркибида NaOH ва Na_2CO_3 лар булган эритмани нейтраллаш учун сарф булган HCl эритмаси ҳажмлари шу тарзда топилганидан кейин бу моддалар учун одатдагича эритма нормаллигини ҳисоблаймиз. Масалан, эритманинг Na_2CO_3 га нисбатан нормаллиги қуйидагича ҳисобланади:

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,1023 \cdot 2,80}{25,00} = 0,01146$$

Бу ерда 0,1023 титрловчи HCl эритмасининг нормаллиги.

Бундан фойдаланиб 250 мл (0,25 л) эритмадаги Na_2CO_3 миқдорини топамиз:

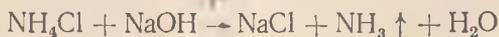
$$Q_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = N \cdot V = 0,01146 \cdot 53,00 \cdot 0,25 = 0,1518 \text{ г.}$$

Эритманинг NaOH га нисбатан нормаллиги ва 250 мл эритмадаги NaOH миқдори ҳам худди шундай топилади.

39-§. ТЕСКАРИ ТИТРЛАШ МЕТОДИ БИЛАН АММОНИЙ ТУЗЛАРИ ТАРКИБИДАГИ АММИАКНИ АНИҚЛАШ

Нейтраллаш методи ёрдами билан аммоний тузлари таркибидаги аммиак миқдорини аниқлаш мумкин. Лекин аммоний тузларини ишқор билан бевосита титрлаш мумкин эмас, чунки бу ҳолда титрлаш эгри чизигида кескин узгариш руй бермайди. Ана шу сабабли титрлашни билвосита йулар билан олиб боришга тўғри келади. Бунинг учун тескари титрлаш методидан фойдаланиш мумкин. Бундай титрлаш бир неча усул билан амалга оширилади. Шулардан бирини қуриб чиқамиз.

Баён қилинаётган усул бундан аввал қулланилиб келган усулдан қуйидагича фарқ қилади: анализ қилинадиган модда олдинги усулда эритма ҳолида пипеткалар билан ўлчаб олинса, тескари титрлаш усулида модданинг маълум миқдори тарозидида тортиб олинади. Масалан, аналитик тарозидида 0,15 граммга яқин NH_4Cl ўлчаб олинади ва конуссимон солиб 50-60 мл дистилланган сувда эритилади. Сунгра бу эритмага NaOH нинг бюреткада титрланган эритмасидан 40 мл қушилади. Сунгра қуйидаги реакция тенгламасига мувофиқ ҳосил бўлаётган аммиак батамом чиқиб кетгунча эритма қиздирилади:



Дистилланган сувда ҳулланган қизил лакмус қоғоз қиздирилаётган колбадан чиқаётган буғга тутилганда кукармаса, аммиак тулиқ йўқотилган деб ҳисоблаш мумкин.

Қиздириш тухтатилгандан сунг эритма совитилади ва ишқорнинг ортиқча миқдори метилоранж индикатори иштирокида HCl нинг ишчи эритмаси билан титрланади.

Аниқлашни 2—3 марта такрорлаб, олинган бир-бирига яқин натижалардан уртача арифметик қиймат чиқарилади.

Ҳисоблаш. Аниқлаш учун NaOH нинг 0,09964 н эритмасидан 40 мл олинган ва унинг ортиқча миқдорини титрлаш учун HCl нинг 0,1023 н эритмасидан 14,60 мл сарф булди деб фараз қилайлик. Биринчи навбатда титрлаш учун сарфланган HCl миқдори қанча ҳажм (V) NaOH эритмасига эквивалентлигини ҳисоблаймиз.

Бунинг учун

$$V \cdot 0,09964 = 14,60 \cdot 0,1023$$

тенгламадан фойдаланиб,

$$V = \frac{14,60 \cdot 0,1023}{0,09964} = 14,96 \text{ мл.}$$

эканлигини топамиз.

Бундан дастлаб олинган 40 мл NaOH нинг 40,00 — 14,96 = 25,04 мл NH₄Cl билан реакцияга киришганлигини топамиз. 0,09964 н NaOH эритмасининг бир литрида 0,09964 эквивалент NaOH булганлиги сабабли унинг 25,04 миллилитрида

$$\frac{0,09964 \cdot 25,04}{1000} \text{ экв. NaOH булади.}$$

Моддалар узаро эквивалент миқдорларда реакцияга киришади. Шунга кура анализ учун олинган тузда ҳам худди ана шунча эквивалент NH₄Cl бор деб айтиш мумкин. Юқорида куриб чиқилган реакцияда бир молекула NaOH дан бир молекула NH₃ ҳосил булганлиги туфайли NH₃ нинг эквиваленти

$$z_{\text{NH}_3} = \frac{M}{i} = \frac{17,03}{1} = 17,03 \text{ г.}$$

Демак, тортиб олинган тузда

$$Q_{\text{NH}_3} = \frac{0,09964 \cdot 25,04 \cdot 17,03}{1000} = 0,04248 \text{ г NH}_3 \text{ бор.}$$

Энди анализ учун тортиб олинган тузда неча процент аммиак борлигини ҳисоблаб чиқариш мумкин.

Бу усул инсбатан кичик аниқликка эга, чунки NaOH шиша идишда киздирилаётганда шиша билан реакцияга киришади, бунинг учун маълум миқдор ишқор сарф булиб, у ҳисобга кирмай қолади.

Аммоний тузи билан ишқор орасидаги реакцияда ажралиб чиқаётган аммиакни HCl нинг улчанган ҳажмли титри аниқ эритмасига юбориш методи аниқроқ натижалар беради. Бунда аммиак билан кислота орасида қуйидагича реакция боради:



Бу реакция пайтида сарфланмаган кислотанинг миқдори метилоранж индикатори иштирокида ишқор билан титрланса, юқорида куриб утилган усулдагидек, титрлаш натижалари айирмасидан фойда-

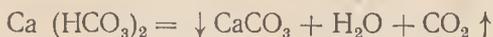
ланиб қанча HCl аммиак билан реакцияга киришганлигини хисоблаб топиш осон. Бундан тортиб олинган тузлардаги NH₃ миқдорини топиш мумкин.

Ҳайвон ва усимликлардан олинган моддалар (яъни органик моддалар) таркибидаги азотни аниқлашда ҳам шу методдан фойдаланилади. Бунинг учун органик моддадан намуна улчаб олинади. Сунгра катализатор (масалан, симоб тузлари) концентрланган H₂SO₄ ($d = 1,84$) иштирокида қиздирилади. Натижада органик модда оксидланиб, CO₂ ва H₂O ҳосил булади ва азотнинг ҳаммаси (NH₄)₂SO₄ га айланади. Ҳосил қилинган эритмага концентрланган ишқор эритмаси қушилгандан сунг ажралиб чиқаётган аммиак реакция бораётган идишдан ҳайдаб чиқарилади ва юқоридаги усуллардан бири билан аниқланади.

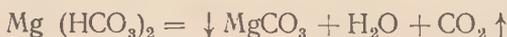
40-§. СУВНИНГ КАРБОНАТЛИ ҚАТТИҚЛИГИНИ АНИҚЛАШ

Сувнинг қаттиқлиги ундаги кальций ва магнийнинг эрувчан тузларини мавжудлиги билан белгиланади. Бу тузларнинг хилига қараб сувнинг қаттиқлиги карбонатли (муваққат) ва доимий қаттиқликка булинади.

Сувнинг карбонатли қаттиқлиги ундаги кальций ва магний бикарбонатлар миқдори билан белгиланади. Агар таркибида бундай тузлар булган сув қайнатилса, улар урта туз чукмаларини ҳосил қилиш билан парчланади ва сувнинг қаттиқлиги йуқолади:



ёки



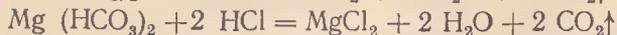
Шу сабабли сувнинг карбонатли қаттиқлиги вақтинча қаттиқлик деб ҳам юритилади. Сув қайнатиладиган идишларда қуйқа қолиши ана шундай чукмаларнинг ҳосил булишидандир.

Сувнинг доимий қаттиқлиги кальций ва магнийнинг сувдаги бошқа хил эрувчан тузлари (одатда, сульфатлари ёки хлоридлари) миқдори билан белгиланади. Сувнинг доимий қаттиқлиги сув қайнатилганда йуқолмайди.

Сувнинг доимий ва карбонатли қаттиқликлари йиғиндиси унинг *умумий қаттиқлигини* ташкил этади.

СССРда сувнинг қаттиқлигини 1 л сувда эриган кальций ва магний тузларининг милли-эквивалент миқдорлари билан ифодалаш қабул қилинган (Давлат стандарти ГОСТ 6055—51).

Сувнинг карбонатли қаттиқлигини аниқлашда маълум ҳажмдаги сув метилоранж индикатори иштирокида хлорид кислота билан титрланади, бунда қуйидагича реакция содир булади:



Аниқлаш тартиби. Конуссимон колбага пипетка ёрдамида текшириладиган сувдан 50 ёки 100 мл олинади. Унга 2—3 томчи

метилоранж қўшиб, HCl эритмаси билан титрланади. Титрлашни 2—3 марта такрорлаб, бир-бирига мос келадиган рақамларнинг ўртача арифметик қиймати олинади.

Карбонатли қаттиқликнинг печага тенглигини билиш учун 1 л сувга туғри келувчи карбонатларнинг мг-экв ларини ҳисоблаш йули билан тузларнинг нормал концентрацияси ҳисобланади ва олинган натижа 1000 га қўпайтирилади.

$$K = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot N_{\text{HCl}}}{V_{\text{н.о}}} \cdot 1000$$

Айтайлик, 200 мл текширилаётган сувни титрлаш учун HCl нинг 0,1023 н эритмасидан ўртача 10,13 мл сарф булди. Унда

$$K = \frac{10,13 \cdot 0,1023}{200} \cdot 1000 = 5,181 \text{ мг} \cdot \text{экв/л}$$

Сувнинг қаттиқлиги ацидиметрик ва комплексометрик усулларда аниқланади.

41-§. ЎЮВЧИ НАТРИЙНИНГ ТИТРЛАНГАН ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Турли эритмадаги кислоталарнинг миқдорини аниқлаш мақсадида NaOH нинг титрланган ишчи эритмаси тайёрланади. Қаттиқ ишқорлар гигроскопик моддалар бўлиб, ҳаводан узига намни тортади. Бундан ташқари, улар ҳаводаги карбонат ангидрид билан ҳам таъсирлашиб, уз кристаллари сиртида металл карбонат каватини ҳосил қилади. Шу сабабли натрий гидроксиддан олинган тортим бўйича титрланган эритмалар тайёрлаб булмайди. Аввал тахминий концентрациядаги эритма тайёрланади, сўнгра аниқ концентрацияли дастлабки модда—фиксаналдан тайёрланган аниқ концентрацияли оксалат кислота ёки хлорид (ё сульфат) кислота эритмаси бўйича аниқланади.

NaOH нинг тахминий (0,1 н) концентрати яли эритмасини тайёрлаш. Эритмада карбонатли ишқорларнинг иштирок этиши, айниқса индикатор сифатида фенолфталеин қўлланилганда титрлаш натижаларининг нотўғри бўлишига олиб келади. Шунга кура ишқор эритмасини тайёрлаш учун ишлатиладиган дистилланган сувни 30—40 минут давомида қайнатиш йули билан ундаи CO₂ йўқотилади, сўнгра колба оғзи намликни ҳамда CO₂ ни ютиш учун натрон оҳакли пайча ўриатилган тикин билан беркитилади ва хона температурасига қадар совитилади.

NaOH булакларининг ҳовончада майдаланади (бунда химоя кузойнаги тақини керак, акс ҳолда ишқор кузга сачраши мумкин). Зич ёпиладиган қопқоқли стаканда ҳисобланган миқдордан 10% кўп ишқор тортиб олинади. Ишқор сиртидан натрий карбонатни йўқотиш учун ишқор булакчалари дистилланган сув билан ювилади. Бунинг учун массаси аниқ ишқорни стаканчага солиб, унга озроқ илиқ дистилланган сув солинади ва тезда тукиб ташланади. Бунда карбонатлар эрийди ва ишқор ундан тозланади. Сўнгра ишқор колбага солинади ва карбонат ангидриддан тозаланган дистилланган сувда эритилади.

Тайёрланган эритма солинган идиш оғзи резина пробка билан маҳкам беркигиб қўйилади. Сунгра ишқор эритмасининг аниқ концентрацияси дастлабки модда ёки титрланган кислота эритмаси буйича титрлаш нули билан топилади.

Ишқорнинг ишчи эритмасини тайёрлашда ишқорнинг олдиндан тайёрланган юқори концентрацияли эритмасидан ҳам фойдаланиш мумкин. Дастлаб унинг зичлиги ареометр ёрдамида аниқланади. Фараз қилайлик, $d = 1,39 \text{ г/см}^3$. Китоб охиридаги жадвалдан ушбу зичликка тўғри келатган процент концентрация топилади, у 36% га тенг, яъни 100 г эритмада 36 г эриган модда NaOH бор.

NaOH нинг эквиваленти 40,01 г; 250 мл 0,1 н эритма тайёрлаш учун 36% ли ишқор эритмаси олингани ҳисобга олинса, эритма тайёрлаш учун керак бўлган миқдор қўйидаги пропорциядан ҳисоблаб топилади:

$$\begin{array}{ccccccc} 36 \text{ г NaOH} & 100 \text{ г ишқор эритмасида} & \text{мавжуд} & & & & \\ 1,0003 \text{ г NaOH} & x \text{ г} & \text{—«—} & \text{—«—} & \text{—«—} & & \end{array}$$

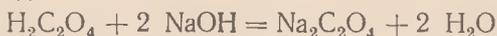
$$x = \frac{1,0003 \cdot 100}{36} = 2,78 \text{ г}$$

ёки ишқор эритмасини тортмаслик учун у ҳажмга айлантирилади:

$$V = \frac{m}{d} = \frac{2,78}{1,39} = 2,0 \text{ мл.}$$

Мензурка ёрдамида 2,0 мл эритма улчаб олинади, 250 мл гача дистилланган сув билан суюлтирилади ва яхшилаб аралаштирилади. Ҳосил қилинган эритма пробкали шиша идишда сақланади.

Оксалат кислотанинг стандарт эритмасини тайёрлаш. Оксалат кислотанинг уювчи натрий билан узаро таъсирлашуви қўйидагича боради:



Тенгламадан куришиб турибдики, оксалат кислотанинг эквиваленти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ молекуляр массасининг ярмига тенг булади, яъни $126,07 : 2 = 63,04 \text{ г}$. Уювчи натрийнинг тайёрланган эритмасининг титрини аниқлаш учун оксалат кислотанинг 100 мл 0,1 н концентрацияли эритмаси етарли булади. Оксалат кислотадан $63,04 \cdot 0,1 \cdot 0,1 = 0,6304 \text{ г}$ олиб 100 мл сифимли улчов колбага солинади, колбанинг белгисига қадар дистилланган сув қўйилади.

Ишқорни оксалат кислота эритмаси билан титрлашда индикатор сифатида фенолфталеин ишлатилади. Титрлаш натижасига эритмада CO_2 нинг бўлиши зарарли таъсир этади, чунки уни нейтраллаш учун ҳам ишқор сарфланади:



Ана шу сабабли оксалат кислота эритмасини тайёрлашда CO_2 йуқотилган дистилланган сувдан фойдаланилади.

Фараз қилайлик, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ тортимининг массаси 0,6454 г булсин; унда эритманинг титри

$$T = \frac{0,6454}{100} = 0,006454 \text{ г/мл}$$

эритманинг нормаллиги эса

$$N = \frac{T \cdot 1000}{\varepsilon} = \frac{0,003154 \cdot 1000}{63,04} = 0,1024$$

NaOH эритмасининг нормаллигини оксалат кислотанинг ишчи эритмаси буйича аниқлаш. Яхшилаб ювиладиган бюретка титри аниқланиши лозим булган ишқор эритмаси билан чайилади ва тулдирилади. Суоқликнинг мениски бюретканинг ноль даражасига туғриланади.

Пипетка оксалат кислотанинг стандарт эритмаси билан чайилади, сунгра эритмадан пипетка билан 10,00 мл олиб, конуссимон колбага солинади ва унга 1 томчи фенолфталеин қушиб аралаштирилади. Сунгра 1 минут давомида чайқатилганда йуқотилмайдиган олча ранг пайдо булгунча ишқор эритмаси билан титрланади. 2 — 3 марта титрлашдан уртача арифметик қиймат олинади ва уювчи натрий эритмасининг нормаллиги ҳисобланади.

Агар 10,00 мл 0,1024 н оксалат кислота эритмасини титрлаш учун уртача 10,85 мл ишқор сарфланган булса, унда ишқорнинг нормаллигини қуйидагича ҳисоблаш мумкин:

$$N_{\text{NaOH}} \cdot 10,85 = 0,1024 \cdot 10,00; N_{\text{NaOH}} = \frac{10,1024 \cdot 10,00}{10,85} = 0,09438 \text{ н.}$$

Ўювчи натрийнинг нормаллигини аниқлашда хлорид кислота ишчи эритмасидан фойдаланиш мумкин. Бунда индикатор сифатида метилоранж ишлатилади.

42-§. ХЛОРИД КИСЛОТА ТАРКИБИДАГИ ВОДОРОД ХЛОРИД МИҚД РИНИ АНИҚЛАШ

Ишқорнинг титрланган эритмаси ёрдамида турли кислоталарнинг эритмадаги миқдорини аниқлаш мумкин. Кислоталар ишқорнинг 0,1 н эритмаси билан титрланади. Тажриба натижаси туғри булсин учун кислота ҳам тахминан шу концентрацияда булиши зарур. Маълум ҳажмдаги тахминан 0,1 н эритма тайёрлаш учун керакли концентранган хлорид кислота миқдори ҳисоблаб чиқилади (36-§, 1-пункт).

Ҳисоблаб тошилган масса ҳажмга айлантирилади ва $V = m : d$ пипетка ёрдамида улчов колбага солинади. Ўлчов колбанинг белгисига ча дистилланган сув қуйиб хлорид кислотанинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади. Колба оғзини тиқин билан бекитиб, эригма яхшилаб аралаштирилади. Шундан сунг тайёрланган хлорид кислота эритмасидан пипетка билан керакли миқдорда олиб, колбага солинади ва титри аниқ ишқор эритмаси билан фенолфталеин ёки метилоранж иштирокида титрланади.

HCl нинг миқдори қуйидаги формулалар буйича ҳисобланади:

$$N_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}} \text{ ёки } m = N_{\text{HCl}} \cdot \varepsilon_{\text{HCl}} \cdot V$$

m — HCl нинг массаси

V — эритманинг ҳажми, л.

Масалан, 10,00 мл хлорид кислота эритмасини титрлаш учун 9,68 мл 0,0984 н концентрацияли ишқор эритмаси сарфланган бўлса, кислота эритмасининг нормаллиги

$$N_{\text{HCl}} = \frac{9,68 \cdot 0,0984}{10,00} = 0,0952$$

ёки

$$m = 0,0952 \cdot 36,46 \cdot 1 = 3,4710 \text{ г.}$$

Титрлаш натижасига кура кислотанинг суюлтирилган эритмаси нормаллиги ва унинг улчов колбаси хажмидаги миқдори ҳисоблаб чиқарилади. Топилган натижа дастлаб олинган миқдорга кура процентларда ифодаланиши ҳам мумкин.

43-§. ОҶАКЛИ УЎГИТЛАР ТАРКИБИДАГИ КАЛЬЦИЙ КАРБОНАТНИ АНИҚЛАШ

Кислотали тупроқларни оҳаклашда сарфланиши керак булган CaCO_3 нормасини тўғри белгилаш учун оҳакли ўғитлар таркибидаги кальций карбонат миқдори аниқланади. Бунинг энг оддий усули оҳакли ўғитдан кўпроқ намуна тортиб олиб, у ҳажми аниқ ва титри белгиланган хлорид кислотада эритилади. HCl нинг кальций карбонат билан реакцияга киришмай қолган қисми уювчи натрий эритмаси билан тескари усулда титрланади. Кальций карбонат билан таъсирлашиш учун сарф булган хлорид кислота миқдорини ҳисоблаб ўғит таркибидаги CaCO_3 миқдори топилади.

Аниқлаш тартиби. Оҳакли ўғитдан озроқ олиб, ҳовончада яхшилаб майдаланади ва тешиқларининг диаметри 0,5 мм булган элакка эланади, сўнгра ундан 1 г га яқин намуна олинади. Намуна сизими 250 мл ли стаканга солинади, 2—3 мл дистилланган сув билан ҳўлланади ва унга 25,00 мл 1 н хлорид кислота эритмаси солинади. Карбонат ангидриднинг ажралиб чиқиши тугатгандан сўнг 80—100 мл дистилланган сув қўшиб 15—20 мин. давомида аралашмадан CO_2 тулиқ чиқиб кетгунча эритма қайнатилади. Сўнгра эритма хона температурасига қадар совитилади, сизими 250 мл булган улчов колбасига утказилади ва унинг белгисига қадар сув тулдирилади. Колбадаги эритма яхшилаб аралаштирилади, сўнга эритмадаги қаттиқ заррачалар чуқсин учун тиндирилади.

Конуссимон колбага пипетка ёрдамида тиниқ эритмадан 50 мл улчаб солинади, унга 2—3 томчи метилоранж томизилади, 0,1 н NaOH эритмаси билан бир оз сариқ ранг ҳосил булгунча титрланади. Оҳакли ўғит таркибидаги CaCO_3 нинг процент миқдори қуйидаги формулага кура ҳисобланади:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{(V - V_{\text{HCl}}) - V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}}}{50m} \cdot 0,006 \cdot 250$$

бу ерда: V — титрлаш учун олинган текширилайётган модда эритмаси (50 мл)

V_{NaOH} — хлорид кислотани титрлаш учун сарфланган 0,1 н NaOH эритмаси ҳажми, мл.

N_{HCl} ва N_{NaOH} — кислота ва ишқорнинг нормал концентрацияси

0,005 — 1 мл 1 н. HCl эритмасига туғри келадиган CaCO₃ миқдори, г.

m — оҳакли ўғит намунасининг массаси, г.

Айтайлик, оҳакли ўғит намунасининг массаси 0,9727 г.

Хлорид кислотанинг ортиқча миқдорини титрлаш учун 0,1 н. NaOH эритмасидан 26,20 мл сарфланган бўлсин. Кислота ва ишқорнинг нормаллиги мувофиқ равишда 1,0420 ва 0,9843.

Унда

$$x_{\text{CaCO}_3} \% = \frac{(50 \cdot 1,0420 - 26,20 \cdot 0,9843) \cdot 0,005 \cdot 250}{50 \cdot 0,9727} \cdot 100 = 69,93 \%$$

Агар тупроқни оҳаклашда ҳар бир гектар майдон учун 5,0 т CaCO₂ талаб этилса, у ҳолда таркиби текширилган оҳакли ўғитдан

100 т оҳакли ўғитда 69,93 т CaCO₃ бор
x т —»— —»— 5,0 т — — — —

$$x = \frac{100 \cdot 5,0}{69,93} = 7,15 \text{ т сарфланиши шарт.}$$

44-§. ОРГАНИК МОДДАЛАР ТАРКИБИДАГИ АЗОТ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Органик моддалар таркибидаги азот миқдори Кьелдаль методи билан аниқланади. Органик модда концентрланган сульфат кислота нитрокида қайнатиш йули билан оксидланади. Хосил бўлган карбонат ангидрид учиб кетади, аммиак ҳолидаги азот эса аммоний сульфат (NH₄)₂SO₄ га айланади. Аммоний сульфат ишқор нитрокида қиздириш йули билан парчланади:



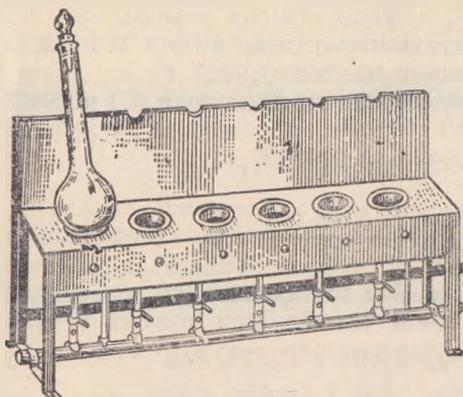
Ажралиб чиқаётган аммиак ҳайдалади ва сульфат кислотанинг маълум ҳажми титри аниқ эригмасига юттирилади:



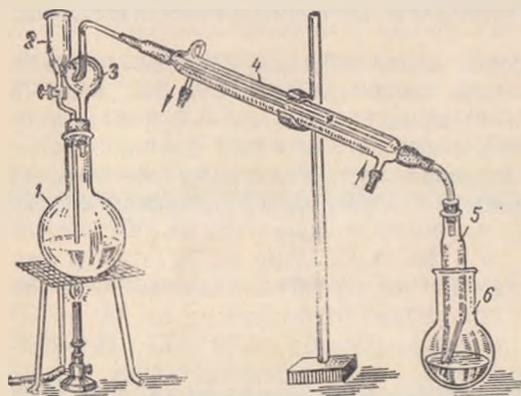
Сульфат кислотанинг реакцияга киришмай ортиб қолган миқдори уювчи натрий (ёки калий) нинг ишчи эритмаси билан тежарли усулда метилоранж (ёки метил-қизил) индикатори нитрокида титрланади. Аммиак билан боғланган сульфат кислотанинг миқдорига қараб органик бирикма таркибидаги азотнинг миқдори ҳисобланади.

Анализнинг бажарилиши. Ўсимликнинг ҳавода қуритилган намунасидан 1,0 — 1,5 г аниқ улчаб олинади. Уни сизими 250 мл булган қолбага солиб устига концентрланган сульфат кислота (*d* = 1,84 г/см³) қуйилади. Аралашмага 1 г CuSO₄ (CuSO₄ катализатор наифрачнини угайди) ва 5 г K₂S₂O₈ (у аралашманинг қайнаш температурасини оширади ва оксидланиш процессини тезлаштиради) қўшилади.

Органик моддалар аввало газ горелканинг паст алангасида қиздирилади. Купик ҳолида бўлиши тугагандан сўнг қиздириш кучайтирилади ва қолбадаги аралашма бироз қайнатилади. Бунда қолбани бироз қиздириш керак. Ана шунда сульфат кислота буглари қол-



40- расм. Органик моддаларни куйдириш учун ишлатиладиган Кьельдаль колбаси.



41- расм. Аммиак ҳайдаш мосламаси;

1 — аммиак ҳайдаладиган колба; 2 — оронка; 3 — томчи ушлагач; 4 — со-
витгич; 5 — алонж; 6 — йиғич колба.

ба деворларида совиб томчи ҳолида қайтиб эритмага қушилади (40-расм). Колбанинг оғзига томчи ушлагич қуйилса янада мақсадга мувофиқ булади.

Колбадаги эритманинг ранги кора-қуңғир тусдан тиниқ ҳаво рангга утганда қайнатишни тўхтатиш мумкин.

Эритма хона температу-расига қадар совитилади, сунгра озроқ дистилланган сув қушиб чайкатилади ва эритма аммиакни ҳайдаш учун ишлатиладиган колбага утказилади (41-расм). Кьельдаль колбасини озроқ сув билан 3—4 марта юиб, чайинди асосий эритмага қушилади. Эритмали колба (1) совитгичга (3) томчи ушлагич (2) орқали уланади ва воронка (2) орқали 100 мл 50% ли уювчи натрий (ёки калий) эритмаси қуйилади.

Қурилманинг йиғич колбасига (6) 40—50 мл ҳажми аниқ 0,1 н. концентрацияли сульфат кислота эритмаси ва 2—3 томчи метилоранж (ёки метилкизил) индикатори солинади. Совитгич учига жойлаштирилган алонж (5) сульфат кислота эритмасига ботиб

туриши керак. Ана шундан сунг аммиакни ҳайдай бошлаш мумкин.

Колбадаги эритманинг $\frac{2}{3}$ қисми ҳайдалгандан сунг, алонжнинг учи сульфат кислота эритмасидан чиқарилади. Дистилланган сув билан ювилади (колба оғзида) ва аммиакнинг тўлиқ ҳайдалганлиги синаб курилади. Бунинг учун совитгичдан чиқаётган суюқликнинг бир томчиси қизил лакмусга томизилади. Агар у кук тусга утмаса, аммиакни ҳайдаш тўлиқ булганлигига ишонч ҳосил қилиш мумкин.

Аммиакни қабул қилиш учун ишлатилган колбадаги аммиак билан боғланмасдан қолган сульфат кислота 0,1 н.концентрацияли уювчи натрий (ёки калий) эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуқтада метилоранжнинг пушти ранги сариққа айланади. Ҳавода қу-

ригилган ўсимлик намунаси таркибидаги азотнинг процент миқдори қуйидаги формулага кура ҳисобланади:

$$x = \frac{(V_{\text{та}} - V_{\text{бланк}}) \cdot 0,0014}{q} \cdot 100 \%$$

бу ерда: $V_{\text{та}}$ — аммиакни юттириш учун олинган 0,1 н. H_2SO_4 эритмасининг ҳажми, мл;

$V_{\text{бланк}}$ — H_2SO_4 ни тескари титрлаш учун сарфланган 0,1 н. NaOH (ёки KOH) ҳажми, мл;

q — намуна тортимининг массаси, г;

0,0014 — сульфат килогадан азотга қайта ҳисоблаш коэффициентини.

Кьелдаль методи бўйича азотни аниқлаш куп вақт олади ва анализ учун куп реактив сарфланади. Ана шу сабабли анализни ярим микро усулда утказган маъқул.

45-§. СИЛОСНИНГ КИСЛОТАЛИЛИГИНИ АНИҚЛАШ

Силоснинг кислоталилиги силосланган озуқанинг сифатини белгилувчи энг муҳим кўрсаткичлардан бири ҳисобланади.

Силоснинг кислоталилиги 100 г силос таркибидаги сут кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (ОН) COOH га айлантириб ҳисобланган кислоталарнинг граммларда фойдаланган миқдори билан белгиланади.

Силос тайёрлаш сут кислотали бижғишга асосланган. Юқори сифатли силосланган озуқада маълум миқдорда сут кислота йиғилади. У силос таркибида бошқа учувчан кислоталарга (чумоли кислота $\text{HC}_3\text{H}_7\text{COOH}$, сирка кислота CH_3COOH , пропион кислота $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, мой кислота $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ ва бошқаларга) қараганда куп миқдорда йиғилади. Силосда мой кислота 0,01% га яқин миқдорда булса ҳам бу силоснинг чирий бошлаганлигидан дарак беради. Бундай силос узининг озуқа сифатини йўқотади. Сифатли силосланган озуқада асосан икки хил кислота — сут кислота ва сирка кислота йиғилади. Агар силосда сут кислота купроқ ва у миқдорининг сирка кислотага нисбати 4:1 ёки 3:1 булса, бундай силос сифатли ҳисобланади, агар бу нисбат 1:1 (ёки 2:1) булса, бу силосдан озуқа сифатида фойдаланиш мумкин эмас.

Силоснинг сифатини аниқлаш учун ундаги умумий кислоталиликни, учувчан ҳамда учувчан булмаган кислоталар миқдорини аниқлаш керак. Бунинг учун ҳажмий анализнинг нейтраллаш методидан фойдаланилади.

Силосдан сувли сўрим (экстракт) олини. Текширилаётган озуқага турли характеристика бериш учун ундан уртача намуна олиш керак. Бунинг учун анализ қилинадиган озуқа уюмининг турли жойларидан кагги кристаллизаторга 0,5 кг намуна олинади, уни қайчи билан қирқиб майдаланади ва яхшилаб аралаштирилади. Майдаланган силосдан 100 г тортим олиб, стаканга солинади ва унга силос билан сувнинг умумий ҳажми 1 л га етгунча дистилланган сув қуйилади. Шу стакандаги аралашмага аяги елтик модда сифатида 40% ли формалин

эритмасидан 1 — 2 мл қушиб, силосдан кислота ажралиши учун аралашма 1 сутка қолдирилади. Иккинчи куни стакандаги силос устидаги суyoқлик пахта орқали колбага филтрлаб олинади ва оғзи тиқин билан беркитилади.

Ана шундай йул билан олинган силос суримидан силоснинг умумий кислоталилиги, учувчан ва учувчан булмаган кислоталар миқдори аниқланади.

Силоснинг умумий кислоталилигини аниқлаш. Сигими 100 — 150 мл ли конуссимон колбага силоснинг сувли суримидан пипетка ёрдамида 20 мл улчаб олинади, унга фенолфталеиннинг спиртдаги 1% ли эритмасидан 2 — 3 томчи қушилади.

Бюреткага уювчи натрийнинг 0,1 н. эритмасидан олинади.

Конуссимон колбадаги эритмани аралаштириб турган ҳолда, унга бюреткадаги уювчи натрий эритмасидан томчилатиб қушилади. Эритмада 2 — 3 минут давомда йуқолмайдиган оч пушти ранг пайдо булганда титрлаш тухтатилади.

Силос таркибидаги кислоталарнинг процент миқдорини топиш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$C_{\%} = \frac{a \cdot 0,009 \cdot 1000}{20}$$

бунда: $C_{\%}$ — анализ учун олинган 100 г силос таркибидаги кислоталарни сут кислотага айланттириб ҳисобланган миқдори, % ҳисобида;

a — титрлаш учун сарфланган 0,1 н концентрацияли натрий гидроксид эритмасининг ҳажми, мл ҳисобида;

0,009 — сут кислотага айланттириб ҳисоблаш коэффиценти (1 мл 0,1 н. NaOH эритмаси 0,009 г сут кислота билан эквивалент);

1000 — 100 г силосдан олинган сувли суримнинг ҳажми, мл;

20 — титрлаш учун олинган сувли суримнинг ҳажми, мл.

Силос таркибидаги учувчан кислоталар миқдорини аниқлаш. Тайёрланган силоснинг сифатига баҳо бериш учун унинг таркибидаги учувчан (сирка, мой ва бошка кислоталар) ҳамда учувчан булмаган (сут кислота) кислоталар миқдорини аниқлаш керак.

Сигими 500 мл булган Вьюрц колбасига силоснинг сувли суримидан 200 мл улчаб солинади.

Учувчан кислоталарни ҳайдаш учун 41-расмдагидек қурилма тузилганидан сунг, суyoқликни колбадаги сатҳи қалам билан белгилаб қуйилади.

Ҳайдаш колбалига уриатилган жумракли воронкага сув қуйилади.

Шундан сунг колбадаги сувли сурим киздирилади, бунда колбадаги суyoқликнинг сатҳи узгармасдан қолиши учун унга вақт-вақти билан воронкадаги сувдан қуйиб турилади. Учувчан кислоталар сув билан билан биргаликда Либих совитгичи орқали утиб йиғичда тупланади.

Учувчан кислоталарни ҳайдашни совитгичдан чиқаётган суyoқлик томчилари кук лакмус қоғоз рангини узгартирмайдиган булғунча давом этишини керак.

Йн гичдаги суюқликка фенолфталеиннинг спиртдаги эритмасидан 2—3 томчи қушиб, уни тухтовсиз аралаштириб турган ҳолда, 2—3 минут давомида йуқолмайдиган оч пушти ранг пайдо булгунча бюреткадаги 0,1 н. концентрацияли NaOH эритмаси билан титрланади.

Умумий кислоталиликни ҳисоблашда фойдаланилган формула ёрдамида силосдаги учувчан кислоталар миқдори сут кислотасага айлан-тириб процент ҳисобида топилади. Бунда силоснинг сувли суриמידан умумий кислоталилик аниқлангандаги каби 20 мл эмас, балки 200 мл олинганлигини назарда тутиш керак.

Силос таркибидаги учувчан булмаган кислоталар миқдорини аниқлаш. Силосдаги учувчан булмаган кислоталар (сут кислота) миқдори умумий кислоталилик билан учувчан кислоталар миқдори орасидаги фарқдан фойдаланиб ҳисобланади. Бундан ташқари, Вьюрц колбасидаги эритмадан учувчан кислоталар ҳайдалгандан кейин қолган кислоталар (сут кислота)ни фенолфталеин иштирокида NaOH нинг 0,1 н эритмаси билан нейтраллаб, юқоридаги формуладан фойдаланиб аниқлаш ҳам мумкин.

Анализ натижаларига кура силос таркибидаги учувчан ва учувчан булмаган кислоталарнинг нисбатлари аниқланади, яъни силоснинг сифати туғрисида тегишли маълумот олинади.

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар

1. Нейтраллаш методининг моҳияти нимадан иборат?
2. а) 0,01 н. HCl, б) 0,01 н. NaOH, в) 0,01 н. CH₃COOH, г) 0,01 н. NH₄OH, д) 0,01 н. CH₃COONa, е) таркибида 0,01 н. CH₃COONa булган эритма, ж) 0,01 н. NH₄Cl, з) таркибида 0,01 н. NH₄OH ва 0,01 н. NH₄Cl булган эритмалар учун [H⁺] ва pH ларни ҳисоблаб топинг.

Жавоб: а) [H⁺] = 10⁻², pH = 2; б) [H⁺] = 10⁻¹¹, pH = 12;

в) [H⁺] = 4,2 · 10⁻⁴; pH = 3,4; г) [H⁺] = 2,4 · 10⁻¹¹; pH = 10,6;

д) [H⁺] = 4,2 · 10⁻⁹; pH = 8,4; е) [H⁺] = 1,8 · 10⁻⁵; pH = 4,75;

ж) [H⁺] = 2,35 · 10⁻⁶, pH = 5,65; з) [H⁺] = 5,5 · 10⁻¹⁰; pH = 9,65.

3. Эритмадаги pH = 4,7; [H⁺] ионлар концентрациясини ҳисоблаб топинг.

Жавоб: [H⁺] = 2 · 10⁻⁵, [OH⁻] = 5 · 10⁻¹⁰.

4. а) 0,01 М CH₃COONa, б) 0,01 М NaCN эритмаларидаги гидролизланиш даражаларини ҳисоблаб топинг.

Жавоб: а) 2,35 · 10⁻⁴; б) 3,8 · 10⁻².

5. Оксалат кислота H₂C₂O₄ · 2H₂O нинг 0,5 г. намунасини нейтраллаш учун KOH эритмасидан 40 мл сарф булган. Ана шу ишқор эритмасининг титри ва нормаллиги топилсин.

Жавоб: T = 0,01111; N = 0,1984.

6. 500 мл эритмада 4,9 г H₂SO₄ бор. Унинг титри ва нормаллиги топилсин.

Жавоб: T = 0,0098, N = 0,2.

7. Агар 25 мл KOH эритмасини титрлаш учун 0,12 н. H₂SO₄ эритмасидан 37,5 мл сарф булган бўлса, KOH эритмасининг титри ва нормаллиги топилсин.

Жавоб: T = 0,00882; N = 0,18.

8. 0,11 н. KOH эритмасининг 25 миллилитрини титрлаш учун 0,09 н. H₂SO₄ эритмасидан неча мл керак булади?

Жавоб: 30,8 мл.

9. Бура (танақор) Na₂B₄O₇ · 10 H₂O намунасини титрлаш учун 0,11 н. HCl эритмасидан 30 мл сарф булади. Намунанинг массаси топилсин.

Жавоб: 0,6293 г.

10. 50 мл 0,1 н HCl эритмасига 50 мл 0,25 н NaOH қўйилган. Ана шу аралашма нейтрал ҳолатга келиши учун 0,15 н HCl эритмасидан неча мл қушиш керак?

Жавоб: 50 мл

11. 25 мл 0,1 н. CH_3COOH эритмасига 20 мл 0,1 н. NaOH эритмаси қушилган. Ҳосил булган аралашмадаги рН топилсин.

Жавоб: рН = 5,35.

12. Индикаторлар ҳақидаги ион назариянинг моҳияти нимада?

13. Индикаторнинг узгариш интервали нимадан иборат?

14. Индикаторнинг титрлаш курсаткичи рТ нимадан иборат?

15. Индикаторнинг узгариш интервалига температура қандай таъсир курсатади?

VI БОБ.

ЧЎҚТИРИШГА АСОСЛАНГАН МЕТОДЛАР

46- §. ЧЎҚТИРИШ МЕТОДЛАРИ

Чўқтириш методида титрлаш жараёнида айрим қийин эрийдиган бирикмалар ҳосил буладиган реакциялардан фойдаланилади. Ҳажмий анализда бундай реакцияларнинг баъзиларидангина фойдаланиш мумкин ва улар бир катор шартларга риоя қилиши керак:

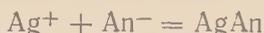
а) чўкма амалда эрмайдиган булиши зарур;

б) чўкма ётарли даражада тез ҳосил булиши керак;

в) биргалашиб чуқиш сингари омиллар анализ натижасига таъсир этмаслиги лозим;

г) титрлаш вақтида эквивалент нуқтани белгилаш учун имконият булиши керак.

Ушбу талаблар ҳажмий анализда қўлланилиши мумкин булган реакциялар сонини жуда камайтириб юборади. Қумушнинг қийин эрийдиган тузларини қўйдаги тенглама бўйича чўқтириш реакцияларига асосланган методлар айниқса муҳим аҳамиятга эга:



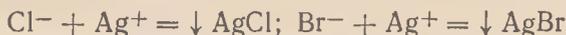
Бу ерда An билан Cl^- , Br^- , I^- , CNS ва бошқа анионлар курсатилган.

Бу реакцияга асосланган методлар ҳажмий анализнинг аргентометрия булимини ташкил этади. Шу билан бир қаторда, галогенлар қийин эрувчан симоб (I)-хлорид Hg_2Cl_2 ва симоб (I) йодид Hg_2I_2 ҳолида чўқтириш орқали ҳам аниқланади. Бу метод меркурметрия деб номланади.

Юқоридики қайд этилган методларни батафсилроқ органик чиқамиз.

47- §. АРГЕНТОМЕТРИЯ

Ҳажмий аниқлашларнинг аргентометрия усули хлорид ва бромид ионларини қумуш ионлари билан чўқтириш реакцияларига асосланган; бунда қийин эрийдиган қумуш галогенидлар ҳосил булади:



Бу методда ишчи эритма сифатида AgNO_3 эритмаси ишлатилади. Агар бирор модда таркибидаги қумуш иони миқдори аниқланаётган

булса, ишчи эритма сифатида NaCl (ёки KCl) нинг титрланган эритмаси ишлатилади.

Аргентометрия методини тулик тушуниш учун унинг титрлаш эгри чизигини урганиш мухим ахамиятга эга. Фараз қилайлик, масалан, NaCl нинг 100 мл 0,1 н. эритмаси 0,1 н. AgNO₃ эритмаси билан титрлансин. Ҳисоблашларни осонлаштириш мақсадида ЭК_{AgCl} нинг яхитланган қимати ($1 \cdot 10^{-10}$) дан фойдаланамиз ва титрлаш вақтида эритма хажмининг узгаришини назарга олмаймиз.

Дастлабки пайтда (эритмага AgNO₃ қушмасдан аввал) Cl⁻ ионларининг эритмадаги концентрацияси NaCl нинг умумий концентрациясига (10^{-1} м га) тенг булади. Cl⁻ ионларининг эритмадаги концентрацияси NaCl нинг умумий концентрациясига (10^{-1} М га) тенг булади. Cl⁻ ионлари концентрациясининг манфий логарифмини pCl билан белгилаб, қуйидагича ёзиш мумкин:

$$pCl = -\lg[Cl^-] = -\lg 10^{-1} = 1$$

NaCl эритмасига AgNO₃ эритмасидан 90 мл қушилганидан кейин, яъни барча Cl⁻ ионларининг 90% и AgCl ҳолида чўкмага тушгандан кейин, унинг эритмадаги концентрацияси 10 марта камаяди, яъни $1 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л га тенг булиб қолади. Шунга мувофиқ pCl = 2 булади.

$[Cl^-] \cdot [Ag^+] = 10^{-10}$ булгани учун эритмадаги Ag⁺ ионларининг концентрацияси:

$$[Ag^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ г-ион/л}$$

булиши керак.

$$\text{Демак, } pAg = -\lg[Ag^+] = -\lg 10^{-8} = 8$$

Эритмага AgNO₃ эритмасидан 99 мл қушилганда (яъни NaCl нинг 99 проценти титрланганда) pCl ва pAg қийматлари қуйидагича булади:

$$[Cl^-] = 10^{-3}; pCl = 3; [Ag^+] = 10^{-7}; pAg = 7$$

AgNO₃ эритмасидан 99,9 мл қушилганда

$$[Cl^-] = 10^{-4}; pCl = 4; [Ag^+] = 10^{-6}; pAg = 6$$

Нижоят, агар NaCl нинг 100 мл 0,1 н. эритмасига эквивалент миқдорда, яъни AgNO₃ нинг 0,1 н эритмасидан 100 мл қушилса AgCl нинг туйишган эритмаси ҳосил булади; бу эритмада Cl⁻ ва Ag⁺ ионларининг концентрациялари узаро тенг булади:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ г-ион/л}$$

$$pCl = pAg = 5$$

Эритмага 100,1 мл AgNO₃ қушилгандан сунг (яъни эритмада 0,1% ортиқча AgNO₃ булганда) Ag⁺ ионларининг ортиқча миқдорда AgNO₃ нинг 0,1 мл эритмасидаги Ag⁺ ионларининг миқдorigа тенг булади. Хлор ионларининг концентрацияси NaCl дан 0,1 мл ортиқ қушил-

ганда қандай булган булса, Ag^+ ионларининг концентрацияси ҳам худди шунча, яъни 10^{-4} г-ион/л га тенг булади.

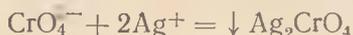
$[\text{Ag}^+] = 10^{-3}$; $p\text{Ag} = 3$; $[\text{Cl}^-] = 10^{-7}$; $p\text{Cl} = 7$ ва ҳоказо.

$p\text{Ag}$ ва $p\text{Cl}$ ни ҳисоблаш натижалари 28- жадвалда берилган ва 37- расмда кўрсатилган; бунда туташ эгри чизиқ титрлаш вақтида $p\text{Cl}$ нинг узгаришини, пунктир чизиқ эса $p\text{Ag}$ нинг узгаришини кўрсатади. Ушбу расмдан кўришиб турибдики, бу ердаги эгри чизиқлар ҳажмий анализнинг бошқа методларидаги эгри чизиқларга ухшайди. Айнан эквивалент нуқта ($p\text{Cl} = p\text{Ag} = 5$) яқинида $p\text{Cl}$ (4 дан 6 гача) ва $p\text{Ag}$ (6 дан 4 га қадар) кескин узгаради. Бу узгариш катталиги NaCl ва AgNO_3 эритмаларининг концентрацияларига боғлиқ. Масалан, NaCl ва AgNO_3 нинг 0,1 н эритмалари олинмай, 1 н эритмалари олинганида, бу кескин узгариш $p\text{Cl} = 3$ дан бошланиб, $p\text{Cl} = 7$ да тугайди, яъни $p\text{Cl}$ қиймати 2 бирликка эмас, балки 4 бирликка узгаради. Аксинча, NaCl ва AgNO_3 эритмаларининг концентрациялари камайтирилганда, титрлаш эгри чизигида кескин узгариш чегараси жуда қисқаради ва ҳатто йўқолиб кетиши ҳам мумкин.

Титрлаш эгри чизигидаги кескин узгариш реакцияга киришувчи моддалар эритмаларининг концентрацияларидан ташқари чуқмага утувчи модданинг ЭК қийматига ҳам боғлиқ. Бирикманинг эрувчанлик купайтмаси қанча кичик булса, титрлаш эгри чизигидаги кескин узгариш соҳаси шунча катта булади.

Бошқа методлардаги каби чуқтириш методида ҳам индикаторлар дан фойдаланилади. Хлорни аргентометрия усулда аниқлашда титрлаш охири индикатор — калий хромат K_2CrO_4 ёрдамида билиб олинди (Мор методи).

Калий хроматнинг индикатор сифатида ишлатилиши унинг кумуш ионлари билан гиштин-қизил рангли кумуш хромат Ag_2CrO_4 чуқмаси ҳосил қилишига асосланган:

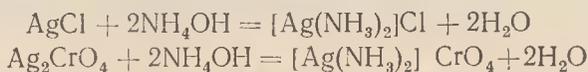


Кумуш хроматнинг эрувчанлиги ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) кумуш хлориднинг ($1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л) ёки кумуш бромиднинг ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/л) эрувчанлигидан анча катта. Шунинг учун таркибида Cl^- ёки Br^- ионлари булган эритмалар кумуш нитрат эритмаси билан титрланганда аввал AgCl ёки AgBr чуқмаси ҳосил булади. Хамма галогенидлар чуқиб булгандан сўнг CrO_4^{2-} ионлари ва Ag^+ ионлари уртасида реакция бошланиб, рангли чуқма ҳосил булади. Лимон-сарик рангининг (K_2CrO_4 га хос ранг) эквивалент нуқтасига эришилганликни кўрсатувчи оч пушти рангга айлангани аниқ сезилган заҳоти титрлашни тухтатиш зарур. Ранг узгаришини аниқ сезиб олиш учун «гувоҳ» эритмадан фойдаланиш яна ҳам мақсадга мувофиқ.

Аргентометрия методининг қўлланилиш соҳаси бироз чегараланган. Уни фақат нейтрал ва кучсиз ишқорий муҳитда $p\text{H} = 7,0$ дан 10,0 гача булганда қўллаш мумкин. Кислотали эритмаларда Ag_2CrO_4 чуқмаси эрийди, кучли ишқорий муҳитда эса Ag^+ ионлари OH^- ионлари билан AgOH ҳосил қилади, у парчаланиб эрмайдиган Ag_2O ва сувга айланади:



Ушбу методни таркибида NH_4^+ ионлари мавжуд булган эритмалар иштирокида қўллаб булмайди, чунки AgCl ва Ag_2CrO_4 чўкма-лари комплекс ион $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ҳосил қилиб эрийди:

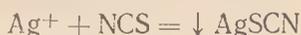


Аргентометрия методини K_2CrO_4 билан чўкма ҳосил қиладиган Ba^{2+} , Pb_2^{4+} , Bi^{3+} ва бошқа ионлар иштирокида, шунингдек, ранг ўзгаришини аниқлашга халал берадиган рангли бирикмалар мавжуд эритмаларда ҳам қўллаб булмайди. Агар Cl^- ва Br^- ионлари булган эритмалар тиниқ ва рангсиз булса, аргентометрия анализ учун қўлланилиши мумкин булган энг қулай метод ҳисобланади.

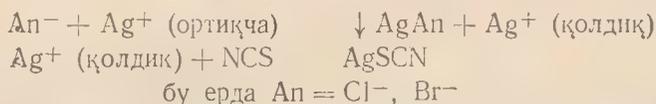
Шуни унутмаслик керакки, таркибида кумуш ионлари булган эритмаларни раковинага тукмаслик керак, улар махсус идишга йиғилади, чунки фойдаланилган эритмалардан кумуш қайта ажратиб олинади.

48-§. РОДАНОМЕТРИЯ

Бу метод Ag^+ ионларини роданид ионлари NCS^- билан чуқтириш реакциясига асосланган:



Роданометрияда ишчи эритма сифатида аммоний роданид NH_4SCN (ёки KSCN калий роданид) ишлатилади. Роданид эритмаси ёрдамида тўғри титрлаш йўли билан Ag^+ ёки Hg_2^{2+} ионлари концентрациясини аниқлаш мумкин. Галогенид ионларининг концентрацияси тесқари титрлаш йўли билан, яъни фольгард методни ёрдамида аниқланади. Анализни бақариш тартиби қуйидаги схемага мувофиқ келади:



Бошқача айтганда, таркибида галогенид ионлари булган эритмага ортиқча миқдорда AgNO_3 нинг титрланган эритмасидан қушилади. Сунгра AgNO_3 нинг ортиқчаси NH_3SCN (ёки KSCN)нинг ишчи эритмаси билан титрланади ва анализ натижаси ҳисобланади.

Чуқтириш реакциясининг ниҳоясига етганлиги индикаторлар ёрдамида аниқланади. Темир-аммонийли аччиқтош $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ нинг тўйинган эритма индикатор сифатида ишлатилади (Fe^{3+} ионлари эритмада гидролизга учрашга иул қўймаслик учун эритмага 2—3 томчи HNO_3 қушиш керак). Эритмада кумуш ионлари булганда роданид NCS^- ионлари (NH_4SCN ҳолида) қўшилганда кумуш роданид AgSCN нинг сувда эримандиган оқ чўкмаси ҳосил булади. Кумушнинг барча ионлари роданид ионлари билан боғланиб булган заҳоти, яъни эквивалент нуқтасига етгандан кейинги қушилган NCS^- роданид ионлари Fe^{3+} билан таъсирлашиб, темир роданид ҳосил қила бошлайди. Натижада туқ қизил тусдаги $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ва $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ ионлари ҳосил булади. Титрлаш ана шунда тухтатилади.

Фольгард методининг аргентометриядан афзаллиги шундаки, роданометриядан фақат нейтрал муҳитда эмас, балки кислотали муҳитда ҳам фойдаланиш мумкин. Эритмада эркин кислоталарнинг мавжудлиги хатто аниқроқ натижалар олишга имкон беради, чунки улар ионининг гидролизланишига йул қўймайди. Роданометрия методи Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} ва бошқа ионлар иштирокида ҳам аниқ натижалар беради. Шуларга кура роданометрия аргентометрияга нисбатан кўпроқ ишлатилади.

Роданометрия методи билан титрлашни оксидловчилар ёки симоб тузлари иштирокида олиб бориш мумкин эмас, чунки улар NCS^- ионларини оксидлаб парчалайдн, симоб тузлари эса NCS^- ионларини чуқиради.

Ишқорини муҳитда индикатор таркибига кирадиган Fe^{3+} ионлари $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳолида чуқмага тушади, шунинг учун ишқорий муҳитда OH^- ионларининг ортиқча миқдорини HNO_3 билан нейтраллаш зарур. Шундан кейингина анализни бошлаш мумкин.

ЧУҚТИРИШ МЕТОДИГА ДОИР АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

49- §. AgNO_3 НИНГ ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

AgNO_3 нинг ишчи эритмасини тайёрлашда дастлаб унинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади, сунгра уларнинг нормаллиги ва титри химиявий тоза NaCl (ёки KCl) ёрдамида аниқланади.

AgNO_3 нинг 100 мл тахминан 0,01 н концентрацияли эритмасини тайёрлаш. Кумуш нитрат қиммат баҳоли реактивлардан булгани учун одатда унинг 0,05 н дан юқори булмаган концентрацияли эритмасидан фойдаланилади. Аргентометрияда эса унинг 0,01 н эритмаси куп ишлатилади.

Аргентометрик титрлашда AgNO_3 нинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенг, яъни 169,9 г. Шунинг учун 100 мл (0,1 л) эритмада мавжуд AgNO_3 нинг миқдори $169,9 \cdot 0,01 \cdot 0,1 = 0,1669$ г га тенг. Кумуш нитрат таркибида баъзи бир қушималар булгани учун ундан аниқ тортим олиб эритма тайёрлаш мақсадга мувофиқ эмас. Техно-химиявий тарозида тахминан 0,17 — 0,18 г кумуш нитрат улчаб намуна сифими 100 мл ли улчов колбага солинади ва колбанинг $\frac{1}{4}$ қисмига қадар дистилланган сув қўйиб тулиқ эритилади. Ана шундан сунг колба белгисига қадар дистилланган сув билан тулдирилади. Эритма корамтир-туқ рангли шиша идишда сакланади (ёки қора қоғоз билан ўралган колбада), чунки кумуш нитрат ёруғлик таъсирида парчаланиб эркин кумуш ҳосил қилади.

NaCl нинг 100 мл стандарт 0,01 н эритмасини тайёрлаш. Эритма тайёрлаш учун химиявий тоза NaCl (ёки KCl) тузидан фойдаланиш мумкин. Ош тузининг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига (58,45 г) тенг. 100 мл (0,1 л) 0,01 н концентрацияли эритма тайёрлаш учун керак буладиган NaCl нинг миқдори $58,45 \cdot 0,01 = 0,058445$ г келади.

Аналитик тарозида тахминан 0,06 г атрофида аниқ улчаб тортим олинг, уни сифими 100 мл ли улчов колбасига ўтказинг, эритинг

колбани белгисига қадар дистилланган сув билан тулдилинг. Тайёрланган стандарт эритманинг титри ва нормаллигини ҳисобланг.

Айтайлик, натрий хлорид тузидан улчаб олинган торғим массаси 0,0618 г булсин. Унда

$$T_{\text{NaCl}} = 0,0618/100 = 0,000618 \text{ г/мл}$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta} = \frac{0,000618 \cdot 1000}{58,45} = 0,01057 \text{ булади.}$$

Кумуш нитрат эритмасининг концентрациясини натрий хлориднинг титрланган эритмаси буйича аниқлаш. Тозалаб ювилган бюретка кумуш нитрат эритмаси билан чайқаб ташланади, шундан сунг унга AgNO_3 эритмаси тулдирилади ва бюретка титрлаш учун тайёрланади. Сигими 10 мл булган тоза пипетка натрий хлорид эритмаси билан чайқаб ташланади ва NaCl эритмасидан 10,00 мл улчаб олиб конуссимон колбага солинади, сунгра 1 — 2 томчи индикатор туйинган (ёки 1 мл 5%ли) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ эритмаси қушилади. Ана шундан сунг аралашманинг сариқ ранги кумуш нитратнинг ортиқча битта томчисидан қизғиш ранга утгунча титрланади. AgNO_3 эритмасининг охириги томчилари секин, суюқликни қаттиқ чайқатиб турган ҳолда қушилади. 2 — 3 марта титрлаш натижалари буйича кумуш нитрат ишчи эритмасининг концентрацияси ҳисоблаб чиқилади.

Мисол учун концентрацияси 0,01057 н. булган 10,00 мл натрий хлорид эритмасини титрлаш учун уртача 10,26 мл кумуш нитрат эритмасидан сарфланган булсин, унда

$$N_{\text{NaCl}} \cdot 10,26 = 0,01057 \cdot 10,00; \quad N_{\text{AgNO}_3} = \frac{0,01057 \cdot 10,00}{10,26} = 0,01030$$

AgNO_3 эритмасининг нормаллигини одатдаги усулда топиб, уни AgNO_3 нинг хлор буйича титрига айлантйрилса, намуна таркибидаги хлорни ҳисоблаш анча осонлашади. Масалан, кумуш нитрат эритмасининг хлорга нисбатан нормаллиги 0,01030 булса, у ҳолда

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}} = \frac{0,01030 \cdot 5,46}{1000} = 0,0003653 \text{ г/мл га тенг.}$$

Бу қиймат титрлаш учун сарф булган AgNO_3 эритмасининг миллилитрлар сонига купайтирилса, титрланаётган эритманинг 25 мл ида неча грамм Cl^- борлиги келиб чиқади.

50- §. НАМУНА ТАРКИБИДАГИ ХЛОР МИҚДОРINI АРГЕНТОМЕТРИ (УСУЛДА АНИҚЛАШ (МОР МЕТОДИ))

Қишлоқ хужалиги практикасида химиявий минерал уғитлар таркибидаги Cl^- иони миқдорини аниқлашга тўғри келади. Анализларни бажариш техникаси кумуш нитрат эритмасининг концентрациясини аниқлаш сингари булади.

Аниқлаш тартиби. Тоза ва қуруқ пробирка олиб, унга таркибида маълум миқдорда хлор булган текширилаётган моддадан солиб аналитик тарозида массаси аниқ улчанади. Пробиркадаги торғим ҳажми 100 мл булган улчов колбасига утказилади, буш пробирка массаси

яна улчанади, пробирка массалари орасидаги фарқдан тортим массасининг аниқ қиймати топилади.

Тортим дистилланган сувда эритилади, эритма хажми колбанинг белгисига қадар етказилади ва яхшилаб аралаштирилади. Пипетка ёрдамида текшириладиган эритмадан 10,00 мл олиб, конуссимон колбага солинади. K_2CrO_4 иштирокида кумуш нитратнинг ишчи эритмаси билан титрланади. Титрлаш 2—3 марта такрорланади ва ухшаш натижалардан уртача арифметик қиймат ҳисоблаб чиқарилади. Олинган натижага кура намуна таркибидаги хлорнинг процент миқдори ҳисобланади.

Ми. ол учун, олинган тортимнинг массаси 0,1235 г, унинг 10,00 мл эритмасини титрлаш учун кумуш нитратнинг ишчи эритмасидан уртача 4,66 мл сарфланган бул. ин. 10,00 мл текшириладиган эритма таркибидаги Cl^- иони миқдорини аниқлаш учун титрлашга сарфланган $AgNO_3$ эритмасининг хажмини кумуш нитрат эритмасининг хлор буйича титрига кўпайтирилади, яъни: $4,66 \cdot 0,0003653 = 0,001702$ г. Умумий эритмадаги (100 мл) хлор ионлари миқдорини топиш учун олинган натижага 10 га кўпайтирилади, яъни: $0,001702 \cdot 10 = 0,01702$ г га тенг бўлади.

Намуна таркибидаги хлорнинг процент миқдори қуйидагича аниқланади:

$$\begin{aligned} 0,1235 \text{ г. тортим} & 100 \% \\ 0,01702 \text{ г хлор} & x \% \\ \hline x &= \frac{0,01702 \cdot 100}{0,1235} = 13,78 \% \end{aligned}$$

51- §. АММОНИЙ РОДАНИДНИНГ ТИТРЛАНГАН ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Аммоний роданид NH_4SCN нинг ишчи эритмаси 0,05 н ва ундан юқори қилиб тайёрланади. Кичик концентрацияли эритманинг ранги ниҳоятда оч бўлади ва эквивалент нуқтасини аниқлаш қийинлашади. Тортим буйича аммоний (ёки калий) роданиднинг аниқ концентрацияли (титрланган) эритмасини тайёрлаб булмайди, чунки бу тузлар гигроскопикдир. Шунинг учун роданиднинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади-да, унинг аниқ концентрациясини белгилашда кумуш нитратнинг титрланган (стандарт) эритмасидан фойдаланилади. Эквивалент нуқтани аниқлашда индикатор сифатида $NH_4Fe(SO_4) \cdot 12H_2O$ (темир-аммонийли ачиқтош) нинг тушинган эритмаси ишлатилади. Fe^{3+} ионлари гидролизланмасин учун индикатор эритмасига ва титрланадиган эритмага 6 н нитрат кислота эритмасидан қўшилади.

100 мл 0,05 н. концентрацияли аммоний роданид эритмасини тайёрлаш. NH_4SCN нинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенг, яъни 76,12 г. Шунинг учун тахминий концентрацияси 0,05 н. булган 0,1 л эритма тайёрлаш учун зарур булган аммоний роданид тузи миқдори $76,12 \cdot 0,05 \cdot 0,1 = 0,3806$ г. бўлиши керак.

Аналитик тарозидида аммоний роданиддан 0,3—0,4 г атрофида тортим улчаб олинади, у сифими 100 мл ли улчов колбасига солинади,

дистишланган сувда эритилади, эритма хажмини колба белгисига қадаётказиб, эритма яхшилаб чайқатилади.

Тайёрланган аммоний роданид эритмасининг нормаллигини аниқлаш. Бюреткани ювиб, тозалаб, аммоний роданид эритмаси билан чайиб, тахминий концентрацияли NH_4SCN эритмаси тўлдирилади. Пипетка кумуш нитратнинг стандарт эритмаси билан чайилади ва унинг ёрдамида AgNO_3 эритмасидан 10,00 мл улчаб конуссимон колбага куйилади. Унга 1 мл темир-аммонийли лччиқтош (индикатор) эритмаси ва 3 мл 6 н. HNO_3 (нитрат кислота) эритмаси аралаштирилади. Секин, аммо тухтовсиз чайқатиб турган ҳол а бюреткадаги роданид эритмаси билан титрланади. Қаттиқ чайқатилганда ҳам нуқолмайдиган қизғиш-пушти ранг пайдо булгандан сўнг титрлаш тўхтатилади.

Титрлаш 2—3 марта такрорланади, ухшаш натижалардан уртача қиймат чиқарилади ва аммоний роданид эритмасининг нормаллиги ҳисоблаб топилади.

Мисол учун, 10,00 мл 0,01030 н. кумуш нитрат эритмасини титрлаш учун уртача 2,06 мл аммоний роданид эритмаси сарфланган. У ҳолда

$$N_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot 2,06 = 0,01030 \cdot 10,00;$$
$$N_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \frac{0,01030 \cdot 10,00}{2,06} = 0,0500$$

52- §. НАМУНА ТАРКИБИДАГИ ХЛОР МИҚДОРINI РОДАНОМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ (ФОЛЬГАРД МЕТОДИ)

Эритма таркибидаги галогенлар миқдорини фольгард методи билан аниқлашда кумуш нитратнинг галогенлар билан таъсирлашувидан ортиб қолган миқдори аммоний (ёки калий) роданид эритмаси билан титрланади. Буида кумуш хлорид билан ортиқча темир роданид орасида қуйидагича кушимча реакция боради:



ҳосил булаётган индикаторнинг тук кизил ранги аста-секин йўқола боради. Шу сабабли титрлашдан олинган натижанинг хатоси катта булади.

Агар эритмадаги ортиқча кумуш нитратни роданид эритмаси билан титрлашдан олдин ҳосил булган AgCl чуқмаси филтрлаб ажратилса, йўл қўйилиши мумкин булган хато камаяди. Баъзан эса эритмага сув билан аралашмайдиган органик эритувчи (масалан, CHCl_3 хлороформ ёки CCl_4 углерод (IV) хлорид кушиб AgCl чуқмаси билан эритма орасида инерт кават ҳосил қилинади.

Аниқлаш тартиби. Галогеннинг бирор тузи, масалан NaCl дан аналитик тарозид шундай миқдорда тортиб олиндики, 100 мл ҳажмли улчов колбага солиёт эритилганда тахминан 0,05 н. дан ортиқ концентрацияли эритма ҳосил булмасин.

Конуссимон колбага пипетка ёрдамида текширилаётган эритмадан 10 мл олиб, индикатор билан 3 мл олиб, унга бюреткадаги AgNO_3

ниг титрланган эритмасидан ортиқча миқдорда қушқлади (масалан, 18,00 мл). Колбадаги аралашма яхшилаб аралаштирилади ва ҳосил булган AgCl чуқмаси филтрлаб ажратилади, чуқма дистилланган сув билан 2—3 марта ювилади ва асосий филтратга қушилади. Филтратни тозалаб ювилган конуссимон колбага солиб, секин, аммо тухтовсиз чайқатиб турган ҳолда бюреткадаги роданид эритмаси билан титрланади. Қаттиқ чайқатилганда ҳам йуқолмайдиган қизғиш-пушти ранг пайдо булгандан сунг титрлаш тухтатилади. Аниқлашни 2—3 марта такрорлаб уртача қиймати олинади.

Мисол учун, намунадан олинган тортим массаси 0,1134 г. булсин. 10,00 мл текшириляётган эритмага 18,00 мл 0,01030 н. концентрацияли AgNO₃ эритмасидан қушилди. Ортиб қолган AgNO₃ миқдорини титрлаш учун 2,86 мл 0,0500 н. аммоний роданид эритмаси сарфланган булсин.

Аввало, 2,86 мл 0,0500 н. концентрацияли аммоний роданид эритмасига туғри келувчи концентрацияси 0,01030 н. булган кумуш нитрат эритмасининг ҳажмини топамиз:

$$V_{\text{AgNO}_3} \cdot 0,01030 = 5,75 \cdot 0,0500$$

$$V_{\text{AgNO}_3} = \frac{2,86 \cdot 0,0500}{0,01030} = 13,88 \text{ мл}$$

Демак, текшириляётган эритмадаги Cl⁻ ионларини тулиқ чуқтириш учун сарфланган концентрацияси 0,01030 н. булган кумуш нитрат эритмасининг ҳажми 18,00 — 13,88 = 4,12 мл булади.

Булардан фойдаланиб натрий хлорид эритмасининг нормаллигини хисоблаш мумкин:

$$N_{\text{NaCl}} \cdot 10,00 = 0,01030 \cdot 4,12;$$

$$N_{\text{NaCl}} = \frac{0,01030 \cdot 4,12}{10,00} = 0,004243 \text{ н.}$$

Хлорнинг эквивалент массаси унинг атом массасига тенг, яъни 35,46 г олинган натрий хлорид тортимида хлорнинг миқдори

$$m = 0,004243 \cdot 35,46 \cdot 0,1 = 0,0150 \text{ г.}$$

Намуна таркибидаги хлорнинг миқдорини процентларда ифода таймиз:

0,1134 г. намуна . . . 100 %

0,0150 г. хлор . . . x %

$$x = \frac{0,0150 \cdot 100}{0,1134} = 13,23 \%$$

Фольгард методи ёрдамида Br⁻ ва I⁻ ионларининг миқдорини ҳам аниқлаш мумкин. Бунда AgBr ёки AgI чуқмаларини филтрлаш йули билан ажратишнинг ҳожати йуқ. Аммо шунини эътиборга олиш зарурки, Fe³⁺ ионлари I⁻ ионларини эркин I₂ га қадар оксидлайди. Шунинг учун ҳам эритмадаги I⁻ ионлари AgNO₃ билан тулиқ чуқтирилиб булганидан сунг эритмага индикатор қушилади.

53- §. ТЕХНИК ПРЕПАРАТ ТАРКИБИДАГИ НАТРИЙ ТРИХЛОРАЦЕТАТ МИҚДОРИНИ АНИҚЛАШ

Бегона утларни пуқотиш учун қўлланиладиган гербицид таркибида натрий трихлорацетат ҳам бўлади. Бу техник препарат оқ ёки оч малла ранг кристалл модда, сувда яхши эрийди. Техник препарат таркибида 87% гача $Cl_3C - COONa$ бўлади, қолган қисмини анорганик табиатли хлоридлар ташкил этади.

Фольгард методини қўллаб аввало техник препарат таркибидаги анорганик хлоридлар аниқланади, сунгра ишқор таъсир эттириб натрий трихлорацетат парчаланади ва препарат таркибидаги хлорнинг умумий миқдори аниқланади. Хлорнинг топилгач умумин миқдоридан анорганик модда ҳолидаги миқдори айириб ташлақса, хлорнинг натрий трихлорацетат таркибига кирувчи миқдори келиб чиқади. Бунга асосланиб техник препарат таркибидаги натрий трихлорацетат миқдорини ҳисоблаш мумкин.

Анорганик моддалар ҳолидаги хлорнинг миқдорини аниқлаш. Препаратдан 2 — 2,5 г атрофида тортим олинади ва сифми 250 мл ли улчов колбасига солинади, эритилади, яхшилаб чайкатилади. Тайёрланган эритмадан пипетка ёрдамида 10,00 мл олиб, конуссимон колбага солинади, унинг устига 5 — 10 мл концентрланган HNO_3 қуйилади. Бюреткадаги 0,05 н концентрацияли $AgNO_3$ эритмасидан 5 ёки 10 мл қўшиб, $AgNO_3$ нинг ортиб қолган қисми темир-аммонийли ачқиқтош (индикатор) иштирокида 0,05 н концентрацияли NH_4SCN эритмаси билан титрланади.

Хлорнинг процент миқдори қуйидаги формула бунича ҳисобланади;

$$x = \frac{(V - V_1) \cdot 0,001773 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 10}$$

бунда: V — анализ учун олинган 0,05 н. $AgNO_3$ эритмасининг аниқ ҳажми, мл;

V_1 — ортиқча $AgNO_3$ ни титрлаш учун сарфланган 0,05 н. NH_4SCN эритмасининг аниқ ҳажми, мл;

m — препарат тортимини массаси, г;

0,001773 — 1 мл 0,05 н $AgNO_3$ эритмасига туғри келадиган хлор миқдори, г.

Препарат таркибидаги хлор миқдорини аниқлаш

Конуссимон колбага препаратнинг тайёрланган эритмасидан 10 мл, устига $NaOH$ нинг 30% ли эритмасидан 10 мл ва 50 мл дистилланган сув қуйилади. Колбанинг оғзига ундан чиқаётган буғнинг совишидан хосил булган суюқлик томчилари қайтадан колбага кайтиб тушадиган килиб урнатилган шарикли совитгич урнатилади ва ундаги эритма 2 соат давомида қайнатилади. Сунгра колба совиш учун қолдирилади, совитгич ичини дистилланган сув билан ювиб колбага туширилади. Конуссимон колбадаги эритмага 20 мл 1:1 қилиб суюлтирилган HNO_3 ва 30 мл 0,05 н. $AgNO_3$ эритмаларидан қушилади. $AgNO_3$ нинг ортиб қолган миқдори темир-аммонийли ачқиқтош иштирокида 0,05 н. аммоний роданид эритмаси билан титрланади.

Хлорнинг умумий процент миқдори (x)₁ ни аниқлашда ҳам юқорида келтирилган формуладан фойдаланилади.

Техник препарат таркибидаги натрий трихлорацетат миқдори (x_2) ни аниқлашда қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$x_2 = (x_1 - x) \cdot \left(\frac{185,5}{100,5} \right)$$

бунда 185,5 — натрий трихлорацетатнинг молекуляр массаси, г.

106,5 — натрий трихлорацетат бир молида бўлган хлор мас-
саси, г.

Уз-узини текшириш учун савол ва топшириқлар

1. Ҳажмий анализда чуқутириш методида қўллаш учун қандай шароитлар яра-
тиш талаб қилинади?

2. Мор методининг моҳияти нимадан иборат?

3. Фольгард методининг моҳияти нимадан иборат?

4. Мор методидан фойдаланилганида титрлаш қай тартибда олиб борилади?

5. Мор методининг қўлланилиш шартлари нимадан иборат?

6. Фольгард методининг қўлланилиш шартлари нималардан иборат?

7. AgNO_3 нинг 0,025 и. эритмаси берилган. Унинг титрини: а) хлор буйича,
5) NaCl буйича ҳисобланг.

Жавоб: а) $T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}}$ буйича = 0,000877; б) $T_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}}$ буйича = 0,001463.

8. Калин хлорид намунасида 0,9 г тортим олиб, 200 мл ли улчов колжада эритилган. Бу эритманинг 25 миллитрини титрлаш учун 30 мл 0,05 и. AgNO_3 эрит-
маси сарфланган. Берилган калин хлорид намунасида неча процент KCl борлиги
гөплсин.

Жавоб: 99,3%.

VII БОБ.

КОМПЛЕКС БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ БЎЛИШИГА АСОСЛАНГАН ТИТРИМЕТРИК МЕТОДЛАР

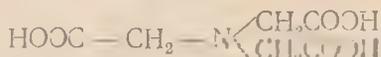
54- §. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ МЕТОДИНИНГ МОҲИАТИ

Миқдорий анализда қўлланиладиган бу метод аниқлана диган ион
ва комплекс ҳосил қилувчи бошқа ион, яъни комплексонлар билан
барқарор комплекс бирикма ҳосил қилиш реакцияларига асосланган.

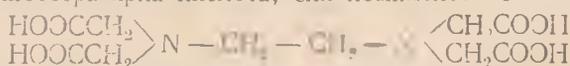
Комплексонлар — органик бирикма табиатли моддалар бўлиб, улар
аминополикарбон кислоталарнинг ҳосилаларидир. Комплексонларнинг
энг биринчи вакили иминодисурика кислотадир:



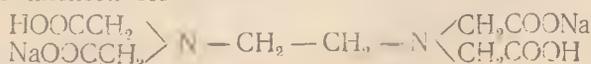
Титриметрик анализда куп қўлланиладиган комплексонларга: ни-
трилотрисурика кислота, яъни комплексон I



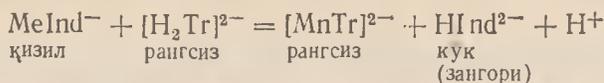
этилендиаминотетрасурика кислота, ёки комплексон II



этилендиаминтетрасурика кислотанинг икки алмашинган натрийли ту-
зи, яъни комплексон III



Ҳосил бўлган MeInd^- нинг беқарор комплекси комплексон III таъсирида парчаланеди:



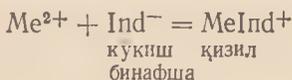
Индикатор рангининг узгариши, хусусан ишқорий муҳитда (pH 8 — 10) аниқ сезилувчан булади. Шунинг учун титрланаётган эритмага аммиакли буфер аралашма ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) қушилади (қушилган буфер аралашма комплекс бирикма ҳосил бўлиш реакцияси давомида ҳосил булувчи водород ионларини ҳам нейтраллайди).

Қора эриохром Т эритмасини тайёрлаш

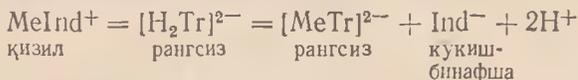
Индикатордан 0,5 грами 10 мл аммиакли буфер аралашмада эритилади ва сифими 100 мл ли улчов колбасининг белгисигача этил спирт қуйилади. Аммо ушбу тартибда тайёрланган эритма унча барқарор эмас, сақланиш муддати 10 суткагача. Агар 1 г қора эриохром Т ва 100 г натрий хлорид (химиявий тоза) индифферент тулдирувчи сифатида чинни ҳовончада аралаштирилса, индикаторнинг сақланиш муддати узаяди. Титрлашни бошлашдан олдин титрланувчи эритмага индикаторнинг қуруқ аралашмасидан шпатель ёрдамида 20 — 30 мг қушилади.

Кальций ионининг концентрациясини комплексонометрик усулда аниқлашда индикатор сифатида мурексид ишлатилади, чунки унинг Ba^{2+} , Mg^{2+} катионлари билан ҳосил қиладиган комплекслари жуда беқарор.

Мурексид пурпур кислотанинг аммоний тузидир. Индикатор аниони Ind^- ишқорий муҳитда икки зарядли катионлар билан қуйидагича таъсирлашади:



Титрлаш пайтида MeInd^+ таркибидаги катион комплексон III билан таъсирлашади ва индикаторнинг аниони эркин ҳолда ажралади, яъни эритма кукиш-бинафша тус олади:



Индикатор рангининг узгариши самарали булсин учун эритмага кучли ишқорий муҳит ҳосил бўлсин учун (pH > 12) уювчи натрий қушилади. Бунинг учун мурексиднинг сувдаги янги тайёрланган туйинган эритмасидан фойдаланилади. Баъзан 1 г мурексид ва 100 г химиявий тоза натрий хлорид ўзаро аралаштирилиб тайёрланган қуруқ аралашма ҳам ишлатилади.

Агар металл ионини аниқлаш учун эквивалент нуқтада рангининг узгариши аниқ сезиладиган индикатор номаълум булса, у ҳолда комплексон билан бевосита титрлашни тесқари титрлаш билан алмаштириш мумкин. Шунингдек шаронгга қараб уринбосарини титрлаш, алкалиметрик титрлаш усулларида ҳам фойдаланилади.

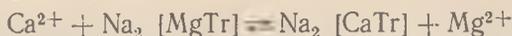
Туғри (бевосита) титрлаш усули. Ўлчов колбасида тайёрланган анализ қилинаётган эритмадан пипетка ёрдамида маълум ҳажм улчаб олинади ва у конуссимон колбада комплексон III нинг ишчи эритмаси билан титрланади. Бунда титрланаётган эритманинг муҳити ишқорий ($pH \approx 10$) бўлиши керак.

Юқорида эслатиб утилган индикаторларнинг биридан эквивалент нуқтани билиб олишда фойдаланилади. Эквивалент нуқтада эритманинг ранги кескин узгаради.

Магний, кальций, стронций, барий, рух, кобальт, никель, мис, темир (III) сингари катионларни аниқлашда комплексон III билан туғри (бевосита) титрлаш усулидан фойдаланилади.

Тескари титрлаш усули. Агар металл ионини аниқлаш учун охириги нуқтада рангининг узгариши яққол сезналадиган индикатор номаълум бўлса, у ҳолда комплексон III билан тескари титрлаш методидан фойдаланилади. Бунинг учун текшириляётган эритмага комплексон III нинг стандарт эритмасидан маълум хажм кушилади, ҳосил булган аралашма қиздирилади, хона температурасига қадар совитилади, комплексоннинг ортиб қолган миқдори магний сульфат эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуқтани аниқлашда магний иони билан таъсирлашувчи бирор индикатордан фойдаланилади.

Уринбосарни титрлаш усули. Магний катиони комплексон III билан бошқа катионларга нисбатан беқарор комплекс ҳосил қилади. Агар эритмада кальций катионлари мавжуд бўлса, унга магнийли комплекс таъсир эттирилганида алмашилиш реакцияси содир булади:



Комплексоннинг кальций Ca^{2+} иони билан ҳосил қилган комплекси барқарор булгани учун мувозанат унга силжийди.

Химиявий реакция натижасида ажралиб чиқаётган Mg^{2+} ионлари (улар Ca^{2+} ионларининг уринбосарлари)ни қора хромоген индикатори иштирокида комплексон III билан титрлаш орқали текшириляётган эритмадаги Ca^{2+} катионларининг конценграциясини ҳисоблаб тониш мумкин.

Алкалиметрик титрлаш усули. Бу методда комплексон III билан катионлар узаро таъсирлашганда ажралиб чиқадиган эквивалент миқдордаги H^+ ионлари конценграциясидан фойдаланилади:

Эритмани бирор кислота-асосли индикатор иштирокида ишқорнинг стандарт эритмаси билан титрлаш орқали (алкалиметрик усул) водород ионларининг конценграцияси аниқланади, шундан сунг унга эквивалент металл ионининг конценграцияси хисобланади.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯНИНГ АМАЛДА ҚЎЛЛАНИЛИШИ

55-§. КОМПЛЕКСОН III (ТРИЛОН Б) НИНГ СТАНДАРТ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Трилон Б нинг 0,5 н. конценграцияли эритмаси аниқ улчаб олинган тортим буйича тайёрланади. Унинг эмпирик молекуляр формуласи $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot H_2O$.

Эквивалентини топиш учун трилон Б нинг молекуляр массаси иккига бўлинади:

$$Э_{\text{трилон Б}} = \frac{M}{2} = \frac{372,3}{2} = 186,15\text{г.}$$

1 л 0,05 н. эритма тайёрлаш учун $186,15 \cdot 0,05 \cdot 1 = 9,3075$ г трилон Б аниқ ўлчаб олинади. Тортим 1 л сифмли ўлчов колбасига солинади ва колба икки марта дистилланган (бидистиллят) сув билан тулдириб эритилади. (Дистилланган сув таркибда Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари булмаслиги керак.)

Юқорида баён этилган тартибда аниқ концентрацияли эритма тайёрлаш қийин, шунинг учун амалда трилон Б нинг тахминий концентрацияли эритмаси тайёрланади, сунгра унинг титри магний сульфат ёки кальций хлориднинг фиксаналдан тайёрланган стандарт эритмаси ёрдамида аниқланади.

Трилон Б нинг тахминан 0,05н эритмасини тайёрлаш Техник тарозида 9,31 г трилон Б тортим олиб 1 л сифмли колбага солинади, колбанинг белгисигача дистилланган сув тулдирилади ва эритма яхшилаб аралаштирилади.

Магний сульфат тузининг титрланган эритмасини тайёрлаш. Магний тузининг титрланган эритмаси фиксаналдан тайёрланади, бунинг учун ампула ичидаги туз бидистилланган сувда эритилади ва эритманинг ҳажми 1 л га етказилади. Агар фиксанал булмаса, у ҳолда химиявий тоза магний сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дан ҳисобланган миқдорига яқин қилиб аналитик тарозида аниқ тортим олинади. Олинган тортимнинг ҳаммаси ўлчов колбасига солинади, бидистилланган сувда эритилади, эритманинг ҳажми ўлчов колбасининг 1 л ли белгисига қадар суюлтирилади. Сунгра 0,05 н эритма учун тузатма ва тайёрланган эритманинг титри ҳисоблаб топилади.

Аммонийли буфер эритма тайёрлаш. Анализ учун зарур булган буфер эритма сифми 1000 мл ли колбада тайёрланади. 100 мл 20 % ли NH_4Cl ва 100 мл 20 % ли NH_4OH колбада аралаштирилади, сунгра колбанинг белгисигача дистилланган сув тулдирилади.

Трилон Б нинг тайёрланган эритмаси нормаллигини аниқлаш. Конуссимон колбага пипетка ёрдамида магний сульфатнинг 0,05 н. стандарт эритмасидан 20,00 мл солинади, унинг устига 10 мл сув солинади, унинг устига 10 мл аммонийли буфер эритма ва 5—7 томчи индикатор — қора эриохром Т қушилади. Конуссимон колбадаги аралашманинг ранги қизилдан кукиш-бинафша тусга ўзгаргунча бюреткадаги трилон Б эритмаси билан титрланади. Трилон Б эритмасининг концентрацияси қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

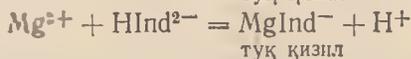
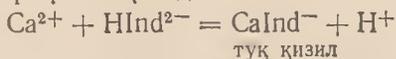
$$N_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}} = \frac{V_{\text{MgSO}_4} \cdot N_{\text{MgSO}_4}}{V_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}}}$$

56-§. ТАБИЙ СУВНИНГ УМУМИЙ ҚАТТИҚЛИГИНИ АНИҚЛАШ

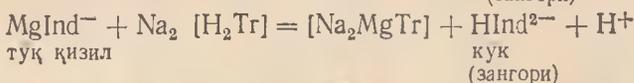
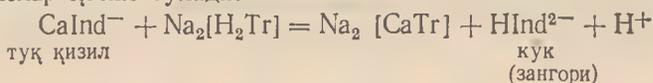
Сувнинг қаттиқлигини комплексонометрик титрлаш йули билан аниқлаш агрохимиявий ва техник анализларда куп қулланилади. Та-

бий сувнинг қаттиқлиги 1 л сувдаги кальций ва магний ионларининг миллиграмм-эквивалентлари сони йиғиндисига тенг.

Текшириляётган сувга аммонийли буфер эритма қушиш билан унинг мухити $pH \approx 10$ га етказилади. Индикатор вазифасини қора эриохром Т бажаради, у Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари билан туқ қизил рангли сувда эрувчан комплекслар ҳосил қилади:



Ҳосил булган кальцийли комплекс бирикманинг беқарорлик константаси $3,0 \cdot 10^{-6}$, магнийники $1 \cdot 10^{-7}$. Трилон Б билан Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларининг ҳосил қиладиган комплексларининг беқарорлик константаси нисбатан кичик (кальцийли комплекс учун $2,7 \cdot 10^{-11}$, магнийли учун $2 \cdot 10^{-9}$). Ана шу сабабли бу металл ионлар билан индикатор орасида ҳосил булган комплекс бирикма комплексон III таъсирида парчаланadi ва беқарор комплекслар урнига нисбатан барқарор комплекслар ҳосил бўлади.



Эквивалент нуқтада эритманинг туқ қизил ранги эритмада индикатор анионларининг тупланиши натижасида кук (зангори) тусга узгаради.

Аниқлаш тартиби: Сувнинг умумий қаттиқлигини аниқлаш учун ўлчов колбасида табиий сувдан 100 мл ўлчаб олиб, конуссимон колбага солинади, устига 5 мл аммонийли буфер эритма ва 7—8 томчи қора эриохром Т индикатори эритмаси қушилади. Аралашмани туқ қизил рангдан бинафша ранг орқали кук (зангори) рангга ўтгунча доимо аралаштириб турган ҳолда бюреткадаги 0,05 н трилон Б эритмаси билан титрланади. Титрланаётганда эритманинг бинафша ранги трилон Б эритмасининг бир томчисидан кук рангга ўтганда титрлаш тугалланади. Эквивалент нуқтага яқинлашган сари трилон Б дан аста-секин томчиш зарур. Титрлаш 3 марта такрорланади ва олинган натижаларнинг ўртача қимматидан кейинги ҳисобларда фойдаланлади.

Сувнинг умумий қаттиқлиги 1 л сувдаги Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларининг миллиграмм-эквивалент сони билан ифодаланади. Сувнинг умумий қаттиқлиги (Қ) қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$Q = \frac{V_{\text{трилон}} \cdot N_{\text{трилон}}}{V_{H_2O}} \cdot 1000 \cdot \frac{100 \cdot K_1}{K_2}$$

Айтайлик, табиий сувнинг 100 миллилитрини титрлаш учун ўртача 19,60 мл 0,04075 н. комплексон III эритмаси сарфланган булса, сувнинг қаттиқлиги

$$Q = \frac{19,60 \cdot 0,04975}{100} \cdot 1000 = 9,75 \frac{\text{мг} \cdot \text{экв}}{\text{л}} \text{ га тенг.}$$

57-§. ТУПРОҚНИНГ СУВЛИ СЎРИМИ ТАРКИБИДАГИ Ca^{2+} ВА Mg^{2+} ИОНЛАРИ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Тупроқнинг сувли сўрими (экстракти) таркибидаги Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларининг миқдорини комплексонометрик усулда аниқлаш муҳим аҳамиятга эга.

Тупроқдан олинган сувли сўримни трилон Б эритмаси билан қора эриохром Т индикатори иштирокида титрлаб, ундаги кальций ва магний ионларининг умумий миқдори аниқланади. Сунгра мурексид индикатори иштирокида сўримни комплексон III эритмаси билан титрлаб кальций ионининг концентрацияси аниқланади. Иккала аниқлаш фарқидан эритмадаги магний ионининг концентрацияси ҳисобланади.

Тупроқдан сўрим олиш тартиби. Тупроқ яхшилаб майдаланади, тешикларнинг диаметри 1 мм ли элақдан ўтказилади. Ана шу усулда тайёрланган тупроқдан техно-химиявий тарозиди 50 г тортим олинади. Олинган тортим сўримни 750 мл ли конуссимон қолбага солинади ва унга 500 мл қайнатилган (ютилган CO_2 ни ҳайдаш учун) дистилланган сув қўйилади. Шундан сўнг қолба оғзини тиқин билан бекитиб турган ҳолда 3 минут давомида чайқатилади.

Сўрим диаметри 15 см ли воронкага урнатилган филтёр ёрдамида чуқмадан ажратилади. Агар филтрат лойқа бўлса ўша филтёр орқали қайта ўтказилади. Тиниқ филтрат чайқатиб аралаштирилади.

Баён этилган тартибда олинган сўримдан титрлаш учун керакли ҳажм олинади.

Анализнинг бажарилиши. а) Кальций ва магний ионларининг йиғинди миқдорини аниқлаш. Пипетка ёрдамида тайёрланган сувли сўримдан 50 мл олиб, конуссимон қолбага солинади, унга 20 — 30 мг индикатор — қора эриохром Т (унинг NaCl билан аралашмаси) қўшиб, комплексон III нинг 0,05 н эритмаси билан титрланади. Эритманинг туқ қизил ранги кукариши билан титрлаш тўхтатилади. Титрлаш 2 — 3 марта такрорланади ва улардан уртача қиймат ҳисобланади.

500 мл сувли сўрим (ёки 50 г тупроқ) таркибидаги кальций ва магний ионларининг миллиграмм-эквивалент миқдорини топишда

$$m (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = \frac{N_{\text{трилон}} \cdot V_{\text{трилон}}}{V_{\text{сувли сўрим}}} \cdot 500$$

б) Кальций иони миқдорини аниқлаш. Пипетка ёрдамида сўримдан 50 мл олиб, конуссимон қолбага солинади, унга 2,5 мл 2 н уювчи натрий (ёки уювчи калий) эритмасидан ва 30 — 40 мг индикатор (мурексид билан NaCl аралашмаси) куракча ёрдамида қўшилади. Ҳосил қилинган аралашмани чайқатиб турган ҳолда трилон Б нинг 0,05 н эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуқтада титрланаётган эритманинг пушти ранги кўкиш-бинафша тусга ўзгаради, кейинги ранг 3 минут давомида ўзгармасдан қоллиши керак. Титрлашни 2 — 3 марта такрорлаб, ўхшаш натижалардан уртача қиймат ҳисобланади.

50 г тупроқ таркибидаги кальций иони миллиграмм-эквивалентлари миқдори қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{N_{\text{трилон}} \cdot V_{\text{трилон}}}{V_{\text{сувли сфрим}}} \cdot 500$$

в) Магний иони миқдорини ҳисоблаш. Бунинг учун (а) ва (б) пунктларда олинган натижалар айирмасидан фойдаланилади:

$$m_{Mg^{2+}} = m_{(Ca^{2+} + Mg^{2+})} - m_{Ca^{2+}}$$

58-§. КАЛИЙЛИ УЎГИТЛАР ТАРКИБИДАГИ ҚЎШИМЧА МАГНИЙ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Калийли ўғитлар сифатида ишлатиладиган K_2SO_4 ёки бошқа калийли тузлар таркибидаги қўшимчи магний иони миқдорини комплексометрик усулда аниқлаш мумкин.

Минерал ўғит сифатида ишлатиладиган техник калий сульфат каннит—сильвинитли рудани қайта ишлаш йули билан олинади. Унинг таркибида 1% гача MgO булиши мумкин.

30% ҳисобида аралаштирилган калийли туз таркибида KCl , табиий сильвинит ва каннит, 1,0 дан 1,5% гача магний булиши мумкин.

Калийли ўғитлар таркибида кальций ионлари бўлмайди. Шу сабабли магнийни аниқлашда калийли ўғитларнинг сувли эритмасини трилон Б нинг стандарт эритмаси билан қора эриохром Т индикатори иштирокида бевосита титрлаш усулидан фойдаланилади.

Анализ учун калийли ўғитлар урнига KCl (ёки K_2SO_4) нинг $MgCl_2$ (ёки $MgSO_4$) билан аралашмасини ишлатиш ҳам мумкин.

Анализни бажариш тартиби. Калийли ўғит намунасидан техно-химиявий тарознда 2,50 г тортим олинади ва у сифими 250 мл ли стаканга солинади, устига 60—80 мл дистилланган сув қўйиб яхшилаб аралаштирилади, сунгра электр печи устида эритмани қайнагунча қиздириб тортим тулиқ эритилади.

Эритма хона температурасига қадар совитилади ва сифими 250 мл ли улчов колбага солинади, қолбани чайқатиб турган ҳолда буғзидаги белгига қадар сув қўйилади.

Эритма лойқа булса филтратланади, филтратдан титрлаш учун фойдаланилади.

Филтратдан 25,00 мл олиб, конуссимон колбага солинади, устига 75 мл дистилланган сув, 10 мл аммонийли буфер аралашма ва 7—10 томчи қора эриохром Т нинг янги тайёрланган эритмасидан қушилади. Эритманинг ранги туқ қизил булиши керак, акс холда индикатор эритмасидан яна қушилади. Ана шу усулда тайёрланган аралашма трилон Б нинг 0,05 н стандарт эритмаси билан аста-секин титрланади. Эквивалент нуқтада эритманинг туқ қизил ранги кук тусга ўзгаради.

Титрлашни 2—3 марта такорлаб ухшаш натижалардан ўртача қиймат олинади.

1 л эритмадаги магнийнинг нормаллиги одатдаги усулда ҳисобланади:

$$N_{Mg^{2+}} = \frac{N_{\text{трилон}} \cdot V_{\text{трилон}}}{V_{\text{ўғит эритмаси}}} = \frac{N_{\text{трилон}} \cdot V_{\text{трилон}}}{25,00}$$

Калийли ўғитлар таркибидаги магний миқдорини MgO массаси билан ифодалаш қабул қилинган. Калийли ўғитдан олинган тортим таркибидаги MgO миқдорини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$m_{MgO} = N_{MgO} \cdot \mathcal{E} \cdot V$$

бу ерда: \mathcal{E} — магний оксиднинг эквивалент массаси (20,16 г)

V — ўғит тортими эритмасининг ҳажми (0,25 л)

Ҳисоблаб топилган m_{MgO} қийматидан ўғит таркибидаги MgO нинг процент миқдорини ҳисоблаш мумкин.

Ўз-ўзини текшириш учун саволлар

1. Комплексонометрик усулнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Комплексонометрик усулда эквивалент нуқта қандай аниқланади?
3. Комплексонометрик титрлаш методлари (бевосита титрлаш, тескари титрлаш, ўринбосарларни титрлаш, кислота-асосларни титрлаш) ҳақида тула маълумот беринг.
4. Этилендиаминтетраасирка кислотанинг стандарт эригмаси қандай тайёрланади?
5. Трилон Б нимадан иборат? Унинг стандарт эригмаси қандай тайёрланади?
6. Сувнинг қаттиқлиги комплексонометрик усулда қанчалик аниқланади?
7. Тупроқнинг сувли экстракти таркибидаги кальций ва магний ионлари қандай аниқланади?
8. Калийли ўғит таркибидаги магний қандай аниқланади?
9. Комплексонометрик усулда титрлаш учун қандай индикаторлардан фойдаланилади?

VIII БОБ.

ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИГА АСОСЛАНГАН ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

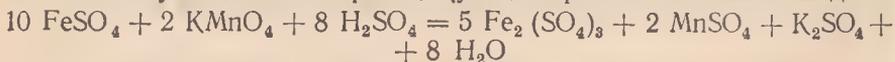
Булар жумласига перманганометрия, хроматометрия, йодометрия, бромат-бромид ва броматометриялар киради.

ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

59-§. ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ МЕТОДИ ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Перманганометрия методи перманганат иони билан оксидлаш реакцияларига асосланган. Оксидланишни кислотали муҳитда ҳам ишқорий (ёки нейтрал) муҳитда ҳам олиб бериш мумкин.

Оксидланиш кислотали муҳитда олиб борилса, $KMnO_4$ даги марганец қайтарилиб, Mn^{2+} катионини ҳосил қилади ва натижада реакция учун олинган кислота қозғиғининг Mn^{2+} катионли тузи ҳосил булади. Масалан, қайтарувчи сифатида $FeSO_4$ олиб, оксидланиш сульфат кислотали муҳитда олиб борилса, қуйидаги реакция амалга ошади:



реакциянинг ионли тенгламаси:



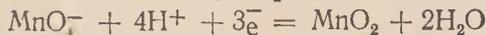
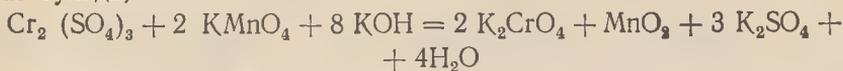
Марганец оксидланиш даражасининг еттидан иккига камайиши MnO_4^- ионининг 5 та электрон бириктириб олишини курсатади. Буни қуйидаги тенгламадан кўриш мумкин:



Демак, KMnO_4 нинг бу реакциядаги эквивалент массаси қуйидагича топилади;

$$\Theta = \frac{M}{5} = \frac{158,04}{20} = 31,61 \text{ г.}$$

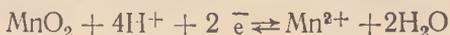
Агар оксидланиш ишқорий ёки нейтрал муҳитда олиб борилса, марганец етти валентликдан тўрт валентликкача қайтариледи ва қунғир чўкма — марганец (IV)-оксид MnO_2 (аниқроғи, $\text{MnO}(\text{OH})_2$) ҳосил булади;



Демак, KMnO_4 нинг ушбу реакцияга тўғри келувчи эквивалент массаси кислотали муҳитдагига қараганда бошқачароқ булади:

$$\Theta = \frac{M}{3} = \frac{158,04}{30} = 52,68 \text{ г}$$

Реакциянинг кислотали ва ишқорий муҳитда турлича боришининг сабаби Mn^{2+} иони билан марганец (IV)-оксид MnO_2 қуйидаги схемага мувофиқ бир-бирига утиб туради:



Тенгламадан курниб турибдики, эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси ортиши билан MnO_2 ва Mn^{2+} орасидаги мувозанат Mn^{2+} ионлари ҳосил булиш томонига силжийди. Шунинг учун агар ёрроқ модда кислотали муҳитда перманганат иони таъсиридан оксидланиб, дастлаб MnO_2 ҳосил қилган булса ҳам эритмада H^+ ионларининг концентрацияси юқори булгани учун MnO_2 дарҳол Mn^{2+} ионларига қадар қайтариледи.

Аксинча, H^+ ионларининг концентрацияси кичик булса реакциянинг мувозанати MnO_2 ҳосил булиш томонига силжийди. Бундан ташқари, титрлаш кислота иштирокида бошланади, аммо кислота миқдори реакция учун етарли булмаган ҳолларда ҳам MnO_2 ҳосил булверади.

Иккала муҳитдаги титрлаш узаро таққосланганда кислотали муҳитдаги титрлаш афзал эканлиги яққол куринилади. Кислотали муҳитда титрлаш натижасида эритмада қоладиган рангсиз Mn^{2+} ионлари ҳосил булади; лекин ишқорий ёки нейтрал муҳитда туқ қунғир чўкма MnO_2 (аниқроғи $\text{MnO}(\text{OH})_2$) ҳосил булади. Бу чўкма эквивалент нуқтани топишга халал беради. Шунга кура ҳажмий анализда кўпинча перманганат билан оксидлашга асосланган анализ кислотали муҳитда олиб борилади.

60-§. ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ. КАЛИЙ ПЕРМАНГНАТНИНГ ИШЧИ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Калий перманганат билан титрлашда индикатор ишлатилмайди. Унинг 0,01 н. концентрацияли эритмасининг бир томчиси титрлаш охирида 50 мл эритмани аниқ равшан пушти рангга бўйида. Шунинг

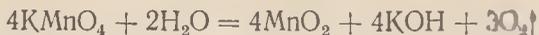
учун унинг 0,1 н эритмасидан фойдаланишга зарурат йўқ. Анализ учун калий перманганатнинг 0,02 н эритмаси ишлатилади.

Реактив сифатида чиқарилган $KMnO_4$ тоза бўлмайди, унинг таркибида қайтарилиш маҳсулотлари, масалан, MnO_2 булади. Бунинг натижасида тайёрланган $KMnO_4$ эритмасида $KMnO_4$ нинг концентрацияси бир оз камаяди.

Хулоса қилиб айтганда, $KMnO_4$ дан аниқ миқдорда тортиб олиш йўли билан перманганатнинг титрланган эритмасини тайёрлаб бўлмайди. Тайёрлаб қўйилган калий перманганат эритмасининг титрини 7—10 кундан кейин аниқлаган маъқул.

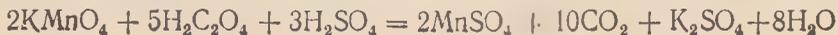
$KMnO_4$ эритмаси барқарор, унинг титри узгармаслиги учун перманганат таркибидаги қушимчалар, шунингдек $KMnO_4$ нинг қайтарилиш маҳсулоти MnO_2 лардан иборат чўкман эритмадан ажратиш керак. Акс ҳолда MnO_2 катализатор бўлиб, $KMnO_4$ нинг парчаланишини тезлаштиради. Яна шунинг назарда тутиш керакки, калий перманганат резина, пукак тиқин, қоғоз ва шунга ухшашларни оксидлаб емиради. Шунинг учун $KMnO_4$ эритмасини ана шундай буюмларга тегизмаслик керак. Масалан, $KMnO_4$ эритмасини қоғоз фильтр орқали фильтрлаш мумкин эмас, бунинг учун шишадан ясалган фильтр воронкалардан фойдаланиш ёки MnO_2 чўкмаси устидаги эритмани сифон ёрдамида бошқа идишга олиш керак.

Калий перманганат эритмасини қоронғи жойда ёки қорамтир шиша идишларда сақлаш зарур, чунки калий перманганатнинг парчаланиш реакцияси ёруғлик нури таъсирида тезлашади:



Калий перманганатнинг 1 л 0,02 н эритмасини тайёрлаш. Техник тарозиди 0,65 г га яқин $KMnO_4$ тузидан намуна олинади. Сунгра тортиб олинган $KMnO_4$ ни эритиш учун улчов цилиндрида 1 л дистилланган сув улчаб олинади. Калий перманганат кристаллари сувда жуда секин эрийди; шунинг учун улчаб олинган сувнинг бир қисми қайнагунча қиздирилиб, у оз-оздан колба ёки стакандаги $KMnO_4$ устига қўйиб чайқатилади. Вақти-вақти билан кристаллар устидаги суюқлик бошқа идишга қўйиб олинади ва кристаллар устига яна пессиқ сув қўйиб эритиш давом эттирилади. $KMnO_4$ нинг ҳаммаси эриб, эритма совигандан сунг бир литрли шиша идишга солинади. Қолган сувдан эритманинг ҳажми колба бўғзидаги белгига етгунча қўйилади, эритма яхшилаб аралаштирилади. Колбанинг оғзи шиша тиқин билан бекитилади ва қоронғи жойда (ёки колбани қора қоғоз билан ураб) 7—8 кун қолдирилади. 7—8 кундан сунг эритма сифон ёрдамида бошқа идишга олинади. Ана шундай қилиб эритма идиш тубига чўккан MnO_2 дан ажратиб олинади. Эндиги вазифа тайёрланган эритма концентрациясини стандарт эритма ёрдамида аниқлашдан иборат.

Оксалат кислотанинг стандарт эритмасини тайёрлаш. Калий перманганат оксалат кислотали муҳитда қўйидаги тенгламага мувофиқ таъсирлашади;



ёки ионли формада: $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16 \text{H}^+ = 2 \text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2$

KMnO_4 нинг оксалат кислота тузлари билан таъсирлашиши ҳам уқоридагидек булади.

Стандарт эритма тайёрлаш учун ишлатиладиган $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оксалат кислотанинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг ярмига тенг булади, яъни $126,07:2 = 63,04$ г. 250 мл 0,02 н концентрацияли эритма тайёрлаш учун $63,04 \cdot 0,02 \cdot 0,25 = 0,3152$ г оксалат кислота улчаб олинаши керак. Аналитик тарозида 0,315 га яқин тортим улчаб олинади. У жуда эҳтиётлик билан 250 мл ҳажмли ўлчов колбасига солинади, дистилланган совуқ сувда эритиб, колбанинг белгисига қадар сув билан суюлтирилади ва яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган оксалат кислота эритмасининг титри ва нормаллиги олинган тортимнинг аниқ массасидан фойдаланиб ҳисобланади.

Мисол учун, оксалат кислотанинг улчаб олинган тортими массаси 0,3215 г бўлса, эритманинг титри $T = \frac{0,3215}{250} = 0,001286 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$

Эритманинг нормаллиги

$$N = \frac{T \cdot 1000}{63,04} = \frac{0,001286 \cdot 1000}{63,04} = 0,02040 \text{ бўлади.}$$

Калий перманганатнинг тайёрланган эритмаси титрини оксалат кислотанинг стандарт эритмаси буйича аниқлаш. Тозалаб ювилган жумракли бюреткани калий перманганат эритмаси билан ювиб, сунгра эритма тўлдириб титрлаш учун тайёрланади.

Пипетка оксалат кислота эритмаси билан чайилади ва унда 25,00 мл стандарт эритмадан улчаб олиб конусспон колбага солинади, устига 2 н сульфат кислота эритмасидан 15 мл қўшиб аралашма 75—80°C гача қиздирилади (эритма қайнаб кетишига йўл қўймаслик керак, акс ҳолда оксалат кислота парчаланиб кетади). Қайноқ эритма бюреткадаги калий перманганат эритмаси билан титрланади.

KMnO_4 эритмаси дастлаб иссиқ эритмани охишта чайқатиб турган ҳолда томчилатиб қўйилади. Ҳар бир томчи KMnO_4 нинг ранги учгандан сунг кейинги томчини қушиш мумкин. KMnO_4 эритмасининг биринчи қушилган томчилари анча секин рангсизланади. Лекин айни реакция учун катализатор вазифасини ўтай оладиган Mn^{2+} катионлари эритмада ҳосил булиши билан KMnO_4 эритмаси томчиларининг ранги жуда тез ўча бошлайди. Бир томчи перманганат таъсирдан 1—2 минут ичида йўқолмайдиган оч пушти ранг ҳосил булгунча титрлаш давом эттирилади.

Камида 3 марта аниқ титрлаш ва бир-бирига яқин (яъни бир-бирдан 0,1 мл дан ортиқ фарқ қилмайдиган) натижаларнинг уртача қиймати олинади. Олинган қийматдан калий перманганат эритмасининг нормаллигини аниқлашда фойдаланилади.

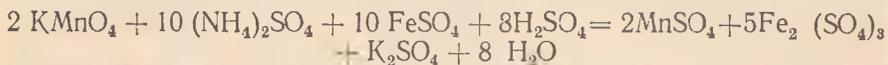
Мисол учун 0,02040 н концентрацияли 25,00 мл оксалат кислота эритмасини титрлаш учун уртача 26,16 мл калий перманганат

эритмаси сарфланган бўлсин, унда KMnO_4 эритмасининг нормаллиги

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0,02040 \cdot 25}{26,16} = 0,01949 \text{ булади.}$$

61-§. Fe^{2+} ИОНИНИНГ ЭРИТМАДАГИ МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Перманганометриянинг муҳим қўлланишларидан бири Fe^{2+} ионининг эритмадаги миқдорини аниқлашдир. Мор тузи $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ таркибидаги Fe^{2+} иони миқдорини аниқлашни куриб чиқамиз. Бу аниқлаш моҳияти темир (II)-тузини KMnO_4 эритмаси билан тўтрлашда FeSO_4 нинг оксидланиб, темир (III)-тузига айланишига асосланган:



Маълум ҳажм Мор тузи эритмасини титрлаш учун қанча перманганат эритмаси сарф булганлиги маълум булгандан сўнг KMnO_4 эритмасининг нормаллигидан фойдаланиб, текширилаётган эритмада қанча Fe^{2+} иони борлигини аниқлаш мумкин.

Аниқлаш тартиби. Мор тузининг эквивалент массаси унинг молекуляр массасига тенглигини ҳисобга олган ҳолда ундан шундай миқдор тортиб олинадики, уни 250 мл сифимли ўлчов колбасида эритганда 0,02 н. концентрацияли эритма ҳосил бўлсин.

Тортиб олинган Мор тузини эритиш учун колбанинг ярмига қадар 2 н сульфат кислота эритмасидан қўшилади. Аралашмани яхшилаб чайқатиб тузнинг тулиқ эришига эришилади. Сўнгра колбанинг белгисига қадар дистилланган сув қўйиб, эритма яхшилаб аралаштирилади. Шундан сўнг титрлаш бошланади. Титрлаш оксалат кислотани титрлашдаги каби иссиқ эритмада эмас, балки хона температурасидаги эритмада олиб борилади, чунки қиздириш натижасида Fe^{2+} иони ҳаво кислороди таъсиридан оксидланади.

Мор тузи эритмасидан пипетка ёрдамида 25,00 мл ўлчаб олиб, KMnO_4 нинг ишчи эритмаси билан титрланади. Охириги бир томчи перманганат таъсиридан эритма оч пушти ранга утгунча титрлаш давом эттирилади. Аниқ титрлаш яна 1—2 марта такрорланади ва бир-бирига мос келадиган натижаларнинг ўртача қиймати олинади.

Мисол учун 25,00 мл Мор тузи эритмасини титрлаш учун калий перманганатнинг 0,01949 н концентрацияли эритмасидан ўртача 28,54 мл сарфланган бўлсин. У ҳолда Мор тузи эритмасининг нормал концентрацияси

$$N = \frac{0,01949 \cdot 28,54}{25,00} = 0,02225 \text{ булади.}$$

Эритманинг нормал концентрацияси темирнинг эквивалент массаси (55,85) га купайтирилса 1 литр эритма таркибидаги темир миқдори келиб чиқади. Аммо анализ учун тайёрланган эритманинг ҳажми 250 мл булиб, ундаги темирнинг миқдори $0,02225 \cdot 55,81 \cdot 0,25 = 0,3104 \text{ г}$ ¼ тенг.

62-§. ОКСИДЛАНИШ- ҚАЙТАРИЛИШ ПРОЦЕССИДА ИШТИРОК ЭТМАЙДИГАН ИОННИНГ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Ca^{2+} катионни узидә мавжуд электронларни бера олмайди, яъни қайтарувчи эмас, бошқача айтганда калий перманганат тузи билан таъсирлаша олмайди. Шунинг учун эритмадаги кальцийнинг миқдорини уша эритмани туғридан-туғри перманганат эритмаси билан бево-сита титрлаб аниқлаш мумкин эмас. Аммо билвосита пул билан Ca^{2+} ионини KMnO_4 ёрдамида аниқлаш мумкин.

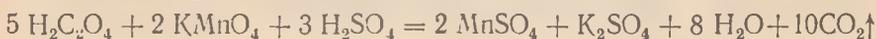
Текшириляётган эритмадаги Ca^{2+} ионлари оксалат кислота таъси-рида тулиқ чуқтирилади (тортма анализдаги сингарн):



Ҳосил булган CaC_2O_4 чуқмасни фильтрлаб эритмадан ажратилади, юви-лади. Сунгра чуқма су-лтирилган сульфат кислотанинг қайноқ эрит-маси билан қайта ишланади. Бунда кальцийнинг миқдориға эквивалент миқдорда оксалат кислота эритмага утади:



Эритмадаги оксалат кислота калий перманганатнинг стандарт эрит-маси билан титрланади:



Ҳисоблашлар пайтида оксалат кислотанинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг ярмиға, Ca^{2+} ники эса атоми 20,04 га тенг эканлигини ҳисобга олиш зарур.

Анализ натижаси кальций оксалат чуқмасни тулиқ ювишга боғ-лиқ. Агар чуқма таркибида аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4$ булса, ун-даги $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ионлари миқдори ҳам эквивалент миқдорда калий перман-ганат сарфланишиға олиб келади, натижада кальцийнинг аниқланган миқдори эритмадаги кальцийнинг ҳақиқий миқдоридан кул булади. Бундан ташқари кальций оксалат ҳатто совуқ сувда ҳам эрийди, шу-нинг учун чуқмани ҳар қанча миқдор сув билан ювмаслик керак. Шунингдек кальций оксалатни сульфат кислота билан тулиқ парча-ланишиға эришиш ҳам зарур, бунинг учун сульфат кислотадан бироз купроқ олиш керак.

Анализни ба ж а р и ш т а р т и б и. Аналитик тарозида шундай миқ-дор CaCl_2 тортнб олинадики, уни сувда эритиб 250 мл га қадар су-юлтирилганда 0,02 н эритма ҳосил булсин. CaCl_2 нинг ҳосил булган эритмасини яхшилаб аралаштириб, сунгра унинг алиқвот қисми (яъни 25,00 мл) пипеткада олиниб, конуссимон колбаға қуйилади. Унинг устиға 5% ли оксалат кислота эритмасидан 10 мл, 60 — 70 мл дис-тилланган сув ва 1 — 2 томчи метилоранж солинади. Ҳосил булган аралашмани 70 — 80° гача қиздириб, унга 10% ли NH_4OH эритмаси-дан пушти ранг йуқолгунча 1 — 2 томчидан қушиб борилади. Сунгра колба сув ёки қум ҳаммомида бироз қиздирилади, ундан олиб чуқма-ли эритма тнндирилади.

Чуқмали эритма совигандан сунг уни фильтрли воронкаға қуйиб чуқма ажратилади. Фильтрдаги чуқма дистилланган совуқ сув билан

5—6 марта ювилади. Бунда қоғоз филтрдан ёки 4-номерли шиша Тигелдан фойдаланиш мумкин. Конуссимон колбадаги чуқманинг ҳам-Масини воронкага утказишининг ҳожати йуқ. Ундаги чуқма 5—6 марта декантациялаб ювилади, чайинди сув чуқмали филтрга қуйилади. Шундан сунг чуқмали воронка чуқмали конуссимон колба тепасига жойлаштирилади. Агар чуқма қоғоз филтрга филтрланган булса, қоғоз филтър шиша таёқча билан тешилади, шиша филтър булса уни колба оғзига қийшайтириб турган ҳолда филтрдаги чуқманинг асосий қисми ювгичдаги қайноқ дистилланган сув билан ювиб колбага туширилади. Сунгра филтърнинг ҳамма сиртини кислотанинг 90—100 мл суюлтирилган 1:5 ва қиздирилган эритмаси билан яхшилаб бир неча марта ювиб, конуссимон колбага туширилади. Охирида филтър қайноқ дистилланган сув билан 2—3 марта ювилади. Шундан сунг колбадаги чуқма батамом эриб кетгунча колба қиздирилади ва ичидаги эритма чайқатиб турилади.

Кальций оксалат чуқмаси сульфат кислотада эриб эквивалент миқдорда оксалат кислота $H_2C_2O_4$ ҳосил қилади. Бу эритма 70—80 С гача қиздирилиб, оксалат кислота калий перманганатнинг стандарт эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуқтани аниқлашда бир томчи калий перманганат таъсирдан 1—2 минут ичида қуқолмайдиган оч пушти ранг ҳосил булишидан фойдаланилади.

Текширилаётган эритма таркибидаги Ca^{2+} иони миқдорини ҳисоблашда қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{N_{KMnO_4} \cdot V_{KMnO_4} \cdot \mathcal{E}_{Ca}}{1000}$$

бу ерда: N_{KMnO_4} — калий перманганат эритмасининг нормаллиги;

V_{KMnO_4} — ўша эритманинг ҳажми, мл;

\mathcal{E}_{Ca} — Ca^{2+} ионининг эквивалент массаси.

Мисол учун титрлашга 0,01949 н калий перманганат эритмасидан 25,60 мл сарфланган булсин. Демак, 25,00 миллилитр текширилаётган эритмадан ҳосил булган чуқмадаги Ca^{2+} ионларининг миқдори

$$m_{Ca^{2+}} = \frac{0,01949 \cdot 25,60 \cdot 20,04}{1000} = 0,0099988 \text{ грамм.}$$

250 мл эритмада $0,0099988 \cdot 10 = 0,099988$ г Ca^{2+} булади. Бундан фойдаланиб олинган тортим таркибидаги неча процент кальций борлигини ҳисоблаб топиш мумкин.

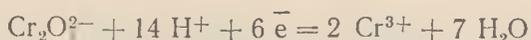
IX БОБ

ХРОМАТОМЕТРИЯ

63-§. МЕТОДНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

Хроматометрия методи бихромат иони таъсирида борадиган оксидланиш реакцияларига асосланади. Бихромат ионининг оксидловчилик хусусияти унинг таркибидаги оксидланиш даражаси олтига тенг бўл-

ган хромнинг (яъни $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ нинг) Cr^{3+} ионига утиши реакцияси билан тушунтирилади, масалан:



Бу тенгламадан куруниб турибдики, агар оксидловчи сифатида $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ишлатилса, унинг эквивалент массаси молекуляр массасининг 1,6 қисмига, яъни $294,20:6 = 49,03$ граммга тенг булади. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ аниони Cr^{3+} ионига қадар қайтарилганда H^+ ионлари сарф булади, шунинг учун хроматометрик титрлаш кислотали муҳитда олиб борилади.

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}$ жуфтининг стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциалли (+1,36в), $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ жуфтининг стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциалли (+1,51 в) дан бир оз кичик. Бу ҳол шу қадар муҳимки, Cl^- ионларининг оксидланишидан чучимасдан хлорид кислотали муҳитда бихромат иони билан титрлай оламиз, чунки $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ жуфтининг стандарт окс.-қайт. потенциалли (+1,36 в) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2 \text{Cr}^{3+}$ жуфтникига тенг. Лекин HCl шинг кенценграцияси 2 н дан ортиқ булса ёки эритма қайнатилса, бихромат иони хлор ион. арини оксидлаб эркин Cl_2 молекуласига утказади.

Хроматометрия перманганатометрияга нисбатан баъзи бир афзалликларга эга.

Сувдаги эритмадан қайта кристаллаш ва 150 — 160°C температурада қуриштиш йули билан $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ формулага мувофиқ келадиган химиявий тоза препарат тайёрлаш мумкин. Шунинг учун аниқ ўлчаб олинган тортим буйича химиявий тоза бихроматдан, уни сувда эритиб, керакли концентрациядаги титрланган эритма тайёрлаш мумкин.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмаси озги берк идишда сақланади. Кислота қушилган каллий бихромат эритмаси хатто қайнатилганда ҳам парчаланмайди. Шунинг учун бихромат эритмаси узоқ сақланганда ҳам унинг титри узгармасдан қолади.

Калий бихромат органик моддалар таъсиридан каллий перманганатга нисбатан қийинроқ қайтарилади. Шу сабабли каллий бихромат эритмадаги баъзи бир тасодифий кушимчаларни оксидламайди.

Хроматометрик титрлашда индикатор сифатида дифениламин ишлатилади. У бихроматнинг оз булса ҳам ортикча миқдори таъсирдан эритмани кук ранга буййди.

Дифениламин редоксиндикаторлар (оксидланиш-қайтарилиш хусусиятига эга индикаторлар) жумласига киради. У кислотали-асосли индикаторлардан фарқ қилиб, оксидланиш-қайтарилиш системасини ташкил этади. Редоксиндикаторлар қайтарилган формадан оксидланган формага, ёки аксинча оксидланган формадан қайтарилган формага утганда, уз рангини узгартиради.

Индикаторнинг оксидланган формасини «Ох» (окс), қайтарилган формасини «Red» (ред.) берилаётган электронлар сонини эса «n» билан белгилаб, индикаторнинг бир формадан иккинчи формага ўзгариши қуйидаги схема билан ифодаланади:



Ҳар бир редоксиндикатор ўзининг оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг аниқ сопи кийматига эга бўлади. У дифениламин индикатори учун $-0,76$ в га тенг. Дифениламиннинг оксидланган формаси эритмадан кук рангга бўяйди, қайтарилган формаси эса рангсиз.

Редоксиндикаторларга дифениламиндан ташқари натрий дифенил-аминсульфонат, фенилантранил килота ва бошқалар кирди.

Хроматометрик усулда Fe^{2+} ионини аниқлаш мумкин; бунда аниқлаш хлорид ёки сульфат кислотали эритмалардан бирида утказилади. Агар хлорид-ионларнинг эритмадаги концентрацияси 1 моль/л дан катта бўлмаса, анализ натижасига халал бермайди.

Шуни эсда тутиш керакки, Fe^{2+} тузларини титрлаш пайтида эритмада Fe^{3+} катионлари йиғилади, Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали ортади ва дифениламин оксидланади. Бунинг оқибатида эквивалент нуқтага эришилмасдан илгарги эритмада кук ранг пайдо бўлиши мумкин. Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтнинг оксидланиш-қайтарилиш потенциалини камайтириш мақсадида эритмага дифениламин ва хлорид кислотадан ташқари H_3PO_4 ҳам қўшилади. Анализ учун халал берувчи Fe^{3+} ионлари фосфат кислота билан таъсирлашиб жуда барқарор, рангсиз комплекс бирикма $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ ҳосил қилади. Натижада Fe^{3+} ионлари оксидланиш-қайтарилиш процессида иштирок этмайди.

64-§. $K_2Cr_2O_7$ НИНГ ТИТРЛАНГАН ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Калий бихроматнинг иччи эритмаси унинг аниқ ўлчаб олинган торғимини ўлчов колбасида эритиш йули билан тайёрланади.

$K_2Cr_2O_7$ нинг 250 мл тахминан $0,1$ н концентрацияли стандарт эритмасини тайёрлаш. Биз $Cr_2O_7^{2-}$ иони қайтарувчилар билан кислотали муҳитда узаро таъсирлашганда олгита электрон қабул қилишини таъкидлаб утган эдик. Табиийки, оксидланиш-қайтарилиш процессида $K_2Cr_2O_7$ нинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг $1/6$ қисмига тенг, яъни $294,20:6 = 49,03$ г. 250 мл $0,1$ н эритма тайёрлаш учун $49,03 \cdot 0,1 \cdot 0,25 = 1,2257$ г калий бихромат ўлчаб олиш керак.

Пробиркага $1,25$ г га яқин икки марга қайта кристалланган ва қуритилган калий ихромат тузидан олиб, аналитик тарозида аниқ ўлчанади. Пробиркадаги туз вороика орқали сизимн 250 мл ли ўлчов колбасига солинади. Бушаган пробирканинг массаси яна аналитик тарозида ўлчанади ва массалар орасидаги фарқдан тортимнинг массаси аниқланади.

Ўлчов колбасининг ярмига дистилланган сув қўйиб туз эритилади, шундан сунг эритманинг ҳажми колбанинг белгисига қадар етказилади. Калий бихроматдан тайёрланган стандарт эритманинг титри ва нормаллиги ҳисобланади.

Мисол учун, калий бихроматдан олинган тортим массаси $1,2458$ г бўлсин. Унда эритманинг титри ва нормаллиги қуйидагича:

$$T = \frac{g}{V} = \frac{1,2458}{250} = 0,004983 \frac{г}{мл}$$

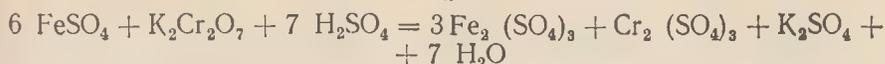
$$N = \frac{T \cdot 1000}{\vartheta} = \frac{0,004983 \cdot 1000}{49,03} = 0,1016 \text{ н}$$

65-§. Fe²⁺ миқдорни хроматометрик усулда аниқлаш

Хроматометрик метод билан Fe²⁺ миқдорини аниқлашда содир буладиган реакцияни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Текшириляётган эритмага дифениламин индикаторидан аралаштирилади ва у бевосита калий бихроматнинг стандарт эритмаси билан титрланади. Реакция тенгламаси қуйидагича:



ион формада:



Титрладиган эритмада H₂SO₄ ва йиғилувчи Fe³⁺ ионларини боғлаш учун H₃PO₄ қўшилади. Fe³⁺ ионлари дифениламинни оксидланган формага утказиб, эквивалент нуқтани аниқлашда қийинчиликлар туғдиради.

Руда, шлак, қотишма ва шу сингари бошка моддалардаги темир миқдорини аниқлашда хроматометриянинг аҳамияти катта. Бундай моддалар эритилганда темир одатда Fe³⁺ ионларига утади. Шу сабабли титрлашдан аввал Fe³⁺ ни Fe²⁺ га қадар қайтариш керак. Купинча темирни қайтаришда металллардан ёки уларнинг амальгамаларидан фойдаланилади.



Реакциядан ортиб қолган рух металини эритмани пахта филътрдан утказиш йўли билан йўқотиш мумкин.

Анализнинг бажарилиши. Сигими 100 мл булган ўлчов колбасига текшириляётган эритмадан камроқ (20 — 25 мл) солинади. (Эритма таркибидаги темир ионлари олдиндан қайтарилиб Fe²⁺ ионига утказилган бўлиши керак). Колбанинг белгисигача дистилланган сув тулдирлади ва яхшилаб чайқатилади.

Бошқа идишда дифениламиннинг концентрланган сульфат кислота ($d = 1,84\text{г/см}^3$) даги 1% ли эритмаси тайёрланади.

Ўлчов колбасидаги текшириляётган эритма билан пипетка чайиб ташланади, сунгра ундан 20,00 мл олиб конуссимон колбага солинади, устига 1 — 2 томчи дифениламин эритмасидан, 6 мл H₃PO₄ эритмасидан ($d = 1,7\text{г/см}^3$) ва 10 мл 1:4 нисбатида суюлтирилган H₂SO₄ эритмасидан қўшилади.

Титрлашни 2 — 3 марта такрорлаб, ухшаш натижалардан ўртачаси олинади ва эритма таркибидаги темирнинг массаси ҳисоблаб топилади.

Мисол учун, темир (II) тузининг 20,00 мл эритмасини титрлаш учун калий бихроматнинг 0,1016 н стандарт эритмасидан 22,42 мл сарфланган бўлсин. Унда темир (II) тузи эритмасининг нормал концентрацияси

$$N = \frac{0,1016 \cdot 22,42}{20,00} = 0,11389$$

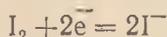
Маълумки, темирнинг хроматометрик титрлаш пайтидаги эквивалент массаси 55,58 г/моль. Шунинг учун 100 мл текшириляётган эритма (яъни улчов колбасидаги) таркибидаги Fe^{2+} ионининг массаси:

$$mFe^{2+} = N \cdot \mathcal{E} \cdot V_{\text{литр}} = 0,11389 \cdot 55,85 \cdot 0,1 = 0,6360\text{г}$$

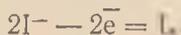
Х БОБ. ЙОДОМЕТРИЯ

66- §. МЕТОДГА УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКА

Йод барча галогенлар сингари электронларини осон бера оладиган моддалар (қайтарувчилар) дан электронларни қабул қилади, шунинг учун эркин йод $KMnO_4$ ва $K_2Cr_2O_7$ лардан деярли кучсиз оксидловчи ҳисобланади (чунки $I_2/2I^-$ жуфтнинг стандарт потенциали 0,54В дир):



Йод I^- анионлари эса электронларни бириктириб олишга мойил моддалар (оксидловчилар)га электронларини осон беради, яъни I^- анионлари қайтарувчилар жумласига киради:

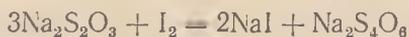


Ҳажмий анализнинг йодометрик методи эркин йоднинг йод ионларига ва аксинча, йод ионларининг эркин йодга айланиши билан боғлиқ булган оксидланиш-қайтарилиш процессларига асосланган.

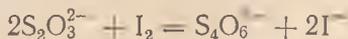
Йодометрияда индикатор сифатида крахмал эритмасидан фойдаланилади. Маълумки, эркин йод крахмал эритмасини зангори рангга буюяди. Агар бирор қайтарувчи эритмаси крахмал иштирокида йод эритмаси билан титрланса, эквивалент нуқтага эришилгандан сунг эритмага ортиқча бир томчи йод эритмаси қушилганда барқарор зангори ранг пайдо булади. Аксинча, яъни йод эритмасига крахмал иштирокида қайтарувчи эритмасидан оз-оз қушиб титрлаш ҳам мумкин. Кейинги ҳолатда эквивалент нуқтани аниқлашда эритманинг зангори ранги йуқолишидан фойдаланилади.

Йодометрияни икки группага ажратиш мумкин: а) қайтарувчиларни аниқлаш ва б) оксидловчиларни аниқлаш.

Қайтарувчиларни аниқлаш йодометриянинг амалда кенг қўлланиладиган методларидан бири. Масалан, натрий тиосульфат эритмасига эркин йод таъсир эттирилганда қуйидагича реакция боради:



еки



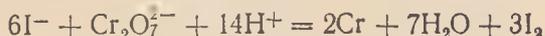
Демак, иккита $S_2O_3^{2-}$ ионлари I_2 молекуласига биттадан, жами иккита электрон бериб $S_4O_6^{2-}$ тетраионат ионига (тетраионат кислотанинг аниони) қадар оксидланади. Молекула таркибидаги йод атомлари ушбу процесда қайтарилиб I^- ионларига айланади. Йод эритмасининг нормал концентрацияси ҳамда титрлаш учун сарфланган ҳажми маълум

булса, анализ қилинаётган эритма таркибидаги $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин. Йоднинг ишчи эритмасидан фойдаланиб бошқа қайтарувчиларнинг эритмадаги миқдорини ҳам аниқлаш мумкин, масалан H_2SO_3 , H_3AsO_3 ва HNO_3 ларнинг тузлари эркин H_2S , SnCl_2 ва бошқа моддалар шулар жумласига киради.

Оксидловчиларни йодометрик усулда аниқлаш ҳам кўп қўлланилади. Бу усул қайтарувчиларни аниқлаш методидан бирмунча фарқ қилади. Текширилаётган оксидловчи эритмасига мул миқдорда KI эритмасидан қушилади, реакция натижасида кислотали муҳитда оксидловчи калий йодиддан эквивалент миқдорда эркин йод ажратиб чиқаради:



ёки



Ажралиб чиққан эркин йод крахмал иштирокида натрий тиосульфат эритмаси билан титрланади:



Аввал айтилганидек, ажралиб чиққан йодни титрлаш учун сарфланган натрий тиосульфат миқдори оксидловчининг олинган миқдorigа эквивалентдир. Текширилаётган эритма таркибидаги оксидловчининг нормал концентрацияси қуйидаги формула буйича ҳисобланади:

$$N_{\text{оксид}} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{оксид}}}$$

I^- ионини I_2 га қадар оксидлай оладиган жуда кўп оксидловчилар ана шу йодометрик усулда аниқланиши мумкин. Булар қаторига хлорли оҳак таркибидаги «актив» хлорни, табиий сув таркибидаги бромни, мис тузлари, қотишмалар ва рудалар таркибидаги мисни, хроматлар ва бихроматлар таркибидаги хромни, марганец бирикмалари таркибидаги марганецни аниқлашлар киради.

Шундай қилиб, йодометрик титрлаш йули билан қайтарувчиларни аниқлашда стандарт эритма сифатида йод эритмаси ишлатилади, оксидловчиларни аниқлашда эса ишчи эритма сифатида натрий тиосульфат эритмаси (қайтарувчиларни тескари усулда титрлаш учун) ишлатилади.

Йодометрик методдан, юқорида кўриб ўтилган қайтарувчи ва оксидловчиларни аниқлашдан ташқари, кислоталарни аниқлашда ҳам фойдаланиш мумкин, масалан:



ёки



Тенгламадан куриниб турибдики, реакция вақтида H^+ ионлари сарфланиб, эквивалент миқдорда эркин йод ажралиб чиқади. Ажралиб чиққан эркин йод $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланади. Сарф булган натрий тиосульфат эритмасининг нормаллиги ва ҳажмидан хлорид кислотя эритмасининг нормаллиги ва титрини ҳисоблаш мумкин.

Юқорида келтирилган мулоҳазалар ҳажмий анализнинг йодометрик методи нихоятда кенг қўлланилишини курсатади. Бу методнинг афзаллиги шундаки, юқори даражада сезгир индикатор-крахмал эритмаси ишлатилиши туфайли аниқ натижага эришилади. Аммо йодометрия методининг қўлланилиш соҳасини чегаралаб қўядиган томонлари ҳам бор, чунончи:

а) Йод учувчан модда булгани учун йодометрик титрлаш совуқ эритмаларда утказилади, чунки температура кутарилганда крахмалнинг индикаторлик сифати пасаяди. Йод қушиб кукартирилган крахмал эритмаси қиздирилганда кук (зангори) тус йуқолади, совитилганда эса қайтадан кук ранг ҳосил булади.

б) Йодометрик титрлашни кучли ишқорий муҳитда олиб бориб бўлмайди, чунки бунда йод ишқор билан реакцияга осон киришади:



ҳосил булган бирикмалар крахмал билан таъсирлашмайди.

в) Крахмал йоднинг асосий қисмини адсорбциялайди ва уни эритмага жуда секин беради. Бунга йул қўймаслик учун йодни тиосульфат эритмаси билан титрлаётганда крахмални титрлашни тугаллаш арафасида (эритманинг қўнғир ранги қарийб йуқолганда, яъни суюқлик оч-сариқ тусга кирганда) қушилади.

г) Йодометриянинг баъзи бир реакциялари қайтар бўлиб, улар охиригача бормайди. Аммо эритмадаги H^+ ионлари концентрациясини узгартириш йули билан реакцияни керакли томонга йуналтириш мумкин. Масалан, H^+ ионлари концентрациясининг оширилиши I^- ионларининг I_2 молекуласига қадар оксидланиш тезлигини оширади. Агар эритмадаги H^+ ионларининг концентрацияси кам бўлса калий подид билан оксидловчи аралашмаси 10 — 15 минутга қолдирилади, фақат шундан кейин эркин йодни тиосульфат эритмаси билан титрлаш мумкин.

д) Йод сувда кам эрувчан модда булгани учун оксидловчиларни йодометрик титрлашда KI дан кўпроқ олишга туғри келади. Бу тадбир реакция вақтида ажралиб чиқадиган эркин йоднинг эриб кетишига сабаб булади, чунки йод KI га бирикиб, бекарор комплекс $K[I_3]$ (калий полийодид) ҳосил қилиб эритмада қолади, акс ҳолда чуқмада булар эди:



$K[I_3]$ комплекснинг ҳосил булиши йодни натрий тиосульфат билан титрлашга халал бермайди, юқорида ёзилган реакция қайтар булганлиги учун эркин йоднинг тиосульфат билан реакцияга киришиши мувозанатни чапга томон силжитади, эритмада I_2 нинг янги молекулалари ҳосил булаверади.

Натрий тиосульфатнинг тайёрланган эритмасининг концентрациясини белгилашда аниқ улчаб олинган химиявий тоза йоддан тайёрланган стандарт эритмадан фойдаланиш мумкин. Аммо бундай стандарт эритмани тайёрлаш жуда қийин (чунки йод учувчан). $Na_2S_2O_3$ эритмасининг концентрациясини белгилашда калий бихромат ёки калий перманганат каби оксидловчилардан фойдаланилади.

Йод эритмасининг титрини белгилашда $Na_2S_2O_3$ натрий тиосульфатнинг титрланган эритмаси ишлатилади.

67- §. ИНДИКАТОР СИФАТИДА ИШЛАТИЛАДИГАН КРАХМАЛ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Крахмал сувда эримайди. Амю крахмалнинг сувдаги суспензиясини 85—90°C гача қиздириш юли билан унинг коллоид эритмасини ҳосил қилиш мумкин. Ана шу коллоид эритма йодометрияда индикатор сифатида ишлатилади.

Крахмал эритмасини тайёрлаш учун «эрувчан крахмал» деб аталадиган крахмалдан тахминан 0,5 г тортиб олинади ва унга бир неча миллилитр (масалан, 5 мл) дистилланган сув қўшиб, яхшилаб чайқатилади ёки пиша таёкча билан аралаштирилади. Ҳоли булган лойқа (суспензия) стакандаги қайнаб турган 100 мл сувга солинади. Шундан сунг эритма 2 минут давомида (эритма тиниқ ҳолатга келгунча) қайнатилиб иссиқлигича филтрланади. Баъзан эритмани филтрлаб утирмасдан, тиндирилади ва идиш тубига чўккан крахмални (крахмалнинг эримай қолган қисми) устидаги тиниқ эритмани бошқа идишга осойишта қуйиб олинади ва титрлаш вақтида ундан индикатор сифатида фойдаланилади.

Крахмал эритмаси микроорганизмларни озиклантирувчи муҳит бўлиб, тезда бузилиб қолишини ҳам назарда тутиш керак. Агар крахмал эритмаси тайёрлашда унга бир неча миллиграмм HgI_2 қўшилса, анча барқарор эритма ҳосил булади.

Индикатор эритмасининг туғри тайёрланганлигини текшириб куриш шарт. Бунинг учун 2—3 мл крахмал эритмаси 50 мл дистилланган сувга солинади ва унга йоднинг 0,02 н эритмасидан бир томчи томизилганда зангори ранг пайдо булиши керак. Агар бу вақтда эритма кукармай, балки бишафша ёки қунғир тус олса крахмал эритмаси айниган булади; бундай эритма индикатор сифатида ишлатиш учун яроқсиз ҳисобланади.

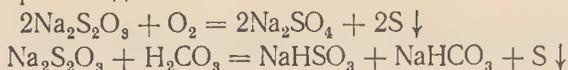
68- §. $Na_2S_2O_3$ НИНГ СТАНДАРТ ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ дан олинган аниқ тортим буйича титрланган эритма тайёрлаб булмайди, чунки унинг кристаллари ҳаво таъсирида узгарган булиши мумкин. Шунинг учун ҳам аввало натрий тиосульфатнинг тахминий нормал концентрацияли эритмаси тайёрланади, сунгра унинг нормал концентрацияси бирор оксидловчи ёрдамда аниқланади.

Натрий тиосульфатнинг 250 мл 0,02 н эритмасини тайёрлаш. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ нинг эквивалент массасини аниқлаш учун унинг йод билан узаро таъсири реакциясидан фойдаланилади (64-§.) Натрий тиосульфатнинг хар бир молекуласи биттадан электрон йўқотади. Табiiйки, унинг қайтарилиш эквивалент массаси $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ нинг молекуляр массасига тенг, яъни 248,21 г. 250 мл 0,02 н, эритма тайёрлаш учун натрий тиосульфатдан $248,21 \cdot 0,02 = 1,2410$ г улчаб олиш керак.

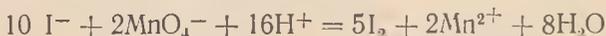
Технохимиявий тарознда натрий тиосульфатдан 1,2—1,3 г тортиб олинади ва у сифими 250 мл ли улчов колбасига солинади.

Сувли эритмаларда тиосульфат кислород ва карбонат ангидрид таъсирида парчаланеди:



Хусусан, парчаланishi кўеи нури таъсирида ва микроорганизмлар иштирокида анча тезлашади. Шунинг учун ҳам тиосульфат тортимини янги ҳайдалган ва созилган сувда эритиш керак. Эритмени турғунлаштириш учун унга 0,1 г Na_2CO_3 қушилади ва аралашма яхшилаб чайқатилади. Эритманинг ҳажми улчов колбасининг белгисига қадар етказилади ва яна чайқатилади. Колбанинг оғзи тиқин билан беркитилади ва қора қоғоз ураб навбатдаги дарсга қолдирилади.

Натрий тиосульфат эритмасининг нормал концентрациясини калий перманганат бўйича аниқлаш. Сигими 250 мл дан кам булмаган конуссимон колбага пилетка ёки бюретка ёрдамида аввал 10 мл 10% ли KI эритмасидан ва 10 мл 20% ли H_2SO_4 , сунгра 25,00 мл KMnO_4 нинг стандарт эритмасидан қуйилади. Амалга ошадиган химиявий реакция натижасида эркин йод ажралиб чиқади:



Колба оғзини соат ойнаси билан беркитиб, қоронғи жойда, реакция тугалланиши учун 5 минут тинч қолдирилади. Шундан сунг конуссимон колбадаги аралашмага 100 мл дистилланган сув қушилади ва секин аралаштириб турган ҳолда бюреткадаги натрий тиосульфат эритмасидан томчилатиб қушилади. Эритманинг ранги туқ-кунғирдан оч-сарик тусга узгарган заҳоти тиосульфат эритмаси қушиш тухтатилади. Оч-сарик рангли эритмага 3 мл крахмал эритмасидан солинади ва тиосульфат билан титрлаш яна давом эттирилади. Эритманинг ранги соф кук рангли булганда тиосульфатнинг ҳар томчиси томизилгандан сунг эритма яхшилаб чайқатилади. Эквивалент нуқтада натрий тиосульфатнинг томизилган бир томчисидан эритманинг кук ранги йўқолади ва эритма рангсиз ҳолатга утади.

Титрлашни 2—3 марта такрорлаб ухшаш натижалардан уртача қиймат чиқарилади.

Титрлаш натижаларини ҳисоблашга киришишдан олдин шунинг назарга олиш керакки, 1 эквивалент KMnO_4 реакция пайтида 1 эквивалент I_2 ни ажратиб чиқаради, шу миқдор йодни титрлаш учун 1 эквивалент $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сарфланади. Шундай қилиб, KMnO_4 ва $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ миқдорлари узаро эквивалент, амалда эса улар бир-бири билан узаро таъсирлашмади. Моддаларнинг узаро эквивалентлиги ҳисобга олинса, анализ натижасида ҳажмий анализнинг асосий формуласи ($N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$) дан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин.

Мисол учун, 25,00 мл 0,01949 н калий перманганат эритмаси эквивалент миқдорда ажратиб чиқарган йодни титрлаш учун натрий тиосульфат эритмасидан 24,32 мл сарфланган булсин:

$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{25,00 \cdot 0,01949}{24,32} = 0,02003$$

69- §. ЙОДНИНГ АНИҚ ТИТРЛАНГАН ЭРИТМАСИНИ ТАЙЁРЛАШ

Қайтарувчиларни йодометрик усулда аниқлаш учун йоднинг титрланган ишчи эритмаси керак бўлади. Йод эритмасининг концентрацияси натрий тиосульфат ёрдамида аниқланади.

250 мл 0,02 н йод эритмасини тайёрлаш. Йод эритмасини тайёрлашда унинг учувчан модда эканлигини, йод буглари лаборатория ҳавосини заҳарлашини ва лаборатория асбобларининг металл қисмларини коррозиялашини унутмаслик керак. Шунинг учун йодни идишларга солиш, албатта, мурили шкафта бажарилиши керак. Айниқса, аналитик тарозини йод буглари таъсиридан қўқоқ қилиш керак. Йодни тарозилар турадиган хонага киритиш, айниқса очиқ идишдаги йодни аналитик тарозиде торттиш мутлақо ярамайди.

Ҳар бир I_2 молекуласи $Na_2S_2O_3$ (—) билан таъсирлашганда иккитадан электрон қабул қилади. Шу туфайли йоднинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг $1/2$ қисмига тенг, яъни $253,82:2=126,91$ г 250 мл 0,02 н эритма тайёрлаш учун йоддан олинадиган тортим миқдори $126,91 \cdot 0,02 \cdot 0,25 = 0,6346$ г га тенг бўлади.

Технохимиявий тарозиде 0,65 йод (бюкса) торттиб олинади ва у сифими 250 мл ли улчов колбасига утказилади, унинг устига 10 мл 25 % ли KI эритмасидан қуйиб эритма ҳажми колба сифимининг ярмигача етказилади. Аралашмани чайқатиб кристалларнинг тулиқ эришига эришилади. Шундан сўнг эритманиннг ҳажми колба белгисига қадар етказилади ва эритма чайқатилиб аралаштирилади.

Тайёрланган йод эритмасининг нормаллигини натрий тиосульфат буйича аниқлаш. Тозалаб ювилган бюреткани тиосульфатнинг титрланган эритмаси билан авзал чаққаб, сунгра тулдирилади ва титрлаш учун тайёрланади. Пипетка йод эритмаси билан чайилади. Пипетка ёрдамида йод эритмасидан 25,00 мл улчаб, конуссимон колбага солинади ва тиосульфат эритмаси билан титрланади. Титрланаётган йод эритмасининг ранги қўнғир тусдан оч сариққа ўзгарганда, (—) титрланувчи эритмага 2 мл крахмал эритмасидан қўшиб титрлаш яна давом эттирилади. Крахмал таъсиридан ҳосил булган эритмадаги кўк ранг эквивалент нуқтадан сўнг қўшилган ортиқча, бир томчи натрий тиосульфат таъсиридан йўқолганда титрлаш тугалланади. Титрлаш 2—3 марта ухшаш натижалар олингунча такрорланади. Сўнгра одатдагидек йод эритмасининг нормаллиги ҳисобланади.

Мисол учун, 25,00 мл йод эритмасини титрлашда 0,02003 н натрий тиосульфат эритмасидан уртача 24,46 мл сарфланган бўлсин. Унда йод эритмасининг нормаллиги

$$N = \frac{0,02003 \cdot 24,46}{25,00} = 0,01959 \text{ н га тенг бўлади.}$$

70- §. МИС БИРИКМАСИ ТАРКИБИДАГИ Ca^{2+} МИҚДОРИНИ АНИҚЛАШ

Йодометрик титрлашнинг қўлланиладиган муҳим соҳаларидан бири мис бирикмаларни таркибидаги мис катионини аниқлашдир. Бу усул қотишма, руда ва ҳоказоларни анализ қилишда кенг қўлланилади.

Йодометрик усулда Cu^{2+} ионини аниқлашдан олинadиган натижанинг туғрилиги электрохимиявий методикадан қолишмайди.

Cu^{2+} катионларининг I^- анионлари билан таъсирлашиши қуйидаги тенгламага туғри келади:



ёки молекуляр формада:



Тенгламадан куришиб турибдики, Cu^{2+} ионлари I^- ионларидан биттадан электрон қабул қилиб, Cu^{1+} ионларигача қайтарилади ва эквивалент миқдордаги I^- ионлари эса эркин йодгача оксидланади. Ҳосил булган эркин йодни натрий тиосульфат эритмаси билан титрлаш орқали эритмадаги Cu^{2+} миқдори аниқлаб олинади.

Мис қийин эрийдиган мис (I)-йодид CuI ҳолида чуқмага тушади. Бу қайтар реакция керакли даражада тулиқ бориши учун калий йодиддан мўл миқдорда олиниши керак.

Cu^{2+} катионининг тузлари сувли эритмаларда осон гидролизланади, бунга йўл қўймаслик учун реакцияни кучсиз кислотали муҳитда олиб бориш керак.

Анализнинг бажарилиши. Миснинг оксидлаш эквивалент массаси унинг атом массаси (63,54 г) га тенг ва $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нинг оксидлаш эквиваленти унинг молекуляр массаси (249,7) га тенглигини ҳисобга олиб, аналитик тарозидан $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дан шундай миқдорда тортиб олинади, уни 250 мл сизимли колбада эритганингизда тахминан 0,02 н эритма ҳосил булсин. Тузни эритаётган вақтда колбага 2 н H_2SO_4 эритмасидан 10 мл қўшилади. Шундан сўнг колбанинг белгисига қадар дистилланган сув солиб яхшилаб аралаштирилади.

Титрлаш олиб бориладиган конуссимон колбага пипетка ёрдамида 20 % ли KI эритмасидан 15 мл ва 2 н H_2SO_4 эритмасидан 2 мл солиб, унинг устига анализ қилиниши керак булган мис тузи эритмасидан 25,00 мл қўйилади, колба оғзини соат ойнаси билан бекитиб, қоронғи жойда 5 минут (реакция тугагунча) давомида қолдирилади. Сўнгра аралашма бюреткадаги $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланади (бунда илгаригидек 5 мл крахмал эритмаси титрлаш охирида яъни эритма ва унга аралашган чуқма оч сариқ рангга утганидан сўнг қўшилади). Эритманинг туқ кук ранги охириги томчи $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси таъсиридан йўқолиб, қайтадан пайдо булмаслигига эришиш керак (CuI чуқмаси аралашганлиги учун титрлаш охирида эритма бироз сарғиш тусда булади).

Эритманинг ута титрланмаганлигига тулиқ ишонч ҳосил қилиш учун бюреткадан қанча $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сарфланганлигини ёзиб олгандан сўнг эритмага бир томчи CuSO_4 эритмасидан солинг, агар эритма ута титрланган булса, барқарор кук ранг пайдо булади.

Аниқ титрлаш 2—3 марта такрорланади, бир-бирига мос келувчи натижалардан ўртача қиймат олинади.

Чунончи 25,00 мл CuSO_4 эритмасини титрлаш учун натрий тио-сульфатнинг 0,02003 н эритмасидан 24,12 мл сарфланган бўлсин. Унда мис сульфат эритмасининг нормаллиги

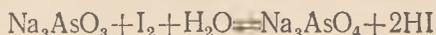
$$N = \frac{24,12 \cdot 0,02003}{25,00} = 0,01932 \text{ н га тенг бўлади.}$$

250 мл эритмадаги Cu^{2+} ионининг умумий миқдори,

$$m\text{Cu}^{2+} = 0,01932 \cdot 63,54 \cdot 0,25 = 0,3069 \text{ г.}$$

71- §. НАТРИЙ АРСЕНИТ ТАРКИБИДАГИ МИШЬЯК МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Кайтарувчиларни йодометрик усулда аниқлашга мисол сифатида Na_3AsO_3 эритмасидаги мишьякни аниқлашни куриб чиқамиз. Бу метод эркин йод билан AsO_3^- нинг AsO_4^{3-} га қадар оксидланишига асосланган:



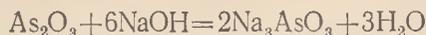
ёки ионли кўринишда



Агар AsO_4^{3-} (AsO_3^- (+0,57 в) ва I_2 (2I⁰ (+0,54 в) жуфтларининг нормал оксидлаш потенциаллари кийматларига қараб фикр юритилса, бу реакция тескари йуналишда боришга интилади деган хулоса келиб чиқади. Бу мувозанатни туғри йуналиши бўйича силжитиш учун реакция натижасида ҳосил бўладиган H^+ ионларини боғлаш лозим. Бунинг учун эритмага NaHCO_3 қушилади ($\text{pH} \cong 7$ атрофида бўлиши керак).



Шуни эътиборга олиш керакки, Na_3AsO_3 эритмаси As_2O_3 ни NaOH да эритиш йули билан тайёрланади:



Шунинг учун ҳам тайёрланган эритмада эркин ишқор булади. Бу мақсадда ортиқча ишқорни кислота билан нейтраллаш керак.

Арсенитлар қишлоқ хужалигида ипсектицидлар сифатида ишлатилади, шунинг учун ҳам арсенитларни йодометрик усулда аниқлаш муҳим амалий аҳамиятга эга.

Мишьяк бирикмалари кучли захар, улар билан ишлашда эҳтиёт бўлиш керак.

Анализнинг бажарилиши. Текширилиши зарур булган Na_3AsO_3 эритмасини сизими 250 мл булган улчов колбасига солиб, устига 70—100 мл дистилланган сув қушилади ва 2—3 томчи фенолфталеин иштирокида 2 н H_2SO_4 эритмаси билан нейтралланади. Эритманинг пушти ранги йуқолгунча томчилатиб кислота қушилади. Сўнгра унинг устига 4—5 г қаттиқ NaHCO_3 қушиб, эритмани чайқатиш билан (қиздириш мумкин эмас) NaHCO_3 эритилади. Агар NaHCO_3 да Na_2CO_3 қушимчаси булгани сабабли эритма қизарса, эритманинг бу ранги йуқолгунча H_2SO_4 эритмасидан томчилатиб қушилади. Сўнг-

ра эритма колба белгисига қадар сув билан суюлтирилиб яхшилаб аралаштирилади.

Тайёрланган арсенит эритмасидан бюреткага қуйиб бюретка анализ учун тайёрланади (арсенит эритмаси заҳарли бўлгани учун унинг ҳажмини улчада пипеткадан фойдаланилмайди). Конуссимон колбага йоднинг титрланган эритмасидан 25,00 мл улчаб солинади ва у бюреткадаги натрий арсенит эритмаси билан титрланади. Эритманинг ранги қунғирдан оч-сарикқа ўзгарганда унга 2 мл крахмал эритмасидан аралаштирилади. Титрлаш бир томчи ортиқча арсенит эритмаси қушилганда суюқлик рангсизлангунча давом эттирилади. Титрлашни 2—3 марта такрорлаб, бир-бири билан мос келадиган натижаларнинг уртача қиймати олинади. Олинган натижадан фойдаланиб 250 мл эритмадаги натрий арсенитнинг нормаллигини ва мишьякнинг миқдори ҳисоблаб топилади. Реакция натижасида уч валентли мишьяк иккита электрон бериб, беш валентли мишьякка айланиши сабабли унинг эквивалент массаси атом массасининг ярмига тенг, яъни $74,91 : 2 = 37,46$ г.

Мисол. 25,00 мл 0,01959 н йод эритмасини титрлаш учун арсенит эритмасидан 21,34 мл сарфланган бўлсин. Арсенит эритмасининг нормаллиги

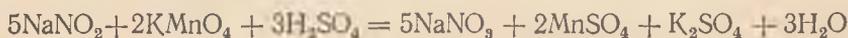
$$N = \frac{25,00 \cdot 0,01959}{21,34} = 0,02295 \text{ н га тенг бўлса,}$$

250 мл эритмадаги мишьякнинг умумий миқдори

$$m_{As} = 0,02295 \cdot 37,46 \cdot 0,25 = 0,2192 \text{ г.}$$

72. §. НИТРАТЛАР МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Калий перманганат нейтрал ёки ишқорий эритмаларда нитритлар билан таъсирлашмайди, кислотали муҳитда эса у нитритларни нитратларгача оксидлайди:



ёки ионли қуринишда



NO_2^- нинг NO_3^- га ўтиши $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{H}^+$ схемага мувофиқ келиши сабабли, натрий нитритнинг эквивалент массаси унинг молекуляр массасининг ярмига тенг:

$$\mathfrak{E}_{\text{NaNO}_2} = \frac{69,00}{2} = 34,50 \text{ г.}$$

Нитритлар мавжуд бўлган эритмага кислота қўшиб муҳитни кислотали қилиш мумкин эмас, чунки бунда азотнинг учувчан оксидлари ҳосил бўлиши мумкин. Шу сабабли KMnO_4 нинг кислотали эритмасига бюреткадан натрий нитрит эритмаси солиб титрланади. Купинча тескари титрлаш методидан фойдаланилади.

NaNO_2 билан KMnO_4 орасида борадиган реакция секин амалга ошади. Буни ҳисобга олиб реакция аралашма 10 — 15 минут давомида қолдирилади. Шундан сунг аралашмадаги ортиб қолган калий перманганатни сарфлаш учун аралашмага калий йодид эритмасидан қўшилади. Патижада 1-ионлари эркин йодга қадар оксидланади. Ажралиб чиққан I₂ молекулалари натрий тиосульфатнинг ишчи эритмаси билан титрланади.

Анализнинг бажарилиши. Сигими 100 мл булган улчов колбасига натрий нитрит тузидан (0,1—0,2 г) аниқ тортим улчаб солинади. Колба белгисига қадар дистилланган сув қўйиб эритма тайёрланади.

Конуссимон колбага бюреткадаги KMnO_4 нинг титрланган эритмасидан 40,00 мл солиб, унинг устига пипетка билан улчаб, 15,00 мл 2 н. H_2SO_4 ва 20,00 мл тайёрланган NaNO_2 эритмаларидан қўйилади. Реакция тугалланиши учун колбанинг оғзи тиқин билан беркитилади ва вақти-вақти билан секин чайқатиб турган ҳолда 10 минутга қолдирилади.

Шундан сунг, таркибида ортиқча миқдор KMnO_4 булган эритмага 2 г қуруқ KI тузидан қўшилади, аралашма чайқатилади ва 3—5 минутга қолдирилади. Аралашма 100 мл дистилланган сув билан суюлтирилади, 3 мл крахмал эритмасидан қўшиб, ундаги ажралиб чиққан йод бюреткадаги натрий тиосульфатнинг стандарт эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуқтада эритманинг интенсив кук ранги йўқолиб, эритма рангсизланади. Титрлаш учун сарфланган тиосульфатнинг ҳажми V_1 билан белгиланади.

Бошқа конуссимон колбага худди ҳозиргидек бюреткадаги KMnO_4 нинг титрланган эритмасидан 40,00 мл, 15,00 мл 2 н H_2SO_4 эритмасидан ва 2 г қуруқ KI тузидан солиб аралаштирилади. Аралашма 3—5 минут давомида қолдирилади. Шундан сунг аралашмага 100 мл дистилланган сув, 3 мл крахмал эритмасидан қўшилади ва у натрий тиосульфатнинг стандарт эритмаси билан титрланади. Эквивалент нуқтада эритма рангининг узгарishi олдингидек булади. Таркибида натрий нитрит булган аралашмани титрлаш учун сарфланган натрий тиосульфат эритмасининг ҳажми V_2 билан белгиланади.

Иккала титрлашда сарфланган тиосульфат эритмаси ҳажмлари орасидаги фарқ $V_2 - V_1$ аралашмадаги натрий нитрит эритмасининг ҳажмига эквивалент булади.

Натрий нитритнинг эквивалент массаси NaNO_2 нинг молекуляр массасининг ярмига тенглигини ҳисобга олган ҳолда натрий тиосульфатнинг натрий нитрит буйича титрини ҳисоблаш мумкин:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2} = \frac{S_{\text{NaNO}_2} \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \text{ г/мл}$$

Анализ учун олинган тортим таркибидаги натрий нитритнинг массаси қуйидаги формулага кура ҳисобланади:

$$m = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaNO}_2} \cdot (V_2 - V_1)$$

Анализ учун олинган модда аралашмадан иборат булса, унинг таркибидаги нитритнинг процент миқдорини ҳисоблаш мумкин.

73- §. ЗАҲАРЛИ ХИМИКАТЛАР ТАРҚИБИДАГИ МИС МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Қишлоқ хўжалигида мис хлороксид $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заҳарли химикат сифатида ишлатилади. Бу препарат кукун ҳолида ишлаб чиқарилади. Мис хлороксид сувда эрмайди, аммо хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда яхши эриydi.

Мис хлороксид таркибидаги мис миқдорини аниқлаш ҳам CuSO_4 таркибидаги мисни аниқлаш сингари бажарилади. Аммо анализни бажариш тартиби бироз бошқачароқ.

Анализнинг бажарилиши. Аналитик тарозид мис хлороксиддан 0,2 г атрофида аниқ тортим улчаб олинади ва у конуссимон колбага солинади. Уша колбага 0,1 н H_2SO_4 эритмасидан 200 мл, 1 г ва 40 % ли сирка кислота эритмасидан 20 мл солиб секин аралаштирилади. Шундан сўнг колбанинг оғзи соат ойнаси билан бекитилиб 10 минут давомида реакция тугалланиши учун қолдирилади.

Эркин йод ажралиб чиқиши туфайли қўнғир тусга кирган эритма бюреткадаги $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг 0,1 н эритмаси билан титрланади. Эритманинг ранги оч-сариқ тусга ўтганда титрланувчи эритмага 3 мл крахмал эритмаси аралаштирилади. Эквивалент нуқтада натрий тиосульфатнинг ортиқча 1 томчисидан кўк рангли эритма рангсиз ҳолатга утади.

Титрлашни 2—3 марта такрорлаб, олинган ухшаш натижалардан ўртача қиймат чиқарилади.

Мис хлороксид таркибидаги миснинг процент миқдорини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади:

$$m_{\text{Cu, \%}} = \frac{V \cdot 100 \cdot 0,06357}{q}$$

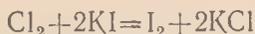
бунда V —титрлаш учун сарфланган 0,1 н концентрацияли $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг ҳажми, мл;

q —мис хлороксид тортимининг массаси, г.

0,006357—йод учун олинган титрлаш натижасини мис учун қайта ҳисоблашда ишлатиладиган коэффициент.

74-§. СУВДАГИ ЭРКИН ХЛОР МИҚДОРНИ АНИҚЛАШ

Эркин хлор миқдорини аниқлаш қуйидаги реакцияга асосланади:



Бу реакцияда ажралиб чиққан йод (унинг миқдори сувдаги эркин хлор миқдорига эквивалент) крахмал иштирокида $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланади. Сарфланган $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасининг ҳажмидан фойдаланиб сувдаги эркин хлорнинг миқдори ҳисобланади.

Анализнинг бажарилиши. Пипетка ёрдамида водопровод сувидан анализ учун 20,00 мл улчаб олинади, уни конуссимон колбага солиб устига калий йодиднинг 10 % ли эритмасидан 15 мл қуйилади. Ажралиб чиққан йод $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмаси билан титрланаётган эритманинг ранги оч-сариқ рангга узгаргунча титрланади. Шундан сўнг эритмага 1 мл крахмал эритмасидан қушиб, титрлаш давом эттирилади. Эквивалент нуқтада эритманинг кўк ранги (ортиқча 1 томчи натрий тиосульфат эритмасидан томизилганда) йўқолади.

Аниқлашни бир неча марта такрорлаб, олинган ўхшаш натижалардан уртача қиймат чиқарилади.

1 литр сув таркибидаги хлорнинг грамм миқдори қуйидаги формулага кура ҳисобланади:

$$m_{Cl} = T_{Na_2S_2O_3/Cl} \cdot V \cdot 50$$

бу ерда $T_{Na_2S_2O_3/Cl}$ — натрий тиосульфат эритмасининг хлор буйича аниқланган титри, г/мл;

V — титрлаш учун сарфланган $Na_2S_2O_3$ ишчи эритмасининг хажми, мл; 50 — олинган натижани 1 литр сув учун қайта ҳисоблаш коэффициентини.

Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар

1. Оксидловчи ва қайтарувчининг эквивалентлари қандай ҳисоблаб топилади?
2. Оксидловчининг оксидлаш потенциали потенциалларга боғлиқ?
3. Титрлаш эгри чизигида потенциалнинг кескин узғариши (сақраб кетиши) нималарга боғлиқ?
4. $FeSO_4$ эритмасини $KMnO_4$ эритмаси билан титрлашда қандай қилиб титрлаш эгри чизигида потенциалнинг кескин узғариш (сақраш) қийматини катталаштириш мумкин?
5. Перманганатометрия методи учун керакли титрланган эритмалар тайёрлашда дастлабки моддалар сифатида нималар қулланилади?
6. а) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$
б) $KMnO_4 + FeSO_4 + H_2O \rightarrow$
реакцияларида $KMnO_4$ нинг эквивалентлари ҳисоблаб топилсин.
7. 0,05 н. $KMnO_4$ эритмасининг:
а) $KMnO_4$ буйича, б) FeO буйича, в) $CaCO_3$ буйича титрларини ҳисоблаб чиқаринг. (Жавоб: а) 0,00158; б) 0,03592; в) 0,0025).
8. Оксалат кислота ва унинг тузлари эритмаларини $KMnO_4$ билан титрлашда $KMnO_4$ нинг ранги аввал жуда суёт узғаради. Кейин эса узғариш жуда тез содир булади. Бу ҳодисанинг сабабини тунуштиринг.
9. Кислотали муҳитда 0,391 г Мор тузи билан 0,05 н. $KMnO_4$ эритмасининг неча миллилитри реакцияга киришади?
10. Таркибида 98,5% $CaCO_3$ булган оқ бурнинг 0,25 грамидан CaC_2O_4 ҳосил қилинган. Шунинг титрлаш учун титри кальцига нисбатан $T=0,0020$ булган $KMnO_4$ эритмасидан неча миллилитр сарф булади? Жавоб: 49,2 мл.
11. Оксалат кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ эритмасининг 25 мл ни титрлаш учун 35 мл $KMnO_4$ эритмаси кетган, $T_{KMnO_4} = 0,002792$. Оксалат кислота эритмасининг нормаллиги топилсин. Жавоб: 0,07.
12. $T_{KMnO_4} = 0,002792$. Шу эритманинг $CaCO_3$ буйича титри ва нормаллиги топилсин. Жавоб: $N=0,05$; $T_{KMnO_4/CaCO_3} = 0,0025$.
13. 25 мл 0,1 н. $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ эритмасини титрлаш учун $KMnO_4$ эритмасидан неча мл керак булади, маълумки бу эритманинг кальций буйича титри $T_{KMnO_4/Ca}$ буйича $=0,00125$. Жавоб: 40 мл.
14. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ нинг I_2 билан реакциясидаги эквивалент массаси топилсин. Жавоб: 248 г.
15. $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ эритмасини қандай шароитда сақлаш керак?
16. Нима учун йодометрик титрлашни ишқорий муҳитда олиб бориш мумкин эмас?
17. Оксидловчиларни йодометрик титрлашнинг моҳияти нимадан иборат?
18. Йодометрик усулда қайтарувчилар қандай аниқланади?
19. Нима учун оксидловчиларни титрлашда KI дан мул миқдорда қушиш керак?
20. 0,05 н йод эритмасининг титри: а) йод буйича, б) As_2O_3 буйича, в) $HCOH$ буйича ҳисоблансин.

21. 50 мл 0,05 н тиосульфат эритмасини титрлаш учун неча мл йод эритмаси керак бўлади? Йод эритмасининг титри 0,00254. Жавоб: 125 мл.

22. 0,254 г йод билан 40 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ қолдиқсиз реакцияга киришган $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмасининг титри ва нормаллиги топилсин. Жавоб: $T=0.0124$; $N=0,05$.

23. 25 мл хлорли сув КJ билан реакцияга киришганида ажралиб чиқадиган йодни титрлаш учун 0,08 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмасидан 20,1 мл сарф булган. Ана шу хлорли сувнинг 1 литрида неча грамм хлор борлиги топилсин. Жавоб: 2,29 г.

XI БОБ

МИҚДОРИЙ АНАЛИЗНИНГ ФИЗИКАВИЙ ВА ФИЗИКА-ХИМИЯВИЙ МЕТОДЛАРИ

Сифат анализининг физикавий ва физика-химиявий методлари энергетика, радиотехника, радиоэлектроника, ярим ўтказгич ва лазерлар техникаси, махсус қотичма ва химиявий тоза моддалар ишлаб чиқариладиган саноат соҳаларида катта аҳамиятга эга. Айниқса технологик процессларни тафтиш этиш ва бошқариш борасида электрон-ҳисоблаш машиналари билан биргаликда миқдорий анализнинг физикавий ва физика-химиявий методларининг аҳамияти янада ошди.

Физикавий ва физика-химиявий методларни 5 синфга бўлиш мақсадга мувофиқдир.

1. Текширилувчи бирикмаларнинг оптик хоссаларига асосланган спектрал методлар.

2. Анализ қилинадиган моддаларнинг электр хоссаларидан фойдаланишга асосланган электр-химиявий методлар.

3. Моддаларнинг сайлаб адсорбция қилишига асосланган хроматографик методлар.

4. Айни элементнинг радиоактив нурлар чиқаришига асосланган радиометрик методлар.

5. Ионлашган айрим атом, молекула ва радикалларнинг массаларини аниқлашга асосланган масс-спектрометрик методлар. Бу методларнинг баёотини оптик методлардан бошлаймиз. Улар жумласига фотометрия (колориметрия), эмиссион спектраль анализ, адсорбцион спектраль анализ, ёруғликнинг ёйилишига асосланган комбинацион спектраль анализ, турбидиметрия (яъни лойқа эритма оқали утадиган нур интенсивлигини улчашга асосланган метод), нефелометрия, люминесценция, флуоресценция методлари кирди.

75-§. ФОТОМЕТРИЯ ВА КОЛОРИМЕТРИЯ МЕТОДИНИНГ МОҲИАТИ

Фотометрик анализ методларининг энг оддий қуринишларидан бири колориметриядир. Бу методдан фойдаланиб турли биологик материаллар ёки металлларда қушимча тарзда буладиган жуда оз миқдордаги элементларни аниқлаш мумкин. Элементларнинг бу қадар оз миқдорларини тортма ва ҳажмий анализнинг одатдаги методлари билан амалда аниқлаш мумкин эмас, чунки уларнинг эритмадаги концентрациялари етарли даражада бўлиши учун тегишли моддалардан

анализга жуда кўп миқдорда тортиб олиш керак бўлади. Бундай ҳолларда колориметрик методдан фойдаланиб жуда тез ва аниқ натижалар олинади.

Колориметрик анализда аниқланаётган ионнинг эритмадаги рангли бирикмаси ҳосил бўлиши туфайли пайдо бўладиган рангнинг интенсивлигига (оч-туқлигига) асосланиб уша ионнинг миқдори ҳақда хулоса чиқарилади. Эритманинг ранги қанча интенсив (туқ) бўлса, ионнинг эритмадаги концентрацияси шунча юқори бўлади ёки аксинча.

Колориметрик анализ—рангли эритмада ёруғлик спектрининг қуриши соҳасида ётувчи нурнинг ютилиш даражасини улчашга асосланган.

Кўпгина моддаларнинг эритмалари ўзи учун характерли рангга эга, чунки уларнинг молекула ёки ионлари нурни танлаб ютади. Масалан, $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , CrO_4^{-} , MnO_4^{-} каби комплекс ва оддий ионлари бўлган эритмалар ўзининг хусусий рангига эга. Баъзи моддалар сувда эриши процессида ранг пайдо бўлади. Аммо, кўпчилик ҳолларда эритмани бирор рангга киритиш учун унга аниқланадиган элемент иони билан химиявий реакцияга кириша оладиган бирор реактив қўшишга туғри келади. Масалан, темир Fe^{3+} ионини колориметрик усулда аниқлашда эритмага темир (III) ионлари билан қизилқон рангли бирикма, яъни $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ темир (III) роданид ҳосил қиладиган модда—аммоний роданид NH_4SCN қўшилади.

Аниқланадиган ионнинг ўзи рангли бўлиб, у етарли даражада интенсив бўлмаган ҳолларда ҳам эритмани бирор рангга киритадиган реактивлардан фойдаланишга туғри келади. Масалан, мис (II) тузларнинг эритмалари ҳаво ранг тусли бўлади. Аммо бу ранг етарли даражада интенсив (туқ) эмас. Шунинг учун Cu^{2+} ионини колориметрик усулда аниқлашда эритмага NH_4OH аммоний гидроксид таъсир эттириб, Cu^{2+} ионини интенсив зангори тусли комплекс ион— $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ га ўтказилади.

Текширилаётган рангли эритмада ёруғликнинг ютилишини улчаб ёки рангнинг интенсивлигини аниқланадиган ионнинг аниқ концентрацияли эритмаси рангининг интенсивлигига солиштириш йўли билан анализ қилинаётган эритма таркибидаги рангли модда концентрацияси аниқланади.

Эритма рангининг интенсивлиги билан ундаги рангли ион (ёки модда) миқдори орасидаги боғланиш Бугер—Ламберт—Бер қонунини билан ифодаланади. Бу қонун қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$J_y = J_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

бу ерда J_y — эритма орқали ўтган ёруғлик оқимининг интенсивлиги;

J_0 — эритмага тушаётган ёруғлик оқимининг интенсивлиги;

ϵ — ёруғликнинг ютилиш коэффициенти, узгармас катталики бўлиб, у эритилган модда (моляр ютилиш коэффициенти) табиатига боғлиқ;

c — рангли модданинг эритмадаги моляр концентрацияси;

h — ёруғликни ютувчи эритма қатламининг баландлиги (қалинлиги), см.

Бугер — Ламберт — Бер қонунининг физик маъноси қуйидагича. Эритмаларнинг ранги бир хил булса, шунингдек уларнинг концентрациялари ва қаватлари қалинликлари узаро тенг булса (эритмалар ҳолатига таъсир этувчи бошқа факторлар ҳам бир хил булса) иккала эритмага тушаётган ёруғликнинг тенг қисмлари ютилади. Бошқача айтқанда, уша эритмаларда ёруғликнинг ютилиши бир хил булади.

Юқорида келтирилган формула логарифмланса ва унинг ишораси тескарасига узгартирилса, у қуйидаги куринашга келади:

$$\lg \frac{J_0}{J} = -\epsilon \cdot c \cdot h \quad \text{ёки} \quad \lg \frac{J}{J_0} = \epsilon \cdot c \cdot h$$

Формуланинг чап томонидаги $\lg \frac{J}{J_0}$ ифода рангли эритмаларни характерловчи муҳим катталиқ бўлиб, у эритманинг оптик зичлиги деб аталади ва D ҳарфи билан белгиланади:

$$D = \lg \frac{J}{J_0} = \epsilon \cdot c \cdot h$$

Демак, эритманинг оптик зичлиги рангли эритманинг концентрациясига ва қатламининг қалинлигига туғри пропорционал боғланган. Бундан эса, эритмалар қатламларининг қалинлиги узаро тенг булган ҳолда (бошқа факторлар ҳам бир хил булганда), қайси эритмада рангли бирикма (ёки ион)нинг концентрацияси кўп булса уша эритманинг оптик зичлиги ҳам катта булади, деган хулоса чиқарилади.

Бу қонуниятдан колориметрик анализ учун муҳим булган хулоса чиқариш мумкин. Таркибидаги рангли модданинг концентрациялари ҳар хил булган икки эритма рангларининг интенсивлиги узаро солиштирилганда улар бир хил қийматга эга булиши учун концентрация билан тескари пропорционал боғланишда булган катталиқ эритма қатламининг қалинлигини узгартириши зарур.

Энди Бугер — Ламберт — Бер қонунидан келиб чиқадиган ва колориметрияда қулланиладиган ранглар интенсивлигини таққослаш учун фойдаланиладиган хулосалар билан танишиб чиқамиз. Ранглари бир хил булган текшириладиган ва стандарт эритмалар берилган бўлсин деб фараз қилайлик, мос равишда уларнинг концентрацияларини $C_{\text{текш.}}$ ва $C_{\text{станд.}}$ билан белгилаймиз. Биринчи эритманинг қатлам қалинлиги $h_{\text{текш.}}$ (см) ва иккинчисиники $h_{\text{станд.}}$ (см) бўлсин. Ҳар қайси эритма учун Бугер — Ламберт — Бер қонунининг тенгламасини татбиқ этиб қуйидагини ёзамиз:

$$\lg \frac{J}{J_0} = \epsilon \cdot h_{\text{текш.}} \cdot C_{\text{текш.}} \quad \text{ва} \quad \lg \frac{J}{J_0} = \epsilon \cdot h_{\text{станд.}} \cdot C_{\text{станд.}}$$

Рангли модда иккала эритмада бир хил булгани учун ϵ константанинг қиймати ҳам иккала тенгламада бир хил булади. Иккала эритма бир хил ёритилганлиги учун J_0 нинг қийматлари ҳам тенг. Агар ёруғлик утадиган иккала эритма қаватларининг қалинликларини

ўзгартириб, иккала эритма рангини бир хил тусга келтирсак, у ҳолда I_1 ва I_2 ҳам узаро тенг бўлади. Демак, юқоридаги иккала тенгламанинг чап томонлари бир хил ва шунинг учун уларнинг унги томонлари ҳам узаро тенг бўлади, яъни

$$\epsilon \cdot C_{\text{текш.}} \cdot h_{\text{текш.}} = \epsilon \cdot C_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}$$

ёки

$$C_{\text{текш.}} \cdot h_{\text{текш.}} = C_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}$$

Бу тенглама, эритмаларнинг ранги бир хил бўлганда эритма концентрациясининг унинг қават қалинлигига кўпайтмаси иккала эритма учун бир хил қийматга эга эканлигини кўрсатади.

Стандарт эритманинг концентрацияси маълум бўлганлиги учун иккала эритма қавати қалинликларнинг бу эритмалар рангининг интенсивликлари бир хил бўлганда олинган $h_{\text{текш.}}$ ва $h_{\text{станд.}}$ катталиклар нисбати $h_{\text{станд.}} : h_{\text{текш.}}$ ни тажрибада топиб сўнгра текшириладиган эритманинг концентрацияси $C_{\text{текш.}}$ ни ҳисоблаш мумкин:

$$C_{\text{текш.}} = \frac{C_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}}{h_{\text{текш.}}}$$

Аниқлашлар турли тўлқин узунликлардаги нурларнинг йиғиндисидан иборат оқ нурни рангли эритмалар орқали утишидан фойдаланиб ўтказилади.

Юқорида икки эритманинг қатламлари қалинликлари турлича (яъни $h_{\text{станд.}} \neq h_{\text{текш.}}$) бўлган ҳолда эритма концентрациясини аниқлаш билан танишдик. Амалда $h_{\text{станд.}} = h_{\text{текш.}}$ бўлган шароитда текшириладиган эритма концентрациясини аниқлашдан кенг фойдаланилади. Эритмаларнинг қалинликлари бир хил бўлган учун турли концентрацияга мос равишда эритмалардан ўтган нурнинг интенсивликлари (J_y ва J_0) қийматлари ҳам ҳар хил бўлади, буларга мос равишда иккала эритманинг оптик зичликлари $D_{\text{текш.}}$ ва $D_{\text{станд.}}$ ҳам хил бўлади. Эритмаларнинг оптик зичликларини ўлчаш йўли билан текшириладиган эритма концентрациясини аниқлаш учун фойдаланиладиган формула қуйидагича келтириб чиқарилади:

$$\lg \frac{J_y}{J_0} = D_{\text{текш.}} = \epsilon \cdot h_{\text{текш.}} \cdot C_{\text{текш.}} \quad \text{ва}$$

$$\lg \frac{J_y}{J_0} D_{\text{станд.}} = \epsilon \cdot h_{\text{станд.}} \cdot C_{\text{станд.}}$$

ёки

$$\frac{D_{\text{текш.}}}{C_{\text{текш.}}} = \epsilon \cdot h_{\text{станд.}} \quad \text{ва} \quad \frac{D_{\text{станд.}}}{C_{\text{станд.}}} = \epsilon \cdot h_{\text{станд.}}$$

Юқорида келтирилган $h_{\text{станд.}}$ ва $h_{\text{текш.}}$ лар қийматларининг узаро тенглиги ҳамда эритма рангининг бир хил эканлиги ҳисобга олинса, тенгламаларнинг унги томони узаро тенг ва шунинг учун уларнинг чап томонлари ҳам тенг бўлади, яъни:

$$\frac{D_{\text{т.кш.}}}{C_{\text{т.кш.}}} = \frac{D_{\text{станд.}}}{C_{\text{станд.}}} \quad \text{ёки} \quad C_{\text{т.кш.}} = \frac{D_{\text{т.кш.}}}{\frac{D_{\text{станд.}}}{C_{\text{станд.}}}}$$

Бу формуладан фойдаланиб рангли модданинг эритмадаги концентрациясини аниқлаш учун иккала эритманинг оптик зичликларини улчаш керак булади, чунки стандарт эритманинг концентрацияси олдиндан маълум. Эритманинг оптик зичлигини улчаш учун фотоэлектрик колориметрдан фойдаланилади. Приборнинг ишлаш принципи қуйидагича: текшириляётган рангли эритма солинган кювета орқали утаётган ёруғлик нури оқими фотоэлементга тушади. Фотоэлементнинг ёруғлик сезувчи сирти ёритилиши натижасида пайдо буладиган ва занжирдаги гальванометр ёрдамида ёзиб олинладиган фототок кучига қараб, эритмадан утган ёруғлик интенсивлиги ҳақида фикр юритилади. Ёруғлик таъсирида ҳосил буладиган электр ток кучи фотоэлементга тушаётган ёруғлик оқими интенсивлигига тўғри пропорционал. Шунинг ёрдамида тутиш керакки, фотоэлектрик колориметрияда маълум тулқин узунлигидаги, яъни монохроматик нурдан фойдаланилади.

Колориметрик анализнинг иккала қуринишида ҳам қўлланиладиган асосий тадбир шундан иборатки, текшириляётган эритмадаги аниқланаётган модда миқдорини аниқлашда уша модданинг маълум концентрацияли стандарт эритмасига солиштириш усулидан фойдаланилади.

Колориметрик аниқлашларни бажаришда баъзи қоидаларга риоя қилиш талаб этилади, жумладан:

1. Текшириладиган эритмага қандай реактив, қайси тартибда ва қанча миқдорда қўшиладиган бўлса, стандарт эритмага ҳам уша реактив, шу тартибда ва шунча миқдорда қўшилади, иккала ҳолда ҳам бир хил ўлчов идишларидан фойдаланиш керак. Ранглари солиштириляётган эритмаларнинг температуралари ҳам бир хил бўлиши лозим.

2. Ранг пайдо қилувчи реактив қўшишдан олдин текшириляётган модда эритмаси рангсиз бўлиши керак, агар у рангли бўлса рангсизлантириш керак.

3. Текшириляётган эритма рангининг интенсивлиги жуда катта ёки жуда кичик бўлмаслиги керак.

4. Эритманинг ранги бутун анализ давомида барқарор интенсивликка эга бўлиши лозим. Одатда эритмалар тайёрлангач, маълум (доим бир хил) вақтдан сўнг эритмалар ранги солиштирилади.

5. Текшириляётган ва стандарт эритмаларнинг ранглари бир хил шаддан тайёрланган идиш (кювета) да солиштириб қурилади, тажриба вақтида эритмаларга тушаётган нурнинг интенсивлиги бир хил бўлиши зарур.

Колориметрия тортма ва хажмий анализ методларига нисбатан бир қатор афзалликка эга. Колориметрия анализи жуда тез бажарилади. Тортма анализда химиявий реакцияни утказиш бу анализнинг бошланғичидир, ундан сўнг куп вақт талаб этадиган мураккаб операциялар бажарилади, колориметрик анализда эса химиявий реакция утказилгандан сўнг шу заҳоти эритмалар ранги солиштирилади.

Бундан ташқари, калориметрик анализнинг бу икки методга нисбатан сезгирлик даражаси анча юқоридир. Масалан, ҳажми 50 мл булган эритмада перманганат аниони MnO_4^- ҳолида булган 0,00005 г марганецни аниқлаш мумкин. Катта миқдордаги бирор ионларни аниқлашда тортма ёки титриметрик анализдан фойдаланилса аниқ натижа олиш мумкин.

Ҳозирги вақтда калориметрик аниқлаш методларининг сони кундан-кунга ортиб бормоқда, чунки бу усулдан фойдаланилганда кам вақт сарфлаб аниқ натижа олинади, анализни бажариш методикаси қулай, бундан ташқари, калориметрияда асосан хусусий реакциялардан фойдаланилади.

Калориметрик методдан тупроқ, усимликлардан олинган намуналар, рудалар, қотишмалар, химиявий реактивлар таркибидаги баъзи элементларнинг микромиқдорларини аниқлашда кенг фойдаланилади.

76-§. ЭРИТМАЛАРНИНГ РАНГИНИ СОЛИШТИРИШ УСУЛЛАРИ

Эритмалар ранглариининг интенсивлигини солиштиришда асосан визуал ва фотоэлектроколориметрик усуллардан фойдаланилади.

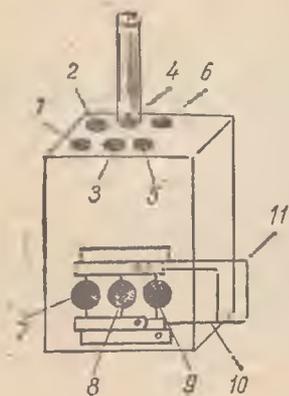
Визуал усул билан олинган натижаларнинг аниқлик даражаси анча паст, чунки олинган натижа тажриба утказувчининг субъектив ҳолатига боғлиқ. Фотоколориметрик усулда эритма рангининг интенсивлигини улчаш (яъни куз вазифасини фотоэлемент бажаради) орқали объектив маълумотлар олинади ва уларнинг аниқлик даражаси юқори.

Визуал солиштириш усуллари

1. Стандарт сериялар методи. Бу методда битта стандарт эритма тайёрланмай, балки аниқланадиган ионнинг аста-секин ортиб борадиган концентрацияларига эга булган 10 — 15 стандарт эритмалар серияси тайёрланади. Масалан, Cu^{2+} ионини стандарт сериялар методи билан аниқлаш учун бир хил ҳажмли пробирка (ёки улчов қолба) лардан 10 — 15 та олиб, уларга $CuSO_4$ нинг стандарт эритмасидан ортиб борадиган миқдорларда (масалан 1,00; 2,00; 3,00 ва ҳоказо мл) солинади, Cu^{2+} ионларини интенсив зағори рангли $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ комплекс ионларга айлантириш учун тегишли реактив (масалан, NH_4OH) эритмасидан барча пробиркаларга бир хил ҳажмда солиниб, уларнинг ҳажми бир хил булгунча дистилланган сув суюлтирилади. Шундай қилиб, текшириладиган эритмадаги миснинг қайси концентрациясига қандай ранг туғри келишини курсатадиган колориметрик шкала ҳосил қилинади.

Текшириладиган эритмага ҳам NH_4OH эритмасидан қушиб, худди юқоридаги каби дистилланган сув қуйиб суюлтирилади. Тайёрланган эритманинг ранги колориметрик шкаладаги стандарт эритмалар ранги билан солиштириб курилади.

Агар узаро солиштирилаётган эритмалар бир хил шароитда бир хил рангга эга булса, уларда миснинг миқдори ҳам бир хил булади. Масалан, текширилаётган эритманинг ранги 20 мл да 4,0 мг Cu^{2+} иони булган стандарт эритма ранги каби булса, синалаётган эритма-



42-расм. Компаратор:

1—6—пробиркалар учун уячалар; 7—9—рангларни кузатиш учун тешикчалар; 10— λ —ёруғлик филтрлари.

нинг 20 мл да ҳам 4,0 мг Cu^{2+} иони булади. Агар текшириладиган эритманинг ранги 4,0 мг Cu^{2+} ли стандарт эритма рангидан туюқроқ бўлиб, 4,5 мг Cu^{2+} ли стандарт эритма рангига қараганда очроқ бўлса, бу текшириладиган эритмада Cu^{2+} ионининг миқдори иккала стандарт эритмалардаги Cu^{2+} иони миқдорларининг уртача қийматига тенг, яъни унинг 20 мл да тахминан 4,25 мг Cu^{2+} иони бор деб қабул қилиниши мумкин.

Эритмалар рангларининг интенсивлигини солиштиришда компараторлардан (42-расм) кенг фойдаланилади. Компараторнинг бир тешигига текшириладиган эритма солинган пробирка, иккинчисига эса стандарт эритмали пробирка жойлаштирилади. Компараторнинг ён томонидаги тешиклар орқали қараб эритмалар рангининг интенсивлиги солиштирилади.

Стандарт сериялар методининг айрим камчиликлари ҳам бор: колориметрик шкала тайёрлашда ишлатиладиган эритмалар рангининг интенсивлиги вақт ўтиши билан ўзгариб қолиши мумкин. Шу сабабли баъзан колориметрик шкалани ташкил этувчи стандарт эритмалар серияси барқарор моддалардан тайёрланади (бунда ранглар бир хил бўлиши керак). Масалан, силикат кислотани аниқлашда эритмага аммоний молибдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ таъсир этгириб, текшириладиган эритмада сариқ ранг ҳосил қилинади. Солиштириш учун калий хромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дан махсус тайёрланган стандарт эритмалар сериясидан фойдаланилади.

2. Суюлтириш методи. Бу методда биргина стандарт эритма тайёрланади. Текшириладиган эритмага реактив қушиб, унда хусусий ранг ҳосил қилинади. Стандарт ёки текшириладиган эритмалардан қайси бирининг ранги қуюқроқ бўлса, уша эритmani аста-секин суюлтириш йули билан эритмалар ранги тенглаштирилади. Суюлтириш иши, одатда, миллилитрларга ва миллилитрнинг унда бир улушларигача бўлинган шиша цилиндрларда утказилади. Цилиндрлар сўрт ранг тусли шишадан тайёрланган, экрани бор ёғоч штагивга уриатилади. Уларнинг ён томонидан қаралганда мутлақо бир хил ранг ҳосил бўлганда суюлтириш тўхтатилади. Бу ерда $\frac{1}{10}$ стандарт эритманинг титрини билган ҳолда текшириладиган эритманинг титри ҳисоблаб топилади. Масалан, текшириладиган эритманинг ҳажми 15,00 мл бўлиб, у 24,75 мл га қадар суюлтирилган бўлсин, у ҳолда аниқланадиган ионнинг эритма суюлтирилганига қадар булган концентрацияси $24,75:15,00 = 1,65$ марта стандарт эритманинг концентрациясига нисбатан кўп экан. Текшириладиган эритмадаги аниқланадиган ионнинг концентрациясини топиш учун стандарт эритма концентрациясини 1,65 га кўпайтириш керак.

3. Колориметрик титрлаш методи. Ўлчов цилиндрига текшириладиган эритма ва рангли бирикма ҳосил қилувчи реактив солинади (масалан, текшириладиган эритмада Fe^{3+} иони мавжуд бўлса, унга

нитрат кислота ва аммоний роданид қушилади). Худди шунга ухшаш бошқа цилиндрга аниқланаётган (яъни Fe^{3+}) ионни узида сақловчи эритмадан бошқа реактивлар солинади. Хосил бўлган аралашма бюреткадаги Fe^{3+} тузининг стандарт эритмаси билан титрланади. Иккала цилиндрлардаги эритмаларнинг ранги узаро тенглашганда титрлаш тугалланади. Агар бу вақтда Fe^{3+} нинг титрланган эритмасидан анчагина қушишга тугри келиб, цилиндрдаги суюқликнинг ҳажми анча катталашадиган бўлса, у ҳолда текширилаётган эритмага ҳам ушапча миқдорда дистилланган сув қушиб уни ҳам суюлтириш керак. Колориметрик титрлаш учун 43-расмдаги қурилмадан фойдаланилади.

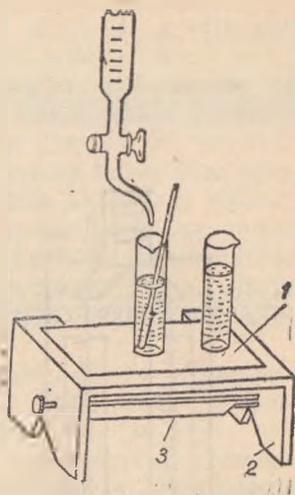
Таркибида аниқланувчи ион (Fe^{3+}) бор бўлган титрланган эритмадан қанча ҳажм кетганлиги бюреткадан ҳисобланади ва унинг титрини биллиб, бу икки катталиқ бир-бирга кўпайтирилса, аниқланаётган элементнинг миқдори ҳосил бўлади. Стандарт эритма таркибидagi (Fe^{3+}) ионнинг концентрациясини билган ҳолда текширилаётган эритмадаги аниқланаётган (Fe^{3+}) ионнинг миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин.

Агар текширилаётган эритмага қушилаётган реактив таъсирида рангли модда ҳосил булиши секин амалга ошса ёкин анализ давомида эритмани қайнатиш, филтрлаш каби ишлар бажарилиши лозим бўлса, бундай ҳолларда колориметрик анализ методидан фойдаланиб бўлмайди.

4. Тенглаштириш методи. Туби тиниқ бўлган цилиндрга қуйилган эритмага юқоридан каралганда унинг рангининг интенсивлиги суюқлик қатлами баландлиги (яъни қалинлиги) билан тугри пропорционал боғланишда эканлигини куриш мумкин. Эритмалардан бири қаватининг қалинлигини ($h_{\text{станд}}$) узгартирмасдан, иккинчисипикини ($h_{\text{текш}}$) узгартриб стандарт ва текширилаётган эритмалар рангининг интенсивликлари орасидаги фарқ йуқотилади, яъни иккала эритма рангининг интенсивлиги бир-бирга тенглаштирилади. Эритмалар қатламларининг қалинликларини ва стандарт эритма концентрациясини билган ҳолда текширилаётган эритмадаги аниқланаётган модда концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунда қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

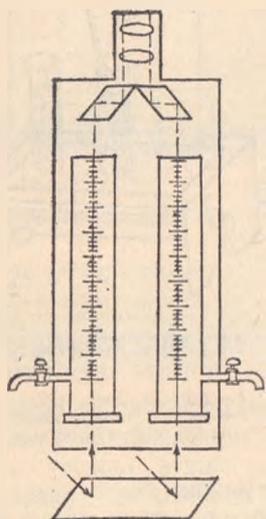
$$C_{\text{текш}} \cdot h_{\text{текш}} = C_{\text{станд}} \cdot h_{\text{станд}} \quad \text{ёки} \quad C_{\text{текш}} = \frac{C_{\text{станд}} \cdot h_{\text{станд}}}{h_{\text{текш}}}$$

Эритмалардан бири қаватининг қалинлигини узгартриш йули билан иккала эритма ранглари интенсивлигини тенглаштириш колориметрлар деб аталадиган махсус асбобларда бажарилади.

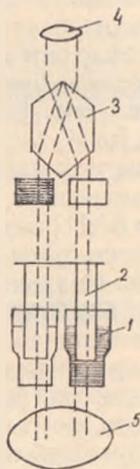


43-расм. Колориметрик титрлаш қурилмаси:

1 — рангсиз шиша пластинка;
2 — таглик; 3 — цилиндрлар-
ни ёритиш учун оқ экран.

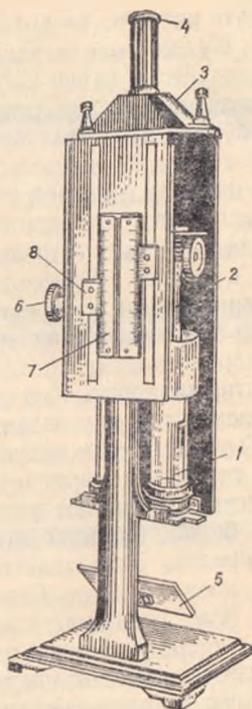


44- расм. Генер колориметрининг схемаси



45- расм. Дюбоск колориметри ва унинг схемаси:

1 — стаканчалар; 2 — оптик шишадан ясалган цилиндрлар (призмалар); 3 — оптик система; 4 — окуляр; 5 — оқ экран; 6 — винт; 7 — шкала; 8 — ҳисоблаш учун конус.



Улардан энг оддийси тукиш колориметридир, уни Генер колориметри деб ҳам аталади. У эритмаларни тукиш учун пастки қисмида шиша жумраги бўлган иккита цилиндрдан иборат (44-расм). Цилиндрларни махсус штативга, хира шишадан ясалган экран устига урнатилади. Цилиндрларнинг пастки қисмидан тушадиган ёруғлик бир хил бўлиши керак.

Иккита улчов колбаларида стандарт ҳамда текшириладиган модда эритмаси тайёрланади ва улар иккита цилиндрга қўйилади. Цилиндрлар суюқлик қатламнинг қалинлигини (баландлигини) ҳисоблаш учун миллиметрларда даражаланган. Ранги очроқ эритманинг сатҳи бирор аниқ даражага келтирилади, интенсивлиги купроқ (туқ) рангли эритма цилиндр жумраги орқали стаканга томчилатиб қўйилади. Цилиндрларнинг теңасидан қараб эритмалар ранги таққосланади. Эритмалар ранги бир хил бўлиб қолганда туқ эритмани томчилатиб тукиш тухтатилади. Цилиндрлар шкаласига қараб стандарт ва анализ қилинадиган эритмаларнинг баландликлари аниқланади ҳамда $C_{\text{станд}} \cdot h_{\text{станд}} = C_{\text{текш}} \cdot h_{\text{текш}}$ формуладан фойдаланиб текшириладиган эритма концентрация ҳисобланади.

Ботириш колориметри (Дюбоск колориметри) дан фойдаланилганда аниқроқ натижалар олинади. Ҳозирги пайтда КОЛ—1 м (49-расм) типдаги концентрацион колориметрлар кенг қўлланилмоқда.

Дюбоск колориметри билан ишлаганда анализ қилинаётган ва стандарт эритмалар (уларнинг ранги бир хил) шакли ҳамда улчамлари бир хил кювета (стаканча) ларга солинади ва улар асбобга жойлаштирилади. Ҳар қайси кювета тепасида қўзғалмайдиган шиша узак ўрнатилган. Махсус винтлар ёрдамида шиша узакларни кюветалар ичидаги эритмаларга ботириш ёки улардан чиқариш мумкин. Кюветалар тагига айланадиган рангсиз оқ пластинка қўйилган. Ёруғлик пластинкадан қайтиб стандарт ва текшириляётган эритмалар орқали утади, сунгра шиша узакларга тушади ва махсус призмаларда синганидан сунг кузатувчига куринади.

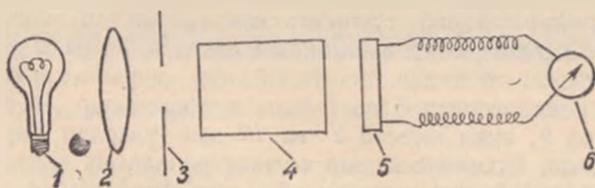
Окулярдаги куриш майдони диаметри буйича иккига булинган, рангининг интенсивлиги турлича булган ярим доиралардан иборат. Чап ярим доирага унғ кюветадаги эритма орқали утадиган, унғ ярим доирага эса чап кюветадаги эритма орқали утадиган нурлар тушади.

Винтлар ёрдамида шиша узакларнинг кюветалардаги эритмаларга ботиб туриш баландлиги ва эритмалар қатламларининг баландлиги узгартирилади ҳамда иккита ярим доираларнинг бир хил рангда булишига эришилади. Шундан сунг шкала буйича суюқликлар устунининг баландлиги ҳисоблаб чиқилади ва стандарт эритманинғ концентрацияси ни билган ҳолда, анализ қилинаётган эритманинғ концентрацияси юқорида келтирилган формула орқали аниқланади.

Фотоколориметрик солиштириш усуллари

Рангли эритмалар интенсивлигини фотоколориметрик солиштириш усули ёрдамида баҳолашда фотоэлементлардан фойдаланилади. Фотоэлемент — металл пластинка юзасида юпқа плёнқа ҳосил қилиб қопланган ярим ўтказгич (масалан, селен, кумуш сульфид ёки бошқа моддалар) қаватидан иборат. Ёруғлик оқими фотоэлементга тушганда электр токи ҳосил бўлади, бу ток кучининг миқдори фотоэлементга тушаётган ёруғлик оқими интенсивлигига туғри пропорционал боғланган. Шундай қилиб эритма рангини кузатишда гальванометр стрелкасининг оғишидан фойдаланилади.

Фотоколориметрларнинг икки тип мавжуд: туғри таъсир этувчи (бир оптик «елкали») ва дифференциал (икки оптик «елкали»), бошқача айтганда оптик ёки электрик компенсацияга эга булган колориметрлар.



46- расм. Бир елкали фотоколориметр схемаси:

1 — ёруғлик манбаи; 2 — конденсор; 3 — ўзгарувчан диафрагма; 4 — рангли эритма солинган кювета; 5 — фотоэлемент; 6 — гальванометр.

Биринчи типдаги колориметрларда битта фотоэлемент, иккинчисига эса иккита фотоэлемент бор.

Бир фотоэлементли фотоколориметрларнинг принципиал схемаси 46-расмда келтирилган. Электр лампочка 1 дан чиқаётган нур конденсор 2, светофильтр 3, рангли эритмали кювета 4 орқали утиб, охирида фотоэлемент 5 га тушади. Фотоэлементда ҳосил булган электр ток кучи гальванометр 6 орқали ўлчанади.

Бир елкали фотоколориметр нурнинг интенсивлиги доимий булганда нормал ишлайди. Агар занжирдаги ток кучи кам узгарса, чуғланма лампадан чикараётган ёруғлик нурининг интенсивлиги узгаради. Шу сабабли бир елкали фотоколориметрлар учун алоҳида ток манбаи керак булади. Бунга эришиш учун ток стабилизаторларидан фойдаланилади.

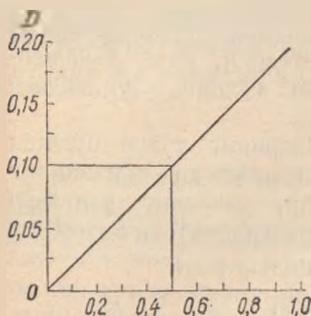
Юқорида айтиб утилганидек, эритма рангининг оч-туқлиги гальванометр стрелкасининг кичик ёки катта оғишига олиб келади, яъни гальванометр стрелкасининг оғишини курсатадиган шкала орқали эритманиннг оптик зичлиги қиймати ўлчанади. Аввал стандарт эритманиннг оптик зичлиги $D_{\text{станд}}$ сунгра текшириладиган эритманиннг оптик зичлиги $D_{\text{теши}}$ ўлчаб олинади, улардан фойдаланиб текшириладиган эритмадаги модданиннг концентрацияси ҳисобланади.

Бунда:

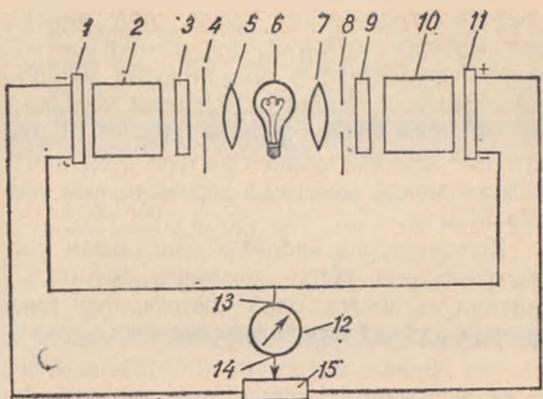
$$C_{\text{теши}} = \frac{C_{\text{станд}} \cdot D_{\text{теши}}}{D_{\text{станд}}}$$

Баъзан, текшириладиган эритманиннг концентрациясини ҳисоблашда калибрланган графикдан фойдаланиш ҳам мумкин. Бундай графикни чизиш учун стандарт эритмалар серияси тайёрланади, уларда аниқланадиган ионниннг концентрацияси усиб борувчи миқдорларда булади. Тайёрланган эритмаларниннг оптик зичликларни фотоколориметр ёрдамида ўлчанади, ординаталар ўқига оптик зичликларни фотоколориметр ёрдамида ўлчанади, ординаталар ўқига оптик зичлик ва абсциссалар ўқига аниқланаётган ион концентрациясининг қийматларини қуйиб, калибрланган график чизилади (47-расм). Бундай йул билан $C_{\text{теши}}$ миқдорини аниқлаш учун фақат текшириладиган эритманиннг оптик зичлиги ўлчанади, сунгра калибрланган графикдаги ўша оптик зичликка туғри келадиган аниқланадиган ион концентрациясининг қиймати ёзиб олинади.

Икки фотоэлементи бор фотоколориметрлардан амалда фойдаланиш жуда қулай. Уларда олинадиган ҳисоблаш натижаларни, занжирдаги ток кучининг узгариб туришига кам даражада боғлиқ. Икки елкали фотоколориметрнинг принципиал схемаси 74-расмда келтирилган. Электр лампочка 6 дан чиқаётган нур қарама-қарши томонга йўналади. У конденсорлар 5 ва 7 дан диафрагмалар 4 ва 8, светофильтрлар 3 ва 9, икки кювета 2 ва 10 дан (улардан биринга текшириладиган эритма, иккинчисига эса солиштириладиган эритма ёки тоза эритувчи солинган) ўтади, шундан сунгра нур фотоэлементлар 1 ва 11 га тушади. Иккала фотоэлементга тушаётган нур оқимларининг интенсивлиги бир хил булганда гальванометр 12 ниинг стрелкаси «ноль»



47-расс. Калиброванган график.



48-расс. Икки елкали фотоколориметр схемаси:

1, 11 — фотоэлементлар схемаси; 2 — 10 — кюветалар; 3 — 9 — сруғлик филтёрлар; 4, 8 — диафрагмалар; 5 — 7 — конденсаторлар; 6 — эритмачи; 12 — гальванометр; 13, 14 — гальванометр клеммалари; 15 — қаршилик.

ҳолатда бўлади. Аммо икки кюветанинг бирида рангли эритма, бошқасида соф эритувчи (у рангсиз) солинган бўлса, улар орқали утган нурнинг интенсивлиги ҳар хил бўлади, бунга мос равишда фотоэлементларда ҳосил бўлган фотоэлектрик тоқларнинг қиммати турлича бўлади. Шу фарқни гальванометр 12 ёрдамида ўлчаб олинади. Турли марказдаги фотоколориметрларда оптик зичликни ўлчаш схемаси ҳар хил бўлади.

Қуш елкали фотоколориметрлар, хусусан кўп серияли анализлар учун муҳим аҳамиятга эга. Бунда олинган натижалар ута ишончли ва аниқ, бундан ташқари анализни утказувчи кишининг индивидуал хусусиятларига жуда кам боғлиқ бўлади. Шунини эслатиб ўтиш лозимки, фотоколориметрлар баъзан хато натижаларни кўрсатиши мумкин, бу хато тушаётган нурнинг спектрал хусусиятлари билан фотоэлементнинг сезгирлиги орасидаги боғланишдан келиб чиқади.

Фотоколориметрларда светофилтёрлар қўлланилади. Бунинг сабаби қуйидагича: маълумки, рангли эритма орқали утаётган нур монохроматик эмас, яъни у аниқ тулқин узунлигига эга эмас. Фойдаланилаётган нур спектрининг қисқа ёки кенг соҳасини ташкил этувчи тулқин узунликлардаги нурлар йиғиндисидан иборат бўлиши мумкин. Рангли эритма спектрининг барча тулқин узунликлардаги нурларини бир текисда ютмайди. Ёруғликнинг айрим нурлари жуда кучли ютилади, баъзилари эса умуман ютилмайди. Бошқача айтганда, рангли эритмалар кўринувчи нурлардан айримларини танлаб ютади ва уша моддаларнинг кўриниш соҳасидаги спектрларида ютилиш полосалари пайдо бўлади.

Эритмалар орқали утадиган нурнинг мураккаб таркибли эканлигини ҳисобга олиб, колориметрик аниқлашлар пайтида ундан маълум тулқин узунликдаги кичик спектрал соҳа ажратиб олинади. Бу ишнинг амалга оширишда монохроматик светофилтёрлардан фойдаланилади.

Светофилтрлар тиниқ шиша пластинқадан иборат бўлиб, улар ҳар хил рангларга буялган. Эритманинг рангига қараб шундай светофилтр танлаб олинадики, у орқали утган нурнинг асосий қисми рангли эритмага ютилади. Шунинг эъди тутиш керакки, светофилтрлар нурни тулиқ монохроматик ҳолатга келтира олмайди, аммо светофилтрлар нурнинг шундай қисқа спектрал соҳасини ажратадики, унда текшири-лаётган модда максимал даражада юта оладиган тулқин узунлиқдаги нур булади.

Колориметрик анализда олинанинг натижаларнинг туғри булиши светофилтрни туғри танлашга боғлиқ. Текширилаётган эритманинг рангини эътиборга олиб светофилтр танланади, уларнинг ранглари орасида қуйидагича боғлиқлик бор:

Эритма ранги	Танланганинг светофилтр ранги
Қуқ	Сарғиш-яшил, сариқ
Зангори-яшил	Пушти
Яшил-зангори	Қизил
Яшил	Туқ қизил
Сарғиш-яшил	Бинафша
Сариқ	Зангори
Пушти	Яшил-зангори
Қизил	Зангори-яшил
Туқ қизил	Яшил

Эритманинг рангига мос келадиган светофилтр тажриба иули билан танланади. Бунинг учун кюветадаги эритма фотоколориметрга жойлаштирилади, турли светофилтрларни тушаётган нур йулига қўйиб, эритманинг оптик зичлиги улчанади. Светофилтр туғри танланганда фотоколориметр шкаласи оптик зичликнинг энг катта қиймати-ни курсатади.

Светофилтрлар фотоэлектроколориметрлар (ФЭК-М, ФЭК-56 М ва бошқалар) да ва визуал колориметрларда (масалан, КОЛ-1 М) куп ишлатилади.

77-§. КОЛОРИМЕТРИЯДА ҚЎЛЛАНИЛАДИГАН ҲИСОБЛАШ УСУЛЛАРИ

Биз 74-§ да колориметрик методларнинг турлари ҳақида тўхталиб утдик. Энди шу методлар ёрдамида олинган натижаларни ҳисоблаш усуллари билан танишиб чиқамиз.

1. Колориметриянинг стандарт сериялар методидаги ҳисоблашлар. Мисол. Fe^{3+} ионини аниқлаш учун 2,5 г модда олиб, у эритувчида эритилган ва анализга тайёрланган бўлсин. Унга аммоний роданид NH_4SCN қўшиб, ҳосил бўлган қизил рангли эритмани 100 мл гача дистилланган сув билан суюлтирилади. Худди шундай усулда 10 та стандарт эритма тайёрланган бўлсин, улардаги Fe^{3+} ионининг концентрацияси 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,10 мг/л га тенг. Солиштириш пайтида текшири-лаётган эритманинг оптик зичлиги билан Fe^{3+} ионининг концентрацияси 0,07 мг/мл булган стандарт эритманинг оптик зичлиги билан узро тенг эканлиги маълум булди. Намуна таркибидаги Fe^{3+} ионининг

процент миқдорини ҳисоблаш қуйидагича бажарилади. Стандарт эритма сингари текшириладиган эритма ҳам ҳар бир миллилитрда 0,07 мг дан Fe^{3+} ионини сақлайди. Эритманинг умумий ҳажми 100 мл бўлгани учун унда $0,07 \cdot 100 = 7$ мг ёки 0,007 г Fe^{3+} иони бор. Бундан фойдаланиб намуна таркибидаги темир миқдорини процент ҳисобида қуйидагича ифодалаймиз:

$$C\%, Fe = \frac{0,007 \cdot 100}{2,8} = 0,28\%$$

2. Колориметриянинг суюлтириш методидаги ҳисоблаш.

Мисол. Текшириладиган модда таркибидаги марганец миқдорини аниқлаш учун модданинг 0,4566 г миқдори улчаб олинади, у дистилланган сувда эритилган бўлиб, колориметрик солиштириш учун тайёрланган бўлсин. Эритма шкалаларга бўлинган улчов цилиндрига солинади ва ҳажми 100 мл га етказилади. Сунгра текшириладиган эритма тайёрланган тартибда стандарт эритма тайёрланади, унинг ҳар бир миллилитрда 0,04 мг Mn бўлсин. Стандарт эритмадан 5,00 мл олиб, унга текшириладиган эритмадаги сингари реактивлар қушилади ва унинг ранги текшириладиган эритманинг ранги билан тенг бўлгунча суюлтирилади. Стандарт эритманинг суюлтирилгандан кейинги ҳажми 76 мл га тенг бўлсин. Намуна таркибидаги марганецнинг процент миқдорини ҳисоблаш талаб этилади.

Маълумки, суюлтириш учун стандарт эритмадан 5 мл улчаб олинган бўлиб, унда $0,04 \cdot 5 = 0,2$ мг Mn бор эди. Демак, 76 мл суюлтирилган стандарт эритмадаги марганецнинг миқдори ҳам 0,2 г булади, ҳар бир миллилитр эритмада эса $0,2 : 76 = 0,0026$ мг марганец бор.

Рангларнинг интенсивлиги узаро тенг бўлганлиги учун текшириладиган эритманинг ҳар бир миллилитрдаги марганец миқдори ҳам 0,0026 мг булади. 100 мл текшириладиган эритмада эса $0,0026 \cdot 100 = 0,26$ мг ёки 0,00026 г марганец борлигини ҳисоблаш мумкин. Олинган намунага нисбатан топилган марганец миқдорини процентларда ҳисоблаймиз:

$$C\% Mn = \frac{0,00026 \cdot 100}{0,4566} = 0,056\%$$

3. Колориметрик титрлаш методидаги ҳисоблаш.

Мисол. Текшириладиган модда таркибидаги Fe_2O_3 миқдорини аниқлаш учун 0,1450 г модда олинган, у эритмага утказилган, эритма муҳити нитрат кислота ёрдамида $pH < 7$ ҳолатга келтирилган, эритмага аммоний роанид қушиб, эритма ҳажми 250 мл га етказилган бўлсин. Тайёрланган эритмадан 25,00 мл улчаб олиб, улчов цилиндрига солинади ва ҳажми 50,00 мл булгунча суюлтирилади.

Бошқа улчов цилиндрига уша реактивлардан қўйиб эритманинг ҳажми дистилланган сув билан 50,00 мл гача етказилади. Шу цилиндрдаги эритма микробюреткадаги Fe^{3+} иони тузининг стандарт эритмаси билан титрланади. Изоамил спирт қушиш билан иккала цилиндрда иккитадан суюқ қават ҳосил қилинади ва спирт қаватидаги ранглар солиштириб кўрилади. Стандарт ва текшириладиган эритма-

ларнинг спирт қаватидаги ранглари ўзаро тенглашганда титрлаш тухта-тилади. Ҳар бир мл да $0,01$ мг Fe_2O_3 сақловчи стандарт эритмадан титрлаш учун $2,20$ мл сарфланган бўлсин. Намуна таркибидаги Fe_2O_3 нинг процент миқдорини ҳисоблаш талаб этилади.

Титрлаш учун сарфланган стандарт эритма таркибида $0,01 \cdot 2,20 = 0,022$ мг Fe_2O_3 бор. Титрланган эритма ($50,0 - 2,2$ мл = $52,2$ мл) нинг ҳар бир миллилитрида $0,022 : 52,2 = 0,00042$ мг Fe_2O_3 бўлади. Бундан текшириладиган эритманинг концентрацияси $0,00042$ мг/мл Fe_2O_3 эканлигини билиб олиш мумкин.

Ҳар бир мл текшириладиган эритмадаги Fe_2O_3 миқдорини билган ҳолда 50 мл даги жами Fe_2O_3 нинг миқдорини ҳисоблаш мумкин, яъни $50 \cdot 0,00042 = 0,021$ мг. Маълумки, суюлтириш учун текшириладиган эритмадан $25,00$ мл улчаб олинган эди, текшириладиган эритманинг умумий ҳажми эса 250 мл. Демак, текшириладиган эритмадаги Fe_2O_3 нинг умумий миқдори $0,021 \cdot 10 = 0,21$ мг ёки $0,00021$ г га тенг. Намуна таркибидаги Fe_2O_3 нинг процент миқдори эса:

$$C_{\%} Fe_2O_3 = \frac{0,00021 \cdot 100}{0,1450} = 0,145 \%$$

4. Тенглаштириш методи билан титрлашдаги ҳисоблаш.

Мисол. Текшириладиган модда таркибидаги Cu^{2+} ионини аниқлаш талаб этилсин, ундан $1,2546$ г олинади ва эритилади ҳамда эритма анализга тайёрланади, унга аммоний гидроксид қушилади ва эритманинг ҳажми дистилланган сув билан 250 мл га етказилади. Сунгра стандарт эритма ҳам тайёрланади. Бунинг учун $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (мис купороси) дан $0,5$ г улчаб олинади ва сифими 100 мл бўлган улчов колбасида, унинг белгисига қадар сув қуйиб эритилади. Тайёрланган эритмадан $25,0$ мл улчаб олинади, текшириладиган эритма сингари қайта ишланади, шундан сунг эритманинг ҳажми 1000 мл га етгунча суюлтирилади.

Эритмалар рангининг интенсивлиги тенглаштириладиганда текшириладиган эритманинг цилиндрдаги баландлиги шкаланинг $40,0$ бўлинмасида, стандарт эритманинг баландлиги эса цилиндр шкаласининг $65,0$ бўлинмасида турсин. Модда таркибидаги Cu^{2+} ионининг процент миқдорини ҳисоблаш талаб этилади.

Маълумки, 100 мл стандарт эритмада $0,5$ г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ бор, шу ҳажм эритмадаги мис миқдорини ҳисоблаймиз:

$$\begin{aligned} 249,70 \text{ г } CuSO_4 \cdot 5H_2O \text{ таркибида } 63,54 \text{ г } Cu \text{ бор;} \\ 0,5 \text{ г } CuSO_4 \cdot 5H_2O \text{ таркибидаги } x \text{ г } Cu \text{ бор.} \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,5 \cdot 63,54}{249,70} = 0,1272 \text{ г.}$$

Энди анализ учун ишлатилган $25,0$ мл стандарт эритма таркибидаги Cu^{2+} ионининг граммларда ифодаланган миқдорини ҳисоблаймиз:

$$100 \text{ мл эритмада } 0,1272 \text{ г } Cu \text{ бор;}$$

$$25,0 \text{ мл эритмада } x \text{ г } Cu \text{ бор.}$$

$$x = \frac{25,0 \cdot 0,1272}{100} = 0,0318 \text{ г.}$$

Олинган 25,0 мл стандарт эритма дистилланган сув билан 1000 мл гача суюлтирилганлигини хисобга олсак, ҳар бир мл суюлтирилган стандарт эритмада $0,0318 : 1000 = 0,0000318$ г мис булади.

Икки цилиндрдаги эритмалардан бирининг концентрацияси маълум бўлса, шунингдек иккала эритма қатламлари баландликлари маълум бўлса, иккинчи эритманинг концентрациясини ҳисоблаш мумкин:

$$C_{\text{т.иш}} = \frac{C_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}}{h_{\text{т.иш.}}} = \frac{0,0000318 \cdot 65,0}{40,0} = 0,00005168.$$

Демак, текширилаётган эритмадаги миснинг концентрацияси 0,00005168 г/мл га тенг экан.

250 мл текширилаётган эритмадаги миснинг миқдори $0,00005168 \cdot 250 = 0,01292$ г га тенг.

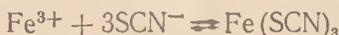
Намуна таркибидаги миснинг процент миқдори эса:

$$C\%, \text{ Cu} = \frac{0,01292 \cdot 100}{1,2540} = 1,03 \%$$

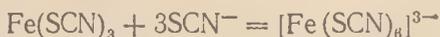
КОЛОРИМЕТРИЯНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ

78-§. Fe^{3+} исини қол — 1 м колориметри ёрдамида аниқлаш

Бирикмалар таркибидаги темирни колориметрик усулда аниқлаш Fe^{3+} ионининг NH_4SCN — аммоний роданид (ёки KSCN — калий роданид) билан таъсирлашув реакцияси натижасида эритмада қизилкон рангли бирикма ҳосил бўлишига асосланади. Бу реакциянинг бошланиши қуйидагича бўлиб,



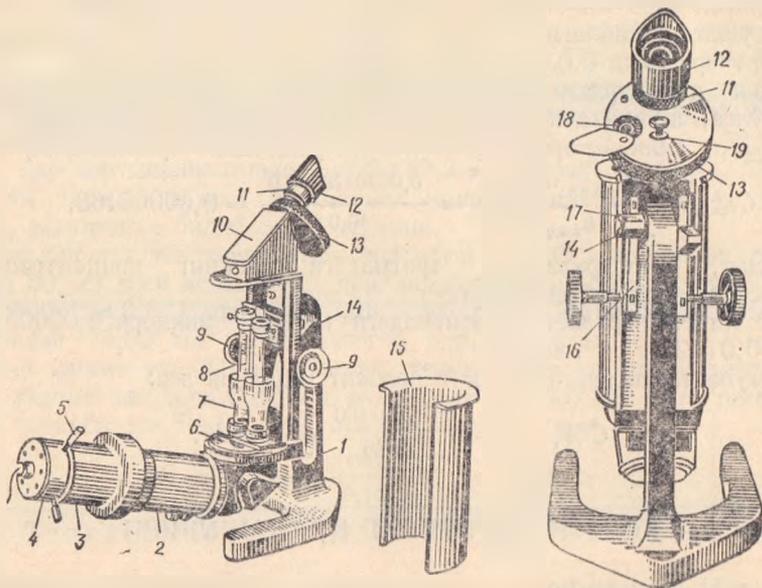
аммоний роданиднинг кейинги қўшиллиши эритмада комплекс бирикманинг ҳосил бўлишига олиб келади, яъни:



Эритмада SCN^- ионлари концентрациясининг ортishi комплекс ионлар сонининг ортishiга олиб келади, бошқача айтганда эритма рангининг интенсивлиги ортади. Шу сабабли текширилаётган ва стандарт эритмаларга аммоний роданид (ёки калий роданид) дан ортқича миқдорда қўшилади.

Уч валентли темир тузлари, айниқса суюлтирилган эритмаларда кўп гидролизланади. Шунинг учун эритмага нитрат кислота қўшиб гидролизни бостириш керак. Сульфат ёки хлорид кислоталардан фойдаланилганда нитрат кислота ишлатилганидек эффе́кта эришиб бўлмайди. Шунинг учун текширилаётган эритмада қанча Cl^- ионлари бўлса, стандарт эритмага шунча миқдорда Cl^- ионлари киритиш керак.

Fe^{3+} ва SCN^- ионлари орасида борадиган реакция натижасида ҳосил бўладиган ранг барқарор эмас. Бу ранг Fe^{3+} ионларининг SCN^- ионлари таъсиридан қайтарилиши натижасида, вақт ўтиши билан сусайиб боради. Шу сабабли Fe^{3+} ни колориметрик усулда аниқлашда



49-расм. КОЛ-1М маркали концентрацион колориметр.

1 — штатив; 2 — ёритгич; 3 — ёритгич корпусининг юкори қисми; 4 — ёритгич лампаси; 5 — ёритгич ҳолатини ўзгартириш учун винтлар; 6 — таглик; 7 — кюветалар; 8 — шиша узаклари; 9 — маховиклар; 10 — фотометрик головка; 11 — резбали ҳалқа; 12 — АУ учун мослама; 13 — светофилтрли дисклар; 14 — призма; 15 — қоплагич; 16 — ҳисоблаш учун шкала; 17 — нонус; 18 — светофилтрларни алмаштириш учун тешикча; 19 — светофилтрлар дискиннинг тешикчаси.

стандарт сериялар методидан фойдаланиш жуда аниқ натижа бермайди. Fe^{3+} ионини аниқлашда колориметрик титрлаш ёки тенглаштириш методларидан купроқ фойдаланилади.

Темир (III) тузининг стандарт эритмасини тайёрлаш. Химиявий тоза темир — аммонийли аччиқтош $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ дан 0,8640 г тортиб олиб, уни сифими 1000 мл булган улчов қолбасига қуйилади, устидан 25 мл концентранган нитрат кислота қуйиб, ҳосил булган эритманинг ҳажми 1 литрга етгунча суюлтирилади. Бундай эритманинг 1 миллилитрида 0,1 мг темир булади.

Колориметрни иш учун тайёрлаш. КОЛ-1М типдаги колориметр 49-расмда курсатилган. У штатив 1 га ва унга ёритгич 2, столча 6, шиша узаклар 8 ва светофилтр 13 ли дисклари билан фотометрик головка 10 га маҳкамланган. Ёриткичнинг юқориги қисми 3 да лампочка урнатиш учун патрон 4 булиб, патронни суриб труба ичига киритиш ёки чиқариш мумкин. Лампочкали патроннинг ҳолатини ўзгартириш учун учта винт 5 дан фойдаланиш мумкин. Ёриткич билан штатив резба орқали боғланган бўлиб, уларни бураш йули билан бир-бирдан ажратиш ёки бир-бирига мустаҳкам жойлаштириш мумкин.

Столча 6 да кювета 7 қимирламайдиган қилиб жойлаштирилиши учун унда иез қилинган.

Шиша ўзақларнинг ҳолатини ўзгартириш учун маховиклар 9 дан фойдаланилади. Маховикларни бураш пули билан шиша ўзақлар бир-бирига боғлиқ булмаган ҳолда пастга, кюветани тубига қадар тушиши ёки энг юқориги нуктагача кутарилиши мумкин. Шиша ўзақлар призма билан туташган ноннус 17 га боғланган. Шиша ўзақлар жойлашган баландликни белгилашда аниқлик даражаси 0,1 мм булган шкала 16 дан фойдаланилади.

Колориметрда нур йўлига кушиш учун етти хил рангдаги светофильтр жойлашган еттита тешик ва битта светофильтрсиз буш тешикли диск бор. Нур йўлига қайси номердаги светофильтр жойлаштирилганини оптик системадаги тешикча 19 орқали билинади.

Окулярда қаралганда қуринадиган доира шаклидаги қуришиш майдонини иккинга ажратувчи чизиқ тиниқлик даражасини ошириш учун резьбалн халкадан фойдаланилади, қуриш озон булвин учун окулярга эбонитдан ясалган куз учун мослама 12 кийгизилган. Прибор ишлаётганда унга қоплагич 15 кийгизилади, у эритмаларга ҳар хил нурларнинг тушишига нул қўймайди.

КОЛ-ІМ колориметрини анализ учун тайёрлашда қуйидагича иш тутилади. Трансформатор кучланиши 220 В булган электр тармоғига уланади, сунгра лампочка ёқилади ва прибордан қоплагич 15 олинади. Шиша ўзақлар юқорига кутарилади ва дистилланган сув солинган стакангача ботириб ювилади. Сунгра чап ва унг кюветаларни уз жойларига қимирламайдиган қилиб жойлаштирилади (чап ва унг кюветалар сиртидаги ёзув билан бир-биридан фарқланади).

Иккала кюветаларга 10 мл дан стандарт эритма ва 5 мл дан 20 % ли аммоний роданид эритмаси қўйилади ва шиша ўзақлар кюветаларнинг қарийб тубига қадар туширилади. Сунг приборнинг қоплагичи туширилади ва нур йўлига қушиш-яшил светофильтр жойлаштирилади.

Шиша ўзақларнинг иккаласи ҳам кутарилади ва тахминап шкаланинг урта қисмига жойлаштирилади (масалан, 20 мм даражада), халқа 11 ни айлантириб қуришиш доирасини иккинга булувчи чизикнинг тиниқлиги оширилади. Патроннинг винтлари 5 ни бураш билан қуришиш доирасида жойлашган бир-бирига солиштириладиган ярим шарларнинг ёритилиш даражасининг бир хил булишига эришилади.

Приборнинг ишга тайёр эканлигини синаб қуриш учун унг шиша ўзакни пастга тушириб (ёки юқорига кутариб), сунгра ярим шарларнинг интенсиивликлари узаро тенглаштирилади, бу окуляр орқали кузатилади. Прибор шкаласидан ва ноннусидан ҳисоблашлар учун фойдаланилади. Бундай текшириш 4 — 5 марта такрорланади. Колориметр ишга тўғри тайёрланганда ишни 4 — 5 марта такрорлашдан олинган натижалар бир-биридан 1 . . . 1,5 % дан катта қийматга фарқ қилмаслиги керак.

Анализни бажариш. Сигими 100 мл булган улчов колбасига Fe^{3+} тузи эритмасидан (масалан, $Fe_2(SO_4)_3$ — темир (III)-сульфат) озроқ солиб, эритманинг ҳажми дистилланган сув билан колбанинг белгисига қадар етказилади ва эритма яхшилаб аралаштирилади.

Колориметрнинг кюветаларидан бирига (масалан, чап кюветага) Fe^{3+} нинг стандарт эритмаси қўйилади. Иккинчи кюветага эса 10 мл

текширилаётган эритма ва 5 мл 20 % ли аммоний роданид эритмаси солинад. Иккала кювета ҳам колориметр столчасига ўрнатилади ва приборнинг қопламаси спилади. Маховикларни айлантириб шиша узаклар кюветалардаги эритмаларга богирилади. Стандарт эритмага ботувчи узакни маълум баландликка жойлаштириб (масалан, 20 мм) иккинчи шиша узак баландлигини ўзгартириш йули билан кўринувчи доирадаги ярим доиралар ранглариининг интенсивлиги тенглаштирилади (кукиш-яшил светофилтрдан фойдаланилади). Натижалар уш шкаладаги но-ниусдан фойдаланиб ҳисобланади, текширилаётган эритма қатламнинг баландлиги ($h_{\text{станд.}}$) дартарга ёзиб қуйилади. Ярим доиралар ранглири-ни тенглаштириш 2—3 марта такрорланади. Ҳисоблашда уларнинг ўртача қийматидан фойдаланилади.

Кузатишлар натижасини қуйидаги тартибда ёзиш мумкин.

Аниқлашлар сони	Стандарт эритма	Текширилаётган эритма
1.	20,0	22,1
2.	20,0	22,0
3.	20,0	21,9
Ўртача	20,0	22,0

Олинган натижалардан фойдаланиб, текширилаётган эритманинг титр билан фойдаланган концентрациясини ҳисоблаш мумкин, яъни:

$$T_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{T_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}}{h_{\text{н.и.}}} = \frac{0,1 \cdot 20,0}{22,0} = 0,0909 \text{ мг/мл Fe}^{3+}$$

Демак, текширилаётган эритманинг ҳар бир миллилитрида 0,0909 мг Fe^{3+} иони бор экан. Текширилаётган эритманинг бутун ҳажми (1 л) да эса:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,0909 \cdot 1000 = 90,9 \text{ мг} = 0,0909 \text{ г Fe}^{3+} \text{ иони бор.}$$

79-§. Cu^{2+} ионини ФЭК-56 М ФОТОЭЛЕКТРИҚ ҚОЛОРИМЕТРИ ЁРДАМИДА АНИҚЛАШ

Мис ионининг миқдорини аниқлаш муҳим амалий аҳамиятга эга. Таркибида Cu^{2+} иони булган тузлар қишлоқ хужалигида заҳарли химикаллар сифатида ишлатилади. Бундан ташқари, Cu^{2+} иони мисли микрофитлар таркибига ҳам киради.

Мисни колориметрик усулда турли методлар билан аниқлаш мумкин. Улар ичнда энг кўп қўлланиладигани аммиакли ва ферроцианидли методлардир.

Аммиак ишлатишга асосланган методда ранг ҳосил қилувчи реактив сифатида NH_4OH эритмасидан фойдаланилади, чунки бу модда Cu^{2+} иони билан координацион сонлари хилма-хил булган аммиакли рангли комплекслар ҳосил қилади. Колориметрик аниқлашда, асосан миснинг интенсив зангори (кўк) рангли комплекс бирикмаси ҳосил бў-

лади. Эритманинг ранги барқарор, унинг рангининг интенсивлигини ўлчашда юқорида қайд этиб утилган колориметрик методларнинг биридан фойдаланиш мумкин.

Ҳозирги пайтда текширишларни утказиш учун ФЭҚ-56 М типидagi фотозлектрик колориметрлардан фойдаланилади. Фотозлектрик колориметрлар уқитувчи томонидан анализга тайёрланиб берилади.

Эритмадаги миснинг концентрациясини аниқлашга киришишдан олдин калибрланган график тузиш керак, бунда мис тузининг стандарт эритмасидан фойдаланилади.

Мис тузининг стандарт эритмасини тайёрлаш. Химиявий тоза мис сульфат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмасидан 3,927 г тортиб олинади ва сифими 1 литр булган улчов колбада эритилади. Гидролиз процессининг кетишига йул қуймаслик учун эритмага концентранган (солиштирма оғирлиги 1,84 г/см³) сульфат кислота эритмасидан 5 мл қушилади ва эритма колбанинг белгисигача суюлтирилиб, яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган эритманинг 1 миллилитрида 1 мг Cu^{2+} иони бу ади.

Калибрланган график тузиш. Сифими 50 мл булган улчов колбасидан еттига олинади. Улар номерлаб чиқилади, сунгра пипетка ёрдамида 1,6 колбаларга 25,0; 20,0; 15,0; 10,0; 5,0; 3,0 мл дан мис тузининг стандарт эритмаси солинади, 7-колбага эса стандарт эритма солинмайди. Барча колбаларга 10 мл дан 1:3 нисбатда суюлтирилган аммоний гидроксид эритмаси солинади ва аралашмаларнинг ҳажми дистилланган сув билан колбаларнинг белгисига қадар етказилади. Колбалардаги эритмалар яхшилаб аралаштирилади ва уларнинг оғзига тиқин қуйилади.

Эритмаларнинг оптик зичликларини ўлчашга киришилади, бунда еттинчи колбадаги эритма (у «ноль эритма» ёки «салт эритма» дейилади) биринчи кюветага, қолган эритмалар эса навбати билан аралаштириб, иккинчи кюветага солинади. Иккинчи кюветага энг аввал Cu^{2+} ионининг концентрацияси юқори булган эритмаси солинади, унинг оптик зичлиги қизил светофильтрдан ўтган нурдан фойдаланиб ўлчанади, кейин кюветадаги эритма қайтариб уша колбага солинади ва кювета концентрацияси бир оз пастроқ эритма билан чайиб ташланади, сунгра, уша эритма билан тулдирилади. Қолган эритмаларнинг оптик зичликлари ҳам шу тартибда ўлчанади. Фойдаланилаётган кюветанинг эритма жойлашадиган қалинлиги (l) 1 см булиши керак, у эритма билан тулдирилгандан сунг унинг оғзи қопқоқ билан беркитиб қушилиши керак.

Тайёрланган барча эритмаларнинг оптик зичликлари ўлчаб булинганидан кейин, олинган натижалардан фойдаланиб калибрланган график чизилади. Бунинг учун координаталарнинг горизонтал уқига Cu^{2+} ионининг концентрацияси (яъни 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,06 г/мл), вертикал уққа эса шу концентрацияларга мос келадиган оптик зичликлар жойлаштирилади. Ҳар икки катталиқка туғри келадиган биттадан нуқталар узаро туташтирилганда туғри чизиқли боғланиш — калибрланган график ҳосил бўлади.

Текширилаётган эритмадаги мис миқдорини аниқлаш. Сифими 50 мл булган улчов колбасига текширилаётган эритма солинади. Олинadиган эритма ҳажмини (ёки тортиб олинган модда

миқдорини) шундай танлаш керакки, тайёрланадиган эритмадаги Cu^{2+} ионларининг концентрацияси 0,1 мг/мл дан катта, 0,5 мг/мл дан кичик булсин. Колбадаги эритма устига 1 томчи концентранган ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) сульфат кислота, 1:3 нисбатда суюлтирилган аммоний гидроксид эритмасидан лойка ҳосил булгунча томчилатиб қуйилади. Шундан сунг уша концентрацияли NH_4OH эритмасидан 10 мл қушилади ва аралашманинг ҳажми дистилланган сув билан колбанинг белгисига қадар етказилади.

Эритма яхшилаб аралаштирилади, калибрланган график тузишда ишлатилган кювета ($l = 1 \text{ см}$) дан фойдаланиб текшириладиган эритманинг оптик зичлиги улчанади. «Ноль эритма» сифатида калибрланган график тузишда фойдаланилган еттинчи колбадаги эритмадан, яъни худди аввалгидек қизил светофильтрдан фойдаланилади.

Эритма оптик зичлигининг қийматини билган ҳолда калибрланган графикдан унга мос келувчи 1 мл даги Cu^{2+} ионини мг ларда ифодаланган миқдорини топиш мумкин. Топилган қийматни анализ қилинадиган эритманинг умумий ҳажмига (50 мл) купайтириб, нисбининг умумий миқдори ҳисобланади.

80-§. АММОФОС ТАРҚИБИДАГИ ФОСФАТ ИОНЛАРИНИНГ МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Фосфат кислотанинг суюлтирилган эритмаларига $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ таъсир эттирилганда гетерополикислоталар ҳосил булади. Бу гетерополикислоталар икки кучсиз: фосфат H_3PO_4 ва молибдат H_2MoO_4 кислоталарининг узаро таъсирлашуvidан ҳосил булувчи комплекс бирикма булиб, унинг таркиби $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ формулага туғри келади.

Гетерополикислоталар эритмани интенсив сариқ рангга буяйди. Шунинг учун уларнинг ҳосил булиш реакцияси фосфорнинг эритмадаги миқдорини колориметрик усулда аниқлаш учун қулланилади. Лекин гетерополикислоталарнинг барқарорлиги кичик булиб, эритма рангининг интенсивлиги тез узгариб туради. Буни бартараф этиш учун купинча анализлар пайғида стандарт эритма сифатида K_2CrO_4 нинг худди шундай интенсивликдаги титри аниқ эритмасидан фойдаланилади.

Фосфат ионининг стандарт эритмасини тайёрлаш. Химиявий тоза натрий гидрофосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ туздан 0,3771 г улчаб олинади ва у сифими 1 литр булган улчов колбасига солинади, уни дистилланган сувда эритиб, эритма ҳажми колбанинг белгисига қадар етказилади. Тайёрланган эритмадан 10 мл улчаб олинади ва сифими 100 мл булган улчов колбасига солинади. Унинг устига 70 мл дистилланган сув, 10 мл нитрат кислота ($d = 1,07 \text{ г/см}^3$), 8 мл аммоний молибдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ эритмаси (50 г химиявий тоза аммоний молибдат 500 мл дистилланган сувда эритилади, ҳосил булган эритма 1 литргача суюлтирилади) солиб аралашманинг ҳажми колбанинг белгисига қадар етказилади. Тайёрланган стандарт эритма 30 минут қолдирилади. Сунг ундан колориметрик аниқлаш учун фойдаланиш мумкин. Бундай эритманинг ҳар бир миллилитрида 0,01 мг дан PO_4^{3-} иони булади.

Анализни бажариш. Сифими 100 мл булган улчов колбасига аммофос тортиб ($\approx 0,03 \text{ г}$) солинади. Колбанинг $3/4$ қисмига қадар

дистилланган сув солиб тортиб олинган модда эритилади, сунг эритма ҳажми колбанинг белгисига қадар етказилади ва аралаштирилади. Тайёрланган эритмадан пипетка ёрдамида 2,0 мл улчаб олиб сифми 50 мл ли улчов колбасига солинади, унинг устига 5 мл нитрат кислота ($d = 1,07 \text{ г/см}^3$), 4 мл аммоний молибдат эритмаси қушилади ва аралашманинг ҳажми колбанинг белгисига етказилади.

Стандарт ва текширилатган эритмалар рангининг интенсивлигини солиштириш учун КОЛ-1 М тишидаги колориметрдан фойдаланилади. Анализ натижасини ҳисоблашда 76-§ даги усулдан фойдаланилади.

81-§. ТУПРОҚДАН ОЛИНГАН ТУЗЛИ СУРИМНИНГ КИСЛОТАЛИЛИГИНИ КОЛОРИМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

Тупроқдаги кислоталиликнинг нормадан ортиқ бўлиши қупчилик қишлоқ хужалик экинларининг ривожланишига салбий таъсир кўрсатади. Унинг зарарли таъсири натижасида тупроқдаги фойдали микро-организмлар улади. Тупроқнинг кислоталилиги текшириб қурилгандан сунг уни оҳаклаш учун зарурат бор-йўқлиги туғрисида бирор хулосага келинади. Тупроқ кислоталилигининг икки тури бор: актуал (ёки актив) ва потенциал (ёки яширин).

Актуал кислоталик тупроқ таркибда эркин водород H^+ ионларининг концентрацияси билан аниқланади. Уни аниқлаш учун тупроқнинг сувли суримиининг рН қиймати аниқланади.

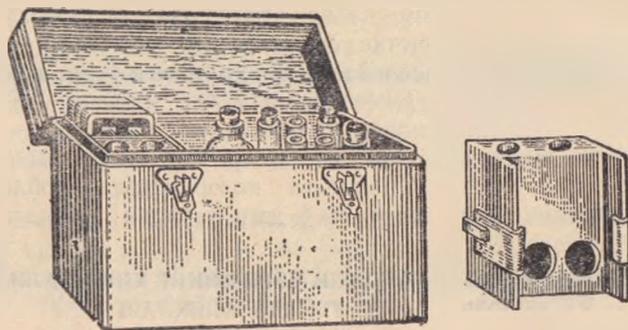
Потенциал кислоталик тупроқда ютилган ҳолда учрайдиган H^+ ва Al^{3+} ионлари миқдори билан аниқланади. У икки турда: алмашнинг натижасида ҳосил буладиган кислоталик ва гидролитик кислоталик ҳолда учрайди.

Алмашнинг натижасида ҳосил буладиган кислоталик, тупроқда ютилган ҳолдаги H^+ ва Al^{3+} ионларининг нейтрал тузларнинг катионларига алмашнинг эритмага чиқишидан ҳосил булади. Тупроқ эритмасига ўтган Al^{3+} иони гидролизга дуч келади, натижада эритманинг кислоталилиги янада ортади. Алмашнингдан ҳосил буладиган кислоталиликни аниқлаш учун калий хлориднинг сувдаги эритмаси билан тупроқдан сурим олинади ва унинг рН қиймати аниқланади. Гидролитик кислоталилик тупроқда ютилган ҳолда учрайдиган H^+ ва Al^{3+} ионларининг ишқорий металллар ионларини кучсиз кислоталар анионлари билан ҳосил қилган тузлари (яъни гидролизга учрайдиган тузлар) таъсирида эритмага чиқишидан ҳосил булади. Уни аниқлаш учун тупроқдан (CII_3COONa) натрий ацетатнинг сувдаги эритмаси билан сурим олинади ва ундаги рН нинг қиймати улчанади.

Тупроқни оҳаклаш учун зарурат бор-йўқлигини билиш учун асосан алмашнинг натижасида ҳосил буладиган кислоталиликни билиш керак. Шунинг учун тупроқдан олинган тузли суримнинг кислоталилигини аниқлаш тартиби билан танишиб чиқамиз.

Тупроқдан олинган суримларнинг рН миқдорини колориметрик усулда аниқлаш учун Н. И. Алямовский асбобидан фойдаланилади (50-расм). Унда қуйидаги деталлар бор:

1) Индикаторлар аралашмаси солинган қорамтир рангли шиша идиш. Бу индикатордан фойдаланиб рН нинг 4,0 дан 8,0 гача булган қий-



50-расм. Н. И. Алямовский асбоби ва унинг икки тешikli компаратори.

матларини аниқлаш мумкин. Индикаторлар аралашмаси: метил-қизилнинг 0,02 % ли эритмасидан 1 ҳажм ва бромтимол кукнинг 0,04 % ли эритмасидан 2 ҳажм олиш йули билан тайёрланади. У рН нинг кислотали кийматларида турли интензивликларга эга булган қизил рангга, рН нинг ишқорий қийматларида эса кук рангга узгаради.

2) Рангли пластмассада ясалган учта стандарт шкала, шкаладаги эталонлар бир-бирдан 0,2 рН га фарқ қилади.

3) Текшириляётган сурим ҳажмини улчаш учун сифими 2,5 мл булган пипетка.

4) Индикаторлар аралашмаси ҳажмини улчаш учун сифими 0,15 мл булган томизгич пипетка.

5) Икки тешikli компаратор, у текшириляётган эритма ранги интензивлигини эталон билан солиштириш учун ишлатилади.

6) Учта пробкали пробирка, у дала шароитида тупроқдан сурим олиш учун ишлатилади.

7) Иккита пробирка, улар суримларга индикатор таъсир эттириб рангли эритмаларни ҳосил қилиш ва рН ни аниқлаш учун ишлатилади.

8) Калий хлориднинг 7,5 г ли таблеткалари солинган пробирка, улар воситасида 100 мл сув эритилиб 1 н. концентрацияли эритма ҳосил қилинади ва уларда тупроқдан сурим олинади.

Тупроқдан тузли сурим олиш. Тупроқ намунаси яхшилаб майдаланади, фильтр қоғоз бетига ёйилади ва унинг турли жойларидан 20,0 г дан модда тортиб (техно-химиявий тарозид) олинади. Тортим конуссимон қолбага солинади, устига 50 мл 1 н. калий хлорид эритмаси қуйилади, яхшилаб аралаштирилади. Қолба оғзини тиқин билан бекитиб 18—24 соат ёки кейинги дарсга қадар қолдирилади. рН ни аниқлаш учун жуда тиниқ ҳолдаги тузли суримдан фойдаланилади.

Анализни бажариш. Тубида чуқмаси булган тузли суримни чайқатмасдан туриб, пипетка билан ундан 2,5 мл ўлчаб, прибордаги пробиркалардан бирига солинади. Унга томизгич пипетка ёрдамида 0,15 мл индикаторлар аралашмаси солинади, пробиркани секин чайқатиб ундаги сўюқлик аралаштирилади.

Пробиркадаги текшириладиган эритма рангининг интенсивлигига мос келувчи эталон танлаб олинади ва у компараторнинг унг тешиги қисқичига маҳкамланади (эталонда ёзилган рН нинг қийматини курсатувчи сонлар ташқи томонда бўлиши керак), чап тешикчага эса тузли суримнинг рангли эритмаси солинган пробирка жойлаштирилади, унг тешикчага дистилланган сув солинган худди шундай пробирка жойлаштирилади.

Компараторни деразадан тушаётган ёруғлик йулига тутган ҳолда иккала пробиркадаги эритмалар рангининг интенсивликлари солиштирилади, агар улар бир-бирига мос келмаса, эталонлар шкаласи пастга ёки юқорига сурилади ва мос келувчи ранг танланади. Эталон қарши-сида турган сон тузли суримнинг рН қийматини курсатади. Агар текшириладиган эритманинг ранги шкаладаги эталонлар орасида жойлашган булса эритманинг рН қиймати икки қўшни рН қийматларнинг ўртачасига тенг бўлади.

Калий хлоридли суримнинг рН қиймати аниқлангандан сунг тупроққа оҳаклаш учун солинадиган кальций карбонатнинг нормаси аниқланади.

ХИ БОБ

ХРОМАТОГРАФИЯ

82- §. ХРОМАТОГРАФИК АНАЛИЗ МЕТОДИДА ҚўЛЛАНИЛАДИГАН ИОНИТЛАР

Хроматографик анализ асосан икки мақсад учун қўлланилади: 1) аралашма ҳолидаги ионларни бир-биридан ажратиш; 2) суюлтирилган эритмалардаги ионларни йнгиб концентрацияси юқори булган эритма ҳосил қилиш. Бу икки тadbирни бажариш учун ионитлар (катионит ва анионитлар) дан фойдаланилади.

Лаборатория шароитида кучли кислотали катионитлардан КУ-1, КУ-2, КУ-23 ва шулар қабилар жуда кўп ишлатилади. Уларнинг алмаштириш сифими (у 1 г ионитга ютиладиган ионнинг милли-эквивалент массаси билан ўлчанади) анча юқори бўлиб, ўртача 4—5 милли-экв/г га тенг. Катионитлар ўзлари юзилаётган эритма таркибидаги катионларни ютади ва уларнинг ўрнига H^+ ионларини эритмага чиқаради, аммо уша эритма таркибидаги анионларни ва диссоциланмайдиган молекулаларни мутлақо ютмайди. Шунинг учун катионларни анионлардан ва органик бирикмалардан ажратиш катионитлар ёрдамида осонгина амалга оширилади.

Анионитлар катионитларнинг аксича, эритмадан фақат анионларни ютади, аммо катионларни ва органик бирикмаларни мутлақо ютмайди. Анионитлар ўзларининг юта олиш сифимига кўра юқори асосли (масалан, АВ-17, АВ-16), ўрта асосли (ЭДЭ-10 П) ва паст асосли (АН-2 Ф, АН-1) бўлади.

Анализ учун ионитларни туғридан-туғри ишлатиб булмайди, улар кейинги қўлланилишини ҳисобга олинган ҳолда статик ва динамик шароитларда ишлатиш учун тайёрланади. Анализ статик шароитда

олиб борилса, яъни бирор идишдаги эритмага ионит солиниб, эритмадаги ионлар билан ионит орасида мувозанат вужудга келадиган шароитда ўтказилса, ионит ҳам худди шундай усул билан анализга тайёрланади. Динамик усуллар билан олиб борилладиган (яъни ионит бирор колонкага жойлаштирилиб, у орқали эритма ўтказиладиган бўлса) анализлар учун қўлланиладиган ионитлар динамик шароитда ишлаш учун тайёрланади.

Катионитларни ишлатишга тайёрлаш. ҚУ-1, ҚУ-2 ёки ҚУ-23 маркали катионитлар элаклар ёрдамида доналарининг диаметрига кура бир неча фракцияларга ажратилади ва улардан диаметри 0,5 — 1 мм булганлари танлаб олинади (ионитларни ҳовончада тўйиб, унинг доналарининг ўлчамини кичрайтириш мумкин эмас). Танлаб олинган катионит стаканга солинади ва унинг устига натрий хлориднинг тўйинган эритмаси (катионит эгаллаган ҳажмга исбатан 5 марта куп ҳажмда) қўйилади ҳамда катионит букиши учун бир сутка қолдирилади. Шундан сўнг катионит устидаги эритма бошқа идишга қўйиб олинади, катионит устига эса ўувчи натрийнинг 1 н эритмаси қўйиб, аралашма 2—3 соат қолдирилади (уни вақт-вақти билан аралаштириб туриш керак). Катионит устидаги қўнғир тусга кирган эритма бошқа идишга қўйиб олинади ва урнига янги порция ишқор эритмаси қўйилади. Бу иш катионит устига қўйилаётган ишқор эритмаси аввал қўнғир, сўнггра сариқ рангга киргунча давом эттирилади. Шундай қилиб, катионит таркибидаги кичик молекуляр органик бирикмалардан иборат булган қўшимча йўқотилади.

Шундан сўнг катионит жуда куп миқдор аги сув билан ювилади, унинг устига уз ҳажмидан 5 марта куп ҳажмдаги 2 н. концентрацияли хлорид кислота эритмаси қўйиб, аралашма 2—3 соат қолдирилади. Бунда катионит таркибидаги минерал аралашмалар кислота эритмасига утади. Катионит устидаги HCl эритмаси бошқа идишга қўйиб олинади ва унинг урнига кислота эритмасининг янги порцияси қўйилади. Бу иш катионит устидаги HCl эритмасида Fe^{3+} ионларининг батамом йўқлигига ишонч ҳосил булгунча давом эттирилади (Fe^{3+} нинг бор-йўқлигини билиш учун NH_4SCN ёки KSCN дан фойдаланилади).

Сўнггра катионит хлорид ионлари батамом йўқ булгунча сув билан ювилади (кумуш нитрат эритмаси қўшилганда оқ чукма ҳосил булмаслиги керак). Стакандаги нам катионит шишадан ясалган тикинли идишда сақланади ва ундан статик шароитда катионларнинг ютилиши билан бажарилладиган анализларда фойдаланиш мумкин.

Динамик шароитда ишлатиладиган катионитлар бир оз бошқачароқ тайёрланади, уларни тайёрлаш ион алмаштириш колонкаларида бажарилади. Катионитни бу усул билан анализга тайёрлашда буктирилган ва ишқор эритмаси билан қайта ишланган катионит хроматографик колонкага ўтказилади. Хроматографик колонка сифатида жумракли бюреткадан фойдаланиш ҳам мумкин, унинг пастки қисмига шиша пахтадан тампон қўйилади ва устидан катионит жойланади. Катионитни жойлаштириш учун бюретканинг $3/4$ қисми дистилланган сув билан тўлдирилади ва унинг устидан катионит доналари 8—10 см ли қават ҳосил булгунча ташлаб турилади. Дистилланган сувнинг ортиқчаси жумракни очиб тўкиб юборилади, катионит қавати устида 1—2 мм қалин.

ликдаги сув қатлами қолса етарли. Шундан кейин колонка оркали хлорид кислотанинг 2 н. эритмаси утказилади. Колонкадан чиқаётган HCl эритмаси таркибида Fe^{3+} ионлари йўқлигига ишонч ҳосил қилингандан сўнг кислота билан ювиш тугалланади (бу ерда ҳам аммоний роданид билан утказиладиган реакциядан фойдаланилади). Энди катионитни ортиқча кислота ва хлорид ионларидан тозалаш керак. Бунинг учун колонкадан чиқаётган сув метилоранж га кумуш нитрат ёрдамида текшириб турилади. Шу ишлардан сўнг катионит катионларни йиғиш ёки ажратиш учун тайёр ҳисобланади.

Баён этилган усулларда водород формадаги катионитлар ҳосил қилинади. Агар эҳтиёж булса водород урнида бирор катион формадаги катионит ҳосил қилиш мумкин. Масалан, Н-катионитни аммонийли, натрийли ёки кальцийли тузлар билан қайта ишлаб NH_4^+ ли, Na^+ ли ёки Ca^{2+} ли формадаги катионитлар ҳосил қилиш мумкин.

Баъзан махсус мақсадлар учун ионитли колонка кислоталар, ацетон, этанол, водород пероксиднинг ёки бошқа реактивнинг қайноқ эритмаси билан ювилади. Бундан мақсад ионитни ишончли даражада тозалашдир, чунки озниқ-овқат саноатида ёки медицинада шундай тозаликдаги ионитлар ишлатилади.

Анионитларни ишлатишга тайёрлаш. Анионитларни тайёрлаш процесси ҳам уни актив ҳолатга утказиш, қушимчалардан тозалаш ва маълум формадаги анионитни олиш каби вазифаларни уз ичига олади.

Аввал анионитдан керакли фракциядаги (маълум диаметрли) доначалар ажратиб олинади, сўнгра катионитлардаги каби натрий хлорид эритмасида буктирилади. Буктирилган анионитни кислота ва ишқор эритмалари билан ювиш тартиби бир оз бошқачароқ. Анионит олдин станда ёки бюреткада хлорид кислотанинг 2 н. эритмаси билан ювилади (анионит устидаги кислота эритмаси рангсиз булганда ва унга аммоний роданид қушилганда Fe^{3+} ионига хос ранг ҳосил булмаслиги керак).

Юқори асосли анионит (масалан, АВ-17 ёки АВ-16) жуда кўп марта дистилланган сув билан ювилгандан сўнг уювчи натрийнинг 1 н. эритмаси билан статик ёки динамик шароитларда хлорид ионларидан тоза булгунча ювилади.

Охирида анионитдаги ортиқча ишқорни ювиб ташлаш учун у қайнатилиб (карбонат ангидрид йўқотилган) совитилган, дистилланган сув билан ювилади. Анионит ювилган сувга фенолфталеин томизилганда пушти ранг ҳосил булмаса ювиш тухтатилади.

Паст асосли анионитлар (АН-2 Ф, АН-1 ва бошқалар) уювчи натрий урнида натрий карбонатнинг 1 н. эритмаси билан ювилади.

Юқорида баён этилган тартибда анионит анализ учун тайёрланса гидроксил формадаги анионит (анионит — OH) ҳосил булади. Агар эҳтиёж тугилса, анионит — OH ни хлоридлар ёки сульфатлар эритмалари билан қайта ишлаб анионит — Cl (ёки — SO_4) формадаги анионит ҳосил қилиш мумкин.

Ионитларни анализ учун тайёрлаш кўп вақтни олади. Шунинг учун бу ишни лаборатория машгулотларида бажариш мақсадга мувофиқ эмас. Студентларга у ёки бу мақсад учун тайёрланган ионитлар берилади.

89-§. ИОН АЛМАШИНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ. СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАЛАРНИ ИОНЛАР ЁРДАМИДА КОНЦЕНТРАЦИЯ

Табий сув, тупроқдан олинган суримлар, усимлик материалларидан олинган суримларда айрим ионларнинг концентрацияси шу қадар кичик бўладики, уларни химиявий методлар билан бевосита аниқлаш жуда қийин. Купинча бундай қийинчиликдан қутулиш учун катта ҳажмдаги эритма буглатилади. Бу процесс куп вақтни олади, процессда бир қанча қўшимча операциялар (органик моддаларни куйдириш, халал берувчи ионларни йўқотиш ва ҳоказолар) борлиги туфайли анализ мураккаблашади.

Агар аниқланадиган ионнинг концентрациясини ошириш учун ионитлардан фойдаланилса натижага тез ва осон эришилади.

Аниқланадиган ионнинг концентранган эритмасини олиш учун ионит орқали олдин жуда кичик концентрацияли эритма утказилади, шундан сунг ионитга утилган ионлар минимал ҳажмдаги кислота ёки ишқор эритмаси билан ювиб стаканга туширилади. Кислота ёки ишқор билан ионитлар ювилганда улар яна узининг аввалги (ишлатиш учун тайёр) ҳолатига ўтади.

Тупроқ, усимлик материаллари, микроўғитлар ва захарли химикатлар таркибдаги Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катионларнинг микро-миқдорларини аниқлаш қишлоқ хужалиги практикасида куп учрайди. Бу ионларни йиғиб, сунгра уларнинг концентранган эритмаларини ҳосил қилиш учун уларнинг нейтрал ёки кучсиз кислотали ($pH = 5 - 7$) муҳитга эга булган эритмаларидан фойдаланиш мумкин. Бу эритмалар кучли кислотали Н-катионитлар (КУ-2, КУ-1 ёки КУ-23) орқали утказилади. Бунда катионлар концентрациясининг ўн, юз марта орттишига эришиш мумкин.

Мисол тариқасида суюлтирилган эритмадаги Fe^{3+} ёки Cu^{2+} ионини йиғиш ва унинг концентранган эритмасини ҳосил қилиш билан танишиб чиқамиз. Анализ учун таркибда Fe^{3+} ёки Cu^{2+} катиони бор тузни ўта суюлтирилган 1,5—2 литр эритмаси (титр аниқ бўлиши керак, тахминан 0,01 мг/мл атрофида) олинади.

Шу ҳажмдаги эритмани, ичига 5 г Н — катионит формадаги КУ-2 (ёки КУ-1) катионит солинган бюретка орқали 1 минутда 10 мл эритма ўтадиган тезлик билан утказилади. Филтрланиш тезлиги бюретканинг жўмраги орқали бошқариб турилади.

Хроматографик колонкадаги катионитда йиғилган катион хлорид кислотанинг 4 н. концентрацияли эритмаси билан ювиб улчов цилиндрга туширилади. Колонкадан чиқаётган филтрат (унда Fe^{3+} иони бўлса эритма сариқ, Co^{2+} иони бўлса эритма кук тусда булади) рангсизланганда, катионитдаги Fe^{3+} ёки Cu^{2+} ионлари тулиқ ювилганлиги текшириб кўрилади. Бунинг учун филтратдан бир томчи олиб соат ойнаси устига томизилади ва унга 1 томчи сариқ қон тузи $K_4[Fe(CN)_6]$ эритмаси қўшилади, у Fe^{3+} иони билан кук, Cu^{2+} иони билан малла ранг чўкма ҳосил қилади. Агар Fe^{3+} ёки Cu^{2+} иони тулиқ ювилган бўлса, бюретканинг жўмраги ёпилади, яъни хлорид кислотанинг 4 н. эритмаси билан ювиш тухтатилади. Цилиндрнинг шкаласи катионни ювиб тушириш учун кетган хлорид кислотанинг ҳажмини кўрсатади.

Фильтратдаги Fe^{3+} (ёки Cu^{2+}) катионнинг миқдорини аниқлашда колориметрик (76-§ ёки 77-§) методдан фойдаланиш мумкин. Аниқлаш натижасидан фойдаланиб суьултирилган эритмадагига нисбатан аниқланувчи ионнинг концентрацияси неча марта ортанлиги ҳисобланади. Тажриба натижалари лаборатория журнализга қуйидаги тартибда ёзиб борилади:

Катионит маркази	Ювиладиган катион	Катионнинг олинган миқдори, мг	Колонка орқали ўтказилган эритманинг ҳаъми, мл	Катионни ювиб тушириш учун суьултилган эритманинг ҳажми, мл	Ювиб туширилган катионнинг миқдори		Катионнинг концентрацияси неча марта ортади
					мг	%	
KУ-2	Cu^{2+}	20,0	2000	20	20,0	100,0	100
KУ-1	Fe^{3+}	25	2000	40	24,5	98,0	50

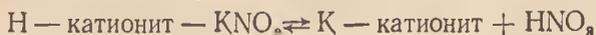
Таркибида Cu^{2+} катионларини жуда кам миқдорда сақловчи биологик материаллар ҳақ юқорида баён этилган тартибда анализ қилиниши мумкин. Масалан, бугдой дони мисни сақловчи заҳарли химикат билан қайта ишланган ёки ўсимликларнинг баргига бордосс суюқлиги сепилган булади. Ўсимлик материаллардаги миснинг юқи дистилланган сув билан ёки 0,01 — 0,005 н. концентрацияли хлорид кислота эритмаси билан ювиб стаканга тўпланади. Ҳосил булган нейтрал ёки кучсиз кислотали муҳитга эга булган эритма катионитли колонка орқали ўтказилади, натижада Cu^{2+} ионлари катионитга ютилади. Бундан кейин қандай иш бажарилиши юқорида баён этилган.

84-§. СЕЛИТРА ТАРКИБИДАГИ НИТРАТЛАР МИҚДОРINI АНИҚЛАШ

Ион алмашиниш методи билан тузлар концентрациясини аниқлаш учун анализ қилинувчи эритма H — катионит билан тўлдирилган колонка орқали ўтказилади. Натижада туз таркибидаги катион колонкада ушланиб қолади ва унинг урига водород ионлари филътратга утади. Колонкадаги ионит дистилланган сув билан ювиб филътратга қушилади. Кислотали муҳитга эга булган филътратни ишқор эритмаси билан титрлаб эритмадаги туз концентрациясини аниқлаш мумкин.

Шундай анионлар борки, уларни турли методлар билан аниқлаш бор қатор қийинчиликлар туғдиради, бу анионларни аниқлаш мақсаднда ионитлардан фойдаланилади. Ион алмашиниш методидан фойдаланиб (натрийли, калийли, кальцийли ва аммонийли) селитралар таркибидаги нитратлар миқдорини аниқлаш мумкин.

Селитра эритмаси H — катионит билан тўлдирилган колонка орқали ўтказилганда нитрат ионлари билан боғланган металл ионлари эквивалент миқдордаги водород H^+ ионларига алмашинади:



ёки



Демак, филтратга утган нитрат кислотанинг миқдори селитра таркибидаги KNO_3 билан эквивалент миқдорда булади. Шунинг учун HNO_3 эритмасини (яъни филтратни) ишқор эритмаси билан титрлаб, ундаги HNO_3 миқдорини аниқлаш мумкин. Шундан сунг ҳисоблашлар йули билан селитра таркибидаги у ёки бу металлнинг нитрати миқдорини аниқлаш мумкин.

Анализни бажариш тартиби. Сизими 100 мл булган улчов колба ювилади. Уқитувчидан олинган бирор селитра (масалан, KNO_3) намунасида тарозида тортиб олинади. Улчаб олинган моддани улчов колбасида дистилланган сув билан эритиб эритма тайёрланади, унинг ҳажми колбанинг белгисига қадар етказилади, сунгра яхшилаб аралаштирилади.

Тайёрланган эритмадан пипетка ёрдамида 20 мл улчаб олиниб, уни Н — катионит (КУ-2, КУ-1 ёки КУ-23) билан тулдирилган колонка орқали утказилади (колонканинг диаметри 1 см, ундаги катионит қатламининг баландлиги 10 см булши керак). Жумракни шундай очиш керакки, ундан оқиб чиқаётган филтратнинг ҳажми минутига 2 мл булсин. Колонкадан чиқаётган филтрат конуссимон колбага титрлаш учун йиғиб олинади. Сунгра колонкадаги катионит 3 марта (ҳар гал 10 мл дан) дистилланган сув билан ювилади. Ювинди сувлар ҳам асосий филтратга қушилади.

Конуссимон колбадаги филтрат таркибида нитрат кислота булади, бу эритма уювчи натрийнинг 0,1 н. эритмаси билан титрланади. Индикатор сифатида метилоранждан (ёки метил-қизилдан) фойдаланилади.

100 мл селитра эритмаси таркибидаги KNO_3 нинг мг ларда ифодаланган миқдори қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$m_{KNO_3} = N \cdot \Xi \cdot V \cdot 5$$

бу ерда: N — уювчи натрий эритмасининг нормаллиги; Ξ — KNO_3 нинг милли-эквивалент массаси; V — таркибида HNO_3 булган филтратни титрлаш учун сарфланган $NaOH$ эритмасининг ҳажми, мл; 5 — 100 мл тайёрланган эритма ҳажмига утиш учун қайта ҳисоблаш коэффициентни.

Анализ 2 — 3 марта такрорланади, ҳисоблаб топилган натижалардан ўртача қиймат чиқарилади.

Колонкадаги катионит бир марта ишлатилганидан кейин уни қайта тиклаш, яъни регенерация қилиш керак. Бу процессда бирор формадаги катионит яна Н-катионитга айлантирилади. Колонка орқали 40 мл 4 н. хлорид кислота эритмаси утказилади ва у нейтрал муҳит ҳосил булгунча дистилланган сув билан ювилади.

85-§. КАТИОНИТ ЁРДАМИДА МИС ВА ТЕМИР ИОНЛАРИНИ БИР-БИРИДАН АЖРАТИШ

Маълумки, турли катионларнинг катионитларга ютилиш хусусияти турлича. Бу хусусиятдан катионларни бир-бирдан ажратиш учун фойдаланилади.

Текширишлар шуни курсатадики, Fe^{3+} ионлари Cu^{2+} ионларига нисбатан Н — катионит формадаги КУ-1 катионитга 18 марта кўп юти-

лади (муҳит 0,5 н. концентратияли HCl эритмаси). Fe^{3+} ва Cu^{2+} ионларини бир-биридан ажратиш шу хусусиятга асосланган бўлиб, ундан тупроқ таркибидаги мисни аниқлашда фойдаланилади.

Анализни бажариш тартиби. Иккала катионни бир-биридан ажрат.ш учун диаметри 1 см булган колонкадан, H — катионит формадаги КУ-1 катионитдан фойдаланилади. Катионитнинг колонкадаги баландлиги 10 см булиши керак.

Катионитли колонка 20 мл 0,5 н. концентратияли хлорид кислота эритмаси билан ювилади. Шундан сунг таркибида Fe^{3+} ва Cu^{2+} ионлари булган тузларининг алоҳида-алоҳида миқдорларини 0,5 н. хлорид кислотада эритиш йули билан тайёрланган эритмасидан 5 мл колонкага томизилади.

Колонка жумрагини очиб, у орқали 0,5 н. хлорид кислота эритмаси утказилади, унинг тезлиги минутига 1 мл булсин. Ионитга ёмон ютиладиган Cu^{2+} ионлари стаканга ювиб туширилади. Ювиш тулик булганлиги аммоний гидроксид ёрдамида текшириб курилади. Мис миқдорини аниқлаш учун стакандаги фильтратдан фойдаланилади.

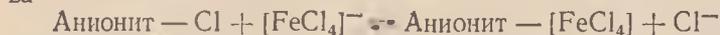
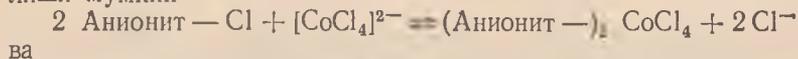
Кейинги бажариладиган иш колонкада қолган Fe^{3+} ионини ювиб туширишдир. Бунинг учун хлорид кислотанинг 4 н. концентратияли эритмасидан фойдаланилади. Fe^{3+} ионининг тулик ювиб туширилганлигини текшириб куриш учун фильтратдан 1 томчи олиниб, унга $K_4[Fe(CN)_6]$ (сарик қон тузи) эритмасидан 1 томчи қушилади. Fe^{3+} ионларини сақловчи фильтрат бошқа идишга йиғилади ва ундан Fe^{3+} ионлари миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

Биринчи фильтратдан Cu^{2+} , иккинчисидан Fe^{3+} ионларининг миқдори колориметрик метод билан аниқланади.

Мис ва темир ионларини бир-биридан ажратишда H — катионит формадаги КУ-2 катионитдан фойдаланиш ҳам мумкин.

86-§. АНИОНIT ЁРДАМИДА ТЕМИР ВА КОБАЛЬТ ИОНЛАРИНИ БИР-БИРИДАН АЖРАТИШ

Темир ва кобальт концентратланган (8 — 12 н) хлорид кислота эритмасида $[FeCl_4]^-$ ва $[CoCl_4]^{2-}$ таркибли комплекс анионлар ҳосил қилади. Ҳосил булган анионлар эса хлорид формадаги анионитларга йиғилиши мумкин:



Ҳосил булган $[CoCl_4]^{2-}$ ва $[FeCl_4]^-$ ионларининг барқарорлиги бир хил эмас. $[CoCl_4]^{2-}$ иони нисбатан беқарор бўлиб, эритмада хлорид ионларининг концентратияси пасайиши билан дарҳол парчланади. Хлорид кислотанинг концентратияси 6 н. дан камайса кобальтнинг хлоридли комплекси қуйидаги тенгламага мувофиқ ўзгариши мумкин:



Ҳосил булган катион $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ анионитга ютилмайди. Агар хлорид кислотанинг концентратияси 4 н. дан камайса $[CoCl_4]^{2-}$ анионлари амалда мавжуд була олмайди. Темирнинг $[FeCl_4]^-$ анионлари эса

4 н. концентрацияли хлорид кислотата барқарор бўлиб, анионитга маҳкам ушланиб туради. Хлорид кислотанинг концентрацияси 0,5 н. дан паст булганда $[\text{FeCl}_4]^-$ ионлари парчаланadi. Анионитлардан фойдаланиб кобальтни темирдан ажратишда, уларнинг хлорид кислотали муҳитда ҳосил буладиган комплексларининг турлича барқарорликка эга эканлигидан фойдаланилади.

Анализни бажариш тартиби. Диаметри 1 см бўлган колонкага анионит — С1 формадаги АВ-17 маркали анионитдан 10 г солинади. Анионит доналарининг диаметри 0,5—1 мм, анионит жойлашган қатламнинг қалинлиги 10—12 см бўлиши керак. Колонкадаги анионит, мўрли шкаф ичида 30 мл 8 н. хлорид кислота билан ювилади, сунгра колонкага Fe^{3+} ва Co^{2+} ионларининг бирор тўзларини 8 н. HCl эритмасида эритиш йули билан тайёрланган текшириладиган эритмадан 5 мл қўйилади. Шундан кейин колонканинг жумраги очилади ва эритма анионитга сўрилиши учун имконият яратилади. Колонка орқали хлорид кислотанинг 4 н. эритмаси утказилади, натижада манфий зарядли $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ комплекс анион парчаланadi. Колонка орқали ўтадиган суюқликнинг тезлиги минутига 20—25 томчи бўлиши керак. Фильтрат конуссимон колбада йиғилади ва ундан кобальт ионини аниқлаш учун фойдаланилади. Колонкадан чиқаётган суюқликдан 1 томчи олиб унга 1 томчи аммоний роданид қўшилади, агар Co^{2+} ионига хос сифат реакцияси амалга ошмаса, ювиш тўхтатилади.

Колонкадан темирни ювиб тушириш учун 0,1 н. концентрацияли хлорид кислотадан фойдаланилади, колонкадан ўтаётган фильтрат бошқа конуссимон колбага йиғилади. Колонкадан чиқаётган 1 томчи эритмага аммоний роданид қўшилади, бунда пушти ранг ҳосил булмаса ювиш тўхтатилади.

Фильтратдаги кобальт миқдорини аниқлаш учун колориметрик методдан фойдаланилади, чунки Co^{2+} ионининг NH_4SCN (ёки KSCN) тузи билан ҳосил қиладиган комплекс иони $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ эритмани интенсив кўк рангга бўяйди. КОЛ-1 М типидagi колориметрнинг кюветаларидан бирига текшириляётган хлорид кислотали эритмадан 5 мл солинади, иккинчисига эса Co^{2+} ионининг стандарт эритмаси ҳам шунча солинади. Иккала кюветаларга 0,5 г аммоний роданид (ёки KSCN) тузи солинади, у эриб бўлганидан кейин 5 мл дан ацетон (х.т.) аралаштирилади ва кюветалардаги эритмаларнинг ранглари солиштирилади.

Таркибида кобальт булган фильтратнинг умумий ҳажмини билган ҳолда ундаги кобальтнинг умумий массаси ҳисобланади.

Co^{2+} ионнинг стандарт эритмасини тайёрлаш учун янгидан қайта кристаллаш йули билан тозаланган $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ дан 0,4769 г олинади ва 4 н хлорид кислотата эритилади, эритма сифими 1 л булган улчов колбасига солинади ва ҳажмини 1 литргача уша 4 н. HCl билан суюлтирилади. Бу усул билан тайёрланган стандарт эритманинг ҳар бир миллилитрида 0,1 мг Co^{2+} ионлари булади.

Иккинчи фильтрат таркибидаги темирни аниқлаш учун ҳам колориметрик усулдан фойдаланиш мумкин (76-§).

ЭЛЕКТРОМЕТРИК АНАЛИЗ ВА УНИНГ ҚЎЛЛАНИЛИШИ

Физик-химиявий анализ методларининг муҳим турларидан бири электрохимиявий анализ методлари эканлиги маълум (4-§ га қаранг). Потенциометрик, кондуктометрик, амперометрик ва кулонометрик титрлаш методларининг имкониятлари, афзалликлари ва уларнинг қўлланилиш соҳалари туғрисида юқорида фикр юритилган эди.

Эритмаларнинг рН қийматини улчашда электрометрик усул кенг қўлланилади. Бу усулдан агрохимиявий, клиник лабораторияда айниқ-са куп фойдаланилади.

87-§. ЭРИТМАЛАРНИНГ рН ҚИЙМАТИНИ ПОТЕНЦИОМЕТРИК УСУЛДА АНИҚЛАШ

Қислотали муҳит потенциометрик усулда аниқланиши зарур бўлган эритмага туширилган электроднинг потенциалини улчаш йўли билан эритмадаги водород ионларининг концентрацияси аниқланади. Бу улчашни амалга ошириш учун икки электроддан иборат система тузилади ва унинг электрод потенциаллари йиғиндиси улчанади. Электродлардан бири — индикатор электрод (шиша ёки платина) эритмадаги ионларни ўта сезувчан бўлиб, унда ҳосил бўладиган потенциалнинг қиймати текшириладиган эритмадаги ионнинг концентрациясига боғлиқ. Иккинчи электрод солиштириш электроди (каломель ёки кумуш хлоридли электрод) деб аталади, унинг потенциали ўзгармас бўлиб, эритмадаги ионларни сезмайди.

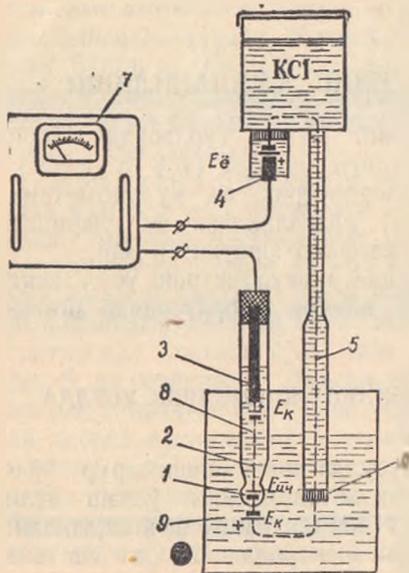
Шиша электрод юнқа шишадан ясалган бўлиб, унинг деворлари орқали ионлар бемалол ҳаракатлана олади. Бу электрод кислотали муҳит эритмасига ботирилганда шиша электрод ичидаги литий ионлари текшириладиган эритмага, водород ионлари эса аксинча, текшириладиган эритмадан шиша электрод ичига электроднинг юпқа шиша девори орқали ўтади. Шундай қилиб, шиша электрод сиртида потенциал вужудга келади, у потенциалнинг қиймати эритмадаги водород ионларининг концентрацияси билан аниқланади.

Шиша электрод ичидаги в₀ текшириладиган эритмадаги ионлар ҳар хил бўлади, шу туфайли баъзан электродда ҳосил бўладиган потенциалнинг қиймати ўзгариб қолади ва приборнинг курсатиши нотўғри бўлиши мумкин. Бундай хатоликка йўл қўймаслик учун махсус танланган буфер эритмалар (уларнинг рН қийматлари аниқ бўлади) ёрдамида прибор шкаласидаги стрелканинг ҳолати туғрилаб қўйлади.

Текшириладиган эритмаларга шиша электрод ҳар гал тушириладиганда у дистилланган сув билан ювилиши керак. Электродда қолган намлик эса қуруқ фильтр қоғоз билан артиб турилади.

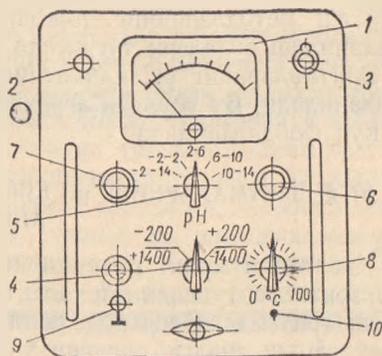
Приборнинг рН шкаласидан бирор натижа кўчириб олинаётганда шкаладаги курсаткич стрелка ўзгармас ҳолатни эгаллаган бўлиши керак. Бу ҳолат одатда 0,5 ... 1 минутдан сунг урнатилади.

Шиша электрод очиқ қолдирилганда қуриб қолиши мумкин, на-



51-расм. рН-метр электроднинг тузилиши.

1 — литийли шишадан ясалган шарча; 2 — шишали электрод; 3 — ички контакт электрод; 4 — ёрдамчи электрод; 5 — электролитик контакт; 6 — ровакли тўсиқ; 7 — ЛПУ-01 маркали рН-метр; 8 — электрод ичини тулдирувчи эритма; 9 — текширилатган эритма.



52-расм. ЛПУ-01 рН-метрнинг олд томонидан курилиши.

6 — курсатувчи прибор; 2 — контрол лампочка; 3 — тумблер; 4,5 — бурагичлар; 6 — ўзгарувчан қаршилик; 7 — буфер эритмадан фойдаланиб рН-метрни соғалганда бураладиган қаршилик; 8 — температура компенсацияси учун ўзгарувчан қаршилик; 9 — датчикни ерга улаш учун клемма; 10 — температурали компенсаторни улаш учун винт.

тижада натижаларнинг аниқлиги йўқолади. Шунинг учун ишлатилган шиша электрод улчаш тугалланиши биланоқ дистилланган сувга тушириб қўйилади.

Ёрдамчи электрод (солиштириш электроди) калий хлориднинг тўйинган эритмаси билан тулдирилади, у камайиб қолса вақт-вақти билан тулдириб турилади.

Лаборатория шаронтида эритмаларнинг рН қийматини улчаш учун кўпинча ЛПУ - 01 тишидаги рН-метрлардан фойдаланилади.

ЛПУ-01 приборнинг ишлаш принципи, унинг аниқлиги учун тайёрлаш. ЛПУ-01 маркали (ДЛ-01 датчикли) лаборатория рН-метрнинг шкаласи рН бирликларига ва милливольтларга даражаланган. рН ни улчаш катталикларининг чегаралари — 2 дан 14 гача, аниқлик даражаси 0,01 рН дан кам эмас. Прибор частотаси 50 Гц ва кучланиш 220 В ли тармоқка уланади.

51-расмда ЛПУ-01 приборнинг электродлар системаси ва уларни узаро улаш тартиби курсатилган. Шиша шарча 1 га пайвандланган шиша электрод 2 водород электрод вазифасини утайди. Шиша электродни тулдирувчи эритмага ички контакт электроди 3 ботирилган. Ташқи контакт электроди 4 (ёки ёрдамчи электрод) текширилатган эритмага туширилмайди, балки у билан ичига калий хло-

ридинг туйинган эритмаси тулдирилган резина найча 5, яъни электрוליитли сифон (калит) орқали уланган. Юқориди баён этилган электродлардан тузилган системанинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) эритмадаги водород ионлар концентрациясига, яъни эритманинг рНига боғлиқ.

ЛПУ-01 рН-метрининг олд томонидан кўриниши 52-расмда кўрсатилган. Унинг юқориги қисмида приборнинг курсатиш шкаласи 1 жойлашган булиб, у рН бирликларини ва милливольтларни кўрсатади. Ундан чап томонда рН-метрининг электр тармоғига уланганлигини курсатувчи контрол лампочка 2 нинг светофильтри урнатилган. Прибор электр тармоғига кўшгич 3 ёрдамида уланади. Эритманинг рНини ўлчаш учун улагич 4 буралиб ўрта ҳолатга қўйилади. рН катталикларининг керакли чегараларини таълаб олиш учун улагич 5 дан фойдаланилади. Буфер эритмалар ёрдамида рН-метрини иш учун тайёрлаш лаборант ёки ўқитувчи томонидан бажарилади. Бу иш, албатта, текшириладиган эритманинг рНини ўлчашдан олдин бажарилиши керак.

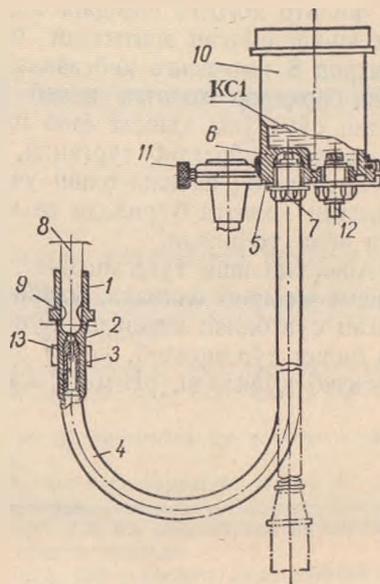
ДЛ-01 датчик электродларни мустақамлаш учун ва рН ни ўлчаш пайтида текшириладиган эритма солинадиган идишни урнатиш учун хизмат қилади. Датчик комплектига кам ҳажмли эритмаларнинг рНини ўлчаш учун мослама (53-расм), яъни микроулчашлар учун электрוליитик контакт ҳам киради. У одатдаги ўлчашларда қўлланиладиган электрוליитик калит ўрнига жойлаштирилган.

Микроулчашлар учун ишлатилладиган электрוליитик контакт полиэтилендан ясалган идишча 1 билан штуцер 5 дан иборат. Бу мосламадан фойдаланиб ҳажми ҳатто 1 мл булган эритмаларининг рН қийматини аниқлаш мумкин.

Ёрдамчи электрод текшириладиган эритма 9 билан керамикада ясалган ғовак идиш 3 ва калий хлориднинг туйинган эритмаси билан тулдирилган резина найча 4 орқали уланади.

Эритма рНини аниқлаш тартиби. Эритманинг рНини аниқлаш жуда осон. Полиэтилендан ясалган идиш 1 нинг (53-расм) ички қисми дистилланган сув оқими билан яхшилаб ювилади, унда қолган намлик филтър қоғозга шимдирилади.

Шиша электроднинг бутун юзаси ювгичдан чиқаётган дистилланган сув оқими билан яхшилаб ювилади. Унинг сиртида қолган нам-



53-расм. Микроулчашлар учун электрוליитик контакт.

1—идиш; 2—наконечник; 3—ғовакли идиш; 4—резина найча; 5—штуцер; 6—прокладка; 7—гайка; 8—шиша электрод; 9—текшириладиган эритма; 10—полиэтилен идиш; 11—винт; 12—кумуш хлоридли электроднинг уланадиган жойи; 13—ҳал қа.

лик фильтр қоғозга шимдирилади. Полиэтилендан ясалган идишча 1 га текширилатган эритмадан 0,5—2,0 мл солинади ва у шишали электрод 8 шарчасига кийгизилади. Прибор шкаласини курсатувчи стрелка барқарор ҳолатга келиб маълум сонни (яъни рН ни) курсатгандан сунг уша қиймат ёзиб олинади. Масалан, бурагич 2 дан 14 гача соҳани курсатиб турганда, стрелка 5 рақами қаршиснда турган бўлса, аниқроқ натижа олиш учун бурагич 2 дан 6 гача деб ёзиб қуйилган ҳолатга бурнлади ва шкаладан фойдаланиб рН нинг қиймати аниқ топилди.

Аниқлаш иши тугаганидан сунг шиша электроддан полиэтилен идишча чиқариб олинади, уларнинг иккаласи ҳам яхшилаб дистилланган сув билан ювилади. Сунгра полиэтилен идишча дистилланган сув билан тулдирилиб, шиша электрод қуриб қолмаслиги учун унга кийгизиб қуйилади. рН-метр эса электр тармоғидан узилади.

Сифат анализда қўлланиладиган муҳим реактивлар эритмасини тайёрлаш

I. Кислоталарнинг эритмалари

1. H_2SO_4 нинг 2 н. эритмаси: 945 мл дистилланган сув солиб (чайқатиб турган ҳолда), унга томчилатиб концентрланган ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) H_2SO_4 дан 55 мл қўшилади.
2. HCl нинг 2 н. эритмаси: 836 мл дистилланган сувга концентрланган ($d = 1,19 \text{ г/см}^3$) HCl дан 167 мл қўшилади.
3. HNO_3 нинг 6 н. эритмаси: 385 мл концентрланган ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$) нитрат кислота ҳажми 1 л булгунча суюлтирилади.
4. CH_3COOH нинг 2 н. эритмаси: 116 мл концентрланган сирка кислота билан 884 мл дистилланган сув узаро аралаштирилади.
5. $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ нинг 2 н. эритмаси: 150 г кислота дистилланган сувда эритилади ва эритманинг ҳажми 1 литрга етказилади.

II. Гидроксидларнинг эритмалари

1. NaOH нинг 2 н. эритмаси: 80 г NaOH сувда эритилади ва эритманинг ҳажми 1 литрга етказилади.
2. KOH нинг 2 н. эритмаси: 112 г KOH сувда эритилади ва эритма ҳажми 1 литрга етказилади.
3. NH_4OH нинг 2 н. эритмаси: Аммоний гидроксиднинг концентрланган ($d = 0,9 \text{ г/см}^3$) эритмасидан 133 мл олиб, у 687 мл дистилланган сув билан аралаштирилади.
4. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ нинг 0,4 н. эритмаси: Барий гидроксиднинг 1 л туйинган эритмасида 72 г $\text{Ba}(\text{OH})_2$ бўлади.
5. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нинг 0,05 н. эритмаси (ёки оҳакли сув); кальций гидроксиднинг 1 н туйинган эритмасида 1,3 г CaO бўлади.

III. Махсус реактивларнинг эритмалари

1. Ализарин-қизил $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3\text{Na}$ (1,2-диоксиантрахинон 3-сульфоқислотанинг натрий тузи) эритмаси: 96% ли этанолдаги туйинган эритмасидан фондаланилади.
2. Алюминон — $(\text{NH}_4)_3\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{COO})_3$ нинг 0,1% ли эритмаси: 1 г алюминон 1 л дистилланган сувда эритилади.
3. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$ — аммоний полисульфид эритмаси: Аммоний сульфиднинг 6 н. 1 литр эритмасига 20 г кукусимон олтингугурт қўшиб чайқатилади, бир кун қолдириб, эримай қолган олтингугурт филътраб ажратилади.
4. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ аммоний сульфид эритмаси: Аммоний гидроксиднинг концентрланган эритмасидан 200 мл олинади ва у водород сульфид гази билан туйинтирилади, сунгра унинг устига яна уша концентрланган аммоний гидроксид эритмасидан 200 мл қўшилади ва ҳажми 1 л булгунча дистилланган сув билан суюлтирилади.
5. Аммоний тетрароданомеркуриат (II) $(\text{NH}_4)_4(\text{SCN})_4$ эритмаси: Сигими 100 мл булган улчов қолбасига 8 г сулема ва 9 г аммоний роданид солиб, улар дистилланган сувда эритилади, эритмага сув қўшиб ҳажми қолбанинг белгисига қадар етказилади.

6. Натрий арсенат $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ning 1 н. эритмаси: натрий арсенатдан 141 г улчаб олиб, сувда эритилади, хосил булган эритманинг ҳажми 1 литрга етгунча суюлтирилади.
7. Натрий арсенит NaAsO_2 ning 0, 1 н. эритмаси: натрий арсенитдан 13 г олиб, сувда эритилади. эритма 1 литргача суюлтирилади.
8. Антипириин $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_3\text{HON}_2(\text{CH}_3)$, ning 5% ли эритмаси: 5 г антипириин 95 мл дистилланган сувда эритилади.
9. Бензидин $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{NH}_2)_2$ эритмаси: Унинг 30% ли сирқа кислотадаги тувинган эритмаси тайёрланади.
10. Бромли сув: Бромнинг сувдаги тувинган эритмаси.
11. Висмут нитрат $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ эритмаси: 40,5 г висмут нитрат тузи 500 мл 1 н. нитрат кислотада эритилади, сув билан 1 литргача суюлтирилади.
12. Гипс CaSO_4 ли сув: Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning сувдаги тувинган эритмаси (1 л шундай эритмада 2,6 г CaSO_4 булади).
13. Диметилглиоксим $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CNOH})_2$ ning 1% ли эритмаси: 1 г диметилглиоксим 100 мл 95% ли этанолда эритилади.
14. Дитизон (дифенилтиокарбазон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{CS}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$) эритмаси: 0,01 г дитизон 100 мл CCl_4 еки CHCl_3 да эритилади. Эритма қора шиша идишда сақланади. Реактивнинг сақланиши мuddати 3 — 4 кун.
15. Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ эритмаси: 1 грамм дифениламин 100 мл концентранган сульфат кислотада ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$) эритилади.
16. Йодли сув ($\text{I}_2 + \text{KI}$): 25 мл сувда 1,3 г йод ва 3 г KI эритилади, эритманинг ҳажми 1 литрга етказилади.
17. Калий гексагидроксоантимонат (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ эритмаси: Реактивдан 22 г олиб 1 л сувда қиздириб турган ҳолда эритилади, аралашма 3 — 5 минут давомида қайнатилади, тузнинг ҳаммаси тулиқ эригандан сунг эритмага 35 мл 6 н. KOH эритмаси қушилади, аралашма бир оз қуюқлашади, сунг филтрланади.
18. Калий гексацианоферрат (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ning 1 н. эритмаси: 110 г. туз сувда эритилади ва эритма 1 л гача суюлтирилади.
19. Калий гексацианоферрат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ning 1 н. эритмаси: 105,6 г туз сувда эритилади ва эритма 1 л гача суюлтирилади.
20. Купферон $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{NH}_4$ эритмаси: Реактивдан 5 г олиб 100 мл сувда эритилади.
21. Магнезиал аралашма ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$): 100 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва 100 г NH_4Cl тузларни сувда эритилади, устига 50 мл концентранган NH_4OH қушиб, эритманинг ҳажми сув билан 1 литрга етказилади.
22. Молибден суюқлиги $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + \text{HNO}_3$: 150 г аммоний молибдат 1 литр сувда эритилади. Бу эритмага 1 л концентранган нитрат кислота ($d = 1,2 \text{ г/см}^3$) қушилади ва аралашма 48 соат қолдирилади, зарур булган тақдирда чуқма устидаги эритма бошқа идишга қуйилади ва ишлатилади; эритма қора шиша идишда сақланади.
23. Натрий ванадат NaVO_3 эритмаси: 100 г аммоний ванадат 200 мл 2 н. NaOH эритмаси билан аралаштирилиб қайнатилади, хона температура-сига қадар совитилади ва сув қушиб 1 литргача суюлтирилади.
24. Натрий вольфрамат $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмаси: 50 г вольфрамат кислота билан 200 мл 2 н. уювчи натрий аралашмаси қайнагунча қиздирилади, кислота тулиқ эриб булгандан сунг эритма совитилади ва ҳажми 1,5 л булгунча суюлтирилади.
25. Натрий гидрофосфат $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ эритмаси: 120 г туз сувда эритилади, эритма 1 л. гача суюлтирилади.
26. Натрий гексанитрокобальтат (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ эритмаси: 21 г. NaNO_2 (х.т.) ва 29 г $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ аралашмаси 50 мл сувда эритилади, 1 мл 80% ли сирқа кислота қушиб эритманинг муҳити кислотали шаронга келтирилади, сунгра 24 соат қолдирилади, филтрланади ва 100 мл ҳажмга қадар суюлтирилади, эритмани қора шиша идишда сақлаш керак (яхшиси эритмани узоқ сақламаган маъқул).
27. Натрий сульфид $(\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH})$ эритмаси: синими 1 л булган улчов колбасига 480 г натрий сульфид ва 40 г NaOH солинади ва устига дистилланган сув қуйиб эритилади, эритманинг ҳажми 1 литргача етказилади.

28. α -Нафтиламин $C_{10}H_7NH_2$ эритмаси: реактивдан 0,3 г олиб 20 мл сувда эритилади, рангсиз эритмага 150 мл 2 н. сирка кислота эритмасидан қўшилади.

29. α -Нитрозо- β -нафтол $C_{10}H_6(NO)OH$ эритмаси: 18 г реактив 1 л 50% ли сирка кислотада эритилади, эритма бир оз қолдирилади; чўкма устидаги эритма бошқа идишга қўйиб олинади.

30. 8-оксихинолин C_9H_6NOH эритмаси: 8-оксихинолидан 2,5 г улчаб олинади ва 100 мл 6% ли сирка кислотада эритилади.

31. 8-оксихинолин ва калий йодид ($C_9H_6NOH + KI$) эритмаси ($у\text{ }Вi^3 + \text{катионига реактив}$): 4 мл 12 н. хлорид кислотада 2 г 8-оксихинолин эритилади, эритмага 80 мл сув ва 4 г KI қўшиб аралашманинг умумий ҳажми 100 мл га етказилади.

32. Қалай II хлорид $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ эритмаси: туздан 95 г улчаб олинади, 500 мл концентрланган хлорид кислотада эритилади, эитманинг ранги тиниқлашгунча қолдирилади, сунгра эритма 1 литргача суюлтирилади ва герметик беркиладиган идишда сақланади.

33. Водород пероксид H_2O_2 нинг 3% ли эритмаси: 30% ли водород пероксиддан 10 мл улчаб олинади ва 100 мл га қадар суюлтирилади.

34. Пикрин кислота $C_{10}H_6O_5N_4$ эритмаси: 1,5 г пикрин кислота 100 мл сувда эритилади.

35. Несслер реактиви $Na_2 [HgI_4] + NaOH$ эритмаси: 115 г HgI_2 ва 80 г калий йодид тузлари сувда эритилади, эритманинг ҳажми 500 мл га етказилади, унинг устига уювчи натрийнинг 6 н. эритмасидан 500 мл қўшилади, чўкма устига эритма бошқа идишга қўйиб олинади ва қоронги жойда сақланади.

36. Фаургольта реактиви ($AgNO_3 + KNO_3 + NH_4OH$) эритмаси: 1,7 г кумуш нитрат ва 25,2 г калий нитрат тузлари 1 литр 0,25 мольяр аммоний гидроксидда эритилади.

37. Сурьма (III) хлориднинг 1 н. эритмаси: 114 г туз сувда эритилади, ҳосил булган лойқа йўқолгунча томчилатиб хлорид кислота қўшилади, эритманинг ҳажми 1 л га етгунча суюлтирилади.

38. Флуоресцин $C_{20}H_{12}O_5$ эритмаси: 0,25 г флуоресцин 100 мл 80% ли этанолда эритилади.

39. Фосформолибдат кислота $H_7[P (Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ нинг 5% ли эритмаси: кислотадан 5 г улчаб олинади ва у 25 мл сувда эритилади.

40. Хлорли сув: хлор газининг сувдаги туъинган эритмаси.

2-ИЛОВ 1

Индикаторлар эритмаларини тайёрлаш				
Индикаторнинг номи	Ранг ўзгариши кузатиладиган pH интервали	Ранги		Тайёрлаш усуллари
		кислотали шароитда	щаркогли шароитда	
Метилоранжининг 0,1% ли эритмаси	3,1 — 4,4	пушти	қизғиш-сарик	0,1 г индикатор 100 мл сувда эритилади.
Метил-қизилининг 0,1% ли эритмаси	4,4 — 6,2	қизил	сарик	0,1 г индикатор 100 мл этанолда эритилади.
Лакмуснинг 0,5% ли эритмаси	5,0 — 8,0	қизил	кўк	0,5 г индикатор 100 мл сувда эритилади.
Фенолфталеиннинг 0,1% ли эритмаси	8,0 — 10,0	рангсиз	қизил	0,1 г индикатор 100 мл этанолда эритилади.
Фенол-қизилнинг 0,1% ли эритмаси	6,8 — 8,0	сарик	қизил	0,1 г индикатор 100 мл 25% ли этанолда эритилади.
Тимолфгалеиннинг 0,5% ли эритмаси	9,3 — 10,5	рангсиз	кўк	0,5 г индикатор 100 мл этанолда эритилади.

Универсал индикатор	2,0—10,0	pНнинг қийматига боғлиқ равишда бир неча тусда булади.	Индикаторларнинг спиртдаги 0,1% ли эритмаларидан қуйидаги миқдорларда аралаштирилади: 15 мл диметиламиноазобензол; 20 мл бром тимол куки; 5 мл метил-қизил; 20 мл фенолфталеин; 20 мл тимолфталеин.
Крахмал клейстери	—	—	Эрувчан крахмалдан 2 г улчаб олиб, 5 мл сув билан аралаштирилади, ҳосил булган лойқа 0,5 литр қайноқ сувга қуйилади, аралашма 2—3 минут қайнатилади, сунгра совигач 5 томчи толуол қўшилади.

3- ИЛОВА

Энг муҳим буфер эритмаларни тайёрлаш

Буфер аралашманинг		pH	Уни тайёрлаш усули
номи	таркиби		
Аммонийли	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	9,3	Аммоний гидроксид ва аммоний хлориднинг 0,1 М эритмасидан тенг ҳажмда олиб аралаштирилади.
Сирка-ацетатли	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$	4,7	Сирка кислота — натрий ацетатнинг 0,1 М эритмасидан тенг ҳажмда олиб аралаштирилади.
Формиатли	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	3,7	2,8 г натрий формиат 100 мл 98% ли чумоли кислотада эритилади.

4- ИЛОВА

Сувдаги 0,1 н. эритмада баъзи бир кислота, асос ва тузларнинг диссоцилланиш даражаси (18°C да)

Электролит		Диссоциация даражаси
номи	формуласи	
1. Қислсталар		
Нитрат	HNO_3	92
Хлорид	HCl	91
Бромид	HBr	90
Йодид	HI	90
Сульфат	H_2SO_4	58
Оксалат	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	31
Фосфат	H_3PO_4	26

Сульфит	H_2SO_3	20
Фторид	HF	15
Вино	$H_2C_4H_4O_6$	13
Сирка	CH_3COOH	1,3
Карбонат	H_2CO_3	0,17
Сульфид	H_2S	0,07
Борат	H_3BO_3	0,01
Цианид	HCN	0,007
2. Гидроксидлар		
Ўювчи калий	KOH	89
Ўювчи натрий	NaOH	84
Аммоний гидроксид	NH_4OH	1,3
3. Тузлар		
Калий хлорид, натрий нитрат	KCl, $NaNO_3$	86
Калий сульфат, барий хлорид	K_2SO_4 , BaCl ₂	73
Қизил-қон тузи, алюминий хлорид	$K_3[Fe(CN)_6]AlCl_3$	65
Мис сульфат	$CuSO_4$	40

5- ИЛОВА

Баъзи кучсиз электролитларнинг диссоциация константаси

Электролит номи	Диссоциация константаси	25°С да К нинг қийматлари
Сув	$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$
Аммоний гидроксид	$K = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_4OH]}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Нитрит кислота	$K = \frac{[H^+] \cdot [NO_2^-]}{[HNO_2]}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Сульфит кислота	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Сульфид кислота	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]}$	$5,7 \cdot 10^{-8}$
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$
Цианид кислота	$K = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Карбонат кислота	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$	$4,31 \cdot 10^{-7}$
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$	$5,61 \cdot 10^{-11}$

Фосфат кислота	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$	$7,51 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$	$6,23 \cdot 10^{-8}$
	$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$
Вино кислота	$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-]}{[H_2C_4H_4O_6]}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$
	$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [C_4H_4O_6^{2-}]}{[HC_4H_4O_6^-]}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$
Чумоли кислота	$K = \frac{[H^+] [HCOO^-]}{[HCOOH]}$	$1,77 \cdot 10^{-4}$
Сирка кислота	$K = \frac{[H^+] [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$	$1,86 \cdot 10^{-5}$
Оксалат кислота	$K_1 = \frac{[H^+] [HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
	$K_2 = \frac{[H^+] [C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$

6- ИЛОВА

Айрим тузларнинг 0,1 М эритмаларидаги гидролизланиш даражаси ва pH нинг киймати (температура 18 — 25°C)

Гидроли зланувчи туз формуласи	Гидролиз пайтида ҳосил бўладиган электролит		Гидролиз даражаси, %%	Эритманинг pH киймати
	Формуласи	Диссоциация константаси		
CH ₃ COONa	CH ₃ COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,007	8,8
NH ₄ Cl	NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$	0,007	5,2
KCN	HCN	$7 \cdot 10^{-10}$	1,2	11,1
NH ₄ CN	HCN ва NH ₄ OH	$7 \cdot 10^{-10}$ ва $1,8 \cdot 10^{-5}$	46,8	9,2
Na ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	$5 \cdot 10^{-6}$	0,014	9,2
NaHSO ₃	H ₂ SO ₃	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,0003	3,6
Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	$5,6 \cdot 10^{-11}$	4,2	11,6
NaHCO ₃	H ₂ CO ₃	$4,3 \cdot 10^{-7}$	0,05	8,3
(NH ₄) ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ ва NH ₄ OH	$5,6 \cdot 10^{-11}$ ва $1,8 \cdot 10^{-5}$	86,0	9,13
CH ₃ COONH ₄	CH ₃ COOH га	$1,8 \cdot 10^{-5}$ ва	0,6	7,0
	NH ₄ OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Na ₃ PO ₄	HPO ₄ ²⁻	$2,2 \cdot 10^{-13}$	48,4	12,8
Na ₂ HPO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	$6,2 \cdot 10^{-8}$	0,13	9,9
NaH ₂ PO ₄	H ₃ PO ₄	$7,5 \cdot 10^{-3}$	0,004	4,6
Na ₂ S	HS ⁻	$1,2 \cdot 10^{-15}$	98,0	13,0
NaHS	H ₂ S	$5,7 \cdot 10^{-8}$	0,13	11,0
(NH ₄) ₂ S	HS ⁻ ва NH ₄ OH	$1,2 \cdot 10^{-15}$ ва	100,0	9,25
		$1,8 \cdot 10^{-5}$		
NH ₄ HS	H ₂ S ва NH ₄ OH	$5,7 \cdot 10^{-8}$ ва	9,9	8,3
		$1,8 \cdot 10^{-5}$		
NaClO	HClO	$3 \cdot 10^{-8}$	0,18	10,3

Қатна моддаларнинг турли температураларда сувда эрувчанлиги (сувни) модданинг 100 г сувда граммлар ҳисобидаги эрувчанлиги (серидаги)

Тартиб номери	Тузилнинг формуласи	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
1.	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	61	—	73	—	89	—	108	120	—	—	—
2.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$	31,2	37,5	36,3	40,4	45,0	52,2	58	66,2	73	86,8	89
3.	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	44,9	—	45,6	—	46,3	—	47,0	—	47,7	—	49
4.	NH_4NO_3	118	—	192	241,8	297	314	421	499	580	740	835
5.	$(NH_4)_2SO_4$	70,4	72,7	75,4	78,1	81,2	84,3	87,4	90,5	94,1	—	102
6.	NH_4Cl	29,7	33,5	37,4	41,4	46	50,4	55,3	60,2	65,6	71,3	77,3
7.	$Ba(NO_3)_2$	4,95	7,0	9,03	11,6	14,4	17,1	20,3	23,6	27,2	30,6	34,2
8.	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	1,67	2,48	3,89	5,59	8,22	13,12	20,34	35,6	101,6	—	—
9.	H_2SO_4	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	—	—	$3,36 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—	$3,9 \cdot 10^{-4}$
10.	$BaCO_3$	—	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	—
11.	$H_2Cl_2 \cdot 2H_2O$	31,6	33,3	35,7	38,2	40,8	43,6	46,4	49,4	52,5	—	58,7
12.	$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	78,3	—	83,03	—	—	—	166,6	—	—	—	—
13.	$FeSO_4 \cdot H_2O$	15,65	20,5	26,6	33,0	40,3	48,6	—	—	—	—	—
14.	$FeSO_4 \cdot H_2O$	—	—	—	—	—	—	—	50,9	53,8	57,3	61,6
15.	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	—	—	62,6	—	68,6	—	78,3	—	—	—	—
16.	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	74,5	81,8	91,9	106,6	—	—	—	—	—	—	—
17.	$FeCl_3 \cdot 2H_2O$	—	—	—	—	—	3,5	—	—	—	—	—
18.	I_2	0,01	0,02	0,028	0,038	0,052	0,071	0,10	—	0,22	—	0,45
19.	$FeNO_3$	278,8	—	298,4	—	334,8	—	—	—	—	—	412,9
20.	$KOH \cdot 2H_2O$	95,3	103	111,4	126	—	—	—	—	—	—	—
21.	$KMnO_4$	2,88	4,4	6,4	9,0	12,56	16,89	22,2	—	—	—	—
22.	K_2SO_4	7,33	9,2	11,15	12,91	14,79	16,5	18,2	19,75	21,29	22,4	24,1
23.	$K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$	107,3	100	111,5	114	117	121,3	127	133,5	140	147,5	156
24.	KCl	27,2	31	34	37	40	42,6	45,5	48,1	51,1	54,0	56,7
25.	$KClO_4$	3,3	5,0	7,3	10,5	14,5	19,3	25,9	32,5	39,7	47,7	56,2
26.	$K_2Cr_2O_7$	59,0	—	63,0	—	67,0	—	70,9	—	75,1	—	79,2
27.	$K_2Cr_2O_7$	4,68	7,75	12,3	18,2	29,2	37,0	45,6	61,5	77,0	—	103

№	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
28.	KI	127,8	136	144,5	152,6	161,0	168	176,2	184	191,5	200	208
29.	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	101,185	115,3	127	152,6	196	0,128	0,116	0,106	0,094	0,085	0,077
30.	Ca(OH) ₂	0,176	0,176	0,165	0,153	0,212	0,212	0,200	---	---	---	0,067
31.	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0,176	1,10	0,203	0,210	---	---	---	---	---	---	---
32.	CaCO ₃	---	0,02	---	0,0035	---	Исслед.	суда парчала на	---	---	---	---
33.	Ca(HCO ₃) ₂	---	---	---	---	0,038	---	0,105	---	---	---	---
34.	Ca(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O	59,5	65,0	74,3	---	---	---	---	---	---	---	---
35.	CaCl ₂ ·6H ₂ O	---	---	74,3	---	---	---	---	---	---	---	---
36.	CaCl ₂ ·2H ₂ O	---	---	102	---	---	---	---	---	---	---	---
37.	Mg ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂ ·6H ₂ O	62,4	---	70,1	74,6	78,9	84,5	91,2	---	---	---	---
38.	MgSO ₄ ·7H ₂ O	---	30,5	33,7	36,9	44,5	---	---	---	---	---	---
39.	MgCO ₃ ·3H ₂ O	---	---	0,151	---	---	---	---	---	---	---	---
40.	Mg(OH) ₂ ·CO ₃	---	---	0,01	---	---	---	---	0,01	---	---	---
41.	MgCl ₂ ·6H ₂ O	52,8	53,5	54,25	55,3	57,5	58,7	60,7	---	65,87	---	72,7
42.	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	81,8	100,0	125,3	156,3	163,1	171,5	181,8	194,1	207,8	222	247,6
43.	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	---	---	---	---	29,0	31,3	39,1	47,1	55,0	---	73,6
44.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	14,8	17,4	20,4	25,0	---	54	---	---	---	---	---
45.	Cu(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	70,6	80	72,7	77,3	104,5	114	124,7	---	148,0	---	175
46.	NaNO ₃	73,3	---	65,0	66	---	---	---	---	---	---	---
47.	NaOH·H ₂ O	43,2	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
48.	NaOH·3,5H ₂ O	---	51,0	107	115	126	145	178	---	---	---	---
49.	NaOH·H ₂ O	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
50.	NaOH	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
51.	Na ₂ SO ₄ ·5H ₂ O	52,5	61,0	70,0	84,7	102,6	109,7	206,7	290	313,7	324,2	341
52.	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	5,0	9,0	19,4	40,8	---	---	---	---	---	---	266
53.	Na ₂ SO ₄ ·7H ₂ O	19,5	30	44	---	---	---	---	---	---	---	---
54.	Na ₂ SO ₄	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
55.	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	6,86	11,56	21,58	50,4	48,8	46,7	45,3	41,1	43,7	40,9	42,5
56.	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	---	---	---	30,7	---	---	---	---	---	---	---
57.	Na ₂ CO ₃	6,89	8,20	9,57	11,09	48,9	47,4	46,2	45,2	44,5	44,5	44,5
58.	NaCH ₃ COO·3H ₂ O	36,3	40,8	46,5	54,5	65,5	83,0	139,0	---	19,7	---	23,6
59.	NaC ₂ H ₃ O ₂	---	---	---	126	129,5	134	134,5	146,0	153,0	161,0	170,0

Эритмадаги водород ионларининг концентрациясидан фойдаланиб шу эритманинг рН ини (ёки аксинча) ҳисоблаш жадвали

рН қийматлар	юздан бир									
	,00	,01	,02	,03	,04	,05	,06	,07	,08	,09
ундан бир										
,0	1,000	0,977	0,955	0,933	0,912	0,891	0,871	0,851	0,832	0,813
,1	0,794	0,966	0,759	0,741	0,725	0,708	0,692	0,676	0,661	0,646
,2	0,631	0,617	0,603	0,589	0,575	0,562	0,550	0,538	0,525	0,513
,3	0,501	0,490	0,479	0,468	0,457	0,447	0,437	0,427	0,417	0,407
,4	0,398	0,389	0,380	0,372	0,363	0,355	0,347	0,339	0,331	0,324
,5	0,316	0,309	0,302	0,295	0,288	0,282	0,275	0,269	0,263	0,257
,6	0,251	0,245	0,240	0,234	0,229	0,224	0,219	0,214	0,209	0,204
,7	0,200	0,195	0,191	0,186	0,182	0,178	0,174	0,170	0,166	0,162
,8	0,158	0,155	0,151	0,148	0,145	0,141	0,138	0,135	0,132	0,129
,9	0,126	0,123	0,120	0,117	0,115	0,112	0,110	0,107	0,105	0,102

Жадвалдан қўидаги тартибда фойдаланилади:

Биринчи мисол: Айтайлик эритманинг $pH = 3,24$ га тенг булсин. Жадвалдаги ундан бир мантиссадан «2» ни, юздан бир мантиссадан «4» ни топиб, улардан ўтказиладиган чизиқларнинг кесишган жойидан H^+ водород ионининг концентрацияси қийматини топамиз ва уни 10^{-3} («—3» рН нинг характеристикасидаги 3 нинг манфий қиймати) га кўпайтирамиз. Демак, $pH = 3,24$ булса, унда $[H^+] = 0,575 \cdot 10^{-3}$,

Иккинчи мисол: Эритмадаги $[H^+]$ водород ионларининг концентрацияси $1,32 \cdot 10^{-8}$ га тенг булса, уни $0,132 \cdot 10^{-7}$ кўринишда ёзамиз. Сунгра 0,132 сони жадвалдан олинади. Топилган сондан горизонтал ва вертикал чизиқлар ўтказиб рН қийматининг вергулдан кейинги икки қиймати топилади. Бизнинг мисолимизда улар 0,88. рН қийматининг характеристикаси, $[H^+]$ иони концентрациясининг қийматидаги 10^{-7} кўпайтувчининг даражасидаги соннинг мусбат ишорали қийматига тенг.

Демак, $[H^+] = 1,32 \cdot 10^{-8} = 0,132 \cdot 10^{-7}$ булса, унда $pH = 7,88$ га тенг булади.

Кислота, ишқор ва аммиакнинг сувдаги эритмаларининг солиштирма массаси
(г/см³) қийматлари (20°С да)

Процентлар	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH (15°)	NaOH	NH ₃
2	1,012	1,009	1,008	1,016	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,033	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,028	1,048	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,065	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,082	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,100	1,131	0,950
14	1,195	1,078	1,068	1,118	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,137	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,156	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,176	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,193	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,217	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,240	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,263	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,286	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,310	1,349	—
34	1,252	1,207	1,169	1,334	1,370	—
36	1,268	1,221	1,179	1,358	1,390	—
38	1,284	1,234	1,189	1,384	1,410	—
40	1,303	1,246	—	1,411	1,430	—
42	1,321	1,259	—	1,437	2,449	—
44	1,338	1,272	—	1,460	1,469	—
46	1,357	1,285	—	1,485	1,487	—
48	1,376	1,298	—	1,511	1,507	—
50	1,395	1,310	—	1,538	1,525	—
52	1,415	1,322	—	1,564	—	—
54	1,435	1,334	—	1,590	—	—
56	1,456	1,345	—	1,616	—	—
58	1,477	1,356	—	—	—	—
60	1,498	1,367	—	—	—	—
62	1,520	1,377	—	—	—	—
64	1,542	1,387	—	—	—	—
66	1,565	1,396	—	—	—	—
68	1,587	1,405	—	—	—	—
70	1,611	1,413	—	—	—	—
72	1,634	1,422	—	—	—	—
74	1,657	1,430	—	—	—	—
76	1,681	1,438	—	—	—	—
78	1,704	1,445	—	—	—	—
80	1,727	1,452	—	—	—	—
82	1,749	1,459	—	—	—	—
84	1,749	0,466	—	—	—	—
86	1,787	1,472	—	—	—	—
88	1,802	1,477	—	—	—	—
90	1,814	1,483	—	—	—	—
92	1,824	1,487	—	—	—	—
94	1,8312	1,491	—	—	—	—
96	1,8355	1,495	—	—	—	—
98	1,8365	1,501	—	—	—	—
100	1,8305	1,513	—	—	—	—

ҲОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. В. Н. Алексеев. Ярим микрометод билан қилинадиган химиявий сифат анализи курси, «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, 1976 й.
2. В. Н. Алексеев. Миқдорий анализ. ЎзССР «Ўрта ва Олий мактаб» нашриёти. Тошкент, 1963 й.
3. А.П. Қрешков. Основы аналитической химии. I—III т-т. Изд. Химия, Москва, 1970 г.
4. Ф. М. Шемякин, А. Н. Карпов, А. Н. Брусенцев, Аналитическая химия, изд. «Высшая школа», 1973 г.
5. И. Қ. Цитович. Курс аналитической химии, Изд. «Высшая школа». 1977 г.
6. З. П. Зенчик. Аналитик химия, ЎзССР «Медицина» нашриёти, Тошкент, 1976 й.
7. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа, Изд. «Химия», Москва, 1964 г.
8. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии, Изд. «Химия», Москва, 1971 г.
9. Справочник химика. Под ред. Б. П. Никольского, Изд. «Химия», Москва-Ленинград, 1964—1965 гг.
10. Ҳ. Р. Раҳимов. Физик ва коллоид химия, «Ўқитувчи» нашриёти, Тошкент, 1978 й.

МУНДАРИЖА

I боб. Қяриш	3
1- §. Аналитик химия фани ва унинг методлари	3
2- §. Аналитик химиянинг қишлоқ хўжалигидаги аҳамияти	5
3- §. Аналитик химиянинг ривожланиш даврлари	5
БИРИНЧИ БЎЛИМ. СИФАТ АНАЛИЗИ	
II боб.	7
4- §. Сифат анализ методлари	7
5- §. Сифат анализда ишлатиладиган химиявий идишлар ва ас- боблар	7
6- §. Аналитик реакцияларни ўтказиш усуллари	11
7- §. Аналитик реакцияларнинг сезгирлиги, узига хослиги ва реакция олиб бориладиган муҳитнинг роли	13
8- §. Аналитик реакциялар — ионли реакциялардир	15
9- §. Аналитик реакцияларнинг йўналганлиги	16
10- §. Эритмаларни булиб-булиб ёки системали анализ қилиш	18
Сифат анализда қўлланиладиган реактивлар	18
11- §. Катионларнинг аналитик группаларга булиниш принциплари	20
III боб. Катионларнинг биринчи аналитик группаси	23
12- §. Биринчи группа катионлари анализнинг назарий асослари	23
Ўз-уздини текшириш учун саволлар	26
13- §. Катионларнинг биринчи аналитик групп сига умумий характери- стика.	27
Катионлар бирикмаларининг биологик аҳамияти	27
14- §. K^+ катионига хос реакциялар	28
15- §. Na^+ катионига хос реакциялар	29
16- §. NH_4^+ катионига хос реакциялар	30
17- §. Mg^{2+} катионига хос реакциялар	32
18- §. Биринчи аналитик группа катионлари аралашмасининг анализи Ўз-уздини текшириш учун саволлар	34
36	
IV боб. Катионларнинг иккинчи аналитик группаси	37
19- §. Иккинчи группа катионлари анализнинг назарий асослари	37
20- §. Катионларнинг иккинчи аналитик группасига умумий характери- стика	43
21- §. Группа реагенти ва унинг иккинчи группа катионларига таъсири	44
22- §. Ba^{2+} катионига хос реакциялар	45
23- §. Sr^{2+} катионига хос реакциялар	47
24- §. Ca^{2+} катионига хос реакциялар	49
25- §. $Ba^{2+} + Sr^{2+}$ ва Ca^{2+} катионлари аралашмасининг анализи	51
26- §. I—II группа катионлари аралашмасининг анализ қилиш тартиби Ўз-уздини текшириш учун саволлар	52
54	
V боб. Катионларнинг учинчи аналитик группаси	55
27- §. Учинчи группа катионлари анализнинг назарий асослари	55
28- §. Катионларнинг учинчи аналитик группасига умумий характеристика Катионлар бирикмаларининг биологик аҳамияти	73
73	
29- §. III группа реагенти ва унинг катионларига таъсири	75
30- §. Al^{3+} катионига хос реакциялар	76
31- §. Cr^{3+} катионига хос реакциялар	78
32- §. Fe^{3+} катионига хос реакциялар	80

33-§.	Fe ²⁺ + катионига хос реакциялар	81
34-§.	Mn ²⁺ + катионига хос реакциялар	82
35-§.	Zn ²⁺ + катионига хос реакциялар	84
36-§.	Co ²⁺ + катионига хос реакциялар	86
37-§.	Ni ²⁺ + катионига хос реакциялар	88
	Илова	89
38-§.	Учинчи группа катионлари аралашмасининг аналнзи. Водород пероксид қўлланиладиган метод	90
	Аммиакли метод	93
39-§.	II ва III группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби	96
	Ўз-узини текшириш учун савол ва машқлар	100
VI боб. Катионларнинг туртинчи аналитик группаси		101
40-§.	Катионларнинг туртинчи группасига умумий характеристика. Катионлар бирикмаларининг биологик аҳамияти	101
41-§.	Группа реагентларининг таъсири	103
42-§.	Ag ⁺ катионига хос реакциялар	105
43-§.	Hg ₂ ²⁺ катионига хос реакциялар	105
44-§.	Pb ²⁺ + катионига хос реакциялар	107
45-§.	Cu ²⁺ катионига хос реакциялар	108
46-§.	Hg ²⁺ + катионига хос реакциялар	109
47-§.	Cd ²⁺ + катионига хос реакциялар	110
48-§.	Bi ³⁺ + катионига хос реакциялар	111
49-§.	Туртинчи группа катионлари аралашмасининг анализи	112
50-§.	I—IV группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби	115
	Ўз-узини текшириш учун саволлар	117
VII боб. Бешинчи группа катионлари		118
51-§.	Бешинчи группа катионларига умумий характеристика	118
52-§.	Группа реагентларининг таъсири	120
53-§.	Мишьяк ионларига хос реакциялар	121
54-§.	Сурьма ионларига хос реакциялар	124
	Sb ⁵⁺ + нонига хос реакциялар	125
55-§.	Қалаи ионларига хос реакциялар	126
56-§.	Бешинчи группа катионлари аралашмасининг анализи	128
57-§.	I—V группа катионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби	131
	Ўз-узини текшириш учун саволлар	134
VIII боб. Анионлар		134
58-§.	Анионларнинг аналитик группаларга бўлинishi	134
	Биринчи аналитик группа анионлари	135
59-§.	SO ₄ ²⁻ анионига хос реакциялар	136
60-§.	SO ₃ ⁻ анионига хос реакциялар	137
61-§.	S ₂ O ₃ ²⁻ анионига хос реакциялар	139
62-§.	CO ₃ ⁻ анионига хос реакциялар	140
63-§.	PO ₄ ³⁻ анионига хос реакциялар	141
64-§.	SiO ₂ ⁻ анионига хос реакциялар	143
65-§.	B ₄ O ₂ ⁻ ва BO ₂ ⁻ анионларига хос реакциялар	144
	Иккинчи аналитик группа анионлари	145
66-§.	Cl ⁻ анионига хос реакциялар	145
67-§.	Br ⁻ анионига хос реакциялар	146
68-§.	I ⁻ анионига хос реакциялар	148
69-§.	S ²⁻ анионига хос реакциялар	149
	Учинчи аналитик группа анионлари	151
70-§.	NO ₃ ⁻ анионига хос реакциялар	151
71-§.	NO ₂ ⁻ анионига хос реакциялар	151

72- §. CH_3COO^- анионига хос реакциялар	154
73- §. I — III аналитик группа анионлари аралашмасини анализ қилиш тартиби	155
I. Даствлабки синовлар	155
II. Баъзи бир анионларни топшиш	161
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва топшириқлар	162
IX боб. Таркиби номаълум модданинг анализи	163
74- §. Моддани анализ учун тайёрлаш ва даствлабки текширишлар	163
75- §. Катионларни аниқлаш	165
PO_4^{3-} аниони иштирокида катионларни топшиш	165
76- §. Анионларни аниқлаш	168
77- §. Минерал уғитларни билиб олиш	170
Минерал уғитларни А. В. Петербургский методи билан аниқлаш	171
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва топшириқлар	173
ИККИНЧИ БЎЛИМ. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ	
I боб. Миқдорий анализнинг моҳияти ва унинг методлари	174
1- §. Миқдорий анализ ва унинг вазифалари	174
2- §. Химиявий анализ методлари	174
Физик-химиявий анализи методлари	176
3- §. Оптик анализ методлари	176
4- §. Электр химиявий анализ методлари	180
5- §. Хроматографик анализ методлари	182
6- §. Физик анализ методлари	187
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар	188
II боб. Лаборатория жиҳозлари	189
7- §. Аналитик тарозилар	189
8- §. Аналитик тарозилар билан ишлаш техникаси	191
9- §. Аналитик тарозиларни ишлатиш қоидалари	192
III боб. Тортма анализ	194
10- §. Тортма анализнинг назарий асослари	194
11- §. Моддани миқдорий анализга тайёрлаш	195
12- §. Тортим миқдорини танлаш	196
13- §. Текшириладиган модда тортимини эритиш	197
14- §. Чуктириш	197
15- §. Филтрлаш ва чукмани юши	201
16- §. Чукмани қуритиш ва қиздириш	203
17- §. Тортма анализдаги хатолар	205
18- §. Тортма анализдаги ҳисоблашлар	206
Тортма анализга доир лаборатория машғулотлари	208
19- §. Барий хлорид таркибидаги кристаллизация сувининг процент миқдорини аниқлаш	208
20- §. Моддаларнинг намлик даражасини аниқлаш	209
21- §. Тупроқдаги намлик миқдорини аниқлаш	209
22- §. Намуналар таркибидаги $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ миқдорини аниқлаш	210
23- §. Натрий гидрофосфат эритмаси таркибидаги PO_4^{3-} иони миқдорини аниқлаш	213
24- §. Суперфосфат таркибидаги P_2O_5 миқдорини аниқлаш	215
25- §. Темир (III)-хлорид таркибидаги темир миқдорини аниқлаш	217
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва топшириқлар	219
IV боб. Ҳажмий анализ	219
26- §. Ҳажмий анализнинг моҳияти	219
27- §. Ҳажмий анализ методлари ҳақида тушунча	219

28- §. Стандарт ишчи эритмаларнинг концентрациялари	222
29- §. Титрланган ва стандарт эритмалар	224
30- §. Ҳажмий анализдаги хатолар	227
31- §. Титриметрик анализдаги ҳисоблашлар	228
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар	231
V боб. Нейтраллаш методи	232
32- §. Нейтраллаш методининг назарий асослари	232
33- §. Индикаторларнинг нейтраллаш методида қўлланилиши	233
34- §. Эқвивалент нуқтани аниқлашнинг индикаторсиз методлари	238
35- §. Титрлаш эгри чизиқлари. Индикатор танлаш	239
36- §. Титрлаш тартиби	243
Нейтраллаш методига доир лаборатория машғулотлари	244
37- §. Хлорид кислотанинг стандарт ишчи эритмасини тайёрлаш ва у ёрдамида эритмадаги ишқор миқдорини аниқлаш	244
38- §. Ўювчи натрий билан натрий карбонатларнинг бирини иккинчисини иштирокида аниқлаш	248
39- §. Тескари титрлаш методи билан аммоний тузлари таркибидаги аммиакни аниқлаш	250
40- §. Сувнинг карбонатли қаттиқлигини аниқлаш	252
41- §. Ўювчи натрийнинг титрланган ишчи эритмасини тайёрлаш	253
42- §. Хлорид кислота таркибидаги водород хлорид миқдорини аниқлаш	255
43- §. Оқакли унитлар таркибидаги кальций карбонатни аниқлаш	256
44- §. Органик моддалар таркибидаги азот миқдорини аниқлаш	257
45- §. Силоснинг кислоталилигини аниқлаш	259
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва машқлар	261
VI боб. Чуктиришга асосланган методлар	262
46- §. Чуктириш методлари	262
47- §. Аргентометрия	262
48- §. Роданометрия	265
Чуктириш методига доир амалий машғулотлар	266
49- §. AgNO_3 нинг ишчи эритмасини тайёрлаш	266
50- §. Намуна таркибидаги хлор миқдорини аргентометрик усулда аниқлаш (Мор методи)	267
51- §. Аммоний роданиднинг титрланган ишчи эритмасини тайёрлаш	268
52- §. Намуна таркибидаги хлор миқдорини роданометрик усулда аниқлаш (Фольград методи)	269
53- §. Техник препарат таркибидаги натрий трихлорацетат миқдорини аниқлаш	271
Ўз-ўзини текшириш учун савол ва топшириқлар	272
VII боб. Комплекс бирикмалар ҳосил булишига асосланган титриметрик методлар	272
54- §. Комплексонометрия методининг моҳияти	272
Комплексонометриянинг амалда қўлланилиши	275
55- §. Комплексон III (Трилон Б) нинг стандарт эритмасини тайёрлаш	275
56- §. Табиий сувнинг умумий қаттиқлигини аниқлаш	276
57- §. Тупроқнинг сувли сўрими таркибидаги Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари миқдорини аниқлаш	278
58- §. Калийли унитлар таркибидаги қушумча магний миқдорини аниқлаш	279
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	280
VIII боб. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган титриметрик анализ методлари	280
Перманганатометрия	281
59- §. Перманганатометрия методи ҳақида тушунча	280

60-§. Перманганометриянинг қўлланилиши. Калий перманганатнинг ишчи эритмасини тайёрлаш	281
61-§. Fe^{2+} ионининг эритмадаги миқдорини аниқлаш	284
62-§. Оксидланиш-қайтарилиш процессида иштирок этмайдиган ионнинг миқдорини аниқлаш	285
I X б о б. Хроматометрия	286
63-§. Методнинг умумий характеристикаси	286
64-§. $K_2Cr_2O_7$ нинг титрланган эритмасини тайёрлаш	288
65-§. Fe^{2+} миқдорини хроматометрик усулда аниқлаш	289
X б о б. Йодометрия	290
66-§. Методга умумий характеристика	290
67-§. Индикатор сифатида ишлатиладиган крахмал эритмасини танёрлаш	293
68-§. $Na_2S_2O_3$ нинг стандарт эритмасини тайёрлаш	293
69-§. Йоднинг аниқ титрланган эритмасини тайёрлаш	295
70-§. Мис бирикмаси таркибидаги Cu^{2+} миқдорини аниқлаш	295
71-§. Натрий арсенит таркибидаги мышьяк миқдорини аниқлаш	296
72-§. Нитратлар миқдорини аниқлаш	297
73-§. Заҳарли химикатлар таркибидаги мис миқдорини аниқлаш	300
74-§. Сувдаги эркин хлор миқдорини аниқлаш	300
Уз-узини текшириш учун савол ва машқлар	301
X I б о б. Миқдорий анализнинг физикавий ва физика-химиявий методлари	302
75-§. Фотометрия ва колориметрия методининг моҳияти	302
76-§. Эритмаларнинг рангини солиштириш усуллари	307
Визуал солиштириш усуллари	307
Фотоколориметрик солиштириш усуллари	310
77-§. Колориметрияда қўлланиладиган ҳисоблаш усуллари	314
Колориметриянинг қўлланилиши	317
78-§. Fe^{3+} ионини КОЛ-I М колориметри ёрдамида аниқлаш	317
79-§. Cu^{2+} ионини ФЭҚ-56 М фотозлектрик колориметри ёрдамида аниқлаш	320
80-§. Аммофос таркибидаги фосфат ионларининг миқдорини аниқлаш	322
81-§. Тупроқдан олинган тузли сурмнинг кислоталилигини колориметрик усулда аниқлаш	323
X I I б о б. Хроматография	325
82-§. Хроматографик анализ методида қўлланиладиган ионитлар	325
83-§. Ион алмашиниш хроматографиясининг қўлланилиши. Суюлтирилган эритмаларни ионлар ёрдамида концентрлаш	328
84-§. Селитра таркибидаги нитратлар миқдорини аниқлаш	329
85-§. Катионит ёрдамида мис ва темир ионларини бир-бирдан ажратиш	330
86-§. Анионит ёрдамида темир ва кобальт ионларини бир-бирдан ажратиш	331
X I I I б о б. Электрометрик анализ ва унинг қўлланилиши	333
87-§. Эритмаларнинг рН қийматини потенциометрик усулда аниқлаш	333
I-илова. Сифат анализда қўлланиладиган муҳим реактивлар эритмасини тайёрлаш	337
I. Кислоталарнинг эритмалари	337
II. Гидроксидларнинг эритмалари	337
III. Махсус реактивларнинг эритмалари	337
Фойдаланилган адабиётлар	347