

**U.K.ABDURAXMANOV, Yu.X.XOLBOYEV**

**“ANALITIKKIMYO”**

**Darslik**

Andijon – 2022

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM  
VAZIRLIGI**

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG'LIQNISAQLASH VAZIRLIGI**

**ANDIJON DAVLAT TIBBIYOT INSTITUTI**

**XOLBOYEV YUSUBJON XAKIMOVICH**

**ABDURAXMANOV ULUGBEK KURGANBAEVICH**

**“ANALITIK KIMYO”**

**DARSLIK**

Bilim sohasi – Ijtimoiy ta'minot va sog'liqni saqlash - 500000

Ta'lim sohasi – Sog'liqni saqlash - 510000

Farmatsiya – 5510500

Kasbiy ta'lim - 5111000

**Andijon – 2022**

**Mualliflar:**

**YU.X.Xolboyev** – Andijon davlat tibbiyot instituti tibbiy kimyo kafedrası mudiri, kimyo fanlari nomzodi, dotsent

**U.K.Abduraxmanov** – Andijon davlat tibbiyot instituti tibbiy kimyo kafedrası dotsenti, kimyo fanlari nomzodi

**Taqrizchilar:**

**Z.A.Smanova** - M.Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti kimyo fakulteti analitik kimyo kafedrasining mudiri, professor, kimyo fanlari doktori;

**M.M.Yusupov** – Andijon davlat tibbiyot instituti biologik kimyo kafedrası mudiri, k.f.n., dotsent.

**ADTI Kengashida tasdiqlangan va chop etishga ruxsat etildi**  
**(Bayonnoma № ... ..... 2021 y.)**

**Kengash kotibi, dotsent:**

**N.A.Nasirdinova**

## **ANNOTASIYA**

“Analitik kimyo” darsligi farmatsevtika va tibbiyot institutlarining sog’liqni saqlash – 510000 ta’lim sohasidagi Farmatsiya (turlari bo’yicha) – 5510500 va kasbiy ta’lim – 5111000 yo’nalishlari 2-kurs talabalari uchun Namunaviy o’quv rejaning 3.02 blokida joylashgan “Analitik kimyo” fanidan tayyorlangan. O’quv qo’llanmada analitikkimyo fanining nazariy asoslari, nazariy va amaliy bilimlar, ma’lumotlar tarzida batafsil yoritilgan. Talabalarning olgan bilimlarini nazoratdan o’tkazish maqsadida o’quv qo’llanmada har bir mavzuga doir savollar, misollar va masalalar berilgan.

## **АННОТАЦИЯ**

Данное учебник подготовлено для студентов 2 курса Фармации – 5510500 и медико-педагогического – 5111000 направления в области обучений здравоохранения – 510000 фармацевтических и медицинских ВУЗов. В пособии подробно освещается объем теоретических и практических знаний, необходимых для усвоения теоретических основ Аналитической химии, приведенной в 3.02 блоке учебной программы. С целью определения конечного уровня знаний студентов в учебном пособии приводятся вопросы и задачи.

## **ANNOTATION**

This textbook was prepared for 2nd year students of Pharmacy - 5510500 and medical and pedagogical - 5111000 directions in the field of health education - 510000 pharmaceutical and medical universities. The manual covers in detail the amount of theoretical and practical knowledge required to master the theoretical foundations of Analytical Chemistry, given in block 3.02 of the curriculum. There are give questions and tasks in the textbook in order to determine the final level of students’ knowledge.

## MUNDARIJA

K i r i s h .....	7
I. Zamonaviy analitik kimyoning asosiy tushunchalari, maqsadi va vazifalari. Fanning rivojlanish tarixi.....	8
II. Kimyoviy reaksiyalar tahlil jarayonining asosi. Eritmadagi ionlar holati. Ion kuchi, faollik koeffitsienti. Erituvchilar tasnifi.....	38
III. Kimyoviy muvozanatning asosiy turlari. Geterogen muvozanatning analitik kimyoga tadbig`i.....	50
IV. Kislota-asos muvozanati va uning tahlilda qo`llanilishi.....	66
V. Hidroliz va bufer eritmalaridagi muvozanat va uning tahlildagi ahamiyati.....	76
VI. Kimyoviy tizimda oksidlanish-qaytarilish muvozanati va unga ta`sir etuvchi omillar. Nernst tenglamasi.....	87
VII. Kompleks hosil bo`lish muvozanati va unga ta`sir etuvchi omillar.....	101
VIII. Organik reagentlarni analitik kimyoda qo`llanishi. Moddalarni ajratish va konsentrlash usullari.....	117
IX. Ekstraksion muvozanat va unga ta`sir etuvchi omillar.....	123
X. Xromatografiyaning asosiy tushunchalari, tasnifi va uning turlari.....	134
XI. Miqdoriy tahlil. Miqdoriy tahlilda xatoliklar. Tasnifi. Miqdoriy tahlil natijalarini riyoziyot usullarida ishlab chiqish. Tahlil natijalarini ishonch chegarasini aniqlash.....	145
XII. Gravimetrik tahlil va uning tasnifi. Cho`ktirish usulida gravimetrik tahlilning asosiy amallari.....	152
XIII. Kristall va amorf cho`kmalar. Cho`kmaning ifloslanishi. Birgalashib cho`kish turlari. Kolloid eritmalar vaularning tahlildagi o`rni.....	159
XIV. Titrimetrik tahlil. Asosiy tushunchalari. Titrimetriyada qo`llaniladigan reaksiyalarga qo`yiladigan talablar. Titrimetrik tahlil tasnifi.....	166
XV. Kislota-asos indikatorlari. Indikatorlarning ion, xromofor va ion-xromofor nazariyalari. Kislota-asos usulida titrlash egrilarini chizish va tahlil etish.....	173
XVI. Kislota-asos usulida titrlash xatoliklari. Ularni hisoblash va bartaraf etish...	181

XVII. Kislota-asos usulida ko‘p protonlik kislotalarni titrlash. Kislota-asos usullarining qo‘llanilishi.....	189
XVIII. Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlash. Usul tavsifi. Erituvchilar tasnifi. Usul titranti, TON aniqlash. Usulning qo‘llanilishi.....	197
XIX. Oksidlanish-qaytarilish titrlash usulining mohiyati, tasnifi. Nernst tenglamasi. Turli omillarning redoks jufti potensialiga va reaksiya tezligiga ta‘siri. Titrlash turlari. Indikatorlari.....	203
XX. Permanganometriya. Usul mohiyati, titranti. Titrlash sharoiti. Tahlilda qo‘llanilishi.....	211
XXI. Yodimetriya. Yodometriya. Usul titrantlari. Titrlashni oxirgi nuqtasini aniqlash. Usulda oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlash. Xloriyodometrik titrlash.....	217
XXII. Bromatometrik titrlash. Dixromatometrik titrlash.....	225
XXIII. Nitrito va seriyometrik titrlash.....	230
XXIV. Titrlashni cho‘ktirish usullari, tasnifi, indikatorlari. Titrlash egriligi.....	234
XXV. Argentometrik titrlash. Tiotsianometrik va merkurometrik titrlash.....	241
XXVI. Kompleksonometrik titrlash. Merkuriometriya.....	245
XXVII. Kompleksonometrik titrlash egrisi. Metalloxrom indikatorlar. Trilon «B» ni qo‘llanilishi.....	250
XXVIII. Tlilniah uskunaviy usullari, tasnifi. Molekulyar spektral tahlil.....	256
XXIX. Tahlilni optik usullari. Fotoelektrokolorimetriya. Diferensial fotometriya. Fotometrik titrlash.....	263
XXX. Spektrofotometriya. Sifat va miqdoriy tahlilda qo‘llanilishi.....	269
XXXI. Ekstraksion fotometrik tahlil. Tahlilni lyumenissent turlari. Fluorimetriya.....	274
XXXII. Tahlilni elektrokimyoviy turlari. Asosiy qonunlari. Tasnif. Potensiometriya. Potensiometrik titrlash.....	281
XXXIII. Konduktometriya. Konduktometriya titrlash.....	284
XXXIV. Tahlilni voltamperometrik turlari. Polyarografiya, amperometriya Kulonometriya.....	289
XXXV. Miqdoriy tahlilning xromatografik usullari. Yuzaviy va ion almashinish xromatografiyasi. Gel xromatografiyasi.....	294
XXXVI. Gaz va yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi.....	299
Adabiyotlar ro‘yxati.....	304

## K I R I S H

Analiz soʻzining lugʻaviy maʼnosi–murakkab tizimni tarkibiy qismlarga ajratib, oʻrganish yaʼni tahlil etish maʼnosini anglatadi.

**Analitik kimyo** – kimyo va fizika qonunlari asosida moddalarni atom, molekulyar, fazoviy tuzilishini oʻrganuvchi, sifat va miqdoriy tahlil usul va uslublarini ishlab chiquvchi, kimyo fanining alohida boʻlimidir. Mashhur tahlilchi akademik Y. A. Zolotovga kora “Analitik kimyo-moddalarning tarkibi va maʼlum maʼnoda tuzilishining aniqlashga doir tamoillar, usul v xizmati hagidagi fandır”.

**Fanning maqsadi** – modda va ashyolarni sifat va miqdoriy tahlil etish, **vazifasi**– mavjud tahlil usullarini takomillashtirish va tahlilni yangi usullarini kashf etishdan iboratdir.

Analitik kimyoning fan sifatida shakllanishi uzoq tarixga ega boʻlib, unga qadimda Lomonosov M.V., Mendelejev D.I., Oʻrta Osiyo olimlaridan Ar.Roziy, Xaziniy, A.R. Beruniy kabi olimlar bilan bir qatorda Alekseyev V.I., Alimarin A.P., Zolotov YU.A., Haritonov YU.YA. kabi rus olimlari bilan bir qatorda Tolipov SH.T., Azizov M.A., Parpiev N.A. va boshqa qator oʻzbek olimlari ham oʻz hissalarini qoʻshganlar.

Sifat tahlilga ingliz olimi Boyle, miqdoriy tahlilga M.V. Lomonosov asos solgan.

**Moddaning tahlili** – deganda turli (kimyoviy, fizikaviy) usullar yordamida moddaning kimyoviy tarkibiga doir maʼlumotlarni toʻplab tahlil etish tushuniladi.

Tahlil asosini tashkil etuvchi tamoillar: tahlil bayoni **tahlil usulini** tashkil etadi.

Tahlilning bajarilish tartibi – reaksiya sharoiti, harorati kabi omillar bayoni, **tahlil uslubi** deyiladi.

**Analitik kimyo** farmatsevtik, toksikologik farmakognoziya va dori vositalari texnologiyasi kabi mutaxassislik fanlarga zamin tayyorlaydi.

**Analitik kimyo 3 tarkibiy qismi:**

Sifat, miqdoriy va uskunaviy tahlil usullaridan iborat bo‘lib, uskunaviy usul dastlabki ikkala usulda ham qo‘llaniladi.

1. **Kimyoviy sifat tahlilning maqsadi** – modda tarkibidagi element, ion, atomlar guruhi, molekulalarni *ochish* – ya’ni mavjudligini isbotlash.
2. **Kimyoviy miqdoriy tahlilning maqsadi** – moddaning miqdoriy tarkibi, ya’ni undagi element (ashyodagi moddalar) miqdoriy nisbatlarini *aniqlashdan* iborat.
3. **Uskunaviy usullarda** moddaning sifat va miqdoriy tarkibi fizik asboblarda vositasida modda (ashyo) fizik-kimyoviy xossalarini o‘rganish asosida bajariladi.

## **I. ZAMONAVIY ANALITIK KIMYONING ASOSIY TUSHUNCHALARI, MAQSADI VA VAZIFALARI. FANNING RIVOJLANISH TARIXI.**

### **1.1. Analitik kimyoning asosiy tushunchalari**

Analitik kimyo yoki analitika – kimyo va fizika qonunlari asosida, moddalarni atom, molekulyar, fazoviy tuzilishini o‘rganuvchi sifat va miqdoriy tahlil usul va uslublarini ishlab chiquvchi kimyo fanining alohida bo‘limidir.

Keltirilgan ta’rif analitik kimyo (analitika) fanining mazmun-mohiyatini ifodalaydi. Boshqa darslik mualliflari ham shu kabi ta’riflarni keltirishgan. Masalan: mashhur tahlilchi akademik Yu.A.Zolotovga ko‘ra “Analitik kimyo-moddalarning tarkibi va ma’lum ma’noda tuzilishini aniqlashga doir tamoillar, usul va vositalar haqidagi fandır”.

1993 yil analitik kimyoga doir VIII Yevropa konferentsiyasida (Edinburg, sentyabr 1993y) analitik kimyoga quyidagicha ta’rif berilgan: **“Analitik kimyo moddaning tarkibi va tabiatiga doir ma’lumotlarni to’plovchi umumiy usullar, vositalarni takomillashtiruvchi va tatbiq etuvchi ilmiy fandır”**.



Fanning mukammal ta'rifini izlash harakatlari davom etayotgan bo'lsada, hamma ta'riflarda ham fanning asosiy mohiyati o'z aksini topgan. Fan nomiga doir munozara ishtirokchilari, barcha tomonlar e'tirof etadigan, eng mukammal ta'rifni izlashga harakat qilishmoqda, ammo bu ishlar mukammal ifodada o'z samarasini topgan emas.

Ilm-fan rivojlanishi, analitik kimyo tatbiq etilayotgan sohalarni kengaya borishi bilan fan mohiyatining talqini o'zgarib borishi tabiiy hol bo'lsa kerak. SHuning uchun bu xildagi munozaralar davom etadi. Boshqa tomondan, tahlil faqat kimyoviy usullardagina emas, balki biologik, uskunaviy (fizik, fizik-kimyoviy) usullarda ham bajarilishini e'tiborga olib, "Analitik kimyo" o'rniga "Analitika" fani deb atalishi keng qamrovli bo'ladi.

Muhokama etilayotgan mavzuga to'xtalib, akademik Yu.A.Zolotov 1996 y. chop etgan "Analitik kimyo asoslari" kitobida yozadi: "Bu fanning maqsadi, ilmiy bilimlar orasidagi o'rni, uni amaliy yoki zamindor fanlarga mansubligi, rivojlantiruvchi omillari haqida ko'pgina munozaralar bo'lgan".

Mazkur kitobda, yuqoridagilar asosida "analitik kimyo" va "analitika" iboralarini shartli ravishda teng kuchli ma'noda qo'llashga qaror qilindi.

**Moddanning tahlili** deganda - turli usullar yordamida (kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy) moddanning kimyoviy tarkibiga doir amaliy ma'lumotlarni to'plash va tahlil etish tushuniladi. Yu.A.Zolotov ta'rifiga binoan: "O'rganilayotgan ob'ekt kimyoviy tarkibiga doir ma'lumotlarni to'plashga qaratilgan amallar majmua'si kimyoviy tahlil deb ataladi".

Tahlil usuli va uslubi iboralarini farqlay bilish lozim.

**Tahlil usulini** tahlilning asosini tashkil etuvchi tamoillar tashkil etadi.

**Tahlil uslubi** tahlilni barcha sharoitlari, bajarilish tartibi, shu jumladan natija haqqoniyligi va takroriylikni ta'minlovchi omillar bayonidir. Tahlil natijalarini haqqoniyligi va takroriylikni miqdoriy tahlil natijalarini statistik hisob usullari bayonida to'liq keltirilgan.

Natijani haqqoniyligi (to'g'riligi) tahlil natijalarida tizimli xatolar kamligini anglatadi, takroriylik, takroriy tajriba natijalarini o'zaro yaqinligini anglatadi.

Bugungi kunda, analitik kimyo (analitika) uch tarkibiy qismdan iborat.

1. Kimyoviy sifat tahlil.
2. Kimyoviy miqdoriy tahlil.
3. Uskunaviy tahlil (fizik va fizik-kimyoviy usullar).

Uskunaviy usullarni alohida ajratish qat'iy emas, chunki ular avvalgi ikki tarkibiy qismlarga ham oiddir, ya'ni uskunaviy usullarda ham sifat, ham miqdoriy tahlil bajarilishi ma'lum.

**Kimyoviy sifat tahlil** - tahlil etiluvchi modda tarkibidagi element, ion, atomlar guruhi, molekullarni ochish, ya'ni mavjudligini isbotlashdan iboratdir.

**Kimyoviy miqdoriy tahlil** - moddaning miqdoriy tarkibini aniqlash, ya'ni aniqlanuvchi modda tarkibidagi elementlar, ionlar, atomlar, atom guruhlari miqdorini aniqlashdan iborat. Miqdoriy tahlil mohiyatiga emas, natijasini ham qamrovchi quyidagi ta'rif ham to'g'ri: tahlil etiluvchi modda tarkibidagi kimyoviy elementlar (birikmalar) miqdorini (konsentratsiyasini) tajribada aniqlab, natijani ishonch chegarasi va standart chetlanishlari bilan ifodalash.

Moddani sifat tahlili haqida gapirilganda ko'pincha "***ochish***", miqdoriy tahlil haqida gapirilganda "***aniqlash***" iborasi ishlatiladi. Mazkur darslikda ham ana shu ixcham iboralar, ya'ni sifat tahlil o'rnida "***ochish***" miqdoriy tahlil o'rnida "***aniqlash***" iboralari ishlatildi.

**Tahlilni uskunaviy (fizik va fizik-kimyoviy) usullarida** - moddaning (eritmaning) fizik xossalari uning sifat va miqdoriy tarkibiga bog'liqligidan foydalaniladi.

Analitik kimyo (analitika) da - moddalarni element, funktsional, molekulyar va fazaviy holatlari tahlil etiladi.

**Element tahlilda** - modda tarkibida qanaqa elementlar va qanday nisbatlarda borligi aniqlanadi.

**Funktsional tahlilda**- turli funktsional guruhlar masalan, amino  $-NH_2$ , nitrito  $-NO_2$ , karbonil  $>C = O$ , karboksil  $-COOH$ , gidroksil  $-OH$ , nitril  $-CN$  va boshqa guruhlar borligi ochiladi va aniqlanadi.

**Molekulyar tahlilda** - tahlil etiluvchi modda tarkibidagi molekularlar ochiladi va murakkab moddaning molekulyar tarkibi aniqlanadi, ya'ni tahlil etilayotgan ob'ekt qanaqa molekularlardan va qanday nisbatlarda tarkib topganligi aniqlanadi.

**Fazaviy tahlilda** - tahlil etilayotgan tizimning fazaviy tarkibi (qattiq, suyuq, gazsimon) ochiladi va aniqlanadi.

Tahlil turlarini mohiyatini konkret misolda ko'rib chiqamiz. Ammoniy rodanid (tiotsionat)  $\text{NH}_4\text{NCS}$  yoki tiomochevina (tiokarbamid)  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  dan yoki ular aralashmasidan iborat oq kukun tahlil qilinmog'i kerak deb hisoblaylik. Taxmin etilayotgan ikkala moddaning element tarkibi bir xil  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ .

Suyuqlanma va eritmalarda tiokarbamid va ammoniy tiotsionat bir-biriga qaytar tarzda o'tib turishi mumkin  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NCS}$ .

Masalan, tiokarbamid suyuqlantirilganda uning qandaydir qismi ammoniy tiotsionatga aylanadi, ammoniy tiotsionat suyuqlantirilsa uning bir qismi tiokarbamidga izomerlanadi. Aynan shuning uchun oddiy usulda toza tiokarbamid yoki toza ammoniy tiotsionatga tegishli suyuqlanish haroratini aniqlab bo'lmaydi, chunki suyuqlanish jarayonida ular bir-biriga o'ta boshlaydi. Keltirilgan toza moddalardan birining suyuqlanmasida uning izomeri ham bo'ladi. Bu modda kristal xolda uzoq muddat saqlanganda (sekin bo'lsada) izomerlanish amalga oshishini inkor etib bo'lmaydi. Shunday ekan bu moddalarni toza emasligi haqida savol tug'iladi.

Avval tahlil etilayotgan ob'ektni sifat va miqdoriy tahlilini bajaramiz. Sifat element tahlil natijasida modda tarkibida C, H, N, S elementlari borligini bilib olamiz, miqdoriy element tahlil natijasida elementlarni miqdoriy nisbatlarini aniqlaymiz (1:4:2:1) va aynan  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  formulaga mos nisbatda ekanligini bilib olamiz. Ammo bunday tarkib, yuqorida ko'rib chiqilganidek, tiokarbamidga, ammoniy tiotsionatga yoki ular aralashmasiga ham bir xilda mansub. Binobarin tahlil etiluvchi moddaning tabiati haqida fikr yuritish uchun, faqat element tahlilning o'zi kifoya qilmas ekan, chunki natija tiokarbamid, ammoniy tiotsionat yoki ularni aralashmasi uchun ham birdek bo'ladi.

Endi funksional sifat tahlilni (masalan, tahlil etilayotgan moddaning 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  oralig'ida infraqizil nurlarni yutish spektrini) o'rganamiz. Funksional tahlil, tahlil etilayotgan moddada qanaqa funksional guruhlar borligi haqida xulosa chiqarishga imkon beradi. Agar modda struktura formulasi  $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$  tiokarbamididan iborat bo'lsa, funksional tahlil natijasida tahlil etilayotgan modda namunasida  $\text{S} = \text{C} <$  va  $-\text{NH}_2$  guruhlar ochiladi. Agar namuna toza ammoniy tiotsianatdan  $\text{NH}_4\text{NCS}$  iborat bo'lsa, funksional tahlil natijasida ammoniy kationi  $\text{NH}_4^+$  va tiotsianat anioni (rodanid anioni)  $\text{NCS}^-$  ochiladi. Agar namuna ikkala modda aralashmasidan iborat bo'lsa, unda to'rttala guruhlarining  $\text{S} = \text{C} <$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4^+$  va  $\text{NCS}^-$  hammasi ochiladi. Bu ma'lumotlar aralashmadagi ikki modda miqdoriy nisbatlari haqida fikr yuritishga imkon bermaydi.

Mazkur ob'ektni miqdoriy molekulyar tahlilini o'tkazgandan keyingina uning kimyoviy tarkibi haqida uzil kesil xulosa chiqarish mumkin.

Analitik kimyoning tahlil usullari asosida farmatsevtik tahlil, ya'ni dorixonada va sanoatda tayyorlanadigan dorilar va dori vositalarini sifatini aniqlash amalga oshiriladi. Farmatsevtik tahlil: dorivor preparatlar (moddalar), dori xom ashyosi tahlili va dori ishlab chiqarishni nazorat etish; toksikologik tahlil (ozuqadagi zaharli yoxud zararli moddalar miqdorini aniqlash); sud-kimyo tahlilini o'z ichiga oladi. Farmatsevtik tahlil odatda kimyo farmatsevtika zavodlarining, fabrikalarning va institutlarning nazorat tahlil laboratoriyalarida bajariladi. Dori vositalarini nazorat etish uchun tahlilni farmakopeya usullari, ya'ni davlat tomonidan tasdiqlangan **“Farmakopeya maqolalari”** yoki dori vositalari meyoriy sifatini belgilovchi, majburiy, Umumdavlat standartlar to'plami – Davlat Farmakopeyasiga kiritilgan, usullar qo'llaniladi. Rivojlangan har bir mamlakat o'z Farmakopeyasiga ega. Biror dori substansiyasiga (dori vositasi tayyorlanadigan dastlabki farmakologik fa'ol modda), birorta dori shakliga (kukun, tabletkalar, draje, kapsula, eritma, shamcha va boshqalar) va birorta ham dori preparatiga (doridagi shifobaxsh, farmakologik faol moddalar, shuningdek qo'shimchalar) sifat (chinligi) va miqdoriy tarkibini aniqlovchi tahlil usullari ishlab chiqilmasdan, amalda qo'llanishi uchun ruxsat berilmaydi. Bu analitik usul

va uslublar har bir konkret holat uchun ishlab chiqilib, qayta-qayta tekshirilgach Farmakopeya maqolasiga kiritiladi. Mufassal va mukammal ekspertiza etilib Davlat Farmakopeya qo'mitasi (AQSH da – Farmakopeya Konventsiyasi) tomonidan tasdiqlangach, ishlab chiqarishni turli bosqichlarida qatnashuvchi (saqlovchi, iste'molchiga yetkazuvchi, dorini amalda qo'llovchi) tashkilotlarning barchasi uchun rioya qilinishi shart bo'lgan hujjatga aylanadi. Shunday qilib, farmatsevtik tahlil - Farmakopeya talablari yoki hali farmakopeyaga kiritilmagan alohida Farmakopeya maqolasi asosida dori xomashyosi, substansiyasi, dori shakllari sifatini nazorat etishdan iboratdir.

Tahlil uchun olingan namunaning tortimi (massasi)ga ko'ra tahlil turlarini 5 usulga bo'linadi, 1.1- jadvalda ana shu usullarga tegishli namuna massalari va hajmlari keltirilgan.

1.1-jadval

Tortimning qiymatiga ko'ra tahlil usullarining tavsifi

<b>Tahlil usuli</b>	<b>Massa, g</b>	<b>Hajm, ml</b>
Makrotahlil(gramm-usuli)	1-10	10-100
Yarimmikro tahlil (santigramm usuli)	0,05 – 0,5	1 - 10
Mikrotahlil (milligramm usuli)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$10^{-1} - 10^{-4}$
Ultramikrotahlil(mikrogramm usuli)	$10^{-6} - 10^{-9}$	$10^{-4} - 10^{-6}$
Submikro tahlil (nanogramm usuli)	$10^{-9} - 10^{-12}$	$10^{-7} - 10^{-10}$

1.1- jadvaldagi ma'lumotlar, Toza va amaliy kimyo xalqaro ittifoqining analitik kimyo seksiyasi (sho'basi) tavsiyasiga (1955 y) muvofiq, keltirildi. Usullarni o'zaro farqlovchi tortim massalari nisbiy bo'lib, turli manbalarda turlicha keltiriladi. Masalan Germaniyada (Leyptsig, 1971 y, ruscha tarjimai – M. Mir 1975) chop etilgan “Analitik kimyodan qo'llanma” asarida quyidagicha: makrotahlil – 0,1 g dan ortiq , yarimmikrotahlil  $10^{-2} - 10^{-1}$  g, mikrotahlil -  $10^{-3} -$

$10^{-2}$  g, ultramikrotahlil –  $10^{-6}$ , submikrotahlil –  $10^{-9}$  g, qiymatlar keltirilgan. Ammo bu kabi atamaviy noaniqlik anglashilmovchilikga sabab bo'lmaydi.

**Tomchi tahlilda** – bir tomchi reagent eritmasini bir tomchi tahlil etiluvchi eritma bilan reaksiyasi o'rganiladi. Tomchi tahlili shisha, chinni yoki plastmassa plastinkaning sirtida, tahlil etiluvchi eritmada bir tomchisi bilan rangli dog' hosil qiluvchi reagent shimdirilgan qog'ozda, yoki mikroqaz kamerasida bajariladi.

Zamonaviy analitik kimyoning bo'limlari ko'zlangan maqsadga muvofiq ravishda tegishli boblarda yoritiladi. Bu yerda analitik kimyoning asosiy bo'limlarini dastlabki qisqa tavsifi bilan cheklanamiz.

**Kimyoviy sifat tahlili** - kasrli va tizimli tahlildan tarkib topgan. Tahlil etilayotgan namunadagi ion yoki moddani murakkab aralashmadan bevosita, spetsifik (maxsus) reagent bilan, ochish – *kasrli tahlil* deyiladi. Tahlil etilayotgan ionlar aralashmasini analitik guruhlariga ajratib, so'ngra ochish - *tizimli (tartibli) tahlil* deyiladi. Kationlarni guruhlariga ajratishning turlicha – *sulfidli, ammiak-fosfatli, kislota-asosli* tasniflari mavjud. Har bir tasnif kationlarni kimyoviy xossalari, davriy sistemadagi o'rni va elektron tuzilishiga asoslangan. SHuningdek – cho'kma hosil qilish, oksidlanish – qaytarilish xossalari bo'yicha anionlarning turli analitik guruhlariga bo'linishi ham ma'lum.

Kation va anionlarni har qanday tasnifi ham cheklangan. Ionlarni keng qamrovli tasnifi topilmagan. Organik moddalarning sifat tahlili ham tegishli funktsional guruhlarini ochadigan guruh reagentlar vositasida bajariladi.

Zamonaviy sifat tahlilda noorganik, organik reagentlar, ekstraktsiya usullari, xromatografiya bilan birga spektroskopiya va elektrokimyoviy tahlil usullari ham keng qo'llaniladi. Kimyoviy miqdoriy tahlil *gravimetrik* (tortma) va *titrimetrik* (hajmiy) usullardan iborat. Bu usullar kimyoviy miqdoriy tahlil kursida to'liq bayon etiladi. Tahlilni *uskunaviy* (fizik va fizik-kimyoviy) usullari *optik, xromatografik, elektrokimyoviy* va boshqa (masalan, radiometrik, termik, masspektroskopik, kinetik, ultratovush) usullardan tarkib topgan. Bu bo'lim tahlilning uskunaviy usullar kursida o'rganiladi.

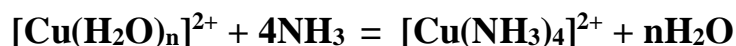
## ***1.2. Moddalarni analitik belgilari va analitik reaksiyalari***

Sifat va miqdoriy tahlilni bajarish uchun moddani analitik belgilari va *analitik reaksiyalaridan* foydalaniladi.

Tahlil etiluvchi eritma tarkibida aniqlanayotgan ion (modda) borligi haqida xulosa chiqarishga imkon beruvchi, aniqlanuvchi modda yoki uning birikmasining tashqi ya'ni oshkor xossalari *analitik belgilar* deyiladi. Analitik belgilarga: rang, hid, qutblangan nurning buralish burchagi, radioaktivlik, elektromagnit nurlar bilan ta'sirlashuv (masalan IQ – spektrlarda o'ziga xos yutilish bandlari yoki ko'rinadigan va UB sohada yutilish spektrlari) va boshqalar kiradi.

Tahlil etiluvchi moddaga analitik reagent ta'sir etdirilganda sezilarli analitik belgi nomoyon bo'ladigan reaksiya – *analitik reaksiya* deyiladi. Analitik reaksiya sifatida; rangli birikma, cho'kma hosil bo'ladigan yoki cho'kma erib ketadigan, gaz ajraladigan, o'ziga xos shakldagi kristallar hosil bo'ladigan, gaz alangasi bo'yaladigan, eritmada (lyuminesentsiya) shu'lalanuvchi modda hosil bo'ladigan reaksiyalar ishlatiladi. Analitik reaksiya samarasiga harorat, konsentratsiya, muhitningpHqiymati, begona (halaqit beruvchi, niqoblovchi, katalitik ta'sir etuvchi) moddalarni borligi ta'sir etadi. Yuqorida yozilgan tushunchalarni ayrim misollarda ko'rib chiqamiz.

*Rangli birikmalarni hosil bo'lishi.* Suvli eritmada  $\text{Cu}^{2+}$  ioni,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  och havo rangli akvo kompleks birikma holida bo'lib, unga ammiak eritmasi qo'shilganda yorqin ko'k rangli eruvchan  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleks birikma hosil bo'ladi.



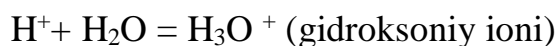
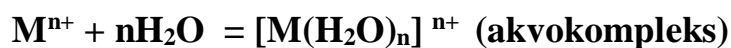
Shu reaksiya vositasida suvli eritmalarda  $\text{Cu}^{2+}$  ochiladi.

Agar suvli eritmada  $\text{Fe}^{3+}$  ioni bo'lsa (u ham akvo kompleks  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  holida bo'ladi) eritmaga tiotsionat (rodanid) ionlari qo'shilganda eritma  $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$  kompleks ioni hosil bo'lishi hisobiga qizil rangga bo'yaladi.



$n \leq 6$ . Bunda  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  va  $\text{NCS}^-$  ionlarini eritmadagi miqdoriy nisbatlariga ko'ra  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$  bo'lgan turli komplekslar aralashmasi hosil bo'ladi. Ularning hammasi ham qizil ranglidir. Bu reaksiya temir (III) ga xos sifat reaksiyasi bo'lib, uni ochish uchun ishlatiladi.

Ma'lumki, metall kationlari masalan  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  va h.z. vodorod ioni  $\text{H}^+$  (ya'ni vodorod atomi yadrosi-proton) kabi, termodinamik jihatdan qarorsiz bo'lgani sababli, suvli eritmalarda erkin ion holida mavjud bo'la olmaydi va akvokompleks yoki lioniy (murakkab kation) holida bo'ladi.



Kimyoviy reaksiyalarda "yalang'och" ionlar yoki protonlar ishtirok etmasligini bilsakda, soddalashtirish maqsadida reaksiya tenglamalarida kompleks tarkibidagi suv molekularini yozmaymiz, masalan tenglamalarda aslan to'g'ri  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  kationlarni soddalashtirib  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  shaklida yozamiz.

Cho'kmaning ajralishi yoki erib ketishi. Suvli eritmadagi  $\text{Ba}^{2+}$  ionlarini tarkibida  $\text{SO}_4^{2-}$  bo'lgan eritma bilan oq cho'kma holida cho'ktirish mumkin.



Kalsiy ioni  $\text{Ca}^{2+}$  ham eruvchan karbonatlar ta'sirida oq cho'kma hosil qiladi:



Kalsiy karbonatni oq cho'kmasi kislota ta'sirida quyida ko'rsatilganidek erib ketadi.

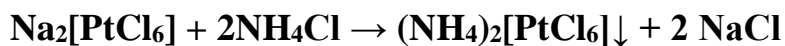
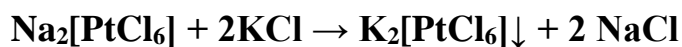


Karbonatli cho'kmani kislotalada erish jarayonida karbonat anhidrid gazi ajralishi kuzatiladi.

Tajribada  $\text{K}^+$  yoki  $\text{NH}_4^+$  kationlari bo'lgan eritmaga xlorplatinat ionlaridan  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  qo'shilsa, sariq rangli cho'kma hosil bo'ladi. Suvda yaxshi eriydigan  $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$  natriy geksaxlorplatinat tuzining eritmasiga  $\text{KCl}$  yoki

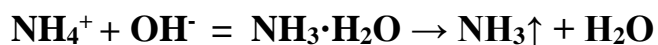


$\text{NH}_4\text{Cl}$  eritmasidan qo'shilganda sariq rangli kaliy geksaxlorplatinat  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  yoki ammoniy geksaxlorplatinat  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$  cho'kmalari hosil bo'ladi (bu tuzlar suvda kam eriydi).

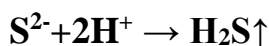


Gaz ajraluvchi reaksiyalar. Yuqorida kaltsiy karbonat kislotada erib karbonat angidridi gazi ajralishini ko'rib chiqdik, yana ba'zi gaz ajraluvchi reaksiyalarni keltiramiz.

Tarkibida ammoniy  $\text{NH}_4^+$  kationi bo'lgan biror tuz eritmasiga ishqor ta'sir etilsa ammiak gazi ajralib chiqadi. Buni ammiak hididan yoki namlangan lakmus qog'ozini ko'karishidan sezish mumkin.

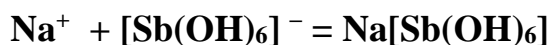


Mazkur reaksiya  $\text{NH}_4^+$  uchun spetsifik (maxsus) reaksiya bo'lib qolmay, miqdoriy tahlilda ham ishlatiladi. Sulfidlarga kislota ta'sir etilganda vodorod sulfidi gazi ajraladi.



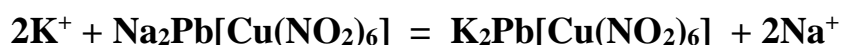
Uni ajralayotgan gazning o'ziga xos hididan bilish mumkin.

O'ziga xos shakldagi kristallar hosil bo'lishi (mikrokrisstallokopik reaksiyalar). Natriy ionlari  $\text{Na}^+$  geksagidroksostibat (V) ioni  $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$  bilan natriy geksagidroksostibat  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ ning o'ziga xos shakldagi kristallarini hosil qiladi.



Kristall shakllari mikroskopda yaxshi kuzatiladi. Mazkur reaksiya sifat tahlilda  $\text{Na}^+$  kationini ochishda ishlatiladi.

Kaliy ionlari  $\text{K}^+$  neytral va kuchsiz kislotali sharoitda natriy va qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II)  $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  bilan qora (yoki jigarrang) kaliy va qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II)  $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ ning kub shaklidagi kristallarini hosil qilishini mikroskop ostida kuzatish mumkin.



Mazkur reaksiya sifat tahlilda kaliy ionini  $K^+$  ochishda ishlatiladi.

Tahlilning mikrokristalloskopik usulini ilk bor 1794-1798 yillarda Peterburg akademiyasining a'zosi T.E. Lovits ixtiro etgan.

Alanga rangining bo'yalish reaksiyalari. Ba'zi metall birikmalari yonayotgan gaz alangasiga kiritilganda metal ionining tabiatiga ko'ra alanga u yoki bu rangga bo'yaladi. Masalan, litiy ionlari alangani – qirmizi qizil, natriy – sariq, kaliy binafsha, kaltsiy – g'ishtsimon qizil, bariy – sarg'ish yashil rangga bo'yaydi.

Alangani metall ionlari ta'sirida bo'yalishi quyidagicha tushuntiriladi: Alangaga kiritilganda modda parchalanadi va alanganing yuqori haroratining bir qismi metal ioniga yutilib, uni qo'zg'olgan elektron holatiga o'tkazadi va u asosiy holatidagiga nisbatan kattaroq energiyaga ega bo'ladi. Atomlarni qo'zg'algan elektron holatdagi mavjudlik vaqti nihoyatda qisqa (sekund ulushicha) bo'lgani uchun, ular asosiy holatiga qaytadi. Asosiy holatga qaytish vaqtida ikki holat asosiy va qo'zg'olgan energetik holatlar farqiga mos kelgan to'lqin uzunlikdagi (energiyali) nurlarni o'zidan tarqatadi (chiqaradi). Turli metal atomlari uchun bu holatlarning energetik farqi turlicha bo'lib, alohida to'lqin uzunlikdagi nurlarga mos keladi. Ana shu nurlanish spektrning ko'rinadigan sohasiga to'g'ri kelgan holatlarda (qizil, sariq, yashil, yoki boshqa rang) inson ko'zi, alanganing moviy rangini tegishli rangga bo'yalganini sezadi. Metall atomlari yonishning gaz mahsulotlari bilan tez tarqalib ketgani sababli alangani bo'yalishi juda qisqa muddatdagina sodir bo'ladi.

Alangani bo'yalish reaksiyalari, ko'rinadigan sohadagi nurlar bilan nurlanuvchi, metall ionlarini sifat tahlilida (ochilishida) qo'llanadi. 1.2 jadvalda ba'zi elementlarni alangani bo'yashiga misollar keltirilgan.

Eritmalarda lyuminestsentsiyalanuvchi moddalarni hosil bo'lishi. Ba'zan sifat va miqdoriy tahlilda eritmada lyuminestsentsiyalanuvchi, ya'ni ultrabinafsha (qo'zg'atuvchi) nur ta'sir etilganda uzunroq to'lqin uzunlikdagi nur bilan shu'lalanuvchi, moddalar hosil bo'ladigan analitik reaksiyalar qo'llaniladi. Lyuminestsent analitik reaksiya natijasida eritmada rangli nurlanish kuzatiladi.

## Ba'zi element birikmalarining alangani bo'yash ranglari

Element	Alanga rangi	Element	Alanga rangi
Litiy	Qirmizi-qizil	Indiy	Ko'k-binafsha
Natriy	Sariq	Talliy	Yoqut-yashil
Kaliy	Binafsha	Qo'rg'oshin	Och-ko'k
Rubidiy	Pushti-binafsha	Mishyak	Och-ko'k
TSeziy	Pushti-binafsha	Surma	Och-ko'k
Kal'tsiy	G'ishtsimon-qizil	Selen	Och-ko'k
Strontsiy	Qirmizi – qizil	Tellur	Yoqut-yashil
Bariy	Sarg'ish – yashil	Mis	Yashil-havorang
Bor	Yashil	Molibden	Sarg'ish-yashil

Masalan, litiy ioni  $\text{Li}^+$  8-oksixinolin yoki rux uranilatsetat bilan tegishlicha havo rang va yashil lyuminestsentsiya namoyon etuvchi birikmalar hosil qiladi. Natriy kationi  $\text{Na}^+$  sirka kislotasi sharoitida rux uranil atsetat bilan sarg'ish-yashil lyuminestsentsiya namoyon etadi. Bu kabi reaksiyalar ko'p bo'lib, turli moddalar spektrning ko'rinadigan sohadagi u yoki bu rangida lyuminestsentsiyalanadilar, ya'ni lyuminestsentsiya rangi selektiv (ayrim moddaga) xos bo'ladi. Lyuminestsentsiya rangiga ko'ra qanday ion borligi va intensivligi (yorqinligiga) ko'ra uning miqdori haqida xulosa chaqiriladi.

Ba'zi holatlarda aksincha lyuminestsentsiyaning so'nishi-analitik belgi sifatida ishlatiladi. Masalan, rux uranil atsetat lyuminestsentsiyasi xlorid, bromid, iodid anionlari ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) ishtirokida so'nadi. Bunday analitik belgidan galogenid anionlarini ochishda foydalanish mumkin.

Ayrim kimyoviy jarayonlar natijasida lyuminestsentsiya hodisasining kuzatilishi xemilyuminestsentsiya deyiladi. Masalan lyuminol (3-aminofalgidrazid) ishqoriy muhitda vodorod peroksid  $\text{H}_2\text{O}_2$  ta'sirida yorqin

lyuminestsentsiyalanadi, katalizator (mis, marganets, temir, kobalt va boshqalar) ta'sirida yoriqligi ortadi. Xemilyuminestsent reaksiyalar ham kimyoviy tahlilda qo'llaniladi.

### ***1.3. Analitik reaksiya va reagentlarning turlari***

Biror tashqi belgi – cho'kma yoki gaz ajralishi, cho'kmani erishi, rang o'zgarishi kabi tashqi samara bilan boradigan reaksiyalar ***analitik reaksiya*** deyiladi.

Eritmadan izlanuvchi ionni ochish uchun ishlatiladigan reaktiv – ***reagent*** deb ataladi. Reagentlar (reaksiyalar) uch turga bo'linadi:

a) ***Spetsifik(maxsus) reagent*** (murakkab aralashmadagi *faqat bitta iongagina* xos tashqi samara beradi)

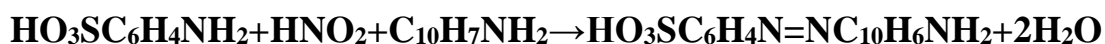
b) ***Selektiv reagent*** (tashqi belgisi halaqit beruvchi ionlar bo'lmaganda, ayrim ionlargagina xos bo'ladi)

c) ***Guruh reagent*** (tashqi belgisi ionlar guruhi uchun bir xil bo'ladi.)

*Spetsifik reagent* va reaksiyalar ayni modda yoki ionni begona modda va ionlar aralashmasida ham ochish imkonini beradi.

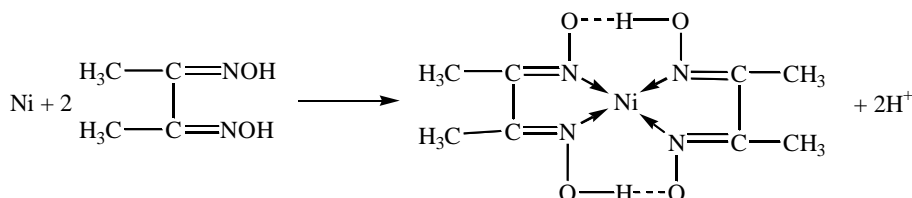
Masalan, agar eritmada molekulyar yod  $J_2$  (aniqrog'i-uchiodid ioni  $J_3^-$ ) bo'lsa, unga yangi tayyorlangan kraxmal eritmasi qo'shilganda ko'k rang hosil bo'ladi. Bu jarayon qaytar bo'lib, molekulyar yod yo'qolishi bilan (masalan u iodid  $J^-$  ioniga qaytarilganda ) eritmaning ko'k rangi yo'qoladi. Mazkur reaksiya 1815 y. nemis olimi F.SHtromeyer tomonidan ixtiro etilgan bo'lib, hanuzgacha kimyoviy sifat va miqdoriy tahlilda qo'llanilib kelinadi.

Griss-Iloshva reagenti ( $\alpha$ -naftilamin bilan sulfanil kislota  $HO_3SC_6H_4NH_2$ ) sirka kislotali sharoitda nitrit ioni bilan qizil rangdagi azobo'yoq hosil qiladi:



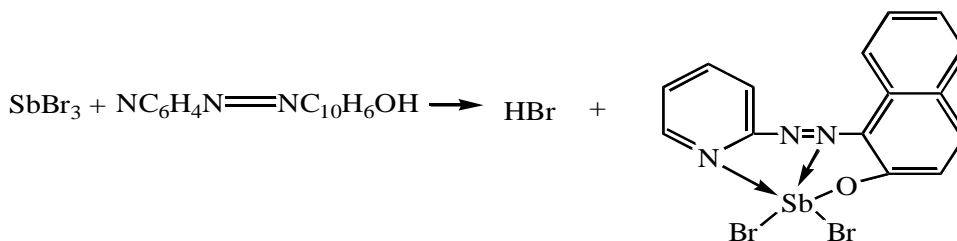
$\alpha$ -Naftilamin bilan sulfanil kislota aralashmasi nitrit ion uchun spetsifik reaksiya berishini birinchi bo'lib 1879 y. nemis kimyogari P.Griss ixtiro etgan. Keyinchalik bu reaksiyani venger kimyogari Iloshva o'rganib chiqqan. Zamonaviy analitik kimyo fanida mazkur aralashma (reagent) "Gris-Iloshva reagenti" yoki qisqacha "Griss reagenti" deyiladi, tegishli reaksiya esa "Griss-Iloshva reaksiyasi" yoki qisqacha "Griss reaksiyasi" deb ataladi.

Nikel ioni ( $\text{Ni}^{2+}$ ) uchun Chugaev reagenti-dimetilglioksim spetsifik hisoblanadi. Bu reagent  $\text{Ni}^{2+}$  kationi bo'lganda suvda deyarli erimaydigan pushti-qizil rangli nikel (II) bisdimetilglioksimati kompleksini hosil qiladi (an'anaviy nomi nikel-dimetilglioksimat)



Dimetilglioksim nikelga spetsifik va o'ta sezgir reagent sifatida 1905 yilda rus olimi L.A.Chugaev tomonidan taklif etilgani uchun uni "Chugaev reagenti" deb ataladi.

Piridilazonaftol ( $\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{OH}$ ) ning benzoldagi eritmasi surma (III)  $\text{Sb}^{3+}$  kationi bilan kompleks birikma hosil (1979 y. o'zbek kimyogari K.Z.Raxmatullaev va boshqalar) qilishi natijasida aralashmaning benzol qatlami qizil rangga bo'yalishi aniqlangan.



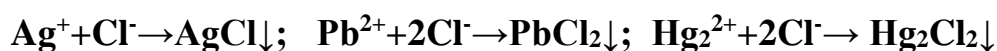
Piridilazonaftol surma (III) kationini ochish uchun spetsifik reagent sifatida taklif etilgan.

Spetsifik reagent va analitik reaksiyalarni soni juda oz.

Selektiv reagent yoki reaksiya bir necha xil modda yoki ionlarni tanlab ochish imkoniga ega. Bunday reagent va reaksiyalar soni spetsifik reagentlarga nisbatan ancha ko'p.

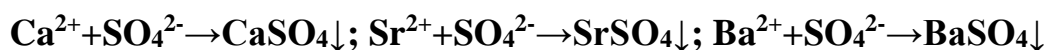
Guruh reagenti va reaksiyalari, selektiv reaksiyalarning bir turi bo'lib, bir guruh ionlarning barchasiga bir xil analitik samara berib, mazkur guruhni ochishgavosita bo'ladi.

Masalan, vodorod xlorid kislotasi va uning suvda eruvchan tuzlari (NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl va h.z.) bir valentli kumush Ag<sup>+</sup> “bir valentli” simob Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup> va ikki valentli qo'rg'oshin Pb<sup>2+</sup> kationlaridan iborat guruh uchun guruh reagentidir. Aniqrog'i guruh reagenti vazifasini, mazkur guruh kationlari bilan suvda oz eruvchan oq cho'kma hosil qiluvchi, xlorid Cl<sup>-</sup> anioni bajaradi



Shunga o'xshash sulfat kislota va uni suvda eruvchan tuzlari (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> va h.z.) ikki valentli kationlar (kaltsiy Ca<sup>2+</sup>, strontsiy Sr<sup>2+</sup> va bariy Ba<sup>2+</sup>) guruhiga- guruh reagentidir.

Mazkur kationlar bilan sulfat SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ionlari (guruh reagenti) suvda oz eruvchan oq cho'kmalar hosil qiladi:



Kation va anionlarning boshqa guruhlari uchun ham guruh reagentlari mavjud.

#### ***1.4. Tahlil turlari***

**I.** Analitik kimyoda maqsadga ko'ra moddalarni element, funksional, molekulyar va fazoviy holat lari tahlil etiladi:

***Element tahlilda*** – moddaning tarkibida qanaqa elementlar va qanday nisbatlarda borligi aniqlanadi.

***Funksional tahlilda*** – turli funksional guruhlarning amino–NH<sub>2</sub>, nitrito–NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, karbonil >C=O, karboksil -COOH, gidroksil -OH va boshqa guruhlarning borligi aniqlanadi.

***Molekulyar tahlilda*** – murakkab modda (ashyo)ning molekulyar tarkibi aniqlanadi.

**Fazoviy tahlilda** – tahlil etilayotgan tizimni fazoviy tarkibi (qattiq, suyuq, gaz, kristall, amorf) qismlari ochiladi va aniqlanadi.

**Farmatsevtik tahlilda** dori vositalari sifat va miqdoriy tarkibi; *farmakopeya usullari* ya'ni Davlat tomonidan tasdiqlangan **Farmakopeya maqolalari** – umumdavlat standartlar to'plamida keltirilgan analitik reaksiyalar vositasida, nazorat etiladi. Farmakopeya maqolasi ishlab chiqilmagan biror dori ishlab chiqarishga tavsiya etilmaydi.

**II. Tahlil uchun olingan namuna massasi (eritma hajmi)ga ko'ra tahlilni quyidagi turlari mavjud:**

<b>№</b>	<b>Tahlil usuli</b>	<b>massa, g</b>	<b>hajmi, ml</b>
1.	Gramm (makro-usul)	1 – 10	10 – 100
2.	Detsi-santi gramm (yarim-mikro)	0,05 – 0,5	1 – 10
3.	Milli mikrogramm (mikro usul)	$10^{-3}$ – $10^{-6}$	$10^{-1}$ – $10^{-4}$
4.	Mikro-nanogramm tahlil (ultramikro usul)	$10^{-6}$ – $10^{-9}$	$10^{-4}$ – $10^{-6}$

### **III. Analitik reaksiyani bajarish uslubiga ko'ra:**

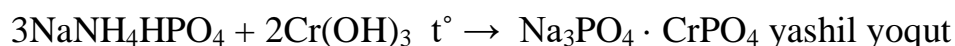
**1. Quruq usul:** – quruq tuzlarda bajariladi

a) Alangani bo'yalish reaksiyasi:  $\text{Na}^+$  – cariq,  $\text{Cr}^{2+}$  – qizil,  $\text{K}^+$  – binafsha ranglarga alangani bo'yaydi.

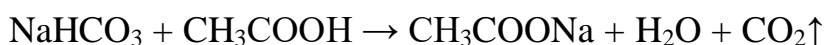
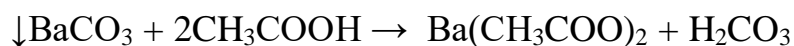
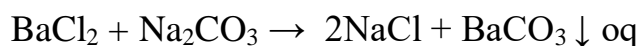
b) Quruq tuzlarni tuyish (ezish)



v) Tuzlarni cho'g'latib dur hosil qilish



**2. Ho'l usulda tuzlarni suvdagi eritmalari o'zaro ta'sir etiladi:**



och havorang  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{SO}_4$ yorqin ko'k.

Tahlilni tomchi, mikrokristalloskopik va boshqa usullari ham mavjud.

#### IV. Reaksiyalarni bajarish tartibiga ko'ra:

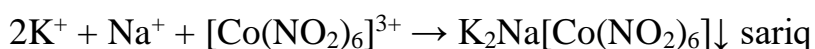
- 1) **Tizimli tahlilda** – guruh reagenti ta'sirida murakkab aralashma ionlarning ayrim guruhlariga ajratib, so'ngra *ma'lum izchillik*, tartibda ochiladi.
- 2) **Kasrli tahlilda** – izlanayotgan ion eritmaning ayrim bir ulushi (qismidan) maxsus yoki selektiv reagent vositasida istalgan tartibda ochiladi.

##### 1.5. Analitik reaksiyalar sezgirligi

Analitik reagent va reaksiyalar aniqlanuvchi modda yoki ionning konsentratsiyasi tekshiriluvchi eritmada yetarli bo'lganda yoki ma'lum minimal qiymatdan ortiq bo'lgan holdagina ijobiy samara beradi. Agar aniqlanuvchi modda (ion)ning miqdori ana shu minimal konsentratsiyadan kam bo'lsa (analitik reaksiya mahsulotining konsentratsiyasi ham shu qadar kam bo'ladiki) uni tahlil usullari bilan aniqlab bo'lmaydi. Ana shu Chegaraviy konsentratsiya minimumi turli analitik reaksiyalar uchun har xil bo'lib, u reaksiya sezgirligiga bog'liq.

Reagent analitik samara berishi uchun kifoya etadigan *ochiluvchi ionning minimal* (eng kichik) *konsentratsiyasi analitik reaksiyaning sezgirligi* deyiladi.

Masalan: 1g  $\text{K}^+$  ionni 13000ml (13l) suvdagi eritmasi 2-3 tomchisiga 1 tomchi natriy geksanitrokobaltat tomizilsa sariq cho'kma hosil bo'ladi (1 : 13000)



bundanda suyultirilgan eritmada analitik samara kuzatilmaydi.

$\text{K}^+$  ionini uzum kislotasining nordan tuzi eritmasi bilan ochish  $\text{K}^+$  ionini konsentratsiyasi 13 barovar ko'p ya'ni 1000ml suvda 1g  $\text{K}^+$  mavjud bo'lganda ham, analitik samara, oq cho'kma hosil bo'ladi, undan kichik konsentratsiyada analitik samara kuzatilmaydi



Binobarin birinchi reaksiya ikkinchisiga nisbatan 13 marta sezgir.



Analitik reaksiyaning sezgirliги uzviy bog‘langan to‘rt o‘lchamlarda ifodalanadi.

1. **Ochish minimumi** –  $m$  (mkg) chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmida ochilishi mumkin bo‘lgan modda (ion)ning mikrogrammlarda ifodalangan minimal massasi ( $1\text{mkg} = 10^{-6}\text{ g}$ ).
2. **Minimal hajm**  $V_{\min}$  – chegaraviy suyultirilgan eritmaning analitik samara kuzatilishiga kifoya etadigan eng kichik hajmi.
3. **Chegaraviy konsentratsiya**,  $C_{\lim}$  – ayni reaksiya bilan ochilishi mumkin bo‘lgan ionning  $\text{g}/\text{sm}^3$  birlikda ifodalangan eng kichik konsentratsiyasi.
4. **Suyultirish chegarasi**,  $W$ - tarkibida bir gramm ochiluvchi ion tutgan, chegaraviy suyultirilgan, eritmaning maksimal hajmi,  $\text{sm}^3/\text{g}$  birlikda ifodalanadi  $C_{\lim} = 1/W$ .

Analitik reaksiyaning to‘rtta o‘lchami o‘zaro quyidagicha bog‘langan:

$$m = C_{\lim} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = V_{\min} \cdot 10^6/W$$

Analitik reaksiya sezgirliгieritmadagi moda (ion, molekula) larni ochish imkonini belgilaydi. Reaksiya sezgirliги *suyultirish chegarasi*  $V_{\lim}$ , *Chegaraviy konsentratsiya*  $C_{\lim}$  (yoki  $C_{\min}$ ), *Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajm*  $V_{\min}$ , *ochish chegarasi* (ochish minimumi)  $m$  va *sezgirlik ko‘rsatgichi*  $pC_{\lim}$  bilan tavsiflanadi.

*Suyultirish chegarasi*  $V_{\lim}$  Analitik samara (belgi) aniq (100 tajribadan kamida 50 tasida) ko‘rinadigan, 1 gramm ochiluvchi modda eritilgan eritmaning maksimal hajmi suyultirish chegarasi (yoki *Chegaraviy suyultirish*) deb ataladi.

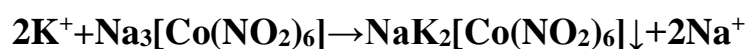
Misol, suvli eritmadagi mis  $\text{Cu}^{2+}$  kationini ammiak bilan ochish (yorqin ko‘k rangli ammiakli kompleks  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  hosil bo‘lishi) sezgirliгi-suyultirish chegarasi 250000 ml/g ( $V_{\lim} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ ml/g}$ ) ya’ni mazkur analitik belgini kuzatilishi uchun 250000 ml suvda 1 g  $\text{Cu}^{2+}$  ionini bo‘lishi kifoya. 250000 ml eritmada  $\text{Cu}^{2+}$  ionini massasi 1 grammdan kam bo‘lsa, ayni analitik reaksiya bilan  $\text{Cu}^{2+}$  ionini ochib bo‘lmaydi.

Ayni analitik reaksiya bilan ochilishi mumkin bo'lgan tekshiriluvchi modda (ion)ning eng kichik (minimal) konsentratsiyasi Chegaraviy konsentratsiya  $C_{lim}$  deyiladi. Chegaraviy konsentratsiya g/ml birlikda ifodalanadi.

Chegaraviy konsentratsiya va suyultirish chegarasi o'zaro quyidagicha bog'langan  $C_{lim}=1/V_{lim}$

Ba'zan (ayniqsa eski darsliklarda) Chegaraviy konsentratsiyani reaksiya sezgirligi deb atab, mkg/ml birlikda ifodalashgan.

Masalan suvli eritmadan kaliy  $K^+$  ioni natriy geksanitrokobaltat  $Na_3[Co(NO_2)_6]$  ta'siridagi analitik reaksiya bilan ochilganda



suvda oz eruvchan sariq kristall cho'kma  $NaK_2[Co(NO_2)_6]$  hosil bo'ladi. Mazkur analitik reaksiyaning Chegaraviy konsentratsiyasi  $C_{lim}=10^{-5}$  g/ml. Bu qiymatning ma'nosi-kaliy  $K^+$  ionining konsentratsiyasi 1 ml eritmada  $10^{-5}$  grammdan kam bo'lsa analitik samara kuzatilmaydi.

Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi  $V_{min}$  - ayni analitik reaksiya bilan ochiladigan modda (ion) eritmasining eng kam hajmi. U millilitrda (ml) ifodalanadi.

Masalan, yuqorida keltirilgan mis (II)  $Cu^{2+}$  ionini ammiak bilan ochish reaksiyasi Chegaraviy konsentratsiyasi  $C_{lim}=4 \cdot 10^{-6}$  g/ml bo'lib, eritmadan kamida  $V_{min}=0,05$  ml olinishi kerak, ya'ni 0,05 ml dan kam hajmli Chegaraviy suyultirilgan eritmadan mis (II)  $Cu^{2+}$  ni ochib bo'lmaydi.

Chegaraviy suyultirilgan ( $C_{lim}$ ) eritmaning minimal hajmi ( $V_{min}$ ) dan ayni analitik reaksiya bilan ochish mumkin bo'lgan moddaning eng kichik massasi ochish chegarasi (ochilish minimumi) m deb ataladi va mikrogrammlarda (1 mkg= $10^{-6}$  g) ifodalanadi. Ba'zan yunoncha  $\gamma$  (gamma) harfi bilan 1 mkg= $1\gamma$  belgilanadi.

Ravshanki,

$$m=C_{lim}V_{min}10^6=V_{min}10^6/V_{lim}$$

Shunday qilib, mis (II) ionini ammiakli kompleks  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  holida aniqlashning  $C_{lim}=4 \cdot 10^{-6}$  g/ml Chegaraviy konsentratsiyadagi va Chegaraviy

suyultirilgan eritmaning  $V_{\min}=0,05\text{ml}$  minimal hajmdagi ochish chegarasi (ochish minimumi)ning qiymati:

$$m=C_{\text{lim}}V_{\min}10^6=4\cdot 10^{-6}\cdot 0,05\cdot 10^6=0,2\text{ mkg}=0,2\gamma$$

Bu qiymatni quyidagicha tushunmoq kerak - Chegaraviy  $4\cdot 10^{-6}\text{ g/ml}$  suyultirilgan eritmaning  $0,05\text{ ml}$  (ya'ni bir tomchisida) mis (II)  $\text{Cu}^{2+}$  ionining massasi  $0,2\text{ mkg}$  dan kam bo'lsa, mis kationini ayni reaksiya bilan ochib bo'lmaydi.

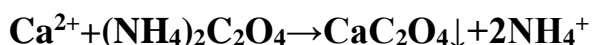
Analitik reaksiyaning sezgirlik ko'rsatgichi quyidagicha hisoblanadi.

$$pC_{\text{lim}} = -\lg C_{\text{lim}} = -\lg(1/V_{\text{lim}}) = \lg V_{\text{lim}}$$

Analitik reaksiyaning ochish minimumi, Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi qancha kichik bo'lib, suyultirish chegarasining qiymati qancha katta bo'lsa, reaksiyaning sezgirligi shuncha katta bo'ladi.

Analitik reaksiya sezgirligi ochilayotgan moda va reagent tabiati, harorat, muhitning pH qiymati va begona (ayniqsa halaqit beruvchi) moddalar mavjudligi kabi omillarga bog'liq.

Ta'kidlash lozimki Davlat Farmakopeyasida farmakopeya **analitik reaksiyalarining sezgirligi – reaksiyaning Chegaraviy sezgirligi**, ya'ni  $1\text{ ml}$  eritmadagi ochiluvchi moddaning  $\text{mg}$  yoki  $\text{mkg}$  miqdori bilan, boshqacha qilib aytganda yuqorida keltirilgan  $C_{\text{lim}}$  ni  $\text{mg/ml}$  yoki  $\text{mkg/ml}$  ko'rinishlarida ifodalanadi. Masalan kaltsiy  $\text{Ca}^{2+}$  ionini ammoniy oksalat bilan ochish reaksiyasining sezgirligi



“Reaksiyaning Chegaraviy sezgirligi  $1\text{ ml}$  eritmada  $0,0035\text{ mg}$  ( $3,5\text{ mkg}$ )” ko'rinishida ifodalanadi. Demak:

$$C_{\text{lim}}=3,5\text{ mkg/ml}=3,5\cdot 10^{-6}\text{g/ml}; V_{\text{lim}}=1/C_{\text{lim}}=1/3,5\cdot 10^{-6}=2,9\cdot 10^5\text{ ml/g}$$

## ***1.6. Namunani tahlilga tayyorlash***

### ***1.6.1. O'rtacha namuna olish***

Sifat va miqdoriy tahlil ob'ektlari (tahlil etiluvchi moddalar) gomogen (bir jinsli) gaz, suyuq, yoki qattiq moddalar, shuningdek geterogen (ko'p jinsli)

aralashmalar, masalan, bir necha xil qattiq fazalar, qattiq va suyuq fazalar (suspenziya, malham, pasta va h.z.), suyuq fazalar (emulsiya) kabi holatda bo'lishi mumkin. Tahlilni bajarish uchun tahlil etiluvchi ashyodan (modddan) ma'lum bir kichik qism -namuna olinadi.

*Tahlil etiluvchi ashyoning kimyoviy tarkibini o'zida mujassam etgan kichik bo'lagi (qismi) namuna deb ataladi.* Ba'zi hollarda namuna sifatida tahlil etiluvchi ashyoning bir qismi emas hammasi ishlatiladi. Yechilishi kerak bo'lgan masalaning turiga ko'ra namuna ashyoning hammasiga yoki ayrim qismiga (fazalarga, qatlamlarga va h.z.) tegishli o'rtacha tarkibni o'zida mujassam etgan bo'lishi kerak.

Faqat bir xil agregat holatdagi gomogen (bir jinsli) ob'ektlardan namunani, uning istalgan qismidan olish mumkin.

Ko'p jinsli aralashmalar tahlil etilganda avval o'rtacha (bosh) namuna olinib, so'ng undan massasi (hajmi) kichikroq bo'lgan analitik namuna olinadi. Analitik namunadan tahlil uchun ishlatiladigan qismi analitik tortim deyiladi. Ayrim hollarda namunaning hammasi analitik tortim sifatida ishlatiladi.

*O'rtacha namuna – tahlil etiluvchi ashyoning barcha tarkibiy qismlarini o'zida mujassam etgan kichik bir qismi bo'lib, uning tarkibi va xossalari tahlil etiluvchi ashyoning barcha massasidagi tarkibi va xossalariga aynan o'xshaydi.*

O'rtacha namuna olish uslubi, tahlil etilayotgan moddaning tabiatiga, agregat holatiga, bir jinsliligiga bog'liq. Tahlil etiluvchi turli ashyolardan o'rta namuna olish me'yoriy hujjat (MX) larda belgilab qo'yiladi. Masalan dorivor modda substansiyasi, xom ashyo, turli dori shakllari (ko'zga tomiziladigan suyuq dori, in'ektsiya uchun dori shakllari, kapsula, malham, damlama, qaynatma, tindirma (nastoyka, kukun, sirop, suspenziya, tabletk, granula, ekstrakt, emulsiya va h.z.)ni tahlil etish uchun, ularni tahlilga tayyorlash va o'rtacha namuna olishning umumiy va xususiy Farmakopeya maqolalari va boshqa MX bilan tasdiqlangan uslublari ishlab chiqilgan.

Masalan, tabletka tarkibidagi dorivor moddalarni aniqlash uchun, kamida 20 ta tabletka (turli to'plamlaridan) olib, maydalab, aralashtiriladi va hosil bo'lgan kukun tahlil uchun ishlatiladi.

Quruq dorivor o'simlik xom ashyosi (bargi, o'ti, guli, mevasi, urug'i, po'stlog'i, ildizi va ildizpoyasi va h.z.) dan o'rtacha namuna tayyorlash uchun, avval teng massalarda uch xil "nuqtaviy" (xomashyoning ostki, ustki va markazidan) namuna olinadi. Ana shu 3 joydan olingan namunalarni aralashtirib birlashgan "bosh" namuna hosil qilinadi va undan, quyida tushuntirilgan, choraklash usulida o'rtacha namuna tayyorlanadi. Quruq dorivor xom ashyoning o'rtacha namunasi massasi, uning tabiatiga ko'ra, bir necha o'n grammdan yuz yoki ming grammgacha bo'lishi mumkin. O'rtacha namunadan massasi ancha kichik bo'lgan analitik namuna choraklash usulida tayyorlangach, uning ayrim qismlari tahlil qilinadi. Masalan, na'matakning quruq mevalari tarkibidagi askorbin kislotasi (S vitamini)ni aniqlash uchun, tayyorlangan o'rtacha namuna maydalanadi, so'ng uning 20 g chinni hovonchada 5 g shisha kukuni bilan tuyulgach, tahlil etiladi.

Dorivor o'simliklarning bir turi, sachratqining quritilgan guli, namunasi tahlilga tayyorlash uchun olingan analitik namuna teshiklarining diametri 1 mm bo'lgan elakdan o'tadigan darajada maydalanadi, elakdan o'tkazilgach kukunning 0,3 grammi tahlil uchun ishlatiladi.

O'rtacha namuna olishda maxsus uslublardan tashqari ba'zi umumiy usublar ham ishlatiladi, buning uchun turli taqsimlagich (dozatorlar va h.z.)dan foydalaniladi.

Suyuqlikdan namuna olish. Suyuqlikdan namuna olishdan avval u yaxshilab aralashtiriladi, shundan keyingina uning bir qismi tahlil uchun olinadi.

Qattiq moddadan namuna olish. Qattiq moddadan namuna olishdan avval, ashyoning tashqi ko'rinishi, rangi, bir jinsli emasligi, unda bo'lishi mumkin bo'lgan tarkibiy qismlar ehtimolligi, zarrachalarining shakli va o'lchami chamalab (vizual) tadqiq etiladi. Buning uchun, mikroskop yoki kattalashtirib ko'rsatuvchi lupa (optik linza)dan foydalaniladi.

Bir jinsli qattiq moddadan namuna olish. Bir xil kimyoviy tarkib va o'lchamdagi zarrachalardan tuzilgan qattiq modda bir jinsli deb ataladi. Ashyo bir jinsli ko'rinishga ega bo'lsa, uning bir qismi chinni hovoncha yoki sharsimon tegirmonda maydalanib bir jinsli kukun holida tahlil etiladi.

Bir jinsli bo'lmagan qattiq moddadan namuna olish. Kimyoviy tarkibi va o'lchamlari bir biridan farqli zarralardan tarkib topgan modda (ashyo) bir jinsli bo'lmaydi. Bunday holda o'rtacha namuna olish uch bosqichda bajariladi: ashyoni maydalanadi, teshiklarining diametri ma'lum o'lchamdagi elakdan o'tkaziladi va tayyorlangan kukun ayrim qismlarga ajratilib, ularning bir qismi tahlil uchun ishlatiladi.

Maydalash. Tahlil etiluvchi ashyolar hovoncha yoki maxsus sharsimon tegirmonlarda maydalanadi.

Elash. Maydalangan mahsulotni elash uchun teshiklari doira, kvadrat, ko'pburchak shaklidagi ipak yoki kapron tolalaridan tayyorlangan elaklar ishlatiladi. Farmatsevtik tahlilda zarra o'lchamiga ko'ra kukunlar: yirik, o'rtacha yirik, o'rtacha mayda, juda maydi, o'ta mayda kukunlarga tasniflanadi. Zarralar maydalash darajasi ko'rsatilmagan hollarda, zarraning ko'ndalang kesimi 0,150 mm dan oshmaydi deb qabul qilinadi.

1.3-jadvalda turli o'lchamdagi zarralarni elash uchun tayyorlanadigan elaklar teshiklarining o'lchamlari, ularni tayyorlashda ishlatiladigan tola ashyolari Davlat farmakopeyasi asosida tavsif etilgan.

Yirik o'lchamli kukun zarralari teshigi 2 mm bo'lgan elakdan to'liq o'tib ketishi kerak. Teshigining o'lchami 0,310 mm bo'lgan elakdan ushbu kukunni ko'pi bilan 40 % i o'tadi. Qolgan kukunlarning zarralari o'z o'lchamiga ko'ra 1.3-jadvalda ko'rsatilgan elaklardan to'liq elanishi (o'tib ketishi) lozim.

Elakdan o'tmay qolgan zarralar yana maydalanib elakdan qayta o'tkaziladi. Maydalash va elash jarayoni barcha zarralar elakdan o'tguncha davom ettiriladi. Elangan (mahsulotni) kukunni qismlarga ajratish (ananaviy) choraklash usulida yoki mexanik taqsimlagich vositasida bajariladi. Namuna tayyorlashning bu jarayoni bir jinsli bo'lgan kukun namunasi tayyorlash maqsadida amalga oshiriladi.

## Kukunni maydalash darajasi va tegishli elaklar tasnifi

(SSSR Davlat Farmakopeyasi XI nashr, 2 soni, 1990 y. talablariga muvofiq)

Maydalash darajasi	Elak uchun ishlatilgan ashyo	Elak teshiklarining nominal o'lchami, mm	Teshiklar shakli
Yirik	G'alvirsimon mato	2,0 ± 0,070	Doira
		1,0 ± 0,070	Doira
0,5 ± 0,050		Doira	
O'rtacha yirik	Kvadrat teshikli mato	1,898 ± 0,171	Kvadrat
		0,990 ± 0,089	Kvadrat
		0,472 ± 0,043	Kvadrat
O'rtacha mayda	Ipak mato	0,310 ± 0,040	Ko'p burchak
		0,300 ± 0,040	Ko'p burchak
O'rtacha mayda	Kapron tolasi	0,329 ± 0,032	Kvadrat
		0,294 ± 0,031	Kvadrat
Mayda	Ipak mato	0,200 ± 0,03	Ko'p burchak
		0,195 ± 0,021	Kvadrat
Mayda	Kapron mato	0,219 ± 0,022	Kvadrat
		0,143 ± 0,015	Kvadrat
Juda mayda	Ipak mato	0,160 ± 0,025	Ko'p burchak
		0,150 ± 0,025	Ko'p burchak
Juda mayda	Kapron mato	0,156 ± 0,016	Kvadrat
		0,122 ± 0,013	Kvadrat
O'ta mayda	Ipak mato	0,120 ± 0,02	Ko'p qirralik
		0,090 ± 0,015	Ko'p burchak
	O'ta mayda	Kapron mato	0,065 ± 0,015
0,093 ± 0,009			Kvadrat

Choraklash usulida qismlarga ajratish quyidagicha bajariladi. Elangan kukun tekis gorizontal yuzaga “gumbaz” shaklida tushirilib, keyin aylana yoki kvadrat shaklida bir tekis yoyiladi. Yoyilgan namuna kukuni to’rtta bir xil qismga (aylanani 4 ta sektoriga yoki kvadratni diagonallari bo’yicha to’rtta uchburchak shaklga) bo’linadi. Ikki qarama qarshi qismini ajratib olib, aralashtirib yana choraklanadi.

Choraklash bosh namuna massasi analitik namuna massasiga yetguncha takrorlanadi. Namuna olishning boshqa turlariga nisbatan, choraklash usulida, tahlil etiluvchi ashyo zarralarining bir jinslilik darajasi yuqori bo’ladi.

Analitik tortim yoki tortim massasi tahlil etiluvchi ashyo tabiatidan va tanlangan tahlil usuliga ko’ra turlicha bo’lishi mumkin.

### ***1.6.2. Namunani eritish***

Tahlilni boshlash uchun qattiq namuna tegishli erituvchida, jumladan, suv, kislotalarni suvdagi eritmasi, organik erituvchilar, kompleks hosil qiluvchi reagentlarning eritmalarini birortasida eritiladi.

Avvalo, namuna uy haroratida, distillangan suvda eritib ko’riladi, erimasa-isitiladi. Shunday qilib, namunani suvda to’liq yoki qisman erishi aniqlanadi.

Suvda erimaydigan namuna kuchsiz yoki kuchli kislotalarning suyultirilgan va kontsentrlangan eritmalarida eritib ko’riladi: sirka kislota  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , xlorid kislota  $\text{HCl}$ , nitrat kislota  $\text{HNO}_3$ , sulfat kislota  $\text{H}_2\text{SO}_4$  va h.z.

Agar modda kislotalarni na suyultirilgan va na kontsentrlangan eritmalarida erimasa, uni «shox arog’i» da, ya’ni kontsentrlangan nitrat va xlorid kislotalarning mol nisbati 1:3,6 (hajm bo’yicha) bo’lgan aralashmasida eruvchanligi sinab ko’riladi.

Lozim bo’lganda, namunani tegishli organik erituvchilarda yoki turli reagentlarning eritmasida eruvchanligi tekshiriladi.

Agar qattiq namuna yuqorida keltirilgan erituvchilarning birortasida ham erimasa, ayrim hollarda, uni eruvchan holatga o’tkazish maqsadida to’yingan soda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



yoki potash  $K_2CO_3$  eritmalarida qaynatib, chayindi to'kib yuboriladi, bu amalni 3-4 marta takrorlanadi yoki namunani bir qismini ana shu tuzlar bilan, ishqoriy metallar gidrosulfatlari ( $NaHSO_4$ ), kaliy piro-sulfat  $K_2S_2O_8$ , ishqor yoki boshqa moddalar bilan suyuqlantiriladi. SHu kabi ishlovlar natijasida ba'zi kationlar kislotalarning suvdagi eritmalarida erib ketuvchi karbonatlar, asosli tuzlar, giroksid yoki oksidlarga aylanadi.

Namuna erigan holatga o'tgandan keyingina uning kimyoviy tahlili boshlanadi.

### ***1.7.Mavzuga doir misol va masalalar***

#### ***1.7.1. Misollar***

1. Suvli eritmadagi kaltsiy  $Ca^{2+}$  ionini sulfat ioni bilan oq mayda kristallik kaltsiy sulfat  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  cho'kmasini hosil bo'lish reaksiyasi



bo'yicha ochish (minimumi) chegarasi  $m=0,04$  mkg=0,04  $\gamma$ , suyultirish chegarasi  $V_{lim}=1,25 \cdot 10^6$  ml/g.

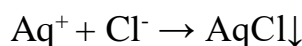
Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini  $V_{min}$  va uning Chegaraviy konsentratsiyasi  $S_{lim} = S_{min}$  qiymatlarini hisoblang.

*Yechilishi:*

Chegaraviy konsentratsiya  $C_{lim}$  ni hisoblaymiz  $C_{lim} = 1/V_{min} = 1/(1,25 \cdot 10^6) = 8 \cdot 10^{-7}$  g/ml.

Chegaraviy suyultirilgan eritmaning yetarli minimal hajmini quyidagicha hisoblaymiz:  $V_{min} = m/(C_{lim} \cdot 10^6) = 0,04/(8 \cdot 10^{-7} \cdot 10^6) = 0,05$  ml.

2. Kumush  $Aq^+$  kationini xlorid ionlari vositasida, oq, kumush xlorid  $AqCl$  cho'kmasi hosil qilib ochish reaksiyasida



Kumush kationlarini ochish chegarasi  $m = 0,1$  mkg = 0,1  $\gamma$ , Chegaraviy suyultirish  $V_{lim} = 1 \cdot 10^4$  ml/g.

Reaksiyaning Chegaraviy konsentratsiyasi  $C_{lim}$  va Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini  $V_{min}$  hisoblang.

*Yechilishi:*

Yuqoridagi misoldagidek,  $C_{lim} = 1/V_{min} = 1/(1 \cdot 10^4) = 1 \cdot 10^{-4}$  g/ml

$V_{min} = m/(C_{lim} \cdot 10^6) = 0,1/(1 \cdot 10^{-4} \cdot 10^6) = 0,001$  ml

**3.** Kaliy  $K^+$  kationini suvdagi eritmadan ochishda kaliy va qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II)  $K_2Pb[(Cu(NO_2)_6)]$  hosil bo'lish mikrokrystalloskopik reaksiyasi ochish minimumi  $m=0,03\text{mkg}=0,03 \gamma$  va Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi  $V_{min}=0,001$  ml bo'lsa, tahlil etiluvchi eritmaning Chegaraviy konsentratsiyasi va Chegaraviy suyultirish qiymatlarini hisoblang.

*Yechilishi:*

$C_{lim}$  ni hisoblaymiz

$C_{lim} = m/(V_{min} \cdot 10^6) = 0,03/(0,001 \cdot 10^6) = 3 \cdot 10^{-5}$  g/ml

$V_{lim}$  ni hisoblaymiz:  $V_{lim} = 1/C_{lim} = 1/(3 \cdot 10^{-5}) = 3,3 \cdot 10^4$  ml/g

**4.** Kumush  $Ag^+$  kationini kumush nitrat  $S(AgNO_3)=0,0004$  mol/l eritmasidan xromat-ioni bilan g'ishtsimon-qizil  $Ag_2CrO_4$  cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra  $V_{min} = 0,02$  ml hajmidan ochish mumkin  $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow$

Kumush  $Ag^+$  ionini ochish minimumi va suyultirish chegarasini hisoblang.

*Yechilishi:*

Masalaning shartida  $AgNO_3$  ning konsentratsiyasi mol/l berilganini e'tiborga olib, undan g/ml ifodalangan kumush  $Ag^+$  ionni konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$C_{lim} = C(AgNO_3) \cdot M(Ag^+)/10^3 = 0,0004 \cdot 107,868/10^3 = 4 \cdot 10^{-5}$  g/ml, bu yerda  $M(Ag^+)$  -kumushning atom massasi.  $C_{lim}$  ma'lum bo'lsa  $m$  va  $V_{min}$  qiymatlarini hisoblash

mumkin  $m = C_{lim} \cdot V_{min} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ mkg} = 0,8 \gamma$

$V_{lim} = 1/C_{lim} = 1/(4 \cdot 10^{-5}) = 2,5 \cdot 10^4$  ml/g

5. Temir (III)  $\text{Fe}^{3+}$  kationlarini tiotsianat  $\text{NCS}^-$  ionlari bilan eritmani qizil rangga bo'yaydigan temir (III) ning tiotsinatli kompleksi hosil bo'lish reaksiyasi bilan ochish mumkin  $\text{Fe}^{3+} + n\text{NCS}^- + (6-n)\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$  (bu yerda  $n = 1, 2 \dots 6$ ). Analitik samara (belgi) kuzatilishi uchun 0,1% temir (III) ning 1000 marta suyultirilgan eritmasining 2 ml kifoya etadi. Suyultirilgan eritma zichligi 1 g/ml bo'lsa,  $\text{Fe}^{3+}$  ionii ochish minimumi va suyultirish chegarasini hisoblang.

*Yechilishi:*

Berilgan eritmaning temir (III) bo'yicha massa ulushi  $10^{-4}\%$  (0,1% eritma 1000 marta suyultirilgach  $0,1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4}$ ), ya'ni eritmaning 100 ml hajmida (yoki 100 grammda)  $10^{-4}$  g  $\text{Fe}^{3+}$  ionlari bor. Demak,  $C_{\text{lim}} = 10^{-4}$  g/100 ml =  $10^{-6}$  g/ml.

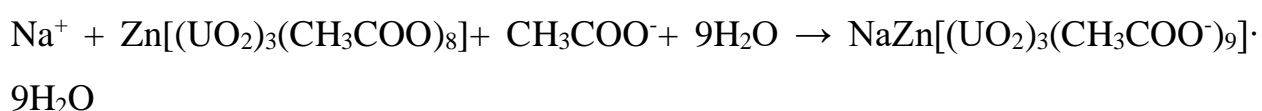
$C_{\text{lim}}$  hisoblangach  $V_{\text{lim}}$  va  $m$  ni hisoblaymiz:

$$V_{\text{lim}} = 1 / C_{\text{lim}} = 1 / 10^{-6} = 10^6 \text{ ml/g,}$$

$$m = C_{\text{lim}} V_{\text{min}} 10^6 = 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^6 = 2 \text{ mkg} = 2 \gamma$$

### 1.7.2. Masalalar

1. Natriy kationini suvdagi eritmadan ruxuranil atsetat bilan mikrokrystaloskopik reaksiya:



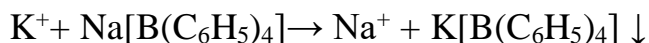
vositasida  $V_{\text{min}} = 0,05$  ml hajm eritmadan ochish minimumi  $m = 0,125$  mkg =  $0,125 \gamma$ . Suyultirish chegarasini hisoblang. (Javobi:  $4 \cdot 10^5$  ml/g).

2. Kaliy  $\text{K}^+$  kationini geksaxlorplatinat – ioni bilan sariq rangli kaliy geksaxlorplatinat cho'kmasini hosil qilish  $2\text{K}^+ + [\text{PtCl}_6]^{2-} \rightarrow \text{K}_2[\text{PtCl}_6] \downarrow$  reaksiyasining suyultirish chegarasi  $1 \cdot 10^4$  ml/g. Agar Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi  $V_{\text{min}} = 0,05$  ml bo'lsa Shunday eritmadan kaliy kationini ochish chegarasi  $m$  ni hisoblang. (Javobi:  $5$  mkg =  $5 \gamma$ ).

3. Kaliy  $\text{K}^+$  kationi natriy gidrotartrat  $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  bilan oq kristall kaliy gidrotartrat cho'kmasi hosil bo'lishi uchun  $\text{K}^+$  ionini Chegaraviy konsentratsiyasi

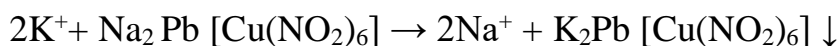
$C_{\text{lim}} = 1,2 \cdot 10^{-3}$  g/ml bo'lishi kerak. Mazkur reaksiya bilan kaliy ionini ochilishi mumkin bo'lgan kaliy xlorid eritmasini eng kam molyar konsentratsiyasini hisoblang. (Javobi: 0,031 mol/l).

4. Kaliy kationini natriy tetrafenilborat  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  bilan reaksiyasi



uchun kaliy kationini ochish minimumi  $m = 1$  mkg, suyultirish chegarasi  $V_{\text{lim}} = 5 \cdot 10^4$  ml/g ekanligi aniqlangan. Kaliy kationlari chegaraviy konsentratsiyasi va chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini hisoblang. (Javobi:  $2 \cdot 10^{-5}$  g/ml; 0,05 ml).

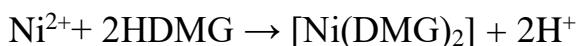
5. Kaliy kationini natriy, qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II)  $\text{Na}_2\text{Pb} [\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$  bilan ochish reaksiyasining



suyultirish chegarasi  $V_{\text{lim}} = 6,6 \cdot 10^3$  ml/g va eritmaning minimal hajmi  $V_{\text{min}} = 10^{-3}$  ml. Kaliy kationini ochish minimumi va chegaraviy konsentratsiyasini  $C_{\text{lim}}$  hisoblang. (Javobi: 0,15 mkg = 0,15  $\gamma$ ;  $1,5 \cdot 10^{-4}$  g/ml).

6. Mis  $\text{Cu}^{2+}$  kationi organik reagent kupron ( $\alpha$ -benzoinoksim) bilan ochish reaksiyasining chegaraviy konsentratsiyasi  $C_{\text{lim}} = 2,0 \cdot 10^{-6}$  g/ml, minimal chegaraviy suyultirilgan eritmaning hajmi esa  $V_{\text{min}} = 0,05$  ml. Mis (II) kationini ochish chegarasi  $m$  va eritmadagi molyar konsentratsiyasini hisoblang. (Javobi: 0,1 mkg = 0,1  $\gamma$ ;  $3,1 \cdot 10^{-5}$  mol/l).

7. Cuvli eritmadagi nikel  $\text{Ni}^{2+}$  kationi organik reagent dimetilglioksim (Chugaev reagenti) bilan pushti-qizil rangli nikel (II) bisdimetilglioksimati kompleksi cho'kmasi hosil bo'lishi belgisiga ko'ra ochilishi mumkin



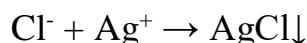
bu yerda HDMG dimetilglioksim  $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$  molekulasini qisqa belgisi, DMG – esa bitta protoni ajralgan dimetilglioksimning bir zaryadli anionining qisqacha belgisi. Mazkur reaksiya uchun nikel (II) kationini ochish minimumi  $m = 0,16$  mkg = 0,16  $\gamma$ , suyultirish chegarasi  $V_{\text{lim}} = 3 \cdot 10^5$  ml/g. Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini  $V_{\text{min}}$  hisoblang. (Javobi: 0,05 ml).

**8.** Kaltsiy kationini suvli eritmadan oksalat – ion bilan oq cho'kma  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  hosil qilib ochish reaksiyasi:  $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$  ijobiy analitik samara berishi uchun kaltsiy xlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) eritmasini molyar kontsentratsiyasi  $C(\text{CaCl}_2) = 0,0001$  mol/l dan va minimal hajmi  $V_{\min} = 0,01$  ml dan kam bo'lmasligi shart. Reaksiyaning ochish minimumi  $m$  va suyultirish chegarasini hisoblang. (Javobi:  $0,04 \text{ mkg} = 0,04 \gamma$ ;  $2,5 \cdot 10^5 \text{ ml/g}$ ).

**9.** Vismut (III) kationini organik reagent  $\beta$ -naftilamin bilan ochiladi. Mazkur reaksiyada vismut (III)ni ochish minimumi  $m = 1 \text{ mkg} = 1 \gamma$ , Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi  $V_{\min} = 0,001$  ml. Vismut (III) ning Chegaraviy kontsentratsiyasi  $C_{\text{lim}}$  va suyultirish chegarasini hisoblang. (Javobi:  $0,001 \text{ g/ml}$ ;  $1000 \text{ ml/g}$ ).

**10.**  $\text{NH}_4^+$ kationi Nessler reaktivi ( $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$  kompleksini ishqordagi eritmasi) ta'sirida  $[\text{Hg}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$  tarkibli qizil - qo'ng'ir cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra ochilishi mumkin:  $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgJ}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Hg}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}\downarrow + 7\text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Ammoniy kationlarini mazkur reaksiya bilan ochish minimumi  $0,05 \text{ mkg} = 0,05 \gamma$  va Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi  $V_{\min} = 0,05$  ml ga teng. Chegaraviy kontsentratsiya va suyultirish chegarasini hisoblang. (Javobi:  $1 \cdot 10^{-6} \text{ g/ml}$ ;  $1 \cdot 10^6 \text{ ml/g}$ ).

**11.** Xlorid  $\text{Cl}^-$  anioni suvli eritmadan kumush (I)  $\text{Ag}^+$  kationi bilan oq kumush xlorid  $\text{AgCl}$  cho'kmasi hosil qilish analitik belgisiga ko'ra ochilishi mumkin:



Bunda suyultirish chegarasi  $V_{\text{lim}} = 10^6 \text{ ml/g}$  va Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi  $V_{\min} = 0,03$  ml. Mazkur reaksiya bilan xlorid ionini ochish minimumini hisoblang. (Javobi:  $0,03 \text{ mkg} = 0,03\gamma$ ).

**12.** Tiotsionat (rodanid)  $\text{SCN}^-$  anionlarini suvli eritmalardan organik reagent – nitron  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$  bilan ochish mumkin. Buning uchun tiotsinat ionini Chegaraviy kontsentratsiyasi  $C_{\text{lim}} = 10^{-3} \text{ g/ml}$  va eritmani minimal hajmi  $V_{\min} = 10^{-3} \text{ ml}$  bo'lishi kerak. Mazkur reaksiya bilan  $\text{SCN}^-$  anionlarini ochish minimumini hisoblang. (Javobi:  $1 \text{ mkg} = 1 \gamma$ )

13. Sezgirliги yuqori bo'lgan ekstraksion-fotometrik uchulda kupferon organik reagenti bilan Alyuminiy  $Al^{+3}$  kationini aniqlash mumkin bo'lgan, kontsentratsiyasi 0,4 mkg/ml. Alyuminiy kationining chegaraviy kontsentratsiyasi  $C_{lim}$  va suyultirish chegarasini  $V_{lim}$  hisoblang. (Javobi:  $4 \cdot 10^{-7}$  g/ml;  $2,5 \cdot 10^6$  ml/g).

14. Ekstraksion – fotometrik usulda salitsilaldoksim – organik reagenti bilan Nikel (II)  $Ni^{2+}$  kationini aniqlashning suyultirish chegarasi  $V_{lim} = 6,25 \cdot 10^6$  ml/g. Chegaraviy suyultirilgan eritmadagi  $C_{lim}$  va nikelni molyar kontsentratsiyasini  $C(Ni^{2+})$  larini hisoblang. (Javobi:  $1,6 \cdot 10^{-7}$  g/ml;  $2,7 \cdot 10^{-6}$  mol/l).

15.  $Ag^+$  kationini suvli eritmadagi mikro miqdorini o'ta sezgir ekstraksion-atom-absorbtsion usulda, organik reagent salitsil kislotasi qo'llash vositasida aniqlash mumkin. Bunda  $Ag^+$  ioning minimal molyar kontsentratsiyasi  $C(Ag^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$  mol/l ni tashkil etadi.  $C_{lim}$  va  $V_{lim}$  qiymatlarini hisoblang. (Javobi:  $1 \cdot 10^{-8}$  g/ml;  $1 \cdot 10^8$  ml/g).

## II. KIMYOVIY REAKSIYALAR TAHLIL JARAYONINING ASOSI. ERITMADAGI IONLAR HOLATI. ION KUCHI, FAOLLIK Koeffitsienti. ERITUVCHILAR TASNIFI.

### 2.1. Eritma-analitik reaksiya o'tkaziladigan muhit. Erituvchilarning tasnifi

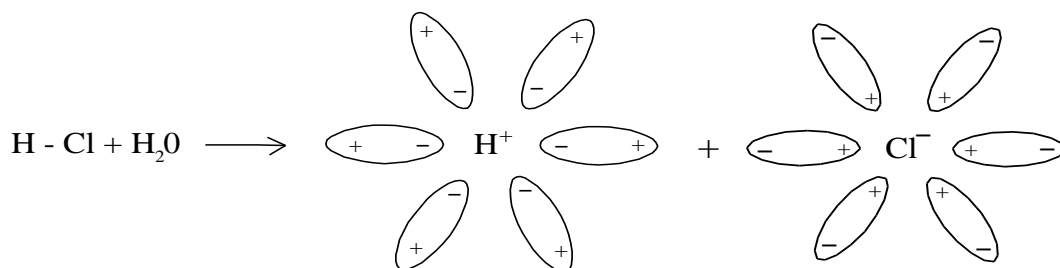


Aksariyat, (ko'pchilik) analitik reaksiyalar eritmalarda ya'ni xo'l usulida bajariladi.

**Eritma** – murakkab tizimli aralashma bo'lib, uning tarkibiy qismlari, erituvchi va erigan modda molekullari, orasida turli ta'sirlar vujudga keladi. Bu ta'sirotlar erituvchining tabiatiga ko'ra eritilgan moddaning analitik xossasiga turlicha ta'sir etadi.

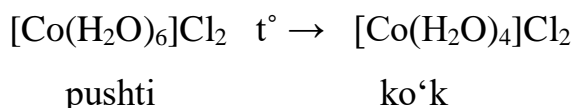
Erish jarayoni eritilayotgan moddaning kimyoviy bog'ini kovalentlik

darajasiga bog'liq. Eritilayotgan modda-molekulasining kimyoviy bog'i qutbli bo'lsa erish jarayonida u ion bog'lanishgacha yanada qutblanadi.



Bunday birikmalar suvda eritilganda elektrolitga aylanadi va elektr tokini o'tkazadi. Eritilayotgan modda molekulasidagi kimyoviy bog' kovalent tabiatli bo'lsa u suvda eritilganda molekulalarga ajraladi ammo elektr tokini o'tkazmaydi (masalan, shakarining eritmasi).

Erish natijasida hosil bo'lgan ionlar, erituvchi molekulari bilan qurshalgan solvat qobig' bilan qoplanadi va bu jarayon **solvatlanish** deb ataladi. Erituvchi sifatida suv ishlatilganda bu jarayon – **gidratlanish** deb ataladi. Bunday assotsirlanish, (yiriqlanishda) – kompleks birikmalardagi kabi donor – akseptor bog'lanish hosil bo'lgani sababli ularni solvatokomplekslar deb atash mumkin



Elektrolytik dissotsiatlanish nazariyasini (1883-1887) swed olimi Svante



Сванте Аррениус  
1859 - 1927

Arrenius ishlab chiqqan va ilmiy hizmatlari uchun 1902 yil Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. Ana shu nazariyaga muvofiq elektrolitlar eritilganda, erituvchi molekularini ta'sirida, ionlarga ajraladi (dissotsialanadi). Elektrolit eritmada ionlanishi, (ionlarga dissotsialanishi) miqdoran

dissotsialangan molekularar sonini  $n_{\text{дис}}$  eritmadagi elektrolitning umumiy molekular sonini  $n_{\text{ум}}$  nisbati bilan ifodalanadi, dissotsiatsiya darajasi  $\alpha$  bilan belgilanadi.

$$\alpha = n_{\text{дис}} / n_{\text{ум}}$$

dissotsiatsiya darajasi  $\alpha$  birning ulushlarida yoki foizlarda ifodalanadi. Agar  $\alpha = 1$  (ya'ni 100%) bo'lsa eritmadagi barcha zarralar ionlarga ajralgan bo'ladi ( $n_{\text{дис}} = n_{\text{ум}}$ ); agar  $\alpha$  birdan kichik (ya'ni 100% dan kam) bo'lsa, demak barcha zarralar emas, ularning bir qismi ionlarga ajralgan ( $n_{\text{дис}} < n_{\text{ум}}$ ) bo'ladi.

### ***Erituvchilar tasnifi***

Erituvchilar uchta belgisiga ko'ra tasniflanadi:

- 1) Molekulasining qutbligi
- 2) Ionlashtiruvchi xususiyati
- 3) Kislota-asos xossalari

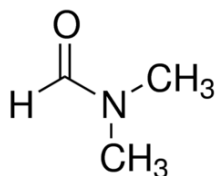
1) **Erituvchining dielektrik doimiysi.** ( $\epsilon$ ) – ya'ni elektrik zaryadlar orasidagi tortishuv kuchini zaiflantirish xossasiga qo'ra:

- a)  $\epsilon > 30$  – **kutbli erituvchilar:** formamid (100), metilformamid – 78
- b)  $\epsilon = 10 - 30$  **kamkutbli:** – etanol (24) va boshqa spirtlar (20)
- v)  $\epsilon < 10$  **kutbsiz:** – xloroform (4) sirka k-ta (0,2), benzol (2,3)

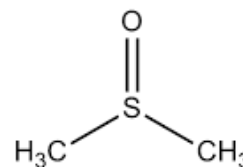
2) **Ionlashtiruvchi xususiyatiga ko'ra.**

a) molekulasida donor atom bo'lgan *ioni ajtiruvchi elektrodonor erituvchilar* H<sub>2</sub>O;

Dimetilformamid



dimetilsulfoksid



Bunday erituvchida eritilgan modda molekulasi ionlarga ajraladi.

b) ***Ionlashtirmaydigan erituvchilar*** – molekulasining tarkibida bo'linmagan, juft (donor) elektroni bo'lmagan erituvchilar: CCl<sub>4</sub>, Cl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl, benzol.

Bunday erituvchlarda eritilgan modda ionlarga ajralmaydi.

3). **Kislota-asosli xossalari qo'ra:**



- a) **Protogen erituvchi**– o‘zidan proton ajratuvchi kislotali xossaga ega bo‘lgan proton–donor erituvchilar ya’ni barcha kislotalar.
- b) **Protofil erituvchi** – o‘ziga proton biriktiruvchi, proton akseptor, erituvchilar ya’ni asoslar.
- v) **Amfiprot erituvchi** – proton olish va bera olish xususiyatiga ega bo‘lgan amfolit erituvchilar:
- $$\begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^- & \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+ \\ \text{Donor} & \text{Akseptor} \end{array}$$
- g) **Aprotonerituvchi** proton bermaydi va olmaydigan (protonga befarq)  $\text{CCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6$ .

## 2.2. Massalar ta’siriy qonuni (MTQ) va uning analitik kimyoda qo‘llanilishi

Qarama–qarshiliklar birligi va kurashi dialektika qonunini tasdiqlovchi, kimyo fanining asosiy qonunlaridan biri, MTQ reaksiya muvozanat holatini moddalar konsentratsiyalariga bog‘liqligini ifodalaydi:



Reaksiyani to‘g‘ri va teskari yo‘nalish tezliklari tenglashganda dinamik (harakatchan) muvozanat qaror topadi. Le-SHatele qoidasiga muvofiq, bu muvozanatni chap yoki o‘ngga siljitish mumkin.  $K > 1$  bo‘lishi, reaksiya mahsuloti ko‘pligi, binobarin muvozanat o‘ngga siljiganligini anglatadi.  $K < 1$  bo‘lsa reaksiya teskari tomon ya’ni chapga siljigan bo‘ladi.  $K$ -qiymatlari analitik ma’lumotnomalarda keltiriladi.  $K = 1$  bo‘lgan kimyoviy reaksiyalar oxirigacha bormaydi.

Analitik reaksiyalar oxirigacha, to‘liq, borishi zarur, buning uchun tengishli analitik reaksiyaning muvozanat doimiysi  $10^8$  va undan katta bo‘lishi lozim. Ayrim hollarda reaksiya oxirigacha borishi uchun, Le-SHatele qoidasiga muvofiq, tegishli ta’sir vositalari qo‘llaniladi.

MTQ, analitik kimyoda, turli analitik reaksiyalarda keng qo‘llaniladi:

1. Cho'ktirish reaksiyalarida – cho'qma hosil bo'lishini oldindan aytib berish uchun.
2. Kislota-asos muvozanatida eritmalar pH qiymatini va tuzlarni gidroliz darajasini hisoblash uchun.
3. Oksidlanish qaytarilish reaksiyalarida muvozanat doimiysi va reaksiya unumini hisoblash uchun.
4. Kompleks hosil bo'lish reaksiyalarida kompleks ion barqarorlik doimiysini hisoblash va boshqa ko'p maqsadlarda ishlatiladi.

Ammo yuqorida keltirilgan ko'rinishdagi 1-tenglik faqatgina, ideal ya'ni kuchsiz elektrolit eritmasi yoki kuchli elektrolitning o'ta suyultirilgan eritmasiga oid bo'lib, muvozanat doimiysi Ostvaldning suyultirish qonuniga ko'ra dissotsiatsiya darajasi  $\alpha$  orqali hisoblanadi

$$K_M = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Kuchli elektrolit eritmaları bu qonunga, quyidagi sababga ko'ra, itoat etmaydi.

### 2.3. Kuchli elektrolitlar nazariyasining asosiy tushunchilari.

#### Umumiy va faol konsentratsiya

Kuchli elektrolitlarni konsentrik eritmalarida ionlar, ko'pligi sababli, bir birini harakatchanligini kamaytiradi. Shuning uchun eritmadagi harakatchan (fa'ol) ionlar konsentratsiyasi kuchli elektrolitning umumiy konsentratsiyasidan doimo kam bo'ladi.

Kuchli elektrolit eritmasidagi ionlarni, fa'ol ya'ni, samarali konsentratsiyasi **fa'ollik** deb ataladi va (a) harfi bilan belgilanadi. Demak  $a < c$

Fa'ollikni (a) umumiy konsentratsiya (c)ga nisbati – **fa'ollik koeffitsienti** deb ataladi  $f = a/c < 1$ .

Ion fa'olligini, o'z elektrolitidan tashqari, begona kuchli elektrolit ionlari ham pasaytiradi. Eritmadagi barcha ionlarni fa'ollikga ta'sirini hisobga olish uchun **ion kuchi** tushunchasi kiritilgan. Eritmaning ion kuchi qancha yuqori bo'lsa undagi ionlar fa'olligi shunchali past bo'ladi.

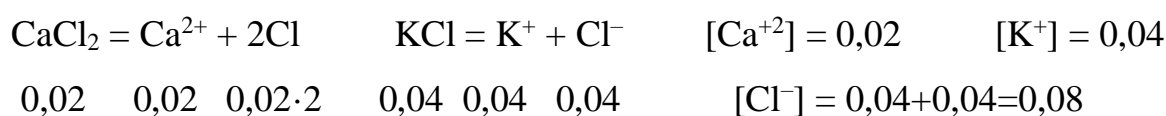
$$J_k = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

*Ta'rif:* **Ionlar konsentratsiyalarini (C<sub>i</sub>) ular zaryadining kvadratiga (Z<sub>i</sub><sup>2</sup>) ko'paytmalari yig'indisining (Σ) yarmi (1/2) eritmaning ion kuchi deb ataladi**

*Misol:* (S) konsentratsiyalik AlCl<sub>3</sub> eritmasini J<sub>k</sub> ?

$$J_k = \frac{1}{2} (C * 3^2 + 3C * 1^2) = 6C$$

*1-Masala:* Aralashmadagikonsentratsiyalari 0,02 va 0,04m bo'lgan CaCl<sub>2</sub> va KCl eritmaning ion kuchi xisoblansin



$$J_k = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (0,02 * 2^2 + 0,04 * 1^2 + 0,08 * 1^2) = 0,2 / 2 = 0,1 \text{ M/l}$$

Eritmani ion kuchiga unda erigan elektrolitning dissotsiatsiya darajasi, konsentratsiyasi, ionlar zaryadi ta'sir etadi.

1923 y Debay va Xyukkel tomonidan **fa'ollik koeffitsienti(f)-ni ion kuchi J<sub>k</sub> bilan bog'lovchi** tenglama ishlab chiqilgan.

1) J<sub>k</sub> = 0,005 – 0,01m/l bo'lgan suyultirilgan eritmalar uchun

$$-\lg f = 0,5 Z^2 \sqrt{J_k}$$

2) J<sub>k</sub> = 0,01 – 0,2 bo'lgan konsentrlangan eritmalar uchun

$$-\lg f = 0,5 Z^2 \frac{\sqrt{J_k}}{1 + \sqrt{J_k}}$$

*2-Masala:* Yuqorida keltirilgan aralashmadagi Ca<sup>+</sup> ionini fa'olligini hisoblang

$$-\lg f_{ea} = 0,5 * 2^2 \frac{\sqrt{0,1}}{1 + \sqrt{0,1}} = 0,482 \quad f = 10^{-0,482} = 10^{-1} * 10^{+0,518} = 0,33$$

$$a = f * c = 0,33 * 0,02 = 0,0066$$

Demak samarali konsentratsiya (a) umumiy konsentratsiya (c)ga nisbatan C<sub>Ca<sup>+</sup></sub> \* /a<sub>Ca<sup>+</sup></sub> = 0,02/0,0066 = 3marta kamaygan.

Kuchli elektrolitlarni juda suyultirilgan eritmaları yoki kuchsiz elektrolit eritmalarida α < 3% a → c yaqinlashadi va a/c = f → 1. Barcha qolgan holat

larda  $f < 1$ ,  $a < c$ . Fa'olliklarda ifodalangan muvozanat doimiysi  $K_M = \frac{a_A^m * a_B^n}{a_C^x * a_D^y}$  — aniqroq bo‘lib, termodinamik muvozanat doimiysi deyiladi.

## 2.4. Suvning ion ko‘paytmasi, suvli eritmalarining pH qiymati

Suv o‘ta kuchsiz elektrolit  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$

MTQ ni qo‘llasak:

$$K_{\text{ouc}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,810^{-16} \quad (\text{I})$$

(I) tenglama suvning dissotsiatsiyalanish darajasi.  $[\text{H}_2\text{O}]$  - suv molekulasining dissotsiatsiyalanmagan molyar konsentratsiyasi bo‘lib, 1 litr suvdagi mollar sonidir.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000z}{18a.6} = 55,56 = [\text{H}_2\text{O}]$$

Distillangan suvdagi  $[\text{H}^+]$  va  $[\text{OH}^-]$  ionlari konsentratsiyalarini ko‘paytmasi  $\mathbf{IK_{H_2O} = [\text{H}^+] * [\text{OH}^-]}$  *suvning ion ko‘paytmasi* deb ataladi, uning qiymati  $K_{\text{dis}}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dan albatta farq etadi

$$\mathbf{[\text{H}^+] * [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} * [\text{H}_2\text{O}] = 1,810^{-16} * 55,56 = 1 * 10^{-14}}$$

Demak suvning ion ko‘paytmasi doimiy son bo‘lib  $1 * 10^{-14}$  ga teng. Bu tenglikdan analitik reaksiyalar uchun o‘ta muhim bo‘lgan eritmaning pH qiymatini hisoblashda foydalaniladi.

Distillangan suvda  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  bo‘lgani uchun  $[\text{H}^+]^2 = 1 * 10^{-14}$

$$\mathbf{[\text{H}^+] = \sqrt{1 * 10^{-14}} = 1 * 10^{-7}} \quad \text{muhit neytral}$$

Suvning ion ko‘paytmasini logariflab, barcha xadlarni  $(-1)$ ga ko‘paytirib:

$$(-1) \cdot \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-] = -14 \cdot (-1); \quad -\lg[\text{H}^+] + (-\lg[\text{OH}^-]) = 14$$

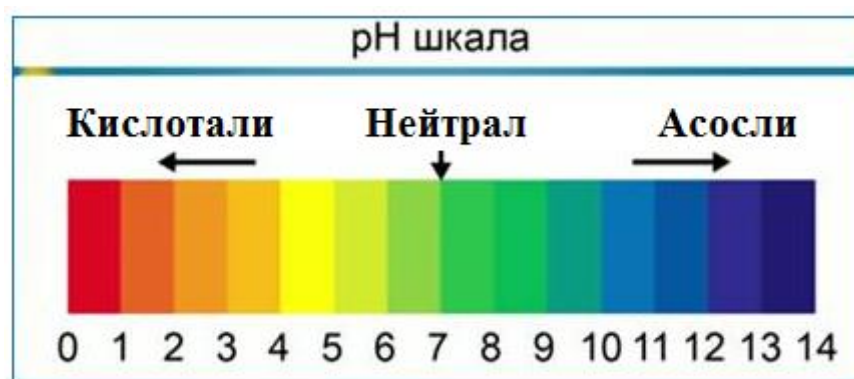
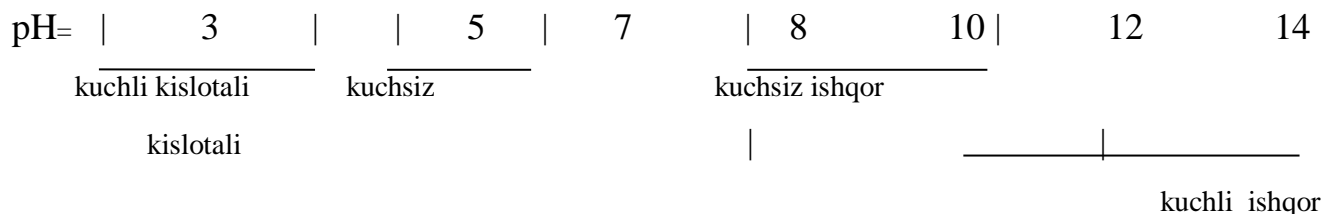
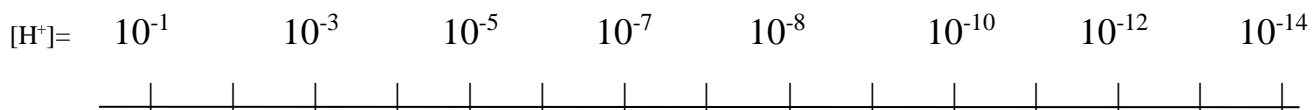
Vodorod ioni konsentratsiyasini manfiy logarifmipH deb ataladi

$$-\lg[\text{H}^+] = \text{pH}$$

Demak suvning ion ko‘paytmasining logarifmik ko‘rinishi

$$\mathbf{pOH + pOH = 14}$$

Suvli eritmalar pH qiymatlari quyidagi shkalada tavsiflanadi (3-rasm).



### Nazorat savollari

1. Erituvchilar tasnifi?
2. Eritmaning pH ini amaliy aniqlash?
3. Solvatlanishning gidratlanishdan qanday farqi bor?
4. Qutbli erituvchilarga misol keltiring.

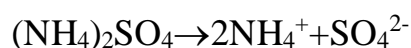
### 2.5. *Mavzuga doir misol va masalalar*

Barcha misol va masalalarda eritmaning harorati uy haroratiga  $25^{\circ}\text{C}$  teng deb qabul qilingan.

#### 2.5.1. *Misollar*

1. Dastlabki konsentratsiyasi  $0,060 \text{ mol/l}$  bo'lgan ammoniy sulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , ammoniy xlorid  $\text{NH}_4\text{Cl}$  va ammiak eritmalarining teng hajmlari aralashtirilgan eritmani ion kuchini hisoblang.

*Yechimi:* Ammoniy sulfat va ammoniy xlorid kuchli elektrolit bo'lganligi uchun suvli eritmada ionlarga to'liq ajraladi.



Ammiak suvli eritmada kuchsiz elektrolit bo'lgani, ionlanish darajasi kichik bo'lgani uchun ion kuchi hisoblanganda undan hosil bo'lgan ionlarni hisobga olmasa ham bo'ladi. Binobarin, eritmani ion kuchi undagi  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  va  $\text{Cl}^-$  ionlarigagina bog'liq. (3.2) tenglamaga muvofiq

$$I_k = 0,5(c(\text{NH}_4^+) \cdot 1^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2 + c(\text{Cl}^-) \cdot 1^2)$$

Ammoniy ioni ammoniy sulfat va xloridining elektrolitik dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lib, uch xil eritmani teng hajmlari qo'shilganda hajm uch marta ortib konsentratsiya uch marta kamayishi hisobiga uning konsentratsiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$c(\text{NH}_4^+) = (0,06/3) \cdot 2 + (0,06/3) \cdot 1 = 0,060 \text{ mol/l}$$

Aralashmadagi sulfat va xlorid ionlari konsentratsiyasi:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,060/3 = 0,02 \text{ mol/l}; \quad c(\text{Cl}^-) = 0,06/3 = 0,02 \text{ mol/l}.$$

Hosil bo'lgan qiymatlarni  $I_k$  – ion kuchi tenglamasiga qo'yib quyidagini olamiz:

$$I_k = 0,5(0,06 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 1^2) = 0,080 \text{ mol/l}.$$

**2.**  $c(\text{ZnSO}_4) = 0,05 \text{ m/l}$  konsentratsiyali eritmada sulfat ionlari faolligini hisoblang.

*Yechimi:* Rux sulfati kuchli elektrolit bo'lgani uchun eritmada to'liq ionlashadi.



Har qaysi ionning konsentratsiyasi tuzning umumiy konsentratsiyasiga teng  $c(\text{Zn}^{2+}) = s(\text{SO}_4^{2-}) = 0,050 \text{ mol/l}$ . Sulfat ionining faolligi  $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})c(\text{SO}_4^{2-})$ . Sulfat ioni konsentratsiyasi ma'lum bo'lib, sulfat ioni faollik koeffitsienti  $f(\text{SO}_4^{2-})$  ni hisoblash kerak. Analitik kimyo bildirgichida (spravochnik) turli ion kuchiga muvofiq ionlarni faollik koeffitsientini hisoblash natijalari keltirilgan.

$$I_k = 0,5(c(\text{Zn}^{2+}) \cdot 2^2 + c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot 2^2) = 0,5[0,05 \cdot 4 + 0,05 \cdot 4] = 0,2 \text{ mol/l}$$

Ion kuchi 0,2 mol/l  $z=2$  bo'lganda bildirgich jadvalidan  $f=0,41$  topiladi.

$f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,41$  va konsentratsiya  $s(\text{SO}_4^{2-}) = 0,05$  ekanligini bilgan holda sulfat ioni faolligini hisoblaymiz:  $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,41 \cdot 0,05 = 0,02$ .

$f(\text{SO}_4^{2-})$  qiymatini Debay-Xyukkel nazariyasining ikkinchi yondashuv (3.5) tenglamasi bo'yicha hisoblash ham mumkin, lekin natija aniqligi Yu.Yu. Lur'e bildirgichida keltirilgan qiymat aniqligidan kichikroq chiqadi, chunki ion zaryadi  $z \geq 2$  ortgan sari natijalar aniqligi  $z=1$  ionlarnikiga nisbatan kamaya boradi.

**3.** Kontsentratsiyasi  $c(\text{NaOH})=0,025$  bo'lgan natriy gidroksid suvli eritmasining pH qiymatini ion kuchini hisobga olmay va ion kuchi qiymatini hisobga olgan holda hisoblang.

*Echimi:* Uy haroratida suvli eritmalarining ion ko'paytmasi  $\text{pH}+\text{pOH}=14$ : bundan  $\text{pH}=14-\text{pOH}$   $\text{pOH}=-\lg(\text{OH}^-)$ . Demak gidroksil ionlari kontsentratsiyasi topilsa masala yechiladi.

a) avval ion kuchi qiymatini nazarga olmay, ya'ni ionlarni faollik koeffitsienti birga teng deb pOH ni hisoblaymiz.

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg a(\text{OH}^-) = -\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg c(\text{NaOH}) = -\lg 2,5 \cdot 10^{-2} = \\ &= -(\lg 2,5 + \lg 10^{-2}) = -(0,39 - 2) = -(-1,602) = 1,60 \end{aligned}$$

Demak  $\text{pH} = 14 - 1,60 = 12,40$

b) pOH qiymatini eritma ion kuchini hisobga olgan holda hisoblaymiz, endi:  $\text{pOH} = -\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-)$  hisoblash uchun ion kuchini bilish kerak.

$$I_k = 0,5 [c(\text{Na}^+) \cdot I^2 + c(\text{OH}^-) \cdot I^2] = 0,5(0,025 + 0,025) = 0,025 \text{ mol/l}$$

Bildirgichdan  $z=1$  uchun  $I_k=0,025$  va harorat  $25^\circ\text{S}$  bo'lganda  $f(\text{OH}^-)=0,88$  ekanligini topamiz, demak

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-) = -\lg(0,88 \cdot 0,025) = -\lg(0,022) = 1,66 \\ \text{pH} &= 14 - 1,66 = 12,34 \end{aligned}$$

**4.**  $\text{pH}=5,3$  bo'lgan suvli eritmadagi vodorod ionlari faolligini hisoblang.

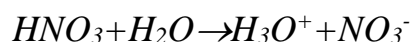
*Yechimi:* (3.7) formulaga ko'ra  $\text{pH} = a(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,3} = 10^{-6} \cdot 10^{0,7} = 5,0110^{-6}$$

**5.** Kontsentratsiyasi  $c(\text{HNO}_3)=0,01$  mol/l bo'lgan nitrat kislota eritmasini pH va pOH qiymatlarini ion kuchini nazarga olmasdan va nazarga olib hisoblang.

*Yechimi:* a) faollik koeffitsientiga ion kuchini ta'sirini nazarga olmay, ya'ni  $f=1$  deb pH va pOH larni hisoblaymiz.

Nitrat kislota – kuchli elektrolit va suvli eritmalarda ionlarga to'liq ajraladi.



Shuning uchun  $c(H_3O^+) = c(HNO_3)$ . Unda

$$pH = -\lg a(H_3O^+) = -\lg c(H_3O^+) = -\lg c(HNO_3) = -\lg 0,01 = 2, \quad pOH = 14 - pH = 14 - 2 = 12$$

b) eritmaning ion kuchini  $I_k$  hisobga olish uchun uning qiymatini hisoblaymiz.

$$I_k = 0,5 [c(H_3O^+) \cdot 1^2 + c(NO_3^- \cdot 1^2)] = 0,5(0,01 + 0,01) = 0,01 \text{ mol/l.}$$

Ion kuchining bu qiymati uchun bildirgich jadvalida  $f(H_3O^+) = 0,914$  keltirilgan.

Demak,

$$pH = -\lg a(H_3O^+) = -\lg(0,914 \cdot 0,01) = -\lg(0,00914) = -(-2,039) = 2,04$$

$$pOH = 14 - 2,04 = 11,96$$

**6.** Konsentratsiyasi 0,001: 0,01, 0,1, 0,5, 0,7, 1 mol/l bo'lgan kuchli bir negizli kislota eritmalarini pH qiymatlarini ion kuchini hisobga olmay va hisobga olib hisoblang. Ion kuchi  $I_k = 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 0,7; 1$  qiymatlarida uy haroratida gidroksoniy  $H_3O^+$  ioni faollik koeffitsientlari tegishlicha  $f(H_3O^+) = 0,967; 0,914; 0,81; 0,84; 0,89; 0,99$ . Eritmadagi kislotani turli konsentratsiyalari uchun taqribiy va aniq hisoblangan pH qiymatlarining absolyut (mutloq) va nisbiy xatoliklarini hisoblang.

*Yechimi:* a) gidroksoniy ioni faollik koeffitsientini birga teng deb pH taqribiy qiymatini hisoblaymiz.

$$pH = -\lg a(H_3O^+) = -\lg f(H_3O^+) \cdot c(H_3O^+) \approx -\lg c(H_3O^+)$$

$$\text{natijalar } pH = 3; 2; 1; 0,301; 0,155; 0$$

Misol.  $C = 0,5$  uchun  $pH = -\lg 0,5 = -\lg 5 \cdot 10^{-1} = -(0,699 - 1) = 0,301$

b) masalani shartida keltirilgan faollik koeffitsientlari asosida pH aniq qiymatlarini hisoblasak.

Misol.  $C = 0,5$  uchun:

$$pH = -\lg 0,84 \cdot 0,5 = -\lg 0,42 = -(\lg 4,2 + \lg 10^{-1}) = -(0,6232 - 1) = -(-0,3768) = 0,377$$

$$pH = 3,015; 2,039; 1,081; 0,377; 0,206 \text{ va } 0,004 \text{ hosil bo'ladi.}$$

v) Aniq va taqribiy qiymatlar farqi  $\Delta pH$  ya'ni absolyut (mutloq) xatoliklarni hisoblab chiqamiz.

$\Delta pH = pH \text{ taqribiy} - pH \text{ aniq.}$



Misol. 4 chi holat uchun  $\Delta\text{pH} = 0,301 - 0,377 = -0,076$  kislotaning berilgan konsentratsiyalariga mos ravishda  $\Delta\text{pH}$  tegishli qiymatlarga ega.

$$\Delta\text{pH} = -0,015; -0,039; -0,081; -0,076; -0,051; -0,004$$

Mutlaq (ishorasiz) xatolik qiymatlari avval ortib keyin kamaymoqda. Hamma holatlarda ham u manfiy ishorada. Demak taqribiy usuldagi hisoblashlarda pH qiymati kichikroq chiqqan.

g) Taqribiy hisoblarni nisbiy (foiz) xatoligini hisoblasak:  $\Delta\text{pH} = [\Delta\text{pH}] \cdot 100\% / \text{pH}$  (aniq) misol. 4chi holat uchun  $0,076 \cdot 100 / 0,377 = 20,16\%$   
 $\Delta\text{pH} = 0,5; 1,92; 7,48; 20,16; 24,76; 100\%$

Xulosa: pH ni taqribiy hisoblarining nisbiy xatoligi kislotaning konsentratsiyasi ortgan sayin ortib boradi.

### 2.5.2. Masalalar

1. Bir litr suvli eritmada a) 0,01 mol kaliy xlorid KCl; b) 0,01 mol temir (III) xlorid FeCl<sub>3</sub>; v) 0,01 mol alyuminiy sulfat Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> bo'lgan eritmalar ion kuchini hisoblang (javobi 0,01; 0,06; 0,15).

2. Bir litr suvli eritmada 0,05 moldan strontsiy nitrat Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, kaliy xlorid KCl va sirk kislotaga bo'lgan eritma ion kuchini hisoblang (javob 0,2).

3. 0,5 l  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,2 \text{ mol/l}$  va 0,5 l  $c(\text{BaCl}_2) = 0,02 \text{ mol/l}$  eritmalarini aralashtirildi. Bir oz vaqt o'tgach hosil bo'lgan eritmaning ion kuchini hisoblang (javob 0,29).

4. Eritmaning ion kuchi  $I_k = 0,09$  bo'lgan BaCl<sub>2</sub> eritmasini konsentratsiyasini hisoblang (javobi 0,03 mol/l).

5. Analitik bildirgichdan olingan quyidagi ma'lumotlarga ko'ra, 1-masaladagi kation va anionlar faolligini hisoblang.

a)  $I_k = 0,001$ ;  $f(\text{K}^+) = f(\text{Cl}^-) = 0,899$ , b)  $I_k = 0,06$ ;  $f(\text{Cl}^-) = 0,795$ ;  $f(\text{Fe}^{3+}) = 0,232$ ,

b)  $I_k = 0,15$ ;  $f(\text{Al}^{3+}) = 0,15$ ;  $f(\text{SO}_4^{2-}) = 0,425$  (javobi a).  $a(\text{K}^+) = a(\text{Cl}^-) = 0,009$ ;

v).  $a(\text{Fe}^{3+}) = 0,002$ ;  $a(\text{Cl}^-) = 0,024$ ; v).  $a(\text{Al}^{3+}) = 0,003$ ;  $a(\text{SO}_4^{2-}) = 0,013$ ).

6. Dastlabki konsentratsiyalari  $c(\text{NaI}) = c(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ mol/l}$  bo'lgan eritmalarining teng hajmlari aralashtirilgandan keyin bir oz vaqt o'tgach hosil

bo'lgan eritmadagi ionlar faollik koeffitsientlarini Debay-Xyukkel nazariyasini ikkinchi yondoshuv tenglamasi asosida hisoblang. Eritmada cho'kma tarkibidagi ionlar juda kam va ular nazarga olinmasin.

(Javobi  $f_{\text{Na}^+}=f_{\text{NO}_3^-}=0,89$ ,  $a(\text{Na}^+)=a(\text{NO}_3^-)=0,0089$ ).

7. Dastlabki konsentratsiyalari  $c(\text{HCl})=0,070$  mol/l va  $c(\text{BaCl}_2)=0,010$  mol/l eritmalarning teng hajmlari aralashtirilgan. Eritmadagi vodorod ioni faollik koeffitsienti va faolligini Debay Xyukkel nazariyasi ikkinchi yondashuv tenglamasi asosida hisoblang (javob 0,806; 0,028).

8.  $\text{pH}=4,32$  bo'lgan suvli eritmada gidroksoniy ionlari  $\text{H}_3\text{O}^+$  konsentratsiyasini hisoblang. Javobi  $4,79 \cdot 10^{-5}$  mol/l.

9. a) 0,36% xlorid kislota b) 0,33% nitrat kislota suvli eritmalari. pH qiymatlarini hisoblang (javobi: 1,006; 1,28).

10. Konsentratsiyasi  $c(\text{HCl})=0,010$  mol/l bo'lgan bir litr xlorid kislota eritmasiga 0,1000 mol natriy gidroksid qo'shilsa eritmaning pH qanday o'zgaradi. Ishqor qo'shilganda eritma hajmining o'zgarishi hisobga olinmasin (javobi. Eritmaning pH qiymati 2,00 dan 12,54 gacha ortadi).

### III. KIMYOVIY MUVOZANATNING ASOSIY TURLARI. GETEROGEN MUVOZANATNING ANALITIK KIMYOGA TADBIG'I.

#### 3.1. Moddalarni suvdagi eruvchanligi. Eruvchanlik ko'paytmasi $K_s$

Muayyan haroratda o'ta to'ingan eritmaning konsentratsiyasi **eruvchanlik** deb ataladi. Eruvchanlik massa birlikda  $C_m=m/v(\text{g/ml})$ , molyar birlikda  $C_M=m/M$  (mol/l) kabi ifodalanadi. Oz eruvchan moddalar eruvchanligi:  $C_M \leq 10^{-2}$  mol/l dan oshmaydi. Gaz-suyuqlik, suyuqlik-qattiq, suv va suvda aralashmas organik erituvchi kabi ikki xil agregat fazalardan iborat aralashmalar **geterogen tizim** deb ataladi. Cho'kma hosil bo'lish natijasida suyuq erituvchi va qattiq cho'kmadan iborat geterogen tizim vujudga keladi.



Cho'kma hosil bo'lishi qaytar jarayon bo'lib, unda oz eruvchan tuz (elktrolit) va uning eritmadagi ionlari orasida harakatchan (siljuvchan) – dinamik muvozanat qaror topadi. Ikki xil faza chagarasida qaror topgan muvozanat **geterogen muvozanat** deyiladi. M.T.Q ni mazkur geterogen muvozanatga tadbiq etib, analitik kimyoda g'oyatda muhim, eruvchanlik ko'paytmasi tushunchasini matematik ifodasini chiqaramiz

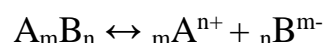
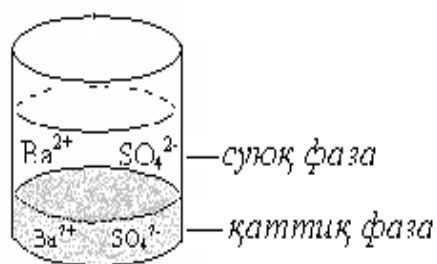
$$K_M = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{BaSO}_4]$$

BaSO<sub>4</sub> g'oyatda oz erigani sababli uning geterogen tizimdagi miqdori [BaSO<sub>4</sub>] = const o'zgarmas. Bu qiymatni tenglikning chop tomoniga o'tkazib, ikkita o'zgarmas son ko'paytmasini hosil qilamiz ana shu **ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasi – K<sub>S</sub> yoki solvoliz doimiysi** deb ataladi

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

Solvoliz doimiysi K<sub>S</sub> (yoki eruvchanlik ko'paytmasi) faqat oz eruvchan elektrolitlarga xos bo'lib ularning t° = 20<sup>0</sup>S haroratdagi qiymatlari analitik ma'lumotnomada keltirilgan, tabiiyki ular orasidan osh tuzi yoki nitratlarga doir ma'lumotni qidirish mantiqsiz, chunki bu tuzlar suvda yaxshi eruvchan elektrolitdir.

*1-ta'rif. Uy haroratida oz eruvchan elektrolit to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi.*



A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> tarkibli cho'kma uchun K<sub>S</sub> = [A]<sup>m</sup> · [B]<sup>n</sup> kvadrat kavslarda oz eruvchan elektrolitning geterogen muvozanatdagi konsentratsiyalari keltirilgan



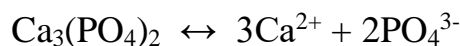
Konsentratsiya fa'ollik orqali berilsa ifoda quyidagicha bo'ladi

$$K_S = a_A^m * a_B^n$$

**K<sub>S</sub> ning mukammal ta'rifi:** Oz eruvchan elektrolit ionlarining – geterogen muvozanatda stexiometrik koeffitsient darajasidagi fa'olliklar (yoki

*konsentratsiyalari) ko'paytmasining xona haroratidagi qiymati eruvchanlik ko'paytmasi yoki solvoliz doimiysi deb ataladi*

E.K. qiymatidan molyar eruvchanlikni hisoblash formulasini keltirib chiqaramiz



$$K_S = [3S]^3 \cdot [2S]^2 = 27S^3 \cdot 4S^2 = 108S^5$$

$$K_S = 3^3 \cdot 2^2 \cdot S^{3+2}$$

$$S = \sqrt[3+2]{K_S / 3^3 \cdot 2^2} = \sqrt[5]{\frac{2 \cdot 10^{-29}}{108}} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ M/l}$$

Umumiy holda  $A_m B_n$  tarkibli cho'kmaning eruvchanligi

$$S_{AmBn} = \sqrt[m+n]{K_S / m^n \cdot n^n}$$

$K_S = [A]^m \cdot [B]^n$  – tenglamasidan,  $K_S$  qiymati geterogen muvozanatdagi erigan elektrolit ionlari konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosibli qo'rinib turibdi.

**Qoida:** O'xshash tarkibli oz eruvchan elektrolitlarning  $K_S$  qiymati kichik bo'lsa uning eruvchanligi kamligidan dalolat beradi

*Misol:*

	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>
K <sub>S</sub>	1 · 10 <sup>-10</sup>	1 · 10 <sup>-7</sup>	1 · 10 <sup>-5</sup>

Eruvchanlik o'ngdan chapga tomon kamaya boradi.

Ammo bunday solishtirish tarkibi o'xshash bo'lmagan cho'kmalarga joiz emas. *Misol:*

	K <sub>S</sub>	S
AqCl	1,78 · 10 <sup>-10</sup>	1,33 · 10 <sup>-5</sup>
Aq <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	1,1 · 10 <sup>-12</sup>	4 · 10 <sup>-5</sup>

### 3.2. Kationning to'liq cho'kishiga ta'sir etuvchi omillar

Tahlilda ochiluvchi ioni to'liq cho'kishi muhim ahamiyatga ega, bunga quyidagi omillar ta'sir etadi:

**3.2.1. Moddaning tabiati.** YA'ni kation va anion orasidagi kimyoviy, ion bog'ning mustahkamligi, bu esa ionlar radiusi va qutblanuvchanligiga bog'liq holda, eruvchanlik ta'sir etadi:

*Misol:*

	CaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>
Kation radiusi n.m	0,104	0,120	0,138
Qutblanuvchanlik orta boradi →			
K <sub>s</sub>	2,5 · 10 <sup>-5</sup>	3,2 · 10 <sup>-7</sup>	1,1 · 10 <sup>-10</sup>
Eruvchanlik S m/l	5 · 10 <sup>-3</sup>	5,66 · 10 <sup>-4</sup>	1,05 · 10 <sup>-5</sup>

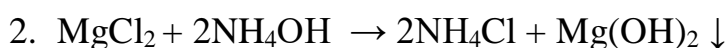
### 3.2.2. Erituvchi va cho'ktiruvchining tabiati

a) Dielektrik doimiysi katta bo'lgan qutbli erituvchilarda oz eruvchan elektrolit nisbatan ko'proq eritdi.

b) Ochiluvchi ionni to'liq cho'kishi cho'ktiruvchi elektrolitning dissotsiatsiya darajasiga bog'liq.



cho'ktiruvchi elektrolit – ishqorda OH<sup>-</sup> ionlari ko'pligi sababli Mg<sup>2+</sup> to'liq cho'kadi



cho'ktiruvchi kuchsiz asos, (OH<sup>-</sup>) ionlarini konsentratsiyasi kam shuning uchun Mg<sup>2+</sup> to'liq cho'kmaydi.



NH<sub>4</sub>Cl tuzi NH<sub>4</sub>OH dissotsiatsiyasini kamaytirgani sababli (OH<sup>-</sup>) shungalik kamayib ketadi-ki, cho'kma hosil bo'lmaydi.

**3.2.3. Harorat.** Odatda harorat pasayganda ya'ni eritma sovutilganda eruvchanlik kamayishi hisobiga, kation to'liqroq cho'kadi. Jadvallarda K<sub>s</sub> xona harorati 20<sup>0</sup>C uchun berilgan.

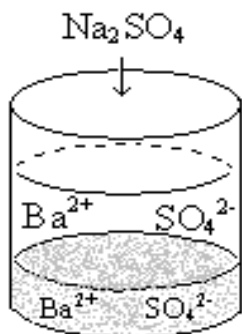
**3.2.4. Cho'ktiruvchining konsentratsiyasi.** Cho'kma geterogen tizimdagi ionlar konsentratsiyalarining ko'paytmasi (IK) eruvchanlik ko'paytmasi ( $K_S$ ) qiymatiga teng kelgan holatdagina boshlanadi.

Binobarin a)  $IK \cong K_S$  ( $C_A \cdot C_V = IK < K_S = [A] \cdot [B]$ ) cho'kma hosil bo'lmaydi.

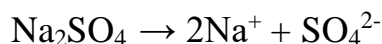
b)  $IK = K_S$  ( $C_A \cdot C_V = [A] \cdot [B]$ ) cho'kma hosil bo'la boshlaydi.

v)  $IK > K_S$  ( $C_A \cdot C_V > [A] \cdot [B]$ ) bo'lganda geterogen tizimdagi ionlar konsentratsiyasi elektrolitning molyar eruvchanligidan katta bo'gani uchun tizim geterogen holat da, ya'ni cho'kma albatta bo'ladi.

**3.2.5. Oz eruvchan elektrolitni to'liq cho'kishga bir ismli ionli yaxshi eruvchan elektrolitning ta'siri.**



$BaSO_4$  cho'kmasining ustidagi to'yingan eritmasiga, cho'kmadagi anionga bir ismli ioni bo'lgan,  $Na_2SO_4$  eritmasidan qo'shilganda geterogen muvozanat chapga siljib, tiniq eritma loyqalanishi ya'ni qo'shimcha  $BaSO_4$  hosil bo'lishini kuzatish mumkin.



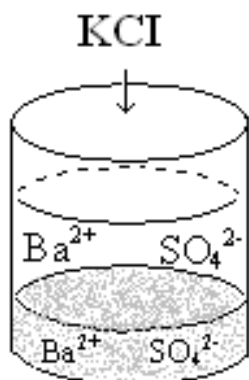
Demak cho'kmadagi ion bilan bir ismli bo'lgan ion konsentratsiyasi ortganda geterogen muvozanat cho'kma hosil bo'lish tomoniga siljigani sababli to'liq cho'kish sodir bo'ladi, ya'ni muvozanat holatida cho'kma ustidagi eritmada, bir ismli ion bo'lmagan dastlabki holatdagiga nisbatan, cho'ktiruvchi ( $Ba^{2+}$ ) ionlarining konsentratsiyasi kamayadi.

Shunday qilib, **geterogen muvozanatdagi toyingan eritmaga bir ismli, yaxshi eruvchan elektrolit eritmasi qo'shilganda, oz eruvchan elektrolitning eruvchanligi yanada pasayadi.** Demak, cho'ktiruvchining ortiqcha miqdori qo'shilganda to'liq cho'ktirshiga erishiladi.

### 3.3. Cho‘kmaning erishiga ta’sir etuvchi omillar

#### 3.3.1. Haroratni ortishi cho‘kmani eruvchanligi

oshiradi.



#### 3.3.2. Tuz samarasi.

Begona elektrolitlar qo‘shilganda cho‘kmani eruvchanligi ortadi. Eritmaning ion kuchi ortishi bilan izohlanadigan bunday holat **tuz samarasi** deb ataladi. BaSO<sub>4</sub> cho‘kmasi bo‘lgan geterogen tizimga begona (NH<sub>4</sub>Cl, NaNO<sub>3</sub> va boshqa) elektrolitlar qo‘shilganda  $J_k = 1/2 \sum C_i Z_i^2$  eritmaning ion kuchi ortadi

bu esa eritmadagi, cho‘ktiriluvchi ionlar fa’oligini kamaytiradi.

Eruvchanlik qo‘paytmasi ifodasiga ionlar fa’oligi qo‘yib, termodinamik ifoda hisoblansa:

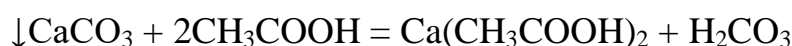
$$K_S = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}} = f_{Ba^{2+}} \cdot [Ba^{2+}] \cdot f_{SO_4^{2-}} [SO_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{S(BaSO_4)} / f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}$$

Fa’ollik koeffitsienti  $f = a/s$  doimo birdan kichik bo‘lgani sababli  $f_{Ba^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} \ll 1$  yangi geterogen muvozanatdagi ionlar ko‘paytmasi

$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] > K_S$  qiymatidan ortiq bo‘lishiga, boshqacha qilib aytganda cho‘kmani qisman erishiga olib keladi. Geterogen muvozanatdagi eritmada begona ionlarni ko‘payishi eritmadagi cho‘ktiriluvchi ionlar fa’oligini kamaytirib, yangi geterogen muvozanat qaror topishi uchun cho‘ktiriluvchi ionlarning ko‘proq konsentratsiyasi talab etiladi. Shunday qilib, **cho‘kma-eritma geterogen tizimiga begona ismli, yaxshi eruvchan, elektrolit qo‘shilganda eruvchanlikni qisman ortishi tuz samarasi** deb ataladi.

**3.3.3. Cho‘kma eriganda hosil bo‘ladigan mahsulotlar dissotsiatsiya doimiysini cho‘kmaning eruvchanligiga ta’siri.** Erish mahsuloti dissotsiatsiya doimiysi erituvchining dissotsiatsiya doimiysidan kichik bo‘lganda cho‘kma albatta eriydi

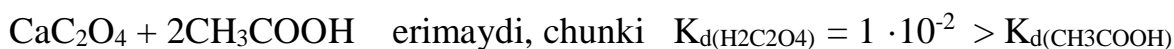
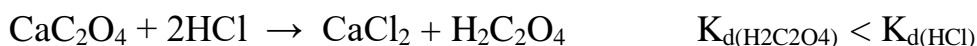


$$K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$K_d = 4 \cdot 10^{-7}$$

$K_{d(CH_3COOH)} > K_{d(H_2CO_3)}$  bo‘lgani sababli karbonatlar cho‘kmasi kuchsiz sirka

kislotada ham eriydi, ammo  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  xlorid kislotada erigani xolda, sirka kislotada erimaydi



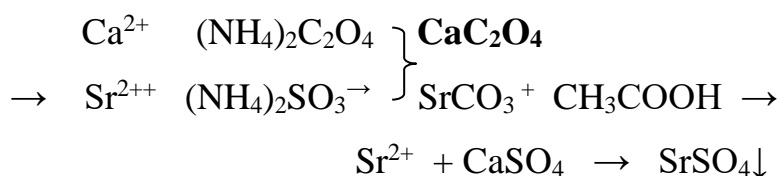
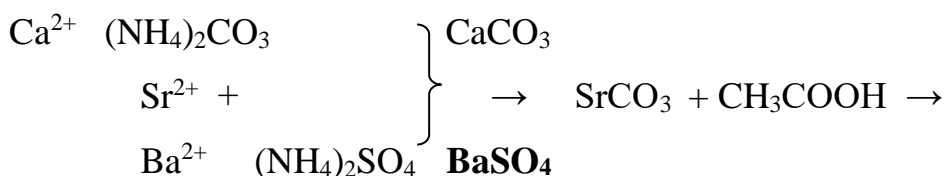
### 3.4. Kasrli cho'ktirish

Cho'kmalarni *Ks qiymatlarining farqiga ko'ra ketma-ket cho'ktirish qasrli cho'ktirish* deb ataladi. Masalan, III guruh kationlar aralashmasini kasrli (Peterson usuli)da cho'ktarish quyidagicha bajariladi

$K_S$  qiymatlari

	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{Ba}^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-7}$
$\text{Sr}^{2+}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ca}^{2+}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$

1) III guruh kationlarining karbonatlari ajratib olinadi va sirka kislotada eritiladi, so'ngra  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  va  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  cho'ktiruvchilar aralashmasi qo'shilganda

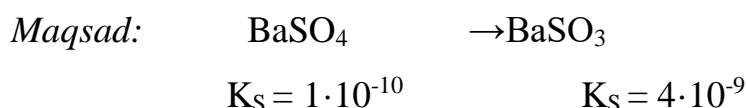


**Xulosa.**  $K_S$  qiymatlariga ko'ra, avval  $\text{BaSO}_4$  so'ngra  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  cho'ktirib, ajratib tashlangach, oxirida  $\text{Sr}^{2+}$  gipsli suv bilan ochiladi.

### 3.5. Qiyin eruvchan cho'kmani oson eruvchan cho'kmaga aylantirish

Bu masala amaliy ahamiyatga ega bo'lib, "sodali so'rim" deb ataluvchi usulda sulfatlarni karbonatlarga aylantirishda ishlatiladi.





Buning uchun sulfatlar cho‘kmasiga  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  to‘yingan eritmasidan qo‘shib, aralashtirib suv hammomida isitiladi. Sodali so‘rim 4-5 marta takrorlanib, har gal sentrifugat tashlab yuboriladi.

Tuz samarasi natijasida  $\text{BaSO}_4$  eruvchanligi qisman ortib  $\text{Ba}^{2+}$  ionlari  $\text{BaSO}_3$  cho‘kmasini hosil qiladi.

Bu jarayon  $\text{SO}_3^{2-}$  ionlari  $\text{SO}_4^{2-}$  ionlariga nisbatan birnecha barobar ko‘p bo‘lgandagina sodir bo‘ladi

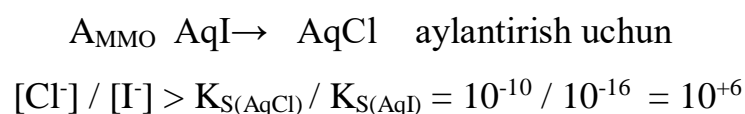
$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = K_{S(\text{BaSO}_4)} \qquad [\text{Ba}^{2+}] = K_S(\text{BaSO}_4) / [\text{SO}_4^{2-}] \text{ bo‘lgan xolda}$$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}] > K_{S(\text{BaCO}_3)} \qquad [\text{Ba}^{2+}] > K_S(\text{BaCO}_3) / [\text{CO}_3^{2-}] \text{ bo‘lishi uchun}$$

$$K_{S(\text{BaSO}_4)} / [\text{SO}_4^{2-}] > K_{S(\text{BaCO}_3)} / [\text{CO}_3^{2-}] \text{ tengsizlikdan}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SO}_4^{2-}] > K_{S(\text{BaCO}_3)} / K_{S(\text{BaSO}_4)} = 4 \cdot 10^{-10} / 1 \cdot 10^{-10} = 4 \text{ marta}$$

Ya’ni **“Sodali so‘rim”** jarayonida har gal  $[\text{CO}_3^{2-}]$  konsentratsiyasi  $[\text{SO}_4^{2-}]$  konsentratsiyasidan 4 marta ko‘p bo‘lishi zarur



I ionlari konsentratsiyasini million marta ortiq bo‘lishi kerak. Bunday sharoitni amalga oshirib bo‘lmaydi shu sababdan qiyin eruvchan  $\text{AgI}$  cho‘kmasini oson eruvchan  $\text{AgCl}$  ga aylantirib bo‘lmaydi.

### 3.6. $K_S$ ning tahlildagi ahamiyati

1. Jadvalda keltirilgan  $K_S$  qiymatiga ko‘ra cho‘kma hosil bo‘lishi uchun etarli bo‘lgan minimal konsentratsiya hisoblanadi.
2. Cho‘kmalarning  $K_S$  qiymatlarini bilgan holda ularni bir turini boshqasiga aylantirish sharoitlari topiladi.
3.  $K_S$  qiymati asosida cho‘kmaning eruvchanligi, ya’ni cho‘kma ustidagi to‘yingan eritmada, ionlarning muvozanatdagi konsentratsiyasini hisoblash mumkin.

4. Cho'ktirishga ta'sir etuvchi omillarni bilgan xolda tahlil etiluvchi ionni to'liq cho'ktirish choralarini topiladi.
5. Cho'kma eruvchanligiga ta'sir etuvchi omillarni bilgan xolda moddani to'liq eritish choralarini topiladi.

### Nazorat savollari

1. Eruvchanlik nima?
2. Cho'kmaning erishiga qanday omillar ta'sir qiladi?
3. Tuz samarasining mohiyati.
4. Qiyin eruvchan cho'kmalarni oson eruvchan cho'kmalarga qanday aylantiriladi?

### 3.7. Mavzuga doir misol va masalalar

#### 3.7.1. Misollar

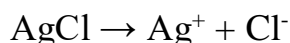
1. AgCl to'yingan eritmasining molyar konsentratsiyasi  $C = 1,33 \cdot 10^{-5}$  mol/l. AgCl ning eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

*Yechish.* Kumush xloridini eruvchanligi juda kichik bo'lgani uchun kumush va xlorid ionlari faollik koeffitsientini taqriban 1 ga teng deyish mumkin  $f(\text{Ag}^+) \approx 1$   
 $f(\text{Cl}^-) \approx 1$ .

Shunda kumush xloridining eruvchanlik ko'paytmasini ionlarining konsentratsiyalar orqali quyidagicha ifodalanadi.

$$K_s^\circ(\text{AgCl}) = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-) = f(\text{Ag}^+) [\text{Ag}^+] f(\text{Cl}^-) [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-]$$

Kumush xloridini elektrolitik dissotsiatsiyasida



Kumush xloridining bitta zarrasidan bitta kation  $\text{Ag}^+$  va bitta anion  $\text{Cl}^-$  hosil bo'ladi, ya'ni

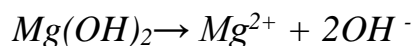
$$C(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l.}$$

Demak,

$$K_s^\circ(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,77 \cdot 10^{-10}$$

2. Yangi cho'ktirilgan magniy gidroksid to'yingan eritmasini 500 ml hajmida  $1,55 \cdot 10^{-2} \text{g}$  mazkur modda erigan. Magniy gidroksid uchun eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

*Yechish.* Magniy gidroksid — kuchli ammo oz eruvchan elektrolit. Uning erigan qismi ionlarga to'liq ajraladi.



Faollik koeffitsientlarini taqriban birga teng  $f(\text{Mg}^{2+}) \approx 1$ ,  $f(\text{OH}^-) \approx 1$  deb hisoblab, eruvchanlik ko'paytmasini  $K_S^\circ [\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$  tarzda yozish mumkin. Bu yerda  $[\text{Mg}^{2+}]$  va  $[\text{OH}^-]$  tegishlicha magniy gidroksidining to'yingan suvli eritmasidagi  $\text{Mg}^{2+}$  va  $\text{OH}^-$  ionlarining molyar konsentratsiyalari. Magniy gidroksidi konsentratsiyasini  $C$  orqali belgilab  $[\text{Mg}^{2+}] = C$ ,

$[\text{OH}^-] = 2C$  (chunki  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bitta zarrasidan bitta kation  $\text{Mg}^{2+}$  va ikkita anion  $\text{OH}^-$  hosil bo'ladi) hosil qilamiz.

Demak,

$$K_S^\circ [\text{Mg}(\text{OH})_2] = C(2C)^2 = 4C^3$$

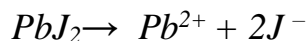
Magniy gidroksidining molyar eruvchanligi  $C$  ni masalani shartidan hisoblaymiz.

$C = 1,55 \cdot 10^{-2} / (58,320 \cdot 0,5) = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ , bu yerda  $58,320 \text{ g/mol}$  — magniy gidroksidni molekulyar massasi. Demak:

$$K_S^\circ [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4 (5,3 \cdot 10^{-4})^3 = 6,01 \cdot 10^{-10}$$

3. Qo'rg'oshin yodidi  $\text{PbJ}_2$  eruvchanlik ko'paytmasi  $K_S^\circ(\text{PbJ}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$  bo'lgan holda, uning to'yingan eritmasidagi qo'rg'oshin kationi  $[\text{Pb}^{2+}]$  va yodid anionini  $[\text{J}^-]$  molyar konsentratsiyalarini hisoblang.

*Yechish:* Suvli eritmasida qo'rg'oshin yodid quyidagicha dissotsilanadi



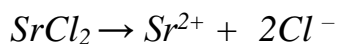
Faollik koeffitsientlarini birga teng deb  $f(\text{Pb}^{2+}) \approx 1$ ,  $f(\text{J}^-) \approx 1$  hamda  $[\text{Pb}^{2+}] = C$  va  $[\text{J}^-] = 2C$  va  $C$ - tuzning umumiy molyar konsentratsiyasi ekanligini hisobga olib  $K_S^\circ(\text{PbJ}_2) = C(2C)^2 = 4C^3$  hosil qilamiz. Ana shu tenglikdan  $C$ -ni topsak

$$C = [\text{Pb}^{2+}] = [K_S^\circ(\text{PbJ}_2)/4]^{1/3} = (1,1 \cdot 10^{-9}/4)^{1/3} = 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l},$$

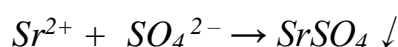
$$2C = [\text{J}^-] = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

4. Dastlabki konsentratsiyalari  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l bo'lgan strontsiy xlorid  $SrCl_2$  va kaliy sulfat  $K_2SO_4$  eritmalarini teng hajmlari aralashtirilganda cho'kma hosil bo'ladimi? Strontsiy sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi  $3,2 \cdot 10^{-7}$ .

*Yechish.* Strontsiy xlorid va kaliy sulfatlar suvda kuchli elektrolit bo'lgani uchun ionlarga to'liq ajraladi.



Strontsiy xlorid va kaliy sulfat eritmaları aralashtirilganda oq rangli, kuchli elektrolit cho'kmasi hosil bo'lishi mumkin.



Shartga ko'ra  $SrSO_4$  cho'kmasi  $c(Sr^{2+})$   $c(SO_4^{2-})$  ion ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasidan  $K_S^\circ(SrSO_4)$  katta bo'lgandagina hosil bo'ladi. Masalani shartiga ko'ra, teng hajmli eritmalar aralashtirilganda (dastlabki konsentratsiya ikki marta kamayadi):

$$s(Sr^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4} : 2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$s(SO_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} : 2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Binobarin, ion ko'paytma

$$s(Sr^{2+}) s(SO_4^{2-}) = 0,625 \cdot 10^{-7} < K_S^\circ(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

Shuning uchun masalada ko'rsatilgan sharoitda cho'kma hosil bo'lmaydi.

5. Kumush yodid to'yingan eritmasiga konsentratsiyasi  $C(KJ) = 1,0 \cdot 10^{-4}$  mol/l bo'lguncha kaliy yodid qo'shilsa, kumush yodidning molyar eruvchanligi qanday o'zgaradi? Kumush yodidning eruvchanlik ko'paytmasi  $K_S^\circ(AgJ) = 8,3 \cdot 10^{-17}$

*Yechish.* Kumush yodidni eruvchanlik ko'paytmasi

$$K_S^\circ(AgJ) = [Ag^+] [J^-] = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

formulasidan avvalo kumush yodidni toza suvdagi eruvchanligini hisoblaymiz.

Buning uchun  $C = [Ag^{2+}] = [J^-] = S(AgJ)$  belgilab, kumush yodidni toza suvdagi eruvchanligini hisoblaymiz.

$$K_S^\circ(AgJ) = C^2 = 8,3 \cdot 10^{-17} \quad C = C(AgJ) = (8,3 \cdot 10^{-17})^{1/2} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

Endi bir ismli yodid ionlari ( $J^-$ ) ishtirokida kumush yodid eruvchanligini hisoblaymiz. Eruvchanlik ko'paytmasi formulasidan

$$C_J = [Ag^+] = K_S^\circ(AgJ) / [J^-].$$

Yodid ioni muvozanat konsentratsiyasini kaliy yodid eritmasi konsentratsiyasiga teng deyish mumkin.

$$C_J = [Ag^+] = K_S^\circ(AgJ) / [J^-] = 8,3 \cdot 10^{-17} / 1,0 \cdot 10^{-4} = 8,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}.$$

Shunday qilib, kumush yodid to'yingan eritmasiga kaliy yodid qo'shilganda kumush yodidning eruvchanligi bir ismli yodid ioni ta'sirida  $C / C_J = 9,1 \cdot 10^{-8} / 8,3 \cdot 10^{-13} = 1,1 \cdot 10^4$  marta kamayadi.

**6.** Kaltsiy oksalat to'yingan eritmasiga konsentratsiyasi  $C(KCl) = 0,10 \text{ mol/l}$  bo'lguncha kaliy xlorid  $KCl$  qo'shilganda, kaltsiy oksalat eruvchanligi qanday o'zgaradi? Kaltsiy oksalatning eruvchanlik ko'paytmasi  $K_S^\circ(CaC_2O_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$  *Yechish.* Avvalo kaltsiy oksalatni toza suvdagi eruvchanligini  $C = [Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$  eruvchanlik ko'paytmasi ifodasidan hisoblaymiz.

$$K_S^\circ(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = C^2 = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

$$C = (2,3 \cdot 10^{-9})^{1/2} = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Kaltsiy oksalat to'yingan eritmasiga, kaliy xlorid kuchli elektrolit dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan kaliy  $K^+$  va xlorid  $Cl^-$



ionlarini kiritish natijasida ion kuchi ortadi. Natijada kaltsiy va oksalat ionlarini faollik ko'effitsientlari birdan farqli bo'ladi. Shuning uchun eruvchanlik ko'paytmasini  $K_S^\circ(CaC_2O_4)$  faollik ko'effitsientlari orqali ifodalash lozim.

$$K_S^\circ(CaC_2O_4) = a(Ca^{2+}) a(C_2O_4^{2-}) = f(Ca^{2+}) [Ca^{2+}] f(C_2O_4^{2-}) [C_2O_4^{2-}]$$

Eritmani ion kuchi qoidasiga muvofiq zaryad soni bir xil bo'lgan ionlarni faollik ko'effitsientlari o'zaro teng  $f(Ca^{2+}) = f(C_2O_4^{2-}) = f$  shuning uchun

$K_S^\circ(CaC_2O_4) = f^2 [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}]$ . Kaltsiy kationi va oksalat anionlarining konsentratsiyalari ham o'zaro teng  $[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] = C_1$

Binobarin

$$K_S^\circ(CaC_2O_4) = f^2 C_1^2, C_1 = [K_S^\circ(CaC_2O_4) / f^2]^{1/2}$$

Eruvchanlikni  $C_1$  hisoblash uchun faollik ko'effitsientini  $f$ - bilmoq kerak.

Faollik koeffitsientini hisoblash uchun eritmani ion kuchini bilish lozim. Kaltsiy oksalatning to'yingan eritmasidagi  $\text{Ca}^{2+}$  va  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ionlarining konsentratsiyalari g'oyatda oz bo'lgani sababli ion kuchi hisoblanganda ularni e'tiborga olmaslik mumkin.

$$J_K = 0,5 [C(\text{K}^+) \cdot I^2 + C(\text{Cl}^-) \cdot I^2] = 0,5 \cdot (0,1 + 0,1) = 0,1$$

Ion kuchining bunday qiymati uchun bildirgich 3.1 jadvalga muvofiq ( $Z = 2$ ) uchun faollik koeffitsienti  $f = 0,44$  ga teng. Bu qiymatlarni eruvchanlik  $C_1$  ni hisoblash formulasiga qo'yib

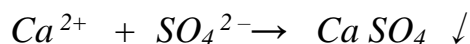
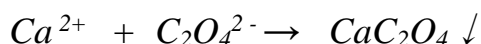
$$C_1 = [K_S^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) / f^2]^{1/2} = [2,3 \cdot 10^{-9} / 0,44^2]^{1/2} = 10,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Shunday qilib kaltsiy oksalatning to'yingan eritmasiga kaliy xlorid – indifferent elektrolit qo'shilganda uning eruvchanligi  $C_1 / C = 10,91 \cdot 10^{-5} / 4,8 \cdot 10^{-5} = 2,3$  marta ortishi ma'lum bo'ldi.

5 – 6 misollarni solishtirib oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanligiga indifferent ionga nisbatan (misol 6) bir ismli ion (misol 5) ko'proq va kuchliroq ta'sir etishini ko'rish mumkin.

7. Suvli eritmada konsentratsiyalari bir hil bo'lgan sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$  va oksalat  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  anionlari aralashmasiga sekin, tomchilab kaltsiy xlorid  $\text{CaCl}_2$  eritmasi qo'shilsa, eritmadagi sulfat va oksalat anionlari qanday ketma - ketlikda cho'kadi.

*Yechish.* Sulfat va oksalat anionlari bo'lgan eritmaga kaltsiy xlorid eritmasi qo'shilganda suvda oz eruvchan kaltsiy oksalat va sulfatlari hosil bo'ladi.



Bu tuzlarning eruvchanlik ko'paytmalari  $K_S^\circ(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$  va  $K_S^\circ(\text{CaSO}_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ . Ikkala cho'kmaning tarkibi turdosh (ya'ni kation va anionlarning nisbatlari bir xil) bo'lgani uchun ularni nisbiy eruvchanligini eruvchanlik ko'paytmalarini solishtirib bilsa bo'ladi.

Kaltsiy oksalat eruvchanlik ko'paytmasi kaltsiy sulfat eruvchanlik ko'paytmasidan taqriban to'rt tartibga kichik, ya'ni kaltsiy oksalatni toza suvdagi eruvchanligi kaltsiy sulfatnikidan ancha kam bo'lgani uchun, bir xil sharoitda, oksalat va sulfat

anionlarining konsentratsiyalari teng holatda, avval kaltsiy oksalat va undan keyin kaltsiy sulfat cho'kadi.

Xaqiqatan kaltsiy oksalat to'yingan eritmasidagi kaltsiy ionlari konsentratsiyasini  $[Ca^{2+}]_1$  va kaltsiy sulfat to'yingan eritmasidagi kaltsiy konsentratsiyasini  $[Ca^{2+}]_2$  deb belgilaylik va ularni eruvchanlik ko'paytmalaridan:

$$K_S^\circ(CaC_2O_4) = [Ca^{2+}]_1 [C_2O_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

$$K_S^\circ(CaSO_4) = [Ca^{2+}]_2 [SO_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$[C_2O_4^{2-}] = [SO_4^{2-}]$  deyilsa quyidagi nisbat hosil bo'ladi:

$$[Ca^{2+}]_1 / [Ca^{2+}]_2 = 2,3 \cdot 10^{-9} / 2,5 \cdot 10^{-5} = 0,92 \cdot 10^{-4}$$

Ma'nosi: Kaltsiy oksalat to'yingan eritmasini hosil bo'lishi uchun talab etiladigan  $Ca^{2+}$  ionini miqdori kaltsiy sulfat to'yingan eritmasini hosil bo'lishi kaltsiy uchun kerakli kaltsiy ionlari miqdoridan  $10^4$  marta (ya'ni 10000 marta) kam. Shuning uchun avval eritmadagi oksalat ionlari va undan keyin sulfat ionlari cho'kadi, chunki kaltsiy oksalat cho'kmasini hosil bo'lish sharoiti

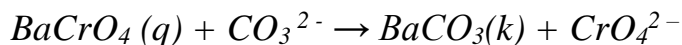
$$C(Ca^{2+})C(C_2O_4^{2-}) > 2,3 \cdot 10^{-9}$$

Kaltsiy sulfat cho'kmasini hosil bo'lish sharoitiga

$$C(Ca^{2+})C(SO_4^{2-}) > 2,5 \cdot 10^{-5}$$

nisbatan kaltsiy kationlarini ancha kichik konsentratsiyasida muhayyo bo'ladi.

**8.** Bariy xromat  $BaCrO_4$  va uning to'yingan eritmasidan iborat geterogen tizimga natriy karbonat  $Na_2CO_3$  qo'shildi. Karbonat ionlari va xromat ionlarini qanday nisbatida  $[CO_3^{2-}] / [CrO_4^{2-}]$  bariy xromat cho'kmasi bariy karbonatga aylanadi?



Eruvchanlik ko'paytmalari:  $K_S^\circ(BaCrO_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_S^\circ(BaCO_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}$

*Yechish.* Bariy xromatning ion ko'paytmasi  $C(Ba^{2+}) C(CrO_4^{2-})$  uning eruvchanlik ko'paytmalaridan kichik bo'lgan holdagina cho'kma eriy boshlaydi. Bariy karbonat cho'kmasi hosil bo'lishi uchun esa, aksincha uning ion ko'paytmasi  $C(Ba^{2+}) C(CO_3^{2-})$  eruvchanlik ko'paytmalaridan katta bo'lishi kerak.

Shunday qilib, bariy xromatni bariy karbonatga aylanishining chegaraviy sharti ikkala ion ko'paytmalarini eruvchanlik ko'paytmalariga bir vaqtning o'zida teng bo'lishidan iborat.

$$C(\text{Ba}^{2+}) C(\text{CO}_3^{2-}) = 4 \cdot 10^{-10} \text{ va } C(\text{Ba}^{2+}) C(\text{CrO}_4^{2-}) = 1,2 \cdot 10^{-10}$$

Ikkala tenglikdagi bariy ioni konsentratsiyalari bir xil ya'ni o'zaro tengligini hisobga olib,

$$C(\text{Ba}^{2+}) = \frac{4 \cdot 10^{-10}}{C(\text{CO}_3^{2-})} \quad C(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1,2 \cdot 10^{-10}}{C(\text{CrO}_4^{2-})}$$

$$C(\text{CO}_3^{2-}) / C(\text{CrO}_4^{2-}) = 4,0 \cdot 10^{-10} / 1,2 \cdot 10^{-10} = 3,3$$

Demak bariy xromatni bariy karbonatga aylanishi uchun  $C(\text{CO}_3^{2-})/C(\text{CrO}_4^{2-}) = 3,3$  bo'lishi, ya'ni karbonat anionlari konsentratsiyasi bariy xromat to'yingan eritmasidagi xromat ionlari konsentratsiyasidan 3,3 baravar ortiq bo'lishi kifoya.

Bu o'zgarish samaradorligini orttirish uchun amalda bu nisbatdan ortiqroq natriy karbonat olinadi.

**9.** Ammiakni bir molyarlik suvli eritmasida  $C(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/l}$  kumush bromidning eruvchanligi  $C = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Kumush (I) ionlarini ammiak bilan eruvchan kompleks birikma hosil qilish qo'shimcha reaksiyasi hisobiga kumush bromidni ammiak eritmasidagi eruvchanligi toza suvdagiga nisbatan ko'proq. Berilgan tizimda kumushni muvozanat konsentratsiyasi  $[\text{Ag}^+] = 1,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ .

Kumush bromidning eruvchanlik ko'paytmasi  $K_S^\circ(\text{AgBr})$  va shartli eruvchanlik ko'paytma  $K_S^{\circ'}(\text{AgBr})$  larini hisoblang.

*Yechish.* Avvalo shartli eruvchanlik ko'paytmasini hisoblaymiz

$K_S^{\circ'}(\text{AgBr}) = [\text{C}_{\text{Ag}^+}] [\text{C}_{\text{Br}^-}]$  tenglikda  $[\text{C}_{\text{Ag}^+}]$  va  $[\text{C}_{\text{Br}^-}]$  eritmadagi kumush  $\text{Ag}^+$  va bromid  $\text{Br}^-$  ionlarining umumiy konsentratsiyalari. Bu umumiy konsentratsiyalar kumush bromidni berilgan sharoitdagi eruvchanligiga bog'liq va  $[\text{C}_{\text{Ag}^+}] = [\text{C}_{\text{Br}^-}] = S = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Bundan:

$$K_S^{\circ'}(\text{AgBr}) = (3,03 \cdot 10^{-3})^2 = 9,18 \cdot 10^{-6}$$

Endi eruvchanlik ko'paytmasini  $K_S^\circ(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$  hisoblaymiz. Buning uchun  $[\text{Ag}^+]$  va  $[\text{Br}^-]$  muvozanat konsentratsiyalarini bilish kerak.

Kumush (I) ionining muvozanat konsentratsiyasi masalani shartida keltirilgan.

Bromid ionining muvozanat konsentratsiyasi esa, bromid ionlari qo'shimcha



reaktsiyada ishtirok etmayotgani uchun, kumush bomidning berilgan sharoitdagi eruvchanligidan  $[Br^-] = C = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  ma'lum.

Binobarin:

$$K_S^\circ(AgBr) = [Ag^+][Br^-] = 1,77 \cdot 10^{-10} \cdot 3,03 \cdot 10^{-3} = 5,36 \cdot 10^{-13}$$

### 3.7.2 Masalalar

1. Qo'rg'oshin xromatning  $PbCrO_4$  1 l to'yingan eritmasida  $4,4 \cdot 10^{-5} \text{ g}$   $PbCrO_4$  bo'ladi. Qo'rg'oshin xromatning eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

(Javobi:  $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ g}$ ).

2. Magniy ammoniy fosfatning 1 l to'yingan eritmasida  $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ g}$   $MgNH_4PO_4$  erigan bo'ladi. Magniy ammoniy fosfat eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.

(Javobi:  $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ g}$ ).

3. Qo'rg'oshin sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi  $1,6 \cdot 10^{-8}$  ga tengligini bilgan xolda 1 l to'yingan eritmasidagi qo'rg'oshin sulfat massasini (g) hisoblang.

(Javobi:  $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ g}$ ).

4. Kaltsiy ortofosfat  $Ca_3(PO_4)_2$  to'yingan eritmasidan kaltsiy oksalat cho'kishi uchun oksalat ionlarini molyar konsentratsiyasi qancha bo'lishi kerak? Kaltsiy oksalatning eruvchanlik ko'paytmasi  $2,3 \cdot 10^{-9}$  va kaltsiy ortofosfatning eruvchanlik ko'paytmasi  $2,0 \cdot 10^{-29}$ . (Javobi:  $C(C_2O_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ).

5. Natriyoksalatning  $C(Na_2C_2O_4^{2-}) = 0,001 \text{ mol/l}$  200 ml hajmli eritmasida necha gramm kaltsiy oksalat  $CaC_2O_4$  erishi mumkin. Ionlar faollik koeffitsientlari 1ga teng deb qabul qiling. Kaltsiy oksalat eruvchanlik ko'paytmasi  $2,3 \cdot 10^{-9}$ .

(Javobi:  $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ g}$ ).

6.  $C(SrBr_2) = 0,01 \text{ mol/l}$  konsentratsiyalik strontsiy bromid eritmasida kumush bromid eruvchanligini, eritmaning ion kuchi ta'sirini hisobga olmay va hisobga olib, hisoblang. Kumush bromidning eruvchanlik ko'paytmasi  $5,3 \cdot 10^{-13}$ .

(Javobi:  $2,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$ ;  $3,1 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$ ).

7. Qo'rg'oshin yodat  $Pb(JO_3)_2$  to'yingan eritmasiga konsentratsiyasi  $C(NaJO_3) = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  bo'lguncha natriy yodat qo'shilsa, qo'rg'oshin yodat eruvchanligi

qanday o'zgaradi? Qo'rg'oshin yodatning eruvchanlik ko'paytmasi  $2,6 \cdot 10^{-13}$  ga teng. (Javobi: 6,3 marta kamayadi).

**8.** Kumush yodidning AgJ to'yingan eritmasiga konsentratsiyasi  $C[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 0,017 \text{ mol/l}$  bo'lguncha bariy nitrat qo'shilsa, kumush yodidning molyar eruvchanligi qanday o'zgaradi?  $K_3(\text{AgJ}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$  (Javobi: 1,2 marta ortadi).

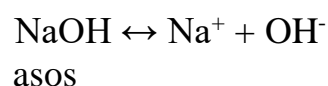
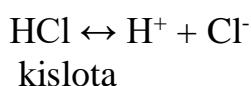
**9.** Suvli eritmada kaltsiy  $\text{Ca}^{2+}$  va bariy  $\text{Ba}^{2+}$  ionlarining konsentratsiyalari  $C(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ mol/l}$ ,  $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$ . Shu eritmaga sekin asta ammoniy oksalat qo'shilganda eritmadagi qaysi kation avval cho'kadi? Kaltsiy va bariy oksalatlarining eruvchanlik ko'paytmalari tegishlicha  $2,3 \cdot 10^{-9}$  va  $1,1 \cdot 10^{-7}$  (Javobi: Eritmadagi kaltsiy kationi avval cho'kadi).

**10.** Sulfat va oksalat ionlari konsentratsiyalari qanday nisbatida  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$  strontsiy oksalat strontsiy sulfatga aylana boshlaydi? Strontsiy sulfat va oksalatlarining eruvchanlik ko'paytmalari tegishlicha  $3,2 \cdot 10^{-7}$  va  $5,6 \cdot 10^{-8}$ . (Javobi:  $> 5,7$ ).

## **IV. KISLOTA-ASOS MUVOZANATI VA UNING TAHLILDA QO'LLANILISHI.**

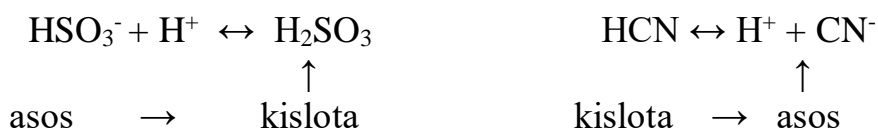
### **4.1. Kislota va asoslarning protolitik nazariyasi**

Kislota va asoslar haqidagi mumtoz tushunchalar S.Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasiga asoslangan bo'lib, bu nazariyaga binoan suvli eritmalarda dissotsiatsiyalanib o'zidan vodorod kationini ajratuvchi barcha elektrolitlar kislota, gidroksil anionini ajratuvchi elektrolitlar ishqor (asos)lar deb atalgan.



Ammo bu nazariya deyarli barcha organik birikmalarning kislota va asosli xossalari tushuntirib bera olmadi. Masalan, Arrenius nazariyasi aminlarni asosli xossalari va suvsiz erituvchida eritilgan moddalarni kislota, asosli xossalari tushuntirib bera olmadi.



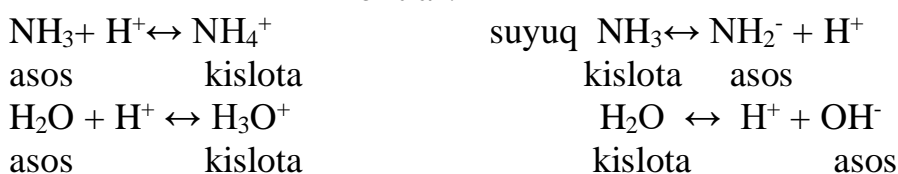


**uzviy bog‘langan kislota va asos tushunchasi** joriy etilgan. Bu tushunchaga binoan:

*Uzviy bog‘langan asosning zaryadi uning kislotasiga nasbatan bir manfiy birlikga ortiq bo‘ladi.*

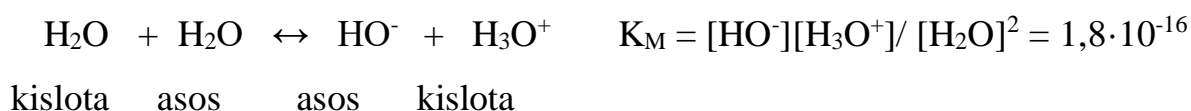
*Proton biriktirish yoki uni o‘zidan ajratib chiqarish qobiliyatiga ega bo‘lgan moddalar **amfolitlar** deb ataladi.*

Amfolitlar:

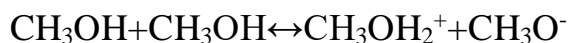


Proton ko‘chishi bilan boradigan reaksiyalar **protolitik**, tegishli muvozanatlar esa **protolitik muvozanat** deyiladi.

Protolitik nazariyada, erituvchi molekulari orasida o‘zaro proton almashinuv jarayoni **avtoprotoliz** deyiladi. Bu erituvchining protolitik xususiyatini tushunishga imkon beruvchi muhim jarayon bo‘lib, ikkita bir xil molekulaning biri kislota ikkinchisi asos vazifasini (o‘taydi) bajaradi va yangi asos hamda kislota hosil qiladi.

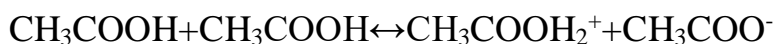


$$pK = 16,25$$



$$K_M = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}_2^+][\text{CH}_3\text{O}^-]}{[\text{CH}_3\text{OH}]^2} = 5 \cdot 10^{-16}$$

$$K_M = 15,3$$



$$K_M = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}_2^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2} = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

$$K_M = 4,75$$

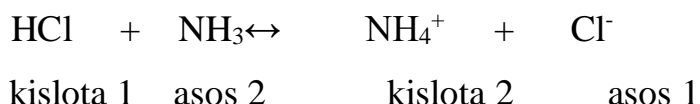
Kislota va asoslar bunday amfolit erituvchilarda eritilganda ular orasida protolitik reaksiya boradi.



kislota1 asos2    kislota2    asos1

Suvsiz erituvchilarda bajariladigan reaksiyalarda bunday muvozanat mavjudligini nazarda tutish kerak.

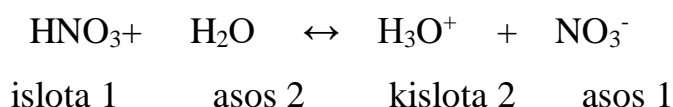
Protolitik nazariyaga muvofiq kislota asosga ta'sir etilganda, Arrenius ta'limoti kabi suv va tuz emas, balki yangi kislota va yangi asos hosil bo'ladi



Mazkur nazariyaga muvofiq barcha kislota qoldiqlari asos vazifasini bajaradi



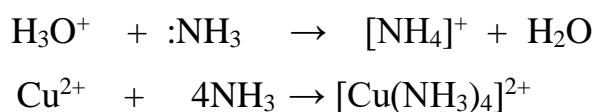
Kislotaning suvda erishi (ionlanishi) mazkur nazariyaga binoan neytrallanish reaksiyasi kabi izohlanadi



Protolitik nazariyaga asosan *kationlar* – **lioniy**  $\text{N}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  *anionlar* – **liat**  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  deb ataladi nitrat, atsetat.

*Protolitik nazariyaning kamchiligi:* Bu nazariya, protonlar bilan ta'sirlashmaydigan, yoki proton ko'chishi sodir bo'lmaydigan, kompleks hosil bo'lish reaksiyalardagi, kislota – asos xossalarini tushuntira olmaydi. Shu sababli **Lyuis** tomonidan keng qamrovli kislota va asoslarni **elektron nazariyasi** ishlab chiqilgan.

**Lyuisning elektron nazariyasiga binoan** – elektron juftini qabul qiluvchi (akseptor) moddalar – **kislotalar**, **elektron juftni beradigan** (donor) moddalar – **asoslar** deyiladi. Mazkur nazariyaga muvofiq donor-akseptor bog'ini vujudga kelishi **neytrallanishi** reaksiyasini natijasidir

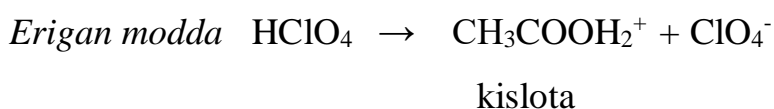
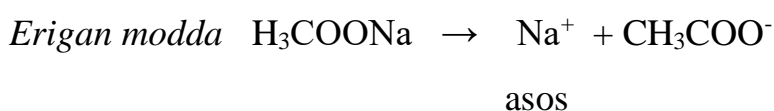
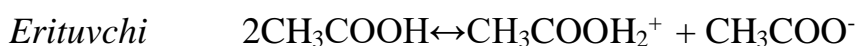


Lyuis nazariyacining kamchiligi shundan iboratki, i unda kislota – asos tushunchalari g'oyat keng sharxlangan bo'lib, unga ko'ra kompleks hosil bo'lish

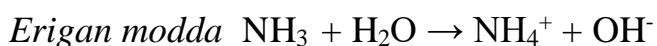
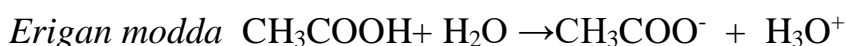
va ba'zi oksidlanish qaytarilish reaksiyalari kam kislota – asos munosabati kabi talqin etiladi.

M.N.Usanovichning **solvotizimlar nazariyasiga** ko'ra:

Erituvchining lioniy ioni bilan **bir ismli kation** hosil qiluvchi moddalar **kislota deyiladi.**

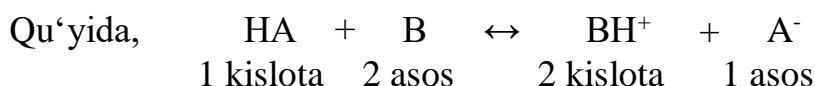


Erituvchining liat ioni bilan **bir ismli anion** hosil qiluvchi moddalar **asoslar deyiladi.**



## 4.2. Kislota-asos reaksiyalaridagi muvozanat (protonlanish doimiysi)

Kislota-asos tizimidagi reaksiyalar analitik kimyoda juda keng qo'llaniladi. Masalan, kationlar kislota va asoslar ta'siriga bo'lgan munosabatlariga ko'ra 6 xil analitik guruhga tasniflangan. Neytrallanish hamda kislota va asoslar hosil bo'ladigan gidroliz reaksiyalarida ham kislota-asos ta'sirotlari vujudga keladi, bularning barchasi analitik kimyoda muhim ahamiyat kasb etadi.



Kislota-asos reaksiyasining muvozanat doimiysini hisoblash formulasini keltirib chiqaramiz.  $\text{HA} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{A}^-$  tenglamaga ko'ra kislotalilik doimiysi

$$K_{\text{HA}} = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

$\text{H} \leftrightarrow \text{B} + \text{H}^+$  tenglamaga ko'ra, kislota (2) ning doimiysi

$$K_{\text{BH}} = [\text{B}][\text{H}^+] / [\text{BH}^+]$$

M.T.Q. asosida kislota (HA) va asos (B) orasidagi kimyoviy muvozanat doimiysi qo'yidagicha yoziladi:

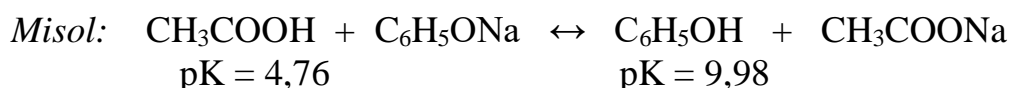
$$K_M = \frac{[BH^+] \cdot [A^-]}{[HA] \cdot [B]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{[BH^+] \cdot [A^-] \cdot [H^+]}{[B] \cdot [H^+] \cdot [HA]} = \frac{K_{HA}}{K_{BH^+}}$$

$$K_M = K_{HA} / K_{BH^+}$$

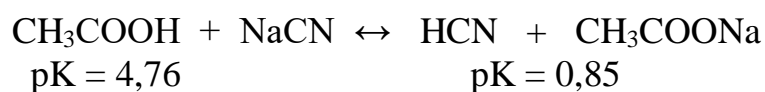
*Ta'rif: Muvozanatdagi birinchi kislotalik doimiysini, hosil bo'lgan ikkinchi kislota doimiysiga nisbati kislota-asos reaksiyasining muvozanat doimiysi deyiladi*

Yuqoridagi ifoda yoki uning logariflangan  $pK_M = pK_{HA} - pK_{BH^+}$  ifodasidan qo'yidagi xulosa chiqadi. *Kislota-asos muvozanatning yo'nalishi reaksiyada qatnashayotgan kislotalar kuchlarining raqobatiga bog'liq.*

Masalan  $K_{HA} > K_{BH^+}$ , ya'ni  $pK_A < pB_{BH^+}$  bo'lganda, hosil bo'layotgan (BH<sup>+</sup>) kislota (HA) ga nisbatan kuchsiz bo'lgani sababli  $K_M > 1$ , ya'ni ( $pK < 0$ ) bo'lib, muvozanat mahsulotni hosil bo'lish tomoniga siljigan bo'ladi



$pK_M = 4,76 - 9,98 = -5,23 < 0$  muvozanat o'ngga siljigan



$pK_M = 4,76 - 0,85 = 3,9 > 0$   $K_M \ll 1$  muvozanat chapga siljigan

**Xulosa:** *Kislota-asos muvozanati kuchsiz kislota (asos) hosil bo'lish tomoniga siljiydi.*

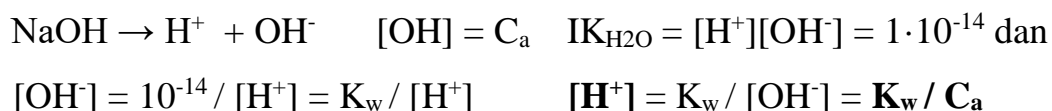
### 4.3. Kuchli va kuchsiz elektrolit eritmalarining pH qiymatini hisoblash

1. *Kuchli kislota eritmasining pH qiymati:*



$$pH = \lg C_K = pC_K$$

2. *Kuchli asos (ishqor) eritmasining pH qiymati:*



$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}C_a$$

Masala 0,1 NaOH eritmasining pH?

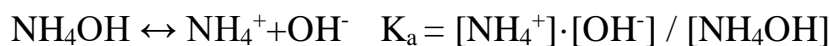
$$[\text{H}^+] = 10^{-14} / 0,1 = 1 \cdot 10^{-13} \quad \text{pH} = 13$$

3. *Kuchsiz kislota eritmasining pH qiymatini hisoblash:*



$$[\text{H}^+]^2 = K_K \cdot C_K \quad \underline{[\text{H}^+] = \sqrt{K_K \cdot C_K}} \quad \text{pH} = (\text{p}K_K + \text{p}C_K) / 2$$

4. *Kuchsiz asos eritmasining pH qiymatini hisoblash:*



$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+]; \quad [\text{NH}_4\text{OH}] = C_a \quad \text{bo'lganli uchun}$$

$$K_a = [\text{OH}^-]^2 / C_a, \quad [\text{OH}^-]^2 = K_a \cdot C_a \quad K_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} = K_w$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] \quad K_w^2 / [\text{H}^+]^2 = K_a \cdot C_a \quad [\text{H}^+]^2 = K_w^2 / K_a \cdot C_a$$

$$[\text{H}^+] = K_w / \sqrt{K_a \cdot C_a} \quad \text{yoki manfiy logarifm ko'rinishida}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w - (\text{p}K_a + \text{p}C_a) / 2$$

Masala 0,1m NH<sub>4</sub>OH pH?

$$\text{pH} = 14 - (4,76 + 1) / 2 = 14 - 2,88 = 11,12$$

**Xulosa:** *Ionlanish doimiysi birikmani mustahkamligini belgisi bo'lib, kimyoviy birikma qanchali mustahkam bo'lsa, uning ionlanish doimiysi ham shunchalik kichik bo'ladi.*

#### Nazorat savollari

1. Protolitik nazariyaning mohiyati.
2. Brensted-Lauri nazariyasi bo'yicha kislota va asoslarni farqlang.
3. Ionlanish doimiysiga ta'rif bering.
4. Lyuis nazariyasining kamchilik va afzalliklari.

#### 4.4. Mavzuga doir misol va masalalar

##### 4.4.1. Misollar



1. 50 °C suvning ion ko'paytmasi  $K_w=5,50 \cdot 10^{-14}$  ga tengligini bilgan holda 50 °C toza suvning (neytral eritmaning) pH qiymati, vodorod va gidroksil ionlari konsentratsiyalarini hisoblang. Vodorod ionlari konsentratsiyasi xona haroratidagisiga nisbatan necha marta o'zgaradi?

*Yechish:*  $K_w=[H_3O^+][OH^-]=5,50 \cdot 10^{-14}$  tenglikka ko'ra toza suvda vodorod va gidroksil ionlari konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lgani uchun

$$[H_3O^+]=[OH^-]=(5,50 \cdot 10^{-14})^{1/2}=2,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

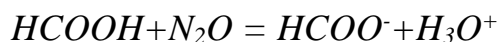
Eritmaning pHni hisoblaymiz:  $pH=-\lg(2,34 \cdot 10^{-7})=6,63$ .

Bu qiymat 50 °C dagi neytral muhitli toza suv va eritmalarga mos keladi.

Ma'lumki, xona haroratida toza suv uchun  $K_w=10^{-14}$ ,  $[H_3O^+]=[OH^-]=10^{-7} \text{ mol/l}$ ,  $pH=7$ . Demak, 50°C toza suvdagi vodorod ionlari konsentratsiyasi xona haroratidagi miqdoriga nisbatan  $2,34 \cdot 10^{-7}/10^{-7}=2,34$  marta ortadi.

2. Konsentratsiyasi  $c(HCOOH)=0,05 \text{ mol/l}$  bo'lgan chumoli kislotasining suvdagi eritmasidagi formiat  $HCOO^-$  ionlari konsentratsiyasini hisoblang. Chumoli kislotasining dissotsiatsiya doimiysi  $1,8 \cdot 10^{-4}$  ga teng.

*Yechish:* Chumoli kislotasi kuchsiz elektrolit bo'lgani uchun suvli eritmada quyidagicha elektrolitik dissotsiatsiya muvozanatida bo'ladi:



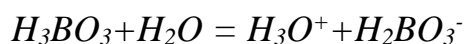
Kislotaviy dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=[H_3O^+][HCOO^-]/[HCOOH]$ . Dissotsiatsiya jarayonida bir molekula chumoli kislotasidan bittadan gidroksoniy va formiat ionlari hosil bo'lgani uchun  $[H_3O^+]$  va  $[HCOO^-]$  ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyasi o'zaro teng. Ionlanish darajasi kichik bo'lgani sababli, ionlarga ajralgach, chumoli kislota molekulalarining soni eritmada dissotsilanmay qolgan chumoli kislota molekulalari soniga nisbatan juda kam bo'ladi, shuning uchun chumoli kislotasining  $[HCOOH]$  muvozanatdagi konsentratsiyasini uning dastlabki (eritmada erigan jami) konsentratsiyasi  $c(HCOOH)$  ga teng deyish mumkin. Binobarin,

$$K_a=[HCOO^-]^2/c(HCOOH) \text{ yoki } 1,8 \cdot 10^{-4} = [HCOO^-]^2/0,05;$$

$$[HCOO^-]=(0,05 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4})^{1/2}=3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

3. Bir litr suvda 3,0 g ortoborat ( $m(\text{H}_3\text{BO}_3)=3,0\text{g}$ ) kislota eritilgan eritmaning pH qiymatini hisoblang. Bu kislotaning birinchi bosqich bo'yicha dissotsiatsiya doimiysi  $K_1=7,1 \cdot 10^{-10}$ ,  $rK_1=9,15$ . Ikkinchi bosqich va uchinchi bo'yicha dissotsiatsiyani hisobga olmaslik mumkin.

*Yechish:* Ortoborat kislota birinchi bosqich bo'yicha dissotsilanganda:



ionlar hosil bo'ladi,  $K_1 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{BO}_3^-]/[\text{H}_3\text{BO}_3]$ .

$\text{pH} = 0,5[(\text{p}K_1 + \text{p}c(\text{H}_3\text{BO}_3))]$  desak, bu yerda  $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$  mol/l da ifodalangan ortoborat kislotasining dastlabki konsentratsiyasi.  $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$  ni hisoblaymiz.

$$c(\text{H}_3\text{BO}_3) = m(\text{H}_3\text{BO}_3)/M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 3,0/61,833 = 0,049 \text{ mol/l}$$

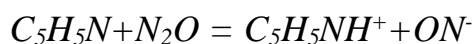
bu yerda  $M(\text{H}_3\text{BO}_3)=61,833$  – ortoborat kislotasining molyar massasi.

pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$\text{pH} = 0,5(9,15 - \lg 0,049) = 5,23$$

4. Konsentratsiyasi  $c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})=0,20$  mol/l bo'lgan piridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  suvdagi eritmasining pH qiymatini hisoblang. Piridinning asoslik doimiysi  $K_B = 1,5 \cdot 10^{-9}$ ,  $\text{p}K_B=8,82$ .

*Yechish:* Piridinning suvdagi eritmasida piridiniy kationi hosil bo'ladigan kimyoviy muvozanat qaror topadi:



Bu muvozanatning konsentratsion doimiysi:

$$K_B = [\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+][\text{OH}^-]/[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]$$

Piridin bir kislotali asos, shuning uchun pH qiymati hisoblanadi:

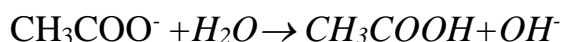
$$\text{pH} = 14 - 0,5(\text{p}K_B + \text{p}c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})) = 14 - 0,5(8,82 - \lg 0,20) = 9,2$$

5.  $c(\text{CH}_3\text{COONa})=C_v=0,100$  mol/l konsentratsiyali natriy atsetat  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ning suvli eritmasidagi atsetat ionining gidroliz doimiysi  $K_h$  va darajasi  $h$  hamda shu eritmaning pH qiymatini hisoblang. Sirka kislotasining dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_a=4,76$ .

*Yechish:* Natriy atsetat kuchli elektrolit bo'lgani uchun suvda eriganda



ionlarga to'liq ajraladi. Hosil bo'lgan atsetat ionlari gidrolizga uchraydi:



Gidrolizning konsentratsion doimiysi:  $K_h = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ .  
Mazkur holat uchun:  $K_h = K_w/K_a$  yozish mumkin, tenglikdagi  $K_a$  - sirka kislotasining dissotsiatsiya doimiysi,  $K_w = 10^{-14}$ . Berilgan qiymatlarni tengikka qo'ysak,  $K_h = 10^{-14}/(1,74 \cdot 10^{-5}) = 5,7 \cdot 10^{-11}$ .

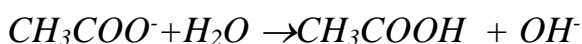
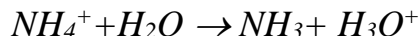
Gidroliz darajasini hisoblash uchun  $h = (K_h/S_v)^{1/2}$  formulasidan foydalanamiz, bu yerda  $S_B = c(\text{CH}_3\text{COONa})$ ,  $h = (5,7 \cdot 10^{-11}/0,100)^{1/2} = 2,4 \cdot 10^{-5} =$  (yoki  $2,4 \cdot 10^{-3} \%$ ).

Eritmaning pH qiymatini (5.17) tenglik asosida hisoblaymiz:

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_a - \text{p}K_B) = 7 + 0,5(4,76 + \lg 0,100) = 8,9$$

**6.** Konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lgan ammoniy atsetat  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  suvli eritmasining pH qiymatini hisoblang. Sirka kislotasining  $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_a = 4,76$ ; ammiakning  $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_B = 4,76$ .

*Yechish:* Ammoniy atsetat – kuchsiz asos (ammiak)ning ammoniy  $\text{NH}_4^+$  kationidan va kuchsiz kislota sirka kislotasining atsetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) anionidan tarkib topgan tuz. Bunday tuzning gidrolizi ham kation, ham anion bo'yicha boradi:



Mazkur misolda gidrolizlanuvchi kation va anionlar konsentratsiyasi tuzning dastlabki (0,01 mol/l) konsentratsiyasiga teng va sirka kislota dissotsiatsiya doimiysi  $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$  hamda ammiak asoslik doimiysi  $K_B = 1,76 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$  bo'lgani sababli gidrolizlanuvchi tuz eritmasining pH qiymatini hisoblash uchun  $\text{pH} \approx 0,5(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \text{p}K_B) = 0,5(14 + 4,76 - 4,76) = 7$ .

Demak, eritma neytral muhitga ega.

#### **4.4.2. Masalalar**

1. Suvning  $90^\circ\text{C}$  dagi ion ko'paytmasi  $K_w = 38,0 \cdot 10^{-14}$  ga teng. Ayni haroratdagi suvdagi vodorod ionlari konsentratsiyasi va pH qiymatini hisoblang. (javobi  $6,17 \cdot 10^{-7}$  va 6,21).

2. Konsentratsiyasi  $c(\text{NH}_3)=0,02$  mol/l bo'lgan ammiakni suvdagi eritmasida ammoniy ionlari konsentratsiyasi, ammiakning ionlanish darajasi va pH qiymatini hisoblang. Ammiakning asoslik doimiysi  $K_B=1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_B=4,76$ .

(javobi  $5,9 \cdot 10^{-4}$ ; 0,03; 10,8).

3. Vodorod peroksid  $\text{H}_2\text{O}_2$  3% eritmasining pH qiymatini hisoblang. Eritma zichligi  $1\text{g}/\text{cm}^3$ . Vodorod peroksidning kislotali dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=2,0 \cdot 10^{-12}$ ;  $pK_a=11,70$  (javobi 3,82).

4. Konsentratsiyasi  $c(\text{CH}_3\text{NH}_2)=0,12$  mol/l bo'lgan metilamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  suvdagi eritmasining pH qiymatini hisoblang. Metilaminning asoslik doimiysi  $K_B=4,6 \cdot 10^{-3}$ ,  $rK_B=2,34$  (javobi 12,37).

5. Konsentratsiyasi  $8,0 \cdot 10^{-3}$  g/ml bo'lgan ammoniy nitrat  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tuzini suvli eritmasidagi gidroliz darajasi  $h$  va pH qiymatini hisoblang. Ammiakning asoslik doimiysi  $K_B=1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $rK_B=4,76$  (javobi  $7,6 \cdot 10^{-5}$ , 5,14).

6. Konsentratsiyasi  $c(\text{HCOONa})=0,10$  mol/l bo'lgan natriy formiat  $\text{HCOONa}$  eritmasini suv bilan 10 marta suyultirilganda pH qiymati qanday o'zgaradi? Chumoli kislotasining dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $pK_a=3,75$ .

(javobi 0,5 birlikka kamayadi).

## V. GIDROLIZ VA BUFER ERITMALARDAGI MUVOZANATVAUNING TAHLILDAGI AHAMIYATI.

### 5.1. Gidrolitik muvozanat. Gidroliz doimiysi va darajasi

Gidrolizning lug'aviy ma'nosi – suv ta'sirida parchalanish (dissotsiatsiya deb tushunilmasin) demakdir. Anorganik kimyo kursidan ma'lumki, kuchsiz kislota yoki asos ionlaridan tarkib topgan tuzlar suvli eritmalarda gidrolizlanib, tegishli, kuchsiz kislota yoki asoslar hosil qiladi.

*Gidroliz reaksiyasida qaror topadigan muvozanat – gidrolitik muvozanat* deyiladi. Gidroliz reaksiyasining miqdoriy tavsifi sifatida *gidroliz doimiysi* va *gidroliz darajasi* tushunchalari qiritilgan.

Gidroliz reaksiyasiga massalar ta'siriy qonuni (M.T.K.)ni qo'llab chiqarilgan gidrolitik muvozanat doimiysi – *gidroliz doimiysi* deyiladi.

Tuz eritmasida gidrolizlangan ionlar sonini ( $n_h$ ) ionlarning umumiy soni ( $n$ )ga nisbati *gidroliz darajasi (h)* deyiladi.

$$h = n_h / n \text{ yoki soddaroq xolda } h = C_g / C_t$$

$C_g$  – gidrolizlangan,  $C_t$  – tuzni umumiy konsentratsiyasi

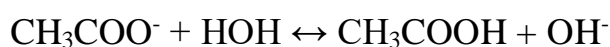
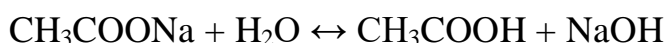
Gidroliz darajasi foizlarda yoki birning ulushlarida ifodalanadi. Uning qiymati eritma konsentratsiyasini kamayishi, haroratni ortishi bilan ortadi.

Odatda, dissotsiatsiyalanish jarayonida hosil bo'layotgan ionlarning juda oz qismigina gidrolizlanadi. SHuning uchun gidroliz darajasi doimo  $h \ll 1$  kichik bo'ladi.

Gidroliz ba'zi kationlarni ( $Bi^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$ ) ochishda foydalanilsada aksariyat hollarda, analitik samaraning kuzatilishiga salbiy ta'sir etadi. Masalan  $Fe^{+3} + NCS^- \rightarrow [FeNCS]^{2+}$  -da qizilrang  $Fe^{+3} + 3HOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$  gidroliz natijasida sezilmasligi mumkin. Analitik reaksiya – samarali bo'lishi uchun gidroliz jarayonini boshqara bilish zarur.

### 5.1.1. Kuchsiz kislota anionini gidrolizi

Tarkibida kuchsiz kislotaning anioni bo'lgan tuzning gidrolitik muvozanatiga doir misolni ko'rib chiqamiz



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$K_g = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Surat va maxrajini  $[H^+]$  ko'paytirib

$$K_g = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} \cdot \frac{[H^+]}{[H^+]} = \frac{K_w}{K_k}$$

$$K_f = K_w / K_k$$

Ikki negizli kuchsiz kislota tuzlari uchun

Misol:  $K_2S$       $K_g' = K_w / K_k''$       $K_g'' = K_w / K_k'$

Gidroliz darajasini hisoblash formulasi      $h = C_g / C_t$       $C_g = C_t h$

$$K_g = C_g \cdot C_g / C_t - C_g = h \cdot C_t h / (1 - h) = C_t h^2 / (1 - h) \quad h \ll 1 \text{ bo'lgani uchun}$$

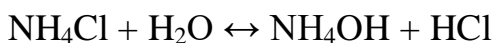
$$K_g = C_t h^2$$

$$h = \sqrt{K_g / C_t} = \sqrt{K_w / K_k \cdot C_t} \quad \text{yoki } h = (K_w / K_k \cdot C_t)^{1/2}$$

2 negizli kuchsiz kislota tuzlari uchun

$$h' = \sqrt{K_w / K_k''} C_g \quad h'' = \sqrt{K_w / K_k'} C_g$$

### 5.1.2. Kuchsiz asos kationining gidrolizi



Gidrolitik muvozanat doimiysining surat va maxrajini  $[OH^-]$ ga

ko'paytirib:

$$K_g = \frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

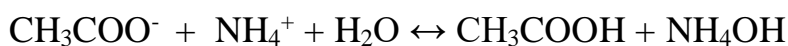
$$K_g = K_w / K_a'$$

Ikki negizli kuchsiz asos uchun      $K_g' = K_w / K_a''$       $K_g'' = K_w / K_a'$

$$K_g = C_g \cdot C_g / C_t - C_g = C_t h \cdot C_t h / C_t (1 - h) = C_t h^2 / (1 - h) = C_t h^2 / (1 - h) \quad h \ll 1 \text{ bo'lgani uchun}$$

$$K_g = C_t h^2 h = \sqrt{K_g / C_t} = \sqrt{K_w / K_a \cdot C_t}$$

### 5.1.3. Kuchsiz asos kationi va kuchsiz kislota anionlaridan hosil bo'lgan tuzning gidrolizi



Gidrolitik muvozanat doimiysini surat va maxrajini suvning ion ko'paymasiga  $K_w$  ko'paytirib,

$$K_g = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_k \cdot K_a}$$

$$K_g = K_w / K_k \cdot K_a$$

Kuchsiz kislota anioni va kuchsiz asos kationidan hosil bo'lgan tuzlar deyarli to'liq gidrolizlanadi

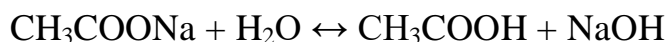
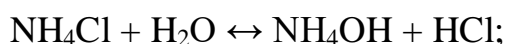
$$h \cong 1 \quad K_g = C_g \cdot C_g / (C_t - C_g)^2 = C_t^2 h^2 / C_t^2 (1-h)^2 = h^2 / (1-h)^2 \quad \text{ya'ni } h^2 / 1-h = \sqrt{K_g}$$

$$h = (1-h) \sqrt{K_g} = \sqrt{K_g} - h\sqrt{K_g} \quad h + h\sqrt{K_g} = \sqrt{K_g} \quad h(1+\sqrt{K_g}) = \sqrt{K_g}$$

$$h = \sqrt{K_g} / 1 + \sqrt{K_g}$$

## 5.2. Gidrolizga ta'sir etuvchi omillar

1) *Eritma suyultirilganda* gidrolitik muvozanat



gidrolizlanayotgan tuzning tarkibidan qat'iy nazar o'ngga siljiydi ya'ni, suyultirilganda doimo gidroliz darajasi ortadi.

2) *Harorat oshganda* gidrolizlanish darajasi ortadi.

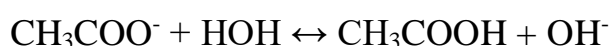
3) *Gidrolizga ishqor va kislotalarning ta'siri.*

a) *Kuchsiz asos kationining gidrolizi ishqoriy muhitda ortadi, kislotali muhitda kamayadi*  $\text{NH}_4^+ + \text{HOH} \leftrightarrow \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

Mazkur muvozanat, ishqor ta'sirida reaksiya mahsuloti, vodorod ionlarini ishqor gidroksidi bilan suv hosil qalgani sabobli, o'ngga siljiydi va gidroliz kuchayib, gidrolitik reaksiya oxirigacha boradi.

*Kislotali muhitda* bu muvozanat chapga siljiydi va *gidroliz to'xtaydi.*

b) *Kuchsiz kislota anionining gidrolizi*



*Kislotali muhitda ortadi va ishqoriy muhitda kamayadi.* Bunga sabab: mazkur gidrolitik muvozanatga kuchli kislota qo‘shilganda reaksiya mahsuloti gidroksil (OH<sup>-</sup>) ionlari qo‘shilgan kislota protonlari bilan bog‘lanishi hisobiga, muvozanat gidrolizni kuchayish tomoniga, ya’ni o‘ngga siljiydi.

Aksincha sistemaga ishqor qo‘shilganda reaksiya mahsuloti (OH<sup>-</sup>) anionlarini ko‘paygani uchun muvozanat chapga, ya’ni gidrolizni kamayishi (to‘xtash) tomoniga siljiydi.

### 5.3. Bufer tizimlardagi protolitik muvozanat.

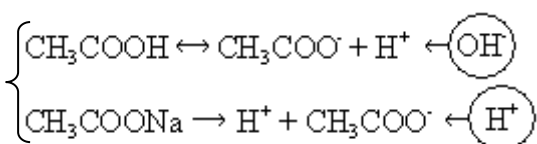
#### Bufer tizim turlari va ularning tasnifi

*Ta’rif: Suyultirilganda, kuchli kislota yoki ishqor eritmasining oz miqdori qo‘shilganda pH qiymati o‘zgarmaydigan eritmalar bufer tizimlar deyiladi.*

Tartibiga ko‘ra bufer tizimlarni kislota va asosli turlari mavjud

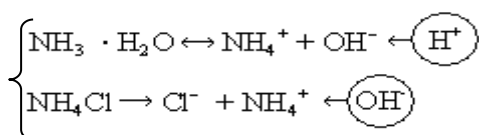
Kuchsiz kislota va uning tuzidan iborat –

#### Kislotali bufer



Kuchsiz asos va uning tuzidan iborat –

#### Asosli bufer

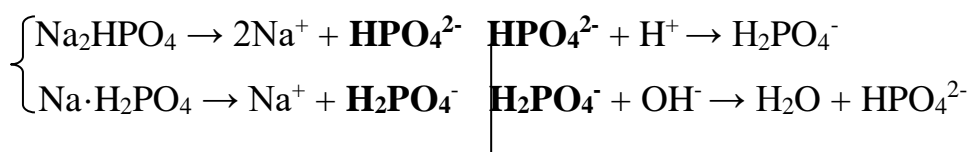


Bufer – so‘zini lug‘aviy ma’nosi – zarbani yumshatuvchi ma’nosini anglatadi. Bunday tizimlarga ozrok, kuchli kislota qo‘shilganda uning protonlari kislota buferidagi kuchsiz kislota anioniga yoki asosli buferidagi OH<sup>-</sup> ionlariga bog‘lanib qoladi va pH o‘zgarmaydi.

Bufer tizimga ozroq ishqor eritmasi qo‘shilganda ham, OH<sup>-</sup> ionlar kislotali buferdagi vodorod ionlari yoki asosli buferdagi kuchsiz asos kationiga bog‘lanib, kuchsiz elektrolit hosil qilishi hisobiga, bufer tizimning pH qiymati o‘zgarmaydi.



Nordon tuzlar eritmalari aralashmasi ham bufer xususiyatga ega.

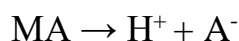
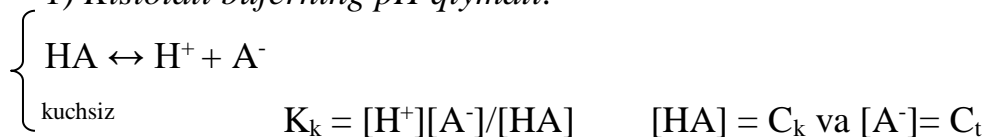


*Bufer tizimlar ikki xil ko'rsatgichiga ko'ra tavsiflanadi:*

**I) Bufer eritma ta'minlay oladigan muhitning pH qiymati.**

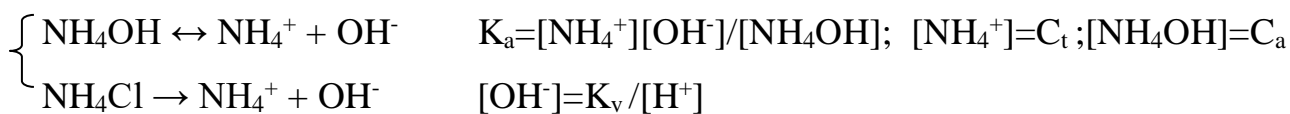
**II) Bufer sig'im:**

1) *Kislotali buferning pH qiymati:*



ekanini hisobga olib:  $\mathbf{K}_k = \frac{[\text{H}^+] C_t}{C_k [\text{H}^+]} = \mathbf{K}_k \cdot \frac{C_k}{C_t}$      $\mathbf{pH} = \mathbf{pK}_k - \lg \frac{C_k}{C_t}$

2) *Asosli bufer tizimning pH qiymati:*



ekanini hisobga olib:  $\mathbf{K}_a = \frac{C_t K_w}{C_a [\text{H}^+]}$      $[\text{H}^+] = \frac{\mathbf{K}_w C_t}{\mathbf{K}_a C_a}$     yoki

logarifmlansa  $\mathbf{pH} = \mathbf{pK}_w - \mathbf{pK}_a - \lg \frac{C_t}{C_a}$

*Bir dm<sup>3</sup> bufer eritma pH qiymatini bir birlikga o'zgartira oladigan kuchli kislota yoki ishqorning mol miqdori bufer tizimning sig'imi (bufer sig'im) deb ataladi.*

**Bufer tizim tarkibiy qismlarining konsentratsiyalari ortganda bufer sig'im ortadi va suyultirilganda kamayadi.**

Tarkibiy qism konsentratsiyalari o'zaro teng ( $C_k = C_a$ ) bo'lganda bufer sig'im maksimal qiymatga ega bo'lib bufer sistemaning pH qiymati juda barqaror bo'ladi.

Bufer tizimlar tabiatda juda keng tarqalgan. Masalan qonimizning pH qiymatining ( $\text{pH}_{\text{qon}} = 7.4$ ) turg'unligi undagi maxsus bufer tizim tufayli amalga oshadi.

Sifat va miqdoriy tahlilda *eritmaning muyayan va barqaror muhitini ta'minlash uchun* bufer eritmalar qo'llaniladi. Masalan  $Ba^{2+}$  kationini  $Ca^{2+}$  va  $Sr^{2+}$  kationlaridan ajratish atsetatli bufer muhitida bajariladi.

#### **5.4. Amfoterlik va uni tahlilda qo'llanilishi. Amfolitlar pH qiymatini hisoblash**

Eritmada *kislota va asos xossalarini namoyon etuvchi neytral molekula* ( $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Zn(OH)_2$ ) yoki *ionlar* ( $HCO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ) amfolitlar deyiladi.

Amfoterlik dialektikani qarama-qarshiliklar birligi va kurashi qonunini yorqin ifodasi bo'lib, bir moddada ikki qarama-qarshi xususiyat jamlanganini ko'rsatadi. Amfolitlar sharoitga ko'ra kislota yoki asosli xossani namoyon etishini 4-ma'ruzada ko'rib chiqildi.

Amfolitlar – kuchsiz elektrolitlarga mansub bo'lib, kuchsiz kislota-asos xossalariga ega.

*Amfolitning kislota va asos shakllari orasidagi muvozanat holat izoelektrik nuqta* deb ataladi. Amfolitning izoelektrik nuqtasidagi pH qiymati quyidacha hisoblanadi

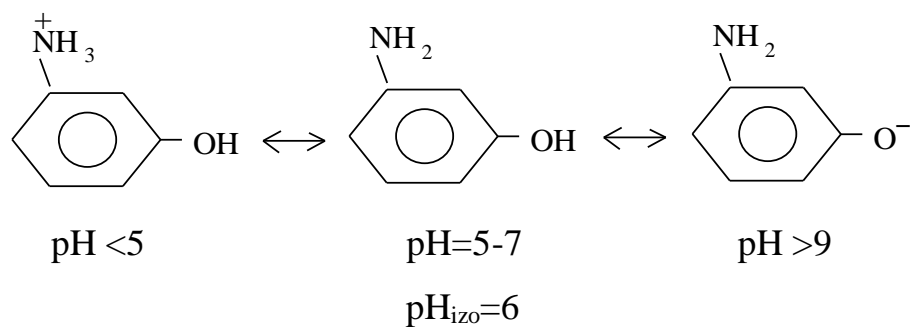
$$[H^+]_{izo} = \sqrt{K_k K_w / K_a} \quad pH_{izo} = \frac{1}{2} (pK_k + pK_w - pK_a)$$

#### ***Amfoterlikni tahlilda qo'llanilishi.***

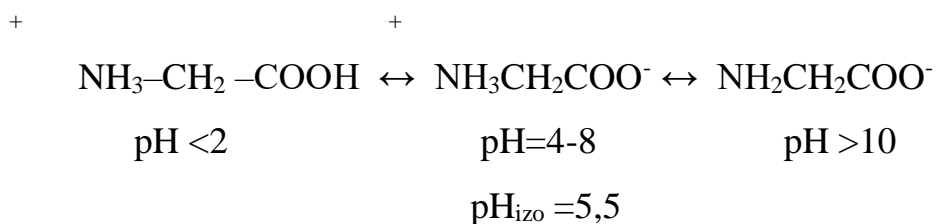
Amfoterlik tahlilda keng qo'llaniladi masalan. IV guruh kationlari boshqa guruh kationlaridan amfoterlik xossalari asosida ajratiladi. Eritmaning pH qiymati oshira borilsa, avval  $Al(OH)_3$  (pH=3-5) keyin  $Zn(OH)_2$  (pH=6-8) cho'kadi va so'ngra ortiqcha ishqorda barcha amfoter gidroksidlar erib, tegishli amfoter kationlar cho'kmadan eritmaga o'tadi.

Tibbiyot va farmatsiyada organik amfolitlar muhim ahamiyatga ega.

*Misol:*



Amfolit aminokislotalar



### Nazorat savollari

1. Hidrolitik muvozanatning ahamiyati.
2. Amfolitlar. Misol keltiring.
3. Bufer tizimini misollar bilan tushuntiring?
4. Bufer sig`im nima?
5. Hidrolizga ta`sir etuvchi omillar ko`rsating?

### 5.5. Mavzuga doir misol va masalalar

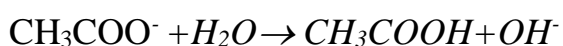
#### 5.5.1. Misollar

1.  $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = C_v = 0,100$  mol/l konsentratsiyali natriy atsetat  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ning suvli eritmasidagi atsetat ionining gidroliz doimiysi  $K_h$  va darajasi  $h$  hamda shu eritmaning pH qiymatini hisoblang. Sirka kislotasining dissotsiatsiya doimiysi  $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_a = 4,76$ .

*Yechish:* Natriy atsetat kuchli elektrolit bo`lgani uchun suvda eriganda



ionlarga to`liq ajraladi. Hosil bo`lgan atsetat ionlari gidrolizga uchraydi:



Gidrolizning konsentratsion doimiysi:  $K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ .

Mazkur holat uchun:  $K_h = K_w / K_a$  yozish mumkin, tenglikdagi  $K_a$  - sirka

kislotasining dissotsiatsiya doimiysi,  $K_w=10^{-14}$ . Berilgan qiymatlarni tenglikka qo'ysak,  $K_h=10^{-14}/(1,74 \cdot 10^{-5})=5,7 \cdot 10^{-11}$ .

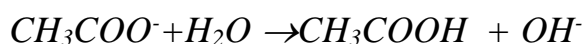
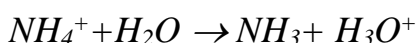
Gidroliz darajasini hisoblash uchun  $h=(K_h/S_v)^{1/2}$  formulasidan foydalanamiz, bu yerda  $S_B=c(\text{CH}_3\text{COONa})$ ,  $h=(5,7 \cdot 10^{-11}/0,100)^{1/2}=2,4 \cdot 10^{-5}$  (yoki  $2,4 \cdot 10^{-3} \%$ ).

Eritmaning pH qiymatini (5.17) tenglik asosida hisoblaymiz:

$$pH=7+0,5(pK_a-pC_B)=7+0,5(4,76+\lg 0,100)=8,9$$

2. Konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lgan ammoniy atsetat  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  suvli eritmasining pH qiymatini hisoblang. Sirka kislotasining  $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_a=4,76$ ; ammiakning  $K_B=1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_a=4,76$ .

*Yechish:* Ammoniy atsetat – kuchsiz asos (ammiak)ning ammoniy  $\text{NH}_4^+$  kationidan va kuchsiz kislota sirka kislotasining atsetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) anionidan tarkib topgan tuz. Bunday tuzning gidrolizi ham kation, ham anion bo'yicha boradi:

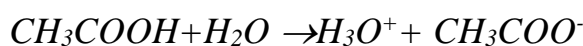
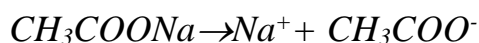


Mazkur misolda gidrolizlanuvchi kation va anionlar konsentratsiyasi tuzning dastlabki (0,01 mol/l) konsentratsiyasiga teng va sirka kislota dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=1,74 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$ , hamda ammiak asoslik doimiysi  $K_B=1,76 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$  bo'lgani sababli gidrolizlanuvchi tuz eritmasining pH qiymatini hisoblash uchun  $pH \approx 0,5(pK_w + pK_a + pK_B) = 0,5(14 + 4,76 - 4,76) = 7$ .

Demak, eritma neytral muhitga ega.

3. Bir litrda 0,10 mol sirka kislota va 0,010 mol natriy atsetat bo'lgan bufer eritma pH qiymatini hisoblang. Sirka kislotasining  $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $rK_a=4,76$ .

*Yechish:* Mazkur atsetatli bufer tizimda quyidagi muvozanatlar qaror topadi:



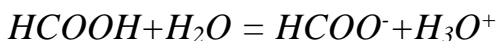
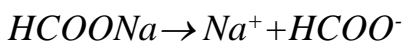
(5.21) tenglik asosida  $pH=pK_a+p(S_a/S_v)$ , bu yerda  $S_a=0,10$  mol/l – sirka kislotasining va  $S_v=0,010$  mol/l natriy atsetat konsentratsiyalari.

Qiymatlarni o'rniga qo'yamiz:

$$pK=4,76-\lg(0,10/0,010)=3,76$$

4.  $pK=3,15$  ga teng bo'lgan formiat buferi erimtada chumoli kislota kontsentratsiyasini, natriy formiat tuzi kontsentratsiyasiga nisbati qanday bo'lganini hisoblang. CHumoli kislotasining ionlanish doimiysi  $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$ ,  $rK_a=3,75$ .

*Yechish:* Formiatli bufer aralashmada quyidagi muvozanat qaror topadi:



Avvalgi misolda ko'rilganidek,  $S_a/S_v$  nisbatini hisoblash uchun (5.21) tenglikdan foydalanamiz. (5.21) tenglikni  $p(S_a/S_v)$  ga nisbatan yechsak,  $p(S_a/S_v)=pH-pK_a$ . Hadlarning qiymatlarini  $pH=3,15$  va  $pK_a=3,75$  qo'yamiz:

$$p(S_a/S_v)=-\lg(S_a/S_v)=3,15-3,75=-0,5, S_a/S_v=10^{0,5}=3,16$$

5. Bir litrida 0,010 mol sirka kislota va 0,010 mol natriy atsetat bo'lgan eritmaning bufer sig'imini  $\beta$  hisoblang. Sirka kislotasining dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_a=4,76$ .

*Yechish:* 5.21 tenglikdan foydalanib, avval bufer eritmaning pH qiymatini hisoblaymiz:

$$pH=pK_a+p(S_a/S_v)=4,76-\lg(0,010/0,010)=4,76$$

Demak,  $[H_3O^+]=1,74 \cdot 10^{-5}$  (ya'ni  $[H_3O^+]=10^{-4,76}=10^{-0,24} \cdot 10^{-5}=1,74 \cdot 10^{-5}$ ). Endi

5.23 tenglik asosida bufer sig'im  $\beta$  ni hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \beta &= 2,303(S_a+S_v)K_a[H_3O^+]/(K_a+[H_3O^+])^2= \\ &= 2,303 \cdot 0,020 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} / (1,74 \cdot 10^{-5} + 1,74 \cdot 10^{-5})^2 = 1,15 \cdot 10^{-2} \end{aligned}$$

6. 9-misolda keltirilgan atsetatli eritmaning 1 litriga  $1 \cdot 10^{-3}$  mol vodorod xlorid qo'shilganda uning pH qiymati 0,087ga kamaydi. Eritmaning bufer sig'imini hisoblang.

*Yechish:* Bufer sig'imining ta'rifiga ko'ra bir litr bufer eritma pH qiymatini bir birlikka o'zgarguncha qo'shilgan kuchli kislota (yoki ishqor)ning mol miqdori bufer sig'imi deb ataladi. Agar  $1 \cdot 10^{-3}$  mol vodorod xlorid qo'shilganda bufer

eritmaning pH qiymati 0,087 ga kamaygan bo'lsa, bir birlikka kamayishi uchun kerakli vodorod xloridning miqdorini oddiy proporsiya bilan topish mumkin:

$$\beta = 1 \cdot 10^{-3} / 0,087 = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol (HCl)}$$

Ushbu masalada hisoblangan bufer sig'imini 9-misoldagi qiymatga solishtirsak ikki xil usulda hisoblangan bufer sig'im qiymati tabiiyki, bir xilligiga qanoat hosil qilamiz.

### 5.5.2. Masalalar

1. Kation va anion bo'yicha gidrolizlanuvchi ammoniy tsianid eritmasining pH taqribiy qiymatini hisoblang. Eritmaning konsentratsiyasi 0,10 mol/l. Gidroliz natijasida hosil bo'luvchi sianid kislotaning HCN kislotali doimiysi ko'rsatkichi  $pK_a=9,3$  va ammiakning asoslik doimiysi ko'rsatkichi  $pK_B=4,76$  (javobi 9,27).

2. Bir litrda 0,10 mol ammiak va 0,20 mol ammoniy nitrat  $NH_4NO_3$  tuzi bo'lgan ammiakli bufer eritmasining pH qiymatini hisoblang. Ammiakning asoslik doimiysi  $K_B=1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_B=4,76$  (javobi 8,93).

3. Bir litrda 0,10 mol natriy gidrofosfat  $Na_2HPO_4$  va 0,30 mol natriy digidrofosfat  $NaH_2PO_4$  bo'lgan bufer aralashmasining pH qiymatini hisoblang. Ortofosfat kislota  $H_3PO_4$  ning ikkinchi bosqich bo'yicha dissotsiatsiya doimiysi  $K_a=6,2 \cdot 10^{-8}$ ,  $pK_a=7,21$  (javobi 6,73).

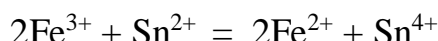
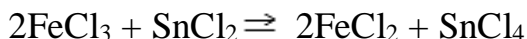
4. Ammiakli bufer eritmasining 100 ml hajmiga 0,001 mol vodorod xlorid (HCl) qo'shilganda uning pH qiymati  $\Delta pH=0,09$  birlikka kamaydi. Shu eritmaning bufer sig'imini  $\beta$  hisoblang (javobi 0,11).

5.  $pH=9,00$  bo'lgan ammiakli aralashmadagi ammoniy ionlari konsentratsiyasini ammiak konsentratsiyasiga nisbatini  $C/(NH_4^+)/C(NH_3)$  hisoblang. Ammiakning asoslik doimiysi  $K_B=1,76 \cdot 10^{-5}$ ,  $pK_B=4,76$  (javobi 1,74).

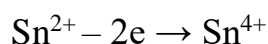
**VI. KIMYOVIY TIZIMDA OKSIDLANISH-QAYTARILISH  
MUVOZANATI VA UNGA TA`SIR ETUVCHI OMILLAR.  
NERNST TENGLAMASI.**

**6.1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari**

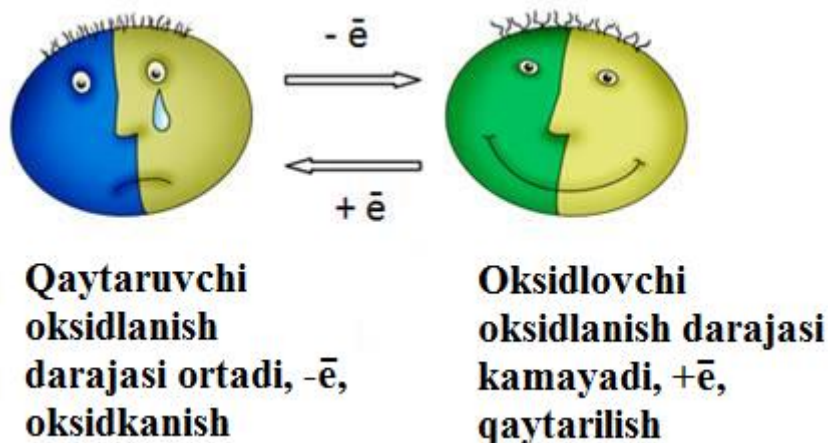
Analitik kimyoda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari keng qo'llaniladi, ulardan birini ko'rib chiqamiz.



Elektron balans tenglamasiga muvofiq



Oksidlovchi temir (III) ion elektron qabul qilib o'zining qaytarilgan shakli temir (II)gacha qaytarildi. Qaytaruvchi qalay (II) ion esa ikkita elektron berib qalay (IV) oksidlangan shakligacha oksidlandi.



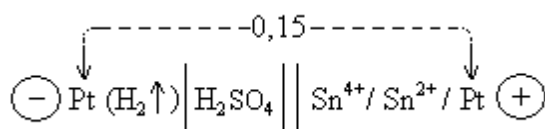
Muayyan modda (element, ion) ning oksidlangan (elektron bergan) va qaytarilgan (elektron qabul qilgan) shakllaridan iborat juftlik **“Redoks juft”** deb ataladi. Har qanday O.Q.R. –da ikki xil redoks juft ishtirok etadi, mazkur reaksiyada temir ( $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ) va qalay ( $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ) redoks juftlari ishtirok etmoqda.

Kislota-asoslik muvozanatlarda ko‘rib o‘tilganidek, O.Q.R. –da kuchli oksidlovchi temir (III) va qaytaruvchi qalay (II)dan, nisbatan kuchsiz qaytaruvchi temir (II) va oksidlovchi qalay (IV) hosil bo‘lmoqda.

O.Q.R. yo‘nalishi redoks juftlarning fa‘olligi, ya’ni ularning standart (normal) potentsiallariga bog‘liq.

## 6.2. Redoks juftining standart potentsiali

Muayyan redoks juftning, standart vodorod elektrodga nisbatan, o‘lchangan potentsiali *redoks juftning standart yoki normal potentsiali* deb ataladi va volt birligida ifodalanadi. Masalan qalay redoks jufti potentsialini o‘lchash uchun  $\text{Sn}^{4+}$  va  $\text{Sn}^{2+}$  ionlari aralashmasidan iborat eritmaga tushirilgan platina va standart vodorod elektrodi orasidagi potentsial millivoltmetrda o‘lchanadi



$$E^0 \text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+} = 0,15 \text{ volt}$$

Analitik ma’lumotnomalarda redoks juftlarni standart potentsiallari ( $E^0$ ) keltirilgan bo‘lib, uning algebraik qiymati oshgan sari redoks juftning oksidlovchilik xossasi orta boradi.

Redoks juftlarni oksidlovchilik (qaytaruvchi) quvvatini kuzatish maqsadida quyidagi jadvalda keltirilgan tajriba natijalarini qo‘rib chiqamiz

Qaytaruvchilar $E^0$		KJ	KBr	KCl	
		0,54	1,09	1,36	
Oksidlovchilar $E^0$	$\text{KMnO}_4$	1,51	$\text{J}_2$	$\text{Br}_2$	$\text{Cl}_2$
	$\text{K}_2\text{CrO}_7$	1,33	$\text{J}_2$	$\text{Br}_2$	–
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	0,77	$\text{J}_2$	–	–



Keltirilgan  $E^0_{\text{KMnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 > E^0_{\text{Cg}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Sg}^{3+}} = 1,33$   $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$  qiymatlarga ko'ra  $\text{Fe}^{3+} < \text{Cg}_2\text{O}_7^{2-} < \text{MnO}_4^-$  qatorida **oksidlovchilik xossasi ortibboradi**.

$E^0_{\text{J}_2/2\text{J}} = 0,54 < E^0_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,09 < E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$  qiymatlarga ko'ra  $\text{J} > \text{Br} > \text{Cl}$  qatorida **qaytaruvchilik xossasi kamaya boradi**. SHuning uchun KJ eritmasi qo'shilganda uchchala probirkada  $\text{J}_2$  ajratilishi kuzatilsa, KBr qo'shilganda dastlabki ikki, KCl qo'shilganda esa faqat birinchi probirkada  $\text{KMnO}_4$  pushti rangi o'chib  $\text{Cl}_2$  gaz ajratilishi kuzatiladi.

Keltirilgan misoldan ikki xil redoks juft orasidagi O.Q.R. qanday yo'nalishda borishini belgilab beruvchi muhim qoida kelib chiqadi.

***Qoida: Standart potentsiali katta redoks-juftning oksidlangan shakli standart potentsiali kichik redoks juft qaytaril-gan shaklini oksidlaydi.***

Misol:  $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54 > E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$

ammo  $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 < E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$  shu sabobdan  $\text{Fe}^{3+}$  xlorid ionini oksidlay olmaydi, balki  $\text{Cl}_2$  gazi  $\text{Fe}^{2+}$  ni  $\text{Fe}^{3+}$  gacha oksidlay oladi.

### 6.3. Oksidlanish qaytarilish reaksiyasining elektr yurituvchi kuchi (E.Yu.K.)

Oksidlanish qaytarilish reaksiyalari (O.Q.R.) da qatnashayotgan oksidlovchi va qaytaruvchi redoks juftlar standart potentsiallar qiymatlarining farqi O.Q.R.-ning **elektr yurituvchi kuchi** deb ataladi

$$\text{E.Yu.K.} = E^0_{\text{oksidlovchi}} - E^0_{\text{qaytaruvchi}}$$

**E.Yu.K.noldan katta bo'lsa** reaksiya to'g'ri va **noldan kichik bo'lgan holda teskari yo'nalishda** ketadi  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$  reaksiyasi uchun

$$\text{E.YU.K.} = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - E^0_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,77 - 0,15 = 0,62 \text{ volt}$$

Jadvallarda keltirilgan **standart potentsial**:

- 1) Redoks juftning oksidlangan va qaytarilgan shakllari konsentratsiyalari o'zaro teng.  $[\text{ox}] = [\text{red}]$

- 2) Vodorod ionlari fa'olligi  $1\text{ mol/dm}^3$  ya'ni  $\text{pH}=0$  bo'lgan holatda o'lchangan bo'lib, bunday **standart sharoitdan tashqari boshqa holat larda o'lchangan potensial – muvozanat potentsiali deyiladi.**

Muvozanat potentsiali **Nernst tenglamasi** asosida hisoblanadi

$E_m = E^0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$   $R = 8,3$  joul/mol;  $F = 96500$  kulon  $a_{\text{ox}}$ ,  $a_{\text{red}}$  oksidlangan va qaytarilgan shakl fa'olliklari.  $20^\circ$  – uchun, natural logarifmni o'nli logarifmga aylantirilsa Nernst tenglashmasi quyidagi qulay ko'rinishga keladi.  
 $n$  – elektronlar soni

$$E_m = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad a_{\text{ox}} = a_{\text{red}} \text{ bo'lganda}$$

$$E_m = E^0 \text{ bo'ladi}$$

E.Yu.K. algebrik ishorasi asosida reaksiya yo'nalishini bashorat qilish mumkin, E.Yu.K. qiymat  $0,4$  volt dan katta bo'lgan reaksiyalar tez va oxirigacha boradi.

#### 6.4. Oksidlanish qaytarilish reaksiyalari – muvozanat doimiysi

O.Q.R. yo'nalishi E.Yu.K. ishorasidan bog'liq bo'lsa, reaksiyaning unumi, (qanchalik to'liq, oxirigacha borishi) kimyoviy muvozanat doimiysiga bog'liq.

Barqaror muvozanat holat da, muvozanat doimiysi ( $K$ ) standart potensial ( $E^0$ ) bilan quyidagicha bog'langan

$$\ln K = \frac{nF}{RT} \cdot E^0_{\text{E.YU.K.}} \cdot (E^0 = E_1^0 - E_2^0) \quad (n - \text{tenglashgan elektronlar soni})$$

$$E^0_{\text{E.YU.K.}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln K \quad \lg K = \frac{n}{0,059} \cdot E^0_{\text{E.YU.K.}} \quad \text{va} \quad E^0_{\text{E.YU.K.}} = 0,059/n \cdot \lg K$$

**Xulosa.** *Reaksiyani oxirigacha borishi ya'ni muvozanat doimiysi ( $K$ ) qiymatini katta bo'lishi O.Q.R.da qatnashayotgan redoks juftlar standart potentsiallarining ayirmasi (E.Yu.K.)ga bog'liq*

*Misol:* a)  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$  ( $n=1$ )  $E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,77$   $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77$  uchun uy haroratida E.YU.K.  $E = 1,00$  volt bo'lsa  $K$ -xisoblang.

$$\lg K = \frac{n}{0,059} E^0_{\text{E.YU.K.}} = 1,0/0,059 = 16,95 \quad K = 10^{+16,95} = 8,9 \cdot 10^{16}$$

ya'ni muvozanat reaksiya mahsuloti tomon to'liq siljigan.

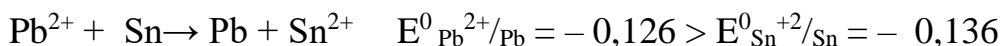


uy haroratida E.Yu.K.  $E^0 = 0,62$ ;  $\lg K = \frac{n}{0,059} E^0 = - (2/0,059) \cdot 0,62 = - 21,02$   $K = 10^{-21}$

ya'ni muvozanat batamam chapga siljigan.

## 6.5. O.Q.R. – yo‘nalishiga ta’sir etuvchi omillar

### 1. Konsentratsiya:



$$E^0_{\text{E.YU.K}} = -0,126 - (-0,136) = 0,016$$

E.YU.K. qiymati kichik bo‘lgani sababli, O.Q.R.oxirigacha bormaydi va  $\text{Pb}^{2+}$  konsentratsiyasi kamaytirilsa reaksiya teskari yo‘nalishda boradi. Masalan  $[\text{Pb}^{2+}]$  10 marta kamaytirilganda muvozanat potentsiali kamayadi

$$E_m = E^0 + 0,059/n \cdot \lg \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} = -0,126 + 0,059/2 \cdot \lg 1/10 = -0,15 \text{ v}$$

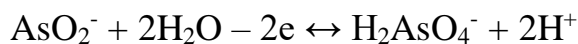
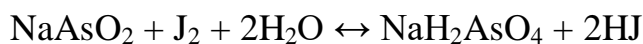
$$E^0_{\text{E.YU.K}} = -0,15 - (-0,13) = -0,02 \text{ v}$$

E.Yu.K. ishorasini o‘zgarishi reaksiya teskari yo‘nalishida borishiga dalolat beradi.

### 2. Muhit pH qiymatini O.Q.R. yo‘nalishiga ta’siri.

O.Q.R.da,  $\text{H}^+$  ionlari ishtirok etgan holat larda, reaksiya muhiti, pH-qiymatini o‘zgartirib uning yo‘nalishini o‘zgartirish mumkin.

*Masalan:*



$$E^0_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{AsO}_2^-} = 0,56 \quad E^0_{\text{J}_2/2\text{J}^-} = 0,54$$

$$E^0_{\text{E.YU.K}} = 0,54 - 0,56 = -0,02$$

$$\lg K = 2/0,059 \cdot (-0,02) = -0,67$$

$$K = 4,67$$

E.Yu.K. ishorasi manfiy, demak bu reaksiya teskari yo‘nalishida ya’ni digidroarsenat anionini arsenitgacha qaytarilish tomoniga boradi. Muvozanat qiymati kichik, reaksiya ( $\eta = (4,67/5,67) \cdot 100 = 82$ ) unumi 82% dan ortmaydi binobarin oxirigacha bormaydi. Reaksiyani kerakli tomonga ya’ni o‘ngga siljitish maqsadida  $\text{H}^+$  ionlarini bog‘lash uchun  $\text{NaHCO}_3$  eritmasi qo‘shilsa ( $\text{pH}=8$ ) muhitning pH qiymati ortadi bu esa arsenat/arsenit standart potentsial qiymatini kamaytiradi.  $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = [\text{AsO}_2^-]$

$$E_m = 0,56 + 0,059/2 \lg [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] [\text{H}^+]^2 / [\text{AsO}_2^-]$$

$$= 0,56 + 0,03 \lg [1 \cdot 10^{-8}]^2 = 0,056 - 16 \cdot 0,03 = 0,09$$

pH=8 bo'lgan muhitda  $E_m = 0,09 \ll E^0_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-/\text{AsO}_2^-}$  E.YU.K.ning yangi qiymati

$$E^0_{\text{E.YU.K}} = 0,56 - 0,09 = 0,47 \text{ volt}$$

$$\lg K = 2 \cdot 0,047/0,059 = 15,7 \quad K = 5 \cdot 10^{+15} \text{ demak kuchsiz}$$

ishqoriy muhitda (pH=8) mazkur reaksiya arsenit ionini gidroarsenatgacha oksidlanish tomoniga to'liq boradi.

### 6.6. Oksidlanish qaytarilish reaksiyalarini kimyoviy tahlilda qo'llanilishi

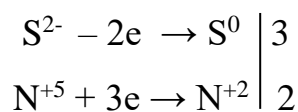
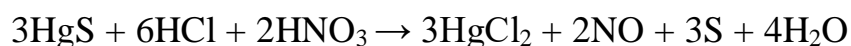
Kimyoviy tahlilda O.Q.R. metallar va qotishmalarni eritish, eritmalar turg'unligini oshirish, ionlarni ochish maqsadlarida va yana miqdoriy tahlilda ham qo'llaniladi.

#### 1. Qotishma tahlildan avval eritiladi.



so'ngra eritmadan  $\text{Al}^{3+}$  kationi ochildi.

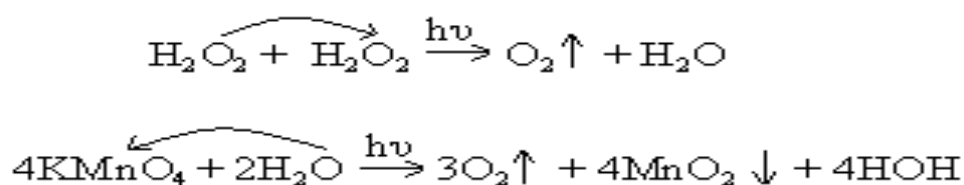
Juda oz eruvchan sulfidlarni eritishda ham O.Q.R. qo'llaniladi



#### 2. Havodagi kislorod ta'sirida oksidlanib, tarkibi o'zgarib qoluvchiba'zi eritmalar turg'unligini ta'minlash uchun ham O.Q.R. qo'llaniladi.

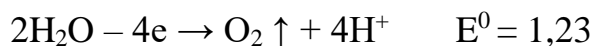
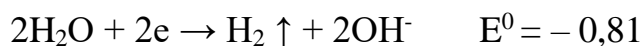
Masalan simob (1) nitrat eritmasi turg'un bo'lishi uchun unga simob metali qo'shiladi  $\text{Hg}_2^{2+} - 2e \rightarrow 2\text{Hg}^{2+}$  to'xtatish uchun  $\text{Hg} + \text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$

Ba'zi kuchli oksidlovchilarning eritmaları, fotokimyoviy qaytarilish reaksiyasi ketmasligi uchun qo'ng'ir yoki qora idishda saqlanadi. Masalan:



SHuning uchun  $\text{N}_2\text{O}_2$  va  $\text{KMnO}_4$  eritmalarini qo'ng'ir idishda saqlash tavsiya etiladi.

#### 3. Tabiatning eng muhim erituvchisi suv redoksamfoter xususiyatga ega



$E^0_{\text{Fe}^{2+}/2\text{Fe}^-} = +2,81$  bo'lgan kuchli  $\text{F}_2$  gazini suvdagi eritmasi mavjud emas  $2\text{F}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HF} + \text{O}_2$   $E^0_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} = 1,36$  shunday sababga ko'ra xlorini, Co(III) ham suvli eritmasini tayyorlab bo'lmaydi.

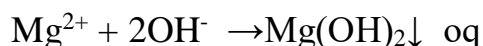
***Xulosa: Redoks potentsiallari keskin farq qilgan moddalar eritmada birga mavjud bo'la olmaydi.***

#### 4. Kationlarni ajratish va niqoblash uchun:

a) Magniy va marganes gidroksidlarini eruvchanligini farqi kam bo'lib ikkalasi qon HCl va  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eritmalarida erigani sababli ularni bir biridan ajratish uchun ishqor va vodorod peroksid aralashmasi qo'shiladi

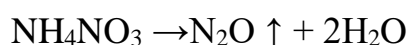


qo'ng'ir



cho'kmalar aralashmasiga  $\text{NH}_4\text{Cl}$  eritmasi ta'sir etilsa  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  erib sentrofugatga o'tadi.

b)  $\text{K}^+$  kationini ochishga xolaqit beruvchi  $\text{NH}_4^+$  kationini ichki molekulyar O.Q.R. vositasida yo'qotish mumkin



5. O.Q.R. ionlarni ochishda qo'llash muhim ahamiyatga ega: Misollar. Simob kationlarini mis plastinka yordamida, marganets (II) – oksidlovchi vismutat ioni, xrom (III) ionini ishqor muhitida  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilan ochish va boshqa qator misollarni keltirish mumkin.

#### Nazorat savollari

1. Redoks juftlarga misollar keltiring.
2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo`nalishini belgilovchi qoidalarni ko`rsating.
3. O.Q.R.ga qanday omillar ta'sir qiladi?

4. O.Q.R.ning tahlilda qo`llanilishi.
5. Elektr yurituvchi kuch haqida ma`lumot bering.

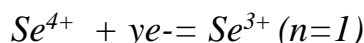
## **6.7. Mavzuga doir misol va masalalar**

### **6.7.1. Misollar**

1. Konsentratsiyasi  $c(\text{Se}^{4+})=0,150\text{mol/l}$  80 ml eritmaga konsentratsiyasi  $c(\text{Se}^{3+})=0,050\text{mol/l}$  20 ml eritma qo`shilgan. Hosil bo`lgan eritmaning OQ potentsialini  $\text{Se}^{4+}$  va  $\text{Se}^{3+}$  ionlari faolliklarini 1 ga teng deb hisoblang.  $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{3+}$  redoks - juftining standart, xona haroratidagi OQ potentsiali  $E^0=1,77\text{ V}$ .

*Yechilishi:*

Berilgan redoks-juft OQ jarayoni quyidagi yarim reaksiya bilan ifodalanadi:



Redoks-juftning xona haroratidagi OQ potentsiali quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg [a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})] = 1,77 + 0,059 \lg [a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})]$$

Ayni holda  $E^0=1,77\text{V}$ ,  $n=1$ , ionlar faolliklari

$$a(\text{Ce}^{4+}) = f(\text{Ce}^{4+})s(\text{Ce}^{4+}) = s(\text{Ce}^{4+});$$

$$a(\text{Ce}^{3+}) = f(\text{Ce}^{3+})s(\text{Ce}^{3+}) = s(\text{Ce}^{3+})$$

Eritmadagi  $s(\text{Se}^{4+})/s(\text{Se}^{3+})$  konsentratsiyalar nisbatini dastlabki olingan eritmalar  $s'$  konsentratsiyalari va hajmlari asosida quyidagicha hisoblanadi:

$$s(\text{Se}^{4+}) = s'(\text{Se}^{4+})V(\text{Se}^{4+})/[V(\text{Se}^{4+}) + V(\text{Se}^{3+})]$$

$$s(\text{Se}^{3+}) = s'(\text{Se}^{3+})V(\text{Se}^{3+})/[V(\text{Se}^{4+}) + V(\text{Se}^{3+})]$$

Bu yerda dastlabki eritmalar hajmlari  $V(\text{Se}^{4+})=80\text{ml}$ ,  $V(\text{Se}^{3+})=20\text{ml}$ .

Demak,

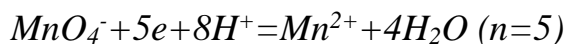
$$s(\text{Se}^{4+})/s(\text{Se}^{3+}) = s'(\text{Se}^{4+})V(\text{Se}^{4+})/s'(\text{Se}^{3+})V(\text{Se}^{3+}) = 0,150 \cdot 80 / 0,05 \cdot 20 = 12$$

$$E = 1,77 + 0,059 \lg 12 = 1,83\text{V}$$

2.  $\text{MnO}_4^-$  va  $\text{Mn}^{2+}$  ionlar faolliklari bir xil va  $\text{pH}=1$  bo`lgan eritmaga tushirilgan elektrodning xaqiqiy (real) OQ potentsialini hisoblang. Xona haroratida  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  redoks-juftning standart OQ potentsiali  $E^0=1,51\text{V}$ .

*Yechilishi:*

Avvalgi misoldan farqli ravishda mazkur OQ jarayoni (yarim reaksiyasi)da



vodorod ionlari ishtirok etmoqda. SHuning uchun real (xaqiqiy) OQ potentsialining qiymati ayni misolda vodorod ionlarining faolligiga bog'liq:

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg [a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}^+)^8 / a(\text{Mn}^{2+})]$$

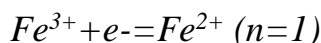
Masalada berilgan  $a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+})$ ,  $n=5$ ,  $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$  shartiga ko'ra:

$$E = 1,51 + (0,059/5) \lg (10^{-1})^8 = 1,42\text{V}$$

**3.**  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks-juftning standart OQ potentsiali 0,77 V. Mazkur redoks-juftning suvli eritmasida oksidlangan  $\text{Fe}^{3+}$  va qaytarilgan  $\text{Fe}^{2+}$  shakllari faolliklarini qanday nisbatda xaqiqiy (real) potentsiali 0,71V ga teng bo'ladi?

*Yechilishi:*

Berilgan redoks-juft yarim reaksiyasi:



va xona haroratidagi xaqiqiy OQ potentsiali

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg [a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})]$$

Binobarin,

$$\lg [a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+})] = n(E - E^0) / 0,059 = 1 \cdot (0,71 - 0,77) / 0,059 = -1$$

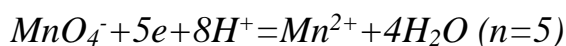
bundan:

$$a(\text{Fe}^{3+}) / a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$$

**4.** Kونسentratsiyasi  $s'(\text{KMnO}_4) = 0,10$  mol/l va  $s'(\text{MnSO}_4) = 0,40$  mol/l sulfat kislotali eritmalarni 4:1 hajmiy nisbatlari aralashtirildi. Agar  $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$  redoks-juftining standart  $E^0 = 1,51$  va xaqiqiy  $E = 1,17$  OQ potentsiallari ma'lum bo'lsa, eritmaning pH qiymatini, ionlar faollik koeffitsientlarini 1 ga teng deb hisoblang.

*Yechilishi:*

Ikkinchi misolda ko'rib chiqilganidek



$$E = E^0 + (0,059/5) \lg [a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}^+)^8 / a(\text{Mn}^{2+})]$$

Ma'lumki,  $\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg a(\text{N}_3\text{O}^+) = -\lg a(\text{H}^+)$ , yuqoridagi formuladan  $\lg a(\text{H}^+)$ ni topamiz.

$$5(E-E^0)/0,059 = \lg[a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})] + \lg a(\text{H}^+)^8$$

$$8 \lg a(\text{H}^+) = 5(E-E^0)/0,059 - \lg[a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})]$$

$$pH = -\lg a(\text{H}^+) = -\{ \lg[a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})] - 5(E-E^0)/0,059 \} / 8$$

Bu tenglamadan pH qiymatni hisoblash uchun faolliklar  $a(\text{MnO}_4^-)/a(\text{Mn}^{2+})$  nisbatini bilish kerak. Masalaning shartiga ko'ra ionlar faollik koeffitsientlari 1 ga teng bo'lgani uchun ionlar faolliklari konsentratsiyalariga teng:

$$a(\text{MnO}_4^-) = s(\text{MnO}_4^-), \quad a(\text{Mn}^{2+}) = s(\text{Mn}^{2+})$$

Shuning uchun

$$a(\text{MnO}_4^-) / a(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnO}_4^-) / c(\text{Mn}^{2+})$$

$c(\text{MnO}_4^-)$  va  $c(\text{Mn}^{2+})$  konsentratsiyalarini hisobalaymiz. Agar  $\text{KMnO}_4$  va  $\text{MnSO}_4$  dastlabki eritmalari 4:1 hajmiy nisbatda aralashtirilgan ekan, demak,

$$c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{KMnO}_4) = 4c(\text{KMnO}_4)/(4+1) = 0,8c(\text{KMnO}_4) = 0,080 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnSO}_4) = c(\text{MnSO}_4)/(4+1) = 0,8c(\text{MnSO}_4) = 0,08 \text{ mol/l}$$

$$c(\text{MnO}_4^-) / c(\text{Mn}^{2+}) = 1.$$

Demak,

$$pH = [\lg 1 - 5(1,17 - 1,51)/0,059] / 8 = 3,60$$

**5.** Moddalarning standart holatida xlorid ionini  $\text{Cl}^-$  permanganat ioni  $\text{MnO}_4^-$  bilan oksidlash mumkinmi?  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$  va  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  redoks-juftlarning standart OQ potentsiallari tegishlicha 1,51 va 1,36 V.

*Yechilishi:*

Xlorid ionlarini kislotali sharoitda permanganat ioni bilan oksidlanish reaksiyasi tenglamasi:



Bu reaksiya to'g'ri yo'nalishda borishi uchun reaksiyaning potentsiali (EYuK) musbat qiymatga ega bo'lishi kerak. Masalaning shartiga ko'ra barcha reagentlar standart holatda, binobarin, reaksiyaning potentsiali uning standart potentsialiga (standart EYuK)  $E^0$  ga teng. Mazkur reaksiyaning standart potentsiali uchun  $E^0 = E_1^0 - E_2^0$ , bu yerda  $E_1^0$  va  $E_2^0$  tegishlicha  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$  va  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  redoks-



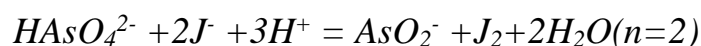
juftla-rining standart potentsiallari. Ikkala redoks-juft standart potentsial qiymatlarini tenglamaga qo'ygach,

$$E^0 = 1,51 - 1,36 = 0,15 \text{ V} > 0$$

Modomiki, reaksiyaning standart EYuK  $E^0 > 0$  ekan, demak, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi, ya'ni standart sharoitda permanganat ioni xlorid ionini oksidlaydi.

Boshqa holatlardagi kabi mazkur misolda ham, ikki redoks-juftning qaysi birini oksidlangan shakli to'g'ri yo'nalishda oksidlovchi sifatida qatnashayotgan bo'lsa, o'sha  $E_1^0$  (yoki  $E_1$ ) shaklida belgilanadi. Qaytarilgan shakli to'g'ri yo'nalish reaksiyasida qaytaruvchi rovida ishtirok etayotgan redoks-juftning OQ potentsiali  $E_2^0$  (yoki  $E_2$ ) shaklida belgilanadi.

**6.** Quyidagi OQ reaksiyasi qaysi (to'g'ri yoki teskari) yo'nalishda borishini aniqlang:



Reagentlar konsentratsiyalari o'zaro teng  $s(\text{HAsO}_4^{2-}) = s(\text{AsO}_2^-) = s(\text{J}^-) = s(\text{J}_2) = 0,10$  mol/l, eritmaning  $\text{pH}=2$  ( $c(\text{H}^+) = 10^{-2}$  mol/l). Redoks juftlarning xona haroratidagi OQ potentsiallari  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+ / \text{AsO}_2^-$  va  $\text{J}_2 / \text{J}^-$  ( $\text{J}_3^- + 2e = 3\text{J}^-$ ) uchun tegishli 0,56 va 0,55 V, ya'ni bir-biriga yaqin. Faollik koeffitsientlari teng deb qabul qilingan.

*Yechilishi:*

Reaksiya yo'nalishini aniqlash uchun uning (EYuK) potentsiali ishorasini aniqlash kerak. Masalaning shartiga ko'ra reagentlarni faollik koeffitsientlari 1 ga teng bo'lgani uchun reaksiya potentsialini konsentratsiyalar orqali quyidagicha yozish mumkin:

$$E = E^0 - (0,059/2) \lg [c(\text{AsO}_2^-)c(\text{J}_2) / c(\text{HAsO}_4^{2-})c(\text{J}^-)^2c(\text{H}^+)^3]$$

bu yerda reaksiyaning standart EYuK  $E^0 = 0,56 - 0,55 = 0,01 \text{ V}$ . Son qiymatlarini qo'ygach, quyidagini hosil qilamiz:

$$E = 0,01 - (0,059)/2 \lg [0,10 \cdot 0,10 / 0,10 \cdot 0,10^2 \cdot (10^{-2})^3] = -0,20 \text{ V} < 0$$

Demak, masalada ko'rsatilgan sharoitda reaksiya potentsiali 0 dan kichik bo'lgani uchun J teskari yo'nalishda boradi.

7. Yuqoridagi (6 misol) reaksiya, agar reagentlar konsentratsiyasi,  $c(\text{HAsO}_4^{2-}) = c(\text{J}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$ ;  $c(\text{AsO}_2^-) = c(\text{J}_2) = 10^{-4} \text{ mol/l}$  va  $\text{pH} = 1$  ( $c(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$ ) ga o'zgartirilsa, qaysi yo'nalishda borishini aniqlang.

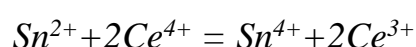
*Yechilishi:*

Yuqoridagi misol kabi:

$$E = 0,01 - (0,059/2) \lg [10^{-4} \cdot 10^{-4} / 10^{-1} \cdot (10^{-1})^2 \cdot (10^{-1})^3] = 0,069 > 0$$

Demak, berilgan mazkur sharoitda reaksiya endi to'g'ri yo'nalishda boradi.

8. Xona haroratida, suvli eritmada boradigan mazkur reaksiyaning muvozanat doimiysini hisoblang:



Redoks-juftlarning  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  va  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  xona haroratidagi standart OQ potentsiallari tegishlicha 1,77 va 0,15V.

*Yechilishi:*

$\lg K = nE^0/0,059$ , bu yerda  $n$  - OQ reaksiyasida qatnashayotgan elektronlar soni,  $E^0$  – reaksiyaning standart EYuK  $E^0 = 1,77 - 0,15 = 1,62 \text{ V}$ .

$E^0$  ning bu qiymatini  $\lg K$  ifodasiga qo'ygach,  $n=2$  ni hisobga olib:

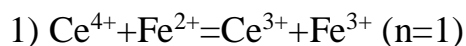
$$\lg K = 2 \cdot 1,62 / 0,059 = 54,915, K = 8,2 \cdot 10^{54}$$

9. Temir (II) ioni xona haroratida qaysi oksidlovchi, seriy (IV) sulfat yoki nitrat kislota  $\text{HNO}_3$ , ta'sirida to'liqroq oksidlanadi.

Redoks-juftlarining  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-/\text{NO}$  xona haroratida standart OQ potentsiallari tegishlicha 1,77; 0,77 va 0,96V.

*Yechilishi:*

Ikki reaksiyadan qaysi birida Fe (II) ni qanchalik to'liq oksidlanishini



bu reaksiyalar muvozanat doimiylari  $K_1$  va  $K_2$  solishtirib aytish mumkin:

$$\lg K_1 = 1 \cdot (1,77 - 0,77) / 0,059 = 16,95; K_1 = 8,9 \cdot 10^{16}$$

$$\lg K_2 = 3 \cdot (0,96 - 0,77) / 0,059 = 9,66; K_2 = 4,6 \cdot 10^9$$

$K_1/K_2$  nisbati  $K_1/K_2 = 8,9 \cdot 10^{16} / 4,6 \cdot 10^9 = 1,9 \cdot 10^7$ .

Demak, seriy (VI) sulfat  $\text{Fe}^{2+}$  ionini nitrat kislotaga nisbatan to'liqroq oksidlaydi.

### 6.7.2. Masalalar

1. Quyida ko'rsatilgan sharoitlarda, xona haroratida  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks-juftining OQ potentsialini hisoblang.

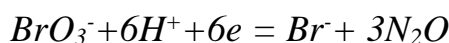
a) oksidlangan va qaytarilgan ionlar faolliklari o'zaro teng  $a(\text{Fe}^{3+})=a(\text{Fe}^{2+})$ ;

b) faolliklar nisbati  $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})=10$ ;

v) faolliklar nisbati  $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})=0,1$ .

Mazkur redoks-juftining xona haroratidagi standart OQ potentsiali  $E^0=0,771\text{V}$  (javobi: 0,771; 0,830; 0,712V).

2. Konsentratsiyalari  $c(\text{BrO}_3^-)=c(\text{Br}^-)=c(\text{H}^+)=0,01$  mol/l, standart OQ potentsiali xona haroratida  $E^0=1,45\text{V}$  va yarim reaksiyasi:



bo'lgan  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$  redoks-juftining OQ potentsialini hisoblang. Faollik koeffitsientlari 1 ga teng (javobi: 1,33V).

3. Eritmaning  $\text{pH}=2$ , oksidlangan va qaytarilgan shakldagi ionlar faolliklari tegishlicha  $1 \cdot 10^{-4}$  va  $1 \cdot 10^{-2}$  bo'lgan  $\text{JO}_3^-/\text{J}^-$  redoks-juftining OQ potentsialini hisoblang. Mazkur redoks-juftining xona haroratidagi standart OQ potentsiali 1,08V. OQ jarayonida qatnashayotgan elektronlar soni  $n=6$  (javobi: 0,94).

4. Xlorat  $\text{ClO}_3^-$  va xlorid  $\text{Cl}^-$  ionlari faolliklari bir xil bo'lgan eritmaning  $\text{pH}$  5 dan 1 ga o'zgartirilganda eritmaga tushirilgan elektrodning OQ potentsiali qanday o'zgaradi? Xona haroratida  $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$  redoks-juftning standart OQ potentsiali  $E^0=1,45\text{V}$ ,  $n=6$  (javobi: potentsiali 0,24V ortadi).

5. Konsentratsiyasi  $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,10$  mol/l kaliy dixromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eritmasining 100 ml ga konsentratsiyasi  $c(\text{CrCl}_3)=0,10$  mol/l 50 ml xrom xlorid  $\text{CrCl}_3$  eritmasi va 100 ml konsentratsiyasi  $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,125$  mol/l sulfat kislota eritmasi qo'shilgan. Ionlarning faollik koeffitsientlari 1 ga teng bo'lib,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  redoks-juftstandart OQ potentsiali  $E^0=1,33\text{V}$  va  $n=6$  ma'lum bo'lsa, eritmaning xaqiqiy OQ potentsialini hisoblang (javobi 1,2V).

6. 0,028 mol/l konsentratsiyali sulfat kislota eritmasiga 200ml eritmasiga 0,400g temir (III) sulfat  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  va 0,304g temir (II) sulfat  $\text{FeSO}_4$  qo'shib eritildi. Ionlar faollik koeffitsienti 1 dan farqli bo'lgan xol uchun eritmaning ion kuchini hisobga

olib, hosil bo'lgan eritmadagi  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redoks-juftning OQ potentsialini hisoblang. Mazkur redoks-juftning xona haroratidagi standart OQ potentsiali  $0,771\text{V}$  (*javobi*  $0,74\text{V}$ ).

**7.**  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  redoks-juftning xona haroratidagi xaqiqiy OQ potentsiali  $0,20\text{V}$ . Mazkur eritmadagi oksidlangan va qaytarilgan shakl faolliklari nisbatini hisoblang. Xona haroratida mazkur juftning standart OQ potentsiali  $E^0=0,15\text{V}$  (*javobi*:50).

**8.** Oksidlangan va qaytarilgan shakldagi ionlar faolliklari o'zaro teng  $a(\text{BrO}_3^-)=a(\text{Br}^-)$ , xona haroratida  $\text{BrO}_3, \text{H}^+/\text{Br}^-$  redoks-juft standart potentsiali  $E^0=1,45\text{V}$ ,  $n=6$  bo'lgan eritmaning xaqiqiy potentsiali  $E=1,28\text{V}$  bo'lsa, bu eritmaning pH qiymati nechaga teng bo'ladi? (*javobi*: 2,88).

**9.** Standart holatda, xona haroratida, xlorid ionlarini  $\text{Cl}^-$  tseriy (IV) ionlari bilan  $\text{Ce}^{4+}+\text{Cl}^- = \text{Ce}^{3+}+0,5\text{Cl}_2$  oksidlash mumkinmi?  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  va  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  redoks juftlarining xona haroratida standart potentsiallari tegishlicha  $E_1^0=1,77\text{V}$  va  $E_2^0=1,36\text{V}$  (*javobi*: mumkin, chunki reaksiyaning EYuKmusbat ishorali).

**10.** Xona haroratida reagentlar faolliklarining  $[a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})]: [a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})]$  qanday nisbatida  $\text{Ce}^{4+}+\text{Fe}^{2+}=\text{Ce}^{3+}+\text{Fe}^{3+}$  reaksiya teskari yo'nalishda boradi?  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  va  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  redoks-juftlarining standart OQ potentsiallari, xona haroratida, tegishlicha  $0,77$  va  $1,77\text{V}$  (*javobi*:  $[a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})]:[a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})]>10^{17}$ ).

**11.**  $\text{MnO}_4^-+5\text{Br}^-+8\text{H}^+=\text{Mn}^{2+}+2,5\text{Br}_2+4\text{H}_2\text{O}$  reaksiyasini muvozanat doimiysini hisoblang.  $\text{MnO}_4^-, \text{N}^+/\text{Mn}^{2+}$  va  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  redoks-juftlarining xona haroratidagi standart OQ potentsiallari tegishlicha  $1,51$  va  $1,078\text{V}$ ,  $n=5$  (*javobi*:  $4 \cdot 10^{36}$ ).

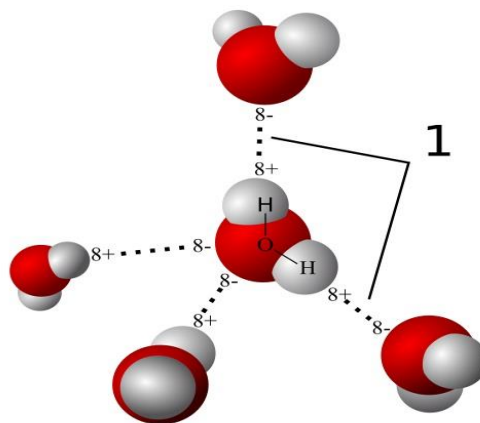
**12.**  $2\text{J}^-+\text{H}_2\text{O}_2+2\text{H}^+=\text{J}_2+2\text{H}_2\text{O}$  reaksiyasining xona haroratidagi muvozanat doimiysini xisoblang.  $\text{J}_2/\text{J}^-$  va  $\text{H}_2\text{O}_2, \text{N}^+/\text{H}_2\text{O}$  redoks-juftlarning xona haroratidagi standart OQ potentsiallari tegishlicha  $0,621$  va  $1,77\text{V}$  (*javobi*  $10^{39}$ ).

## VII. KOMPLEKS HOSIL BO‘LISH MUVOZANATI VA UNGA TA‘SIR ETUVCHI OMILLAR.

### 7.1. Koordinatsion va molekulyar kompleks birikmalar

Kompleks (koordinatsion) birikmalar tabiatda keng tarqalgan bo‘lib, sanoatda, qishloq xo‘jayligi, tibbiyotda ko‘p qo‘llaniladi. Masalan xlorofill – magniyni, gemoglobin esa temirni porfirin xolqasi bilan hosil qilgan kompleksidir.

Ko‘pchilik dorilarning farmakologik fa‘ol qismi metal komplekslaridan iboratdair. Masalan: Insulin-ruxning kompleksi, B<sub>12</sub>-vitamini kobaltning kompleksidir.



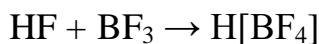
Askariyat xollarda, farmakologik fa‘ol komplekslar asosida olingan dorilarda, ligand (kompleks hosil qiluvchi markaziy ionga bog‘langan molekula yoki ionlar) va metal ionini zaharli xususiyatlari kamayishi kuzatiladi. Masalan o‘ta zaharli sianid ionii ferrotsianid  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ionida zaharli xususiyatini yo‘qatadi.

Koordinatsion va molekulyar kompleks birikmalarni farqlay bilish lozim.

Tarkibida *metal ioni bo‘lmagan neytral molekullarni o‘zaro birikuvidan hosil bo‘lgan murakkab birikmalar* **molekulyar komplekslar** deb ataladi. Yodni kraxmal, xinonni gidroksinon bilan hosil qilgan komplekslari molekulyar kompleksga misol bo‘ladi.

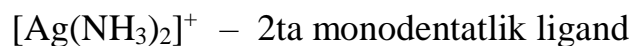
**Koordinatsion komplekslar** markaziy metall ioni va uning atrofida koordinatsion bog‘langan ligandlardan tarkib topgan bo‘ladi.

Donor-akseptor bog‘lanishga asoslangan koordinatsion nazariyaning asoschisi Shvetsiyalik olim Alfred Verner 1919 yil Nobel mukofotiga sazovar bo‘lgan edi.

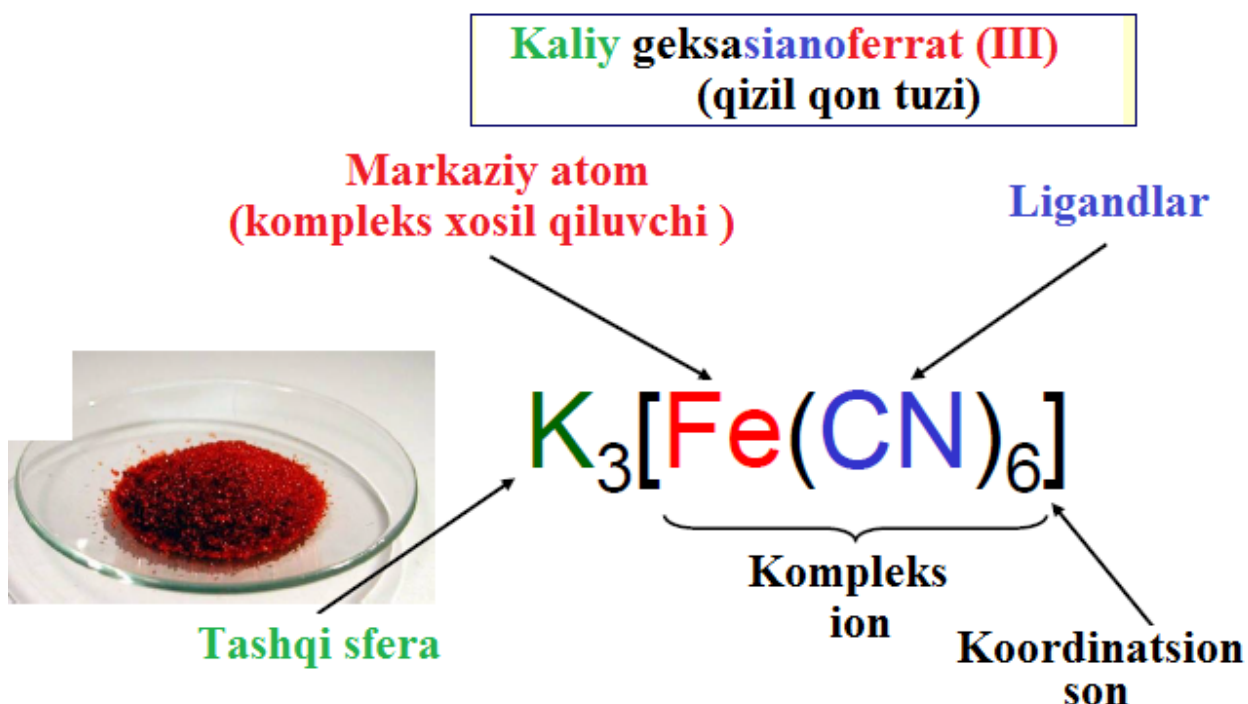


Ligandni *markaziy ionatrofida egallayoladigan koordinatsion o‘rinlar soni* – **ligandning dentatligi** deyiladi.

Misol:



### Kompleks birikmalarning tuzilishi



Akademik Grinberg ta'rifiga muvofiq – *qattiq va erigan xolda ham tarkibi o'zgarmas murakkab birikmalar komplekslar* deb ataladi. Kitoblarda boshqa ta'riflar ham uchraydi.

## 7.2. Kompleksbirikmalarning tasnifi

### I. Kompleksion zaryadiga ko'ra:

1. Neytral,  $[\text{Pb}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
2. Kation  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
3. Anion  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$

### II. Ligand turiga ko'ra:

Atsidokomplekslar  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ ;  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Gidrokso komplekslar  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ;  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  rangsiz

Akvo komplekslar  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  pushti;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  ko'k

Amin komplekslar  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  och ko'k;  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  yorqin ko'k

Aralash ligandli kompleks  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

### III. Ligandning metalga bog'lovchi (koordinatsiyalovchi) atomlariga ko'ra:

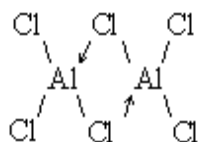
O – ligandlik  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

N – ligandlik  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

### IV. Kompleks hosil qiluvchi markaziy metall ionlarini soniga ko'ra:

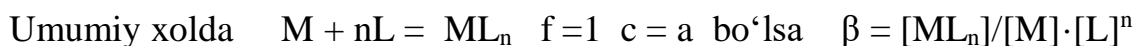
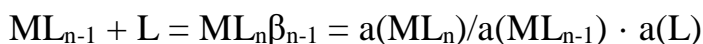
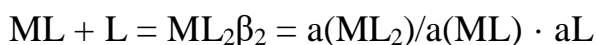
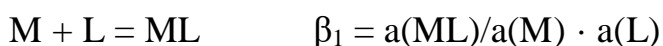
Monoyadrolik  $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$

Biyadrolik  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$

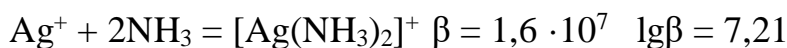


### 7.3. Kompleks birikma eritmalaridagi muvozanat. Komplekslarni barqarorlik va qarorsizlik doimiysi

Bir necha bosqichda boradigan kompleks hosil bo'lish muvozanatini ko'rib chiqamiz

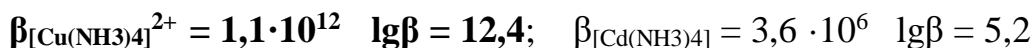


*Ta'rif. Muvozanatda hosil bo'lgan kompleks molyar konsentratsiyasini markaziy metall ioni va ligandning, tegishli darajadagi, konsentratsiyalari ko'paytmasiga nisbati barqarorlik doimiysi deyiladi.*



Barqarorlik doimiysi katta bo'lgan kompleks turg'un va mustaxkam bo'ladi.

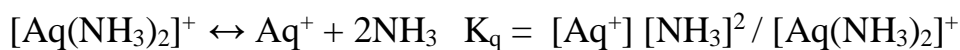
Mis va kadmiyning tetra amminlik komplekslarining barqarorlik



doimiylari solishtirib, barqaror kompleksni ko'rsating.

#### Beqarorlik doimiysi $K_q$

**Kompleks ionning dissotsiatsiyasini tavsiflovchi, kattalik qarorsizlik doimiysi (ya'ni barqarorlik doimiysini teskari qiymati) deyiladi.**



$$K_q[\text{Aq}(\text{NH}_3)_2] = 7,2 \cdot 10^{-8} \quad \text{p}K_q = 7,21$$

$$K_q[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] = 2 \cdot 10^{-13} \quad \text{p}K = 12,7; \quad K_q = [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4] = 10^{-7} \quad \text{p}K = 7$$

Qarorsizlik doimiysi eng katta bo'lgan kompleks boshqalariga nisbatan beqaror ya'ni qarorsiz hisoblanadi.

#### 7.4. Ligandning faol ulushi. Kompleks hosil bo'lishiga ta'sir etuvchi omillar

*Markaziy ioniga koordinatsiyalanaoluvchi deprotonlangan ligand (anion) miqdorini uning umumiy konsentratsiyasiga nisbati ligandning fa'ol ulushi deyiladi va ( $\alpha$ ) harfi bilan belgilanadi.*

Ligandning fa'ol ulushi uning dissotsiatsiya doimiysiga va muhitning pH qiymatiga bog'liq.

Ligandning fa'ol ulushi  $\alpha = [\text{L}]/\text{C}_L$ ;  $[\text{L}] = \text{C}_L \alpha$  orqali ifodalangan barqarorlik doimiysi  $\beta^1 = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{C}_L]^n} \cdot \alpha^n$

kompleksning shartli barqarorlik doimiysi bo'lib u amaliy xisoblarda qo'llaniladi.

##### ***Kompleksning barqarorligiga ta'sir etuvchi omillar.***

1-muhitning pH qiymati – pH ortganda ligand  $\text{HL} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{L}'$  dissotsiasiyasi ortgani sababli kompleks hosil bo'lish muvozanati ham o'ngga siljiydi.

2-markaziy ion va ligand konsentratsiyasini ortishi hamda kompleks ion dissotsiatsiyasini kamaytiradigan erituvchilar kompleks hosil bo'lishiga ijobiy ta'sir etadi va analitik samarani yaqqol ko'rinishiga imkon beradi.



#### 7.5. Metallarni organik reagentlar bilan kompleks hosil qilishi.

##### **Xelat samarasi.**

Tarkibida metall ioniga koordinatsiyalanuvchi O, N, S kabi donor atomlari bo'lgan organik molekulalar organik ligandlar deyiladi. Organik ligandning metall ionini bilan rangli komplekslar hosil qiluvchi guruhi ***funksional analitik guruh***



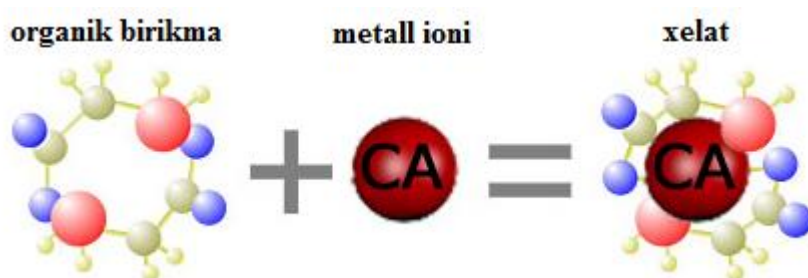
**(FAG) deb ataladi.** Karboksil  $-\text{COOH}$ , karbonil  $=\text{CO}$ , gidrokso  $-\text{OH}$ , azoguruh  $-\text{N}=\text{N}-$ , nitrozo  $-\text{N}=\text{O}$ , tion  $-\text{S}-\text{H}$  guruhlar (FAG)lar qatoriga kiradi.

Analitik samarani yaqqol va sezilari bo'lishi organik reagent tarkibida **analitik fa'ol guruhlar (AFG)** bo'lishiga bog'liq ularga:

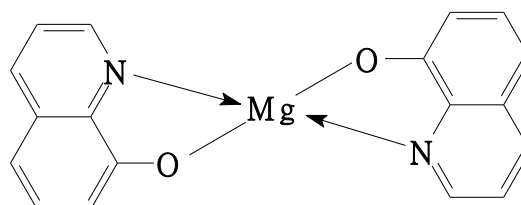
- a) rangni kuchaytiruvchi  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$
- b) eruvchanlikni oshiruvchi  $-\text{SO}_3^{2-}$ ,  $-\text{CO}_3^-$  kabi guruhlar misol bo'ladi.

### Xelat komplekslar

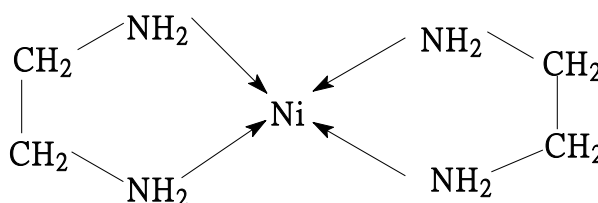
Bidentat ligand markaziy ionga ombir kabi tutashib, tarkibida metall ion bo'lgan xalqa hosil qilgan, ombirsimon komplekslar **xelat birikmalar** deyiladi.



Misol: Magniy oksixinolinati:



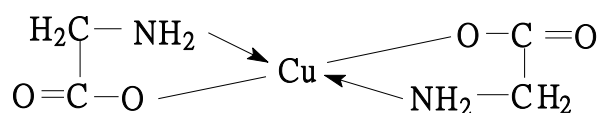
Nikel etilendiaminati:



### Ichki molekulyar komplekslar (IMK)

Tashqi sfera ioni bo'lmagan ishorasiz (neytral) xelat kompleks birikmalar **ichkimolekulyar komplekslar** deb ataladi.

Mis glitsinati



**Xelat samarasi. Chugaevning xalqa qoidasi.** Xelat kompleks hosil bo'lish jarayonida markaziy metall ioni bidentat ligand hosil qilgan xalqaga bog'lanishi – metalni bidentat ligand bilan *xelatlanishi (xalqalanishi)* deb ataladi.

Xelat kompleks birikmalar monodentat ligandli komplekslarga nisbatan g'oyatda barqaror bo'lishini birinchi bor rus olish M.A.Chugaev ko'rsatib bergan. *Xelatlanish natijasida kompleks barqarorligini keskin ortishi xelat samarasi* deyiladi.

*Masalan:* monodentat ligandli  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$   $\lg\beta = 8,6$

bidentat ligandli  $[\text{Ni}(\text{En})_3]$   $\lg\beta = 18,2$

(En) –  $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$  etilendiamin – bidentat ligand

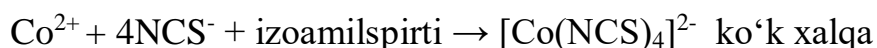
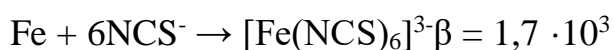
**M.A.Chugaevning “xalqa” qoidasiga** binoan *xelat xalqalarning 5 va 6 qirralik xalqalar eng barqaror hisoblanadi.*

### 7.6. Kompleks birikmalarni kimyoviy tahlilda qo'llanishi

1. Kation guruhlarini bir biridan ajratishda IV amfolit guruhining kationlari V va VI guruh kationlaridan gidroksokompleks holida sentrifugatga o'tkazib, ajratib olinadi. VI guruh komplekslari boshqa guruhlardan ammiakatli komplekslar holida ajratib olinadi (sentrifugatda).

2. Mis, nikel, temir (II), temir (III), ammoniy, kobalt (II) kationlarini ochishda kompleks hosil bo'lishdan foydalaniladi.

3. Halaqit beruvchi ionni niqoblash maqsadida



4. Komplekslarni barqarorlik ( $\beta$ ) va qarorsizlik ( $K_q$ ) doimiylarini hisoblash, kompleks hosil bo'lish yoki uni parchalanib ketishini oldindan bashorat etish mumkin.

### Nazorat savollari

1. Kompleks birikmalar. Tasnifi.
2. Koordinatsion va molekulyar birikmalarning tasnifi.
3. Ligandlarning dentantligi.
4. Chugayevning xalqalar qoidasi.
5. Funktsional analitik guruh.

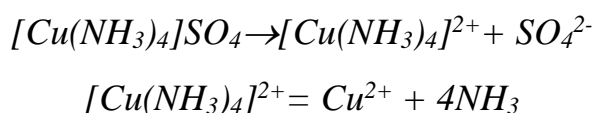
## 7.7. Yettinchi bobga doir misol va masalalar

### 7.7.1. Misollar

1. Kontsentratsiyasi 0,1000 mol/l bo'lgan  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  kompleksi eritmasidagi  $[Cu^{2+}]$  va  $[NH_3]$  muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  to'liq konsentratsion muvozanat doimiysining logarifmi  $lg\beta=12,03$  ( $\beta=10^{12,03}$ ) ga teng.

*Yechilishi:*

Suvli eritmada kompleks quyidagi sxema bo'yicha dissotsilanadi:



Bu yerda va keyingi misollarda ham soddalik uchun kompleks ion tarkibiga kiruvchi yoki ionlarni qurshab turgan suv molekullari ko'rsatilmagan.

Kompleks kationning barqarorlikdoimiysi sifatida konsentratsion doimiysidan  $\beta$  foydalanamiz.

$$\beta = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}][NH_3]^4}$$

Mis (II) ionlarining muvozanat konsentratsiyasini  $[Cu^{2+}]=c$  deb belgilaymiz. Unda ammiakning muvozanat konsentratsiyasi  $[NH_3]=4c$  bo'ladi. Kompleks kationning muvozanat konsentratsiyasini mazkur misolda (barqarorlik doimiysi katta bo'lib, ionlarga deyarli ajralmasligi,  $\alpha \ll 1$  bo'lgani uchun) *taqriban* kompleksning dastlabki konsentratsiyasiga teng deyish mumkin, ya'ni  $[[Cu(NH_3)_4]^{2+}] = 0,1 - 0,1\alpha = 0,1(1 - \alpha) \approx 0,1000$  mol/l.

U holda  $\beta = 0,1000/c(4c)^4 = 0,1000/4^4 c^5$ . Tenglikni  $c$  ga nisbatan yechamiz,

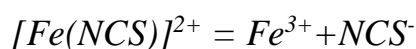
$$c^5 = 0,1000/4^4 \beta = 0,1000/4^4 \cdot 10^{12,03}; c \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l};$$

Demak,  $[Cu^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ ;  $[NH_3] = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

2. Dastlabki konsentratsiyasi 0,0100 mol/l bo'lgan  $[Fe(NCS)(H_2O)_5]Cl_2$  kompleks eritmasidagi temir (III)  $[Fe^{3+}]$  va tiotsionat (rodanid)  $[NCS]^-$  ionarining muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.  $[Fe(NCS)(H_2O)_5]^{2+}$  kompleks ionining konsentratsion muvozanat doimiysining logarifmi  $\lg\beta = 3,03$  ( $\beta = 10^{3,23} \approx 10^3$ ) ga teng.

*Yechilishi:*

Suvli eritmada kompleks quyidagicha dissotsilanadi:



(suv molekullari soddalashtirish maqsadida yozilmadi).

Barqarorlik doimiysi sifatida taqribiy manodagi  $[Fe(NCS)]^{2+}$  kompleks kationining konsentratsion barqarorlik doimiysidan foydalanamiz:

$$\beta = \frac{[Fe(NCS)]^{2+}}{[Fe^{3+}][NCS^-]}$$

Barqarorlik doimiysi ( $\lg\beta = 3,03$ ) katta emas, kompleks qarorsiz, mazkur holda kompleks ionning dissotsiatsiya darajasini 1dan ancha kichik deb bo'lmaydi. SHuning uchun avval  $\alpha$  qiymatini topamiz, so'ngra  $[Fe^{3+}]$  va  $[NCS^-]$  muvozanat konsentratsiyalarini hisoblaymiz. Muvozanat qaror topganda  $[Fe^{3+}] = [NCS^-] = \alpha \cdot c$ ;  $[Fe(NCS)]^{2+} = c - \alpha c = (1 - \alpha)c$ . U holda  $\beta = (1 - \alpha)c / \alpha^2 \cdot c^2 = (1 - \alpha) / \alpha^2 c$ ;  $\beta c \alpha^2 + \alpha - 1 = 0$ . Bu kvadrat tenglamani  $\alpha$  ga nisbatan yechib,

$$\begin{aligned} \alpha &= (-1/2\beta c) \pm [(1/4\beta^2 c^2) + (1/\beta c)]^{1/2} = \\ &= (-1/(2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2})) \pm [1/4 \cdot 10^6 \cdot 10^{-4} + (1/10^3 \cdot 10^{-2})]^{1/2} \approx 0,05 \pm 0,32 \end{aligned}$$

Demak,  $\alpha \approx 0,27$  (ildizning manfiy ishorali yechimini mantiqsiz yechim sifatida e'tiborga olmaymiz). Dissotsiatsiya darajasini  $\alpha$  qiymatini bilgach, ionlarning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblaymiz:

$$[Fe^{3+}] = [NCS^-] = \alpha \cdot c = 0,27 \cdot 0,0100 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Kompleks kationning muvozanat konsentratsiyasi  $[[Fe(NCS)]^{2+}] = 0,0100 - 0,0100 \cdot 0,27 = 7,3 \cdot 10^{-3}$  mol/l, ya'ni dastlabki  $10 \cdot 10^{-3}$  mol/l konsentratsiyadan ancha kam.

Agar birinchi misoldagidek  $\alpha$  qiymati e'tiborga olinmasa,

$$[Fe^{3+}] = [NCS^-] = (0,0100/\beta)^{1/2} = (0,0100 \cdot 10^{-3})^{1/2} \approx 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l},$$

ya'ni quyidagi nisbiy xatoga yo'l qo'ygan bo'lar edik:

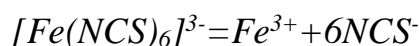
$$(3,16 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-3}) 100\% / (2,7 \cdot 10^{-3}) \approx 17\%$$

**3.** Dissotsiatsiya darajasi  $\alpha$  (birga nisbatan) qiymatini nazarga olmaslik beqaror (ayniqsa murakkab tarkibli) komplekslarda yanada katta xatolarga olib keladi.

Misol uchun  $[Fe(NCS)_6]^{3-}$  kompleks ion dastlabki konsentratsiyasi 0,0100 mol/l bo'lgan eritmada, to'liq muvozanat doimiysining logarifmi  $\lg\beta = 3,23$  bo'lgan holda,  $\alpha \ll 1$  deb,  $[Fe^{3+}]$  va  $[NCS^-]$  ionlarini muvozanat konsentratsiyalarini hisoblaylik:

*Yechilishi:*

Birinchi misoldagidek fikr yuritib



$$\beta = \frac{[[Fe(NCS)_6]^{3-}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]^6} = \frac{0,01}{c(6c)^6};$$

bu yerda  $c = [Fe^{3+}]$  temir (III) ionlarini muvozanat konsentratsiyasi. Tenglamani  $c$  ga nisbatan yechsak,

$$c^7 = 0,0100/6^6\beta = 10^{-2}/(6^6 \cdot 10^{-2}); c = 0,0386 \text{ mol/l}.$$

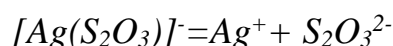
Temir (III) ionlarini hisoblangan muvozanat konsentratsiyasi  $[Fe^{3+}] = 0,0386$  mol/l xaqiqatga to'g'ri kelmaydi, chunki u kompleks ionning dastlabki konsentratsiyasidan (0,0100 mol/l) ortiq, bunday bo'lish mantiqqa ziddir.

*Xulosa:  $\alpha \ll 1$  shartini faqatgina barqarorlik doimiysining qiymati juda katta bo'lgan, o'ta barqaror, deyarli dissotsilanmaydigan ( $\alpha \ll 1$  shartini qo'llash joiz bo'lgan) hollardagina qo'llash mumkin.*

4. Konsentratsiyasi  $c=0,100$  mol/l bo'lgan  $K[Ag(S_2O_3)]$  kompleks birikma eritmasidagi kumush (I), tiosulfat  $S_2O_3^{2-}$  va kompleks anion  $[Ag(S_2O_3)]^-$  muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. Kompleks anionning konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifm qiymati  $\lg\beta=8,82$ .

*Yechilishi:*

Kompleksning suvli eritmasida quyidagi muvozanat mavjud:



Konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[Ag(S_2O_3)]^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}$$

Muvozanatdagi konsentratsiyalar  $[Ag^+] = [S_2O_3^{2-}] = \alpha \cdot s$ ,  $[[Ag(S_2O_3)]^-] = s(1-\alpha)$ , bu yerda  $\alpha$ - kompleks anionning dissotsiatsiya darajasi.

U holda  $\beta = c(1-\alpha)/\alpha^2 c^2 = (1-\alpha)/\alpha^2 c$ ;  $\beta c \alpha^2 + \alpha - 1 = 0$ . Hosil bo'lgan kvadrat tenglamani  $\alpha$  ga nisbatan 2-misolda ko'rsatilganidek yechsak,

$$\alpha = \frac{-(1/2\beta \cdot c) \pm [(1/4\beta^2 c^2) + (1/\beta c)]^{1/2}}{1} =$$

$$\frac{-(1/2 \cdot 10^{7,82}) \pm [1/4 \cdot 10^{15,64} + 1/10^{7,82}]^{1/2}}{1} \approx \pm (10^{-7,82})^{1/2} \approx 1,28 \cdot 10^{-4}$$

(ildizning manfiy qiymatini mantiqsizligi sababli e'tiborga olmaymiz). Demak,

$$[Ag^+] = [S_2O_3^{2-}] = \alpha \cdot c = 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

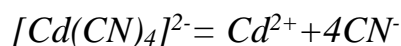
$$[[Ag(S_2O_3^{2-})]^-] = c(1-\alpha) = 0,1(1-1,3 \cdot 10^{-5}) \approx 0,1 \text{ mol/l}$$

$\alpha = 1,28 \cdot 10^{-4} \ll 1$  bo'lgani uchun, hisoblarni birinchi misolda ko'rsatilganidek, kompleks anion konsentratsiyasini dastlabki konsentratsiyasiga 0,100 mol/l teng deb ishlansa ham o'sha natija  $[Ag^+] = [S_2O_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-5}$  mol/l chiqadi.

5. Tarkibida  $s(KCN)=1,0$  mol/l kaliy tsianid KCN bo'lgan 0,100 mol/l konsentratsiyali  $K_2[Cd(CN)_4]$  kompleksni suvli eritmasida kadmiy ionini  $Cd^{2+}$  muvozanat konsentratsiyasini hisoblang.  $[Cd(CN)_4]^{2-}$  kompleks anionining barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg\beta=17,11$ .

*Yechilishi:*

Kompleks eritmasidagi muvozanat



Kompleksning konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[Cd(CN)_4]^{2-}]}{[Cd^{2+}][CN^-]^4}$$

Kompleks anionning barqarorlik doimiysi  $\beta = 10^{17,11}$  katta bo'lgani sababli, uning dissotsiatsiya darajasi  $\alpha \ll 1$  deyish mumkin, binobarin, kompleks anion muvozanat konsentratsiyasini uning dastlabki konsentratsiyasiga teng deyish mumkin:  $[[Cd(CN)_4]^{2-}] = c = 0,100 \text{ mol/l}$ .

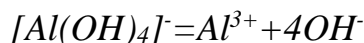
TSianid ionlari muvozanat konsentratsiyasi kaliy tsianid konsentratsiyasiga  $[CN^-] = c(KCN) = 1,0 \text{ mol/l}$  gateng, chunki kompleks dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'ladigan tsianid ion konsentratsiyasi eritmadagi kuchli elektrolit KCN konsentratsiyasiga nisbatan juda oz bo'lgani uchun kompleks anion dissotsiatsiyasidan hosil bo'lgan tsianid ion konsentratsiyasini e'tiborga olmaslik mumkin. Shuning uchun

$$\beta = 0,1/[Cd^{2+}]^4; [Cd^{2+}] = 0,1/\beta = 0,1/10^{17,11} = 10^{-18,1} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}$$

**6.**  $Na[Al(OH)_4]$  kompleksning  $1,0 \text{ mol/l}$  eritmasidagi  $pH = 11$  bo'lganda alyuminiy ionining konsentratsiyasini hisoblang.  $[Al(OH)_4]^-$  kompleks anioni konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg \beta = 33$ .

*Yechilishi:*

Kompleks anion eritmasidagi muvozanat:



Konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[Al(OH)_4]^-]}{[Al^{3+}][OH^-]^4}$$

Barqarorlik doimiysining qiymati katta ( $\beta = 10^{33}$ ) bo'lgani uchun taqriban  $\alpha \ll 1$  deb qabul qilish mumkin. Shuning uchun  $[Al(OH)_4]^- \approx 1,0 \text{ mol/l}$ .

Eritmadagi gidroksil ionlarini muvozanat konsentratsiyasi eritmaning  $pOH$  qiymatidan topiladi:

$$pH + pOH = 14, pOH = 14 - pH = 14 - 11 = 3, [OH^-] = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

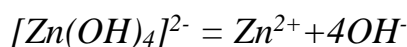
Alyuminiy ionining muvozanat konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[Al^{3+}] = \frac{[Al(OH)_4^-]}{\beta [OH^-]^4} = 1 / [10^{33} (10^{-3})^4] = 10^{-21} \text{ mol/l.}$$

7.  $Na_2[Zn(OH)_4]$  kompleksining 1,0 mol/l suvli eritmasi pH qiymatini 11 dan 12 gacha o'zgartirilsa, Rux ionlarining muvozanat konsentratsiyasi qanday o'zgaradi? Kompleks anionning konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg\beta=14,8$ .

*Yechilishi:*

Eritmada quyidagi muvozanat qaror topadi:



Konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[Zn(OH)_4]^{2-}}{[Zn^{2+}][OH^-]^4}$$

Barqarorlik doimiysining son qiymati ( $\beta=10^{14,8}$ ) ancha katta, shuning uchun  $\alpha \ll 1$  joiz, ya'ni  $[Zn(OH)_4]^{2-}=1,0$  mol/l. U holda  $[Zn^{2+}]=1,0/\beta[OH^-]^4$ . Rux ionlari muvozanat konsentratsiyalarini ikki holat  $[Zn^{2+}]_1$  va  $[Zn^{2+}]_2$  eritmaning pH qiymati  $pH_1=11$  va  $pH_2=12$  bo'lgan holatlar uchun, oltinchi misoldagidek hisoblaymiz:

$$pOH_1 = 14 - pH_1 = 14 - 11 = 3, [OH^-] = 10^{-3}$$

$$[Zn^{2+}]_1 = 1 / 10^{14,8} (10^{-3})^4 = 10^{-2,8}$$

$$pOH_2 = 14 - pH_2 = 14 - 12 = 2, [OH^-] = 10^{-2}$$

$$[Zn^{2+}]_2 = 1 / 10^{14,8} (10^{-2})^4 = 10^{-6,8}$$

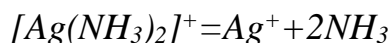
Demak, eritmaning pH qiymati 11 dan 12 ga o'zgartirilsa, Rux ionlarining konsentratsiyasi  $10^4$  marta (10000 marta) kamayadi.

8. 0,2 mol konsentratsiyali diamminoargenta nitrat kompleksining suvdagi eritmasiga 0,2 mol/l konsentratsiyali natriy yodid NaJ ning suvdagi eritmasini barobar hajmi qo'shilganda, AgJ cho'kma hosil bo'ladimi?  $[Ag(NH_3)_2]^+$  kompleks kationning konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg\beta=7,23$ . Kumush yodidning eruvchanlik ko'paytmasi  $K_s^0(AgJ)=8,3 \cdot 10^{-17}$ .



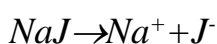
*Yechilishi:*

$[Ag(NH_3)_2]NO_3$  kompleksining tashqi sfera anioni suvdagi eritmada ion turdagi boshqa komplekslar kabi to'la-to'kis ajralib (dissotsilanib) ketadi. Ichki koordinatsion sfera quyidagicha sxemada juda oz dissotsilanadi:

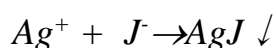


Kompleks kationning barqarorlikdoimiysi  $\beta = 10^{7,23}$  katta bo'lgani uchun, uning dissotsiatsiya darajasi  $\alpha$  kichik va  $\alpha \ll 1$  deb hisoblash joiz.

Natriy yodid kuchli elektrolit bo'lgani sababli suvdagi eritmasida ionlarga to'la-to'kis ajraladi:



Binobarin, eritmadagi yodid ionlarining konsentratsiyasi natriy yodidning dastlabki konsentratsiyasiga teng. Eritmada  $Ag^+$  va  $J^-$  ionlari mavjud bo'lgani uchun oz eruvchan  $AgJ$  kumush yodid cho'kmasi hosil bo'lishi mumkin:



Cho'kmani hosil bo'lish shartiga ko'ra  $c(Ag^+)c(J^-)$  ionlar ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasi  $K_s^0(AgJ) = 8,3 \cdot 10^{-17}$  qiymatidan ortiq bo'lishilozim. Binobarin, mazkur sharoitda cho'kma hosil bo'lish yoki bo'lmasligi masalasini hal etish uchun ion ko'paytmasini hisoblab, uni eruvchanlik ko'paytmasiga solishtirish kerak. Agar ionlar ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasining qiymatidan katta bo'lsa  $c(Ag^+)c(J^-) > K_s^0(AgJ)$ , eritmalar aralashtirilganda cho'kma hosil bo'ladi. Agar  $c(Ag^+)c(J^-) < K_s^0(AgJ)$  bo'lsa, cho'kma hosil bo'lmaydi. Eritmalar aralashtirilgan holatda kumush  $c(Ag^+)$  va yodid  $c(J^-)$  ionlari konsentratsiyalarini hisoblaymiz. Teng hajmli eritmalar aralashtirilganda erigan moddalar konsentratsiyalari ikki barobar kamayishini hisobgaolgan holda  $s(J^-) = 0,2:2 = 0,1$ .

Kompleksning konsentratsiyasi  $c([Ag(NH_3)_2]^+) = 0,2:2 = 0,1$ . Kompleks kation dissotsilanishidan hosil bo'ladigan kumush (I) ionlari konsentratsiyasini  $c(Ag^+) = [Ag^+]$  hisoblaymiz. Kation kompleksning barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

Kation kompleks dissotsiatsiyasida  $[\text{NH}_3]=2[\text{Ag}^+]$  bo'lgani uchun:

$$\beta = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Ag}^+](2[\text{Ag}^+])^2} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{4[\text{Ag}^+]^3}; [\text{Ag}^+] = \left[ \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]}{4\beta} \right]^{1/3}$$

$$[\text{Ag}^+] = (0,1/4 \cdot 10^{7,23})^{1/3} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = s(\text{Ag}^+)$$

SHuninguchun ko'paytmac( $\text{Ag}^+$ ) $c(\text{J}^-) = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,14 \cdot 10^{-4}$ ,

buqiy materuvchanlikko'paytmasi  $K_s^0(\text{AgJ}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$  dan anchakatta.

*Xulosa:*

Mazkureritmalarning tenghajmlari aralashtirilganda kumushyodid AgJ cho'kmasi hosil bo'ladi.

**9.** Harorat  $30^\circ\text{C}$  va eritmaning ion kuchi  $J_k=2$  bo'lganda tetramin rux kompleks kationini  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  suvdagi eritmasi uchun bosqichli barqarorlik doimiylari logarifmlari  $\lg\beta_1=2,37$ ,  $\lg\beta_2=2,44$ ,  $\lg\beta_3=2,50$ ,  $\lg\beta_4=2,15$  ma'lumbo'lsa, kation kompleksning to'liq barqarorlik doimiysini  $\beta$  va qarorsizlik doimiysini  $K_q$  ni hisoblang.

*Yechilishi:*

To'liq barqarorlik doimiysi  $\beta$  —

bosqichli barqarorlik doimiylarining ko'paytmasi  $\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \cdot \beta_4$ , demak

$$\lg\beta = \lg\beta_1 + \lg\beta_2 + \lg\beta_3 + \lg\beta_4 = 2,37 + 2,44 + 2,50 + 2,15 = 9,46$$

bundan  $\beta = 10^{9,46} = 2,88 \cdot 10^9$ .

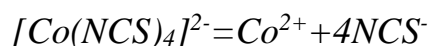
To'liq qarorsizlik doimiysi barqarorlik doimiysining teskari qiymati  $K_q$  ni hisoblang:

$$K_q = 1/\beta = 10^{-9,46} = 3,5 \cdot 10^{-10}$$

**10.** Muvozanat faolliklari  $a([\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}) = 0,003$ ;  $a(\text{Co}^{2+}) = 0,080$ ,  $a(\text{NCS}^-) = 0,523$  bo'lgan anion kompleksning  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  suvdagi eritmasida xaqiqiy termodinamik barqarorlik va qarorsizlik doimiylarini hisoblang.

*Yechilishi:*

Eritmada kompleks anion quyidagicha dissotsilanadi:



Barqarorlikning xaqiqiy termodinamik doimiysi:

$$\beta = \frac{a([\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-})}{a(\text{Co}^{2+})a(\text{NCS}^-)^4} = \frac{0,003}{0,080(0,523)^4} = 0,50$$

Qarorsizlikning xaqiqiy termodinamik doimiysi  $K_q=1/\beta=1/0,5=2$ . Kompleks suvdagi eritmasi qarorsiz va muvozanati sezilarli ravishda chapdan o'ngga – dissotsilanish tomonga siljigan.

**11.** 9,94g rux gidroksidi ni  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  eritish uchun 25,10% natriy gidroksid eritmasini kerakli hajmini hisoblang. Berilgan natriy gidroksid eritmasining zichligi 20 °C haroratda 1,275g/sm<sup>3</sup>.

*Yechilishi:*

Rux gidroksidi ishqor ta'sirida gidroksokompleks hosil qilib erib ketadi:



1 mol (99,41g) Rux gidroksidni erishi uchun 2 mol ( $2 \cdot 39,997=79,99\text{g}$ ) natriy gidroksid sarf bo'ladi. Demak, 9,94 guruh gidroksidi uchun

$m(\text{NaOH}) = 9,94 \cdot 79,99/99,41 \approx 7,999 \approx 8\text{g}$  natriy gidroksidi kerak bo'ladi.

Masalaning shartiga binoan 25,10 g NaOH  $100/1,275=78,4$  ml eritma tarkibida bo'ladi. Binobarin, 8 g NaOH  $78,4 \cdot 8/25,10=25\text{ml}$  eritmada bo'ladi.

Shunday qilib, rux gidroksidini berilgan massasini eritish uchun 25 ml berilgan konsentratsiyali gidroksid eritmasidan kerak bo'ladi.

### **7.7.2. Masalalar.**

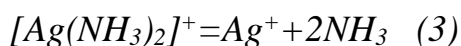
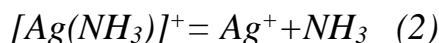
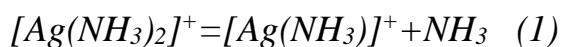
1. Reagentlarni eritmadagi muvozanat faolliklari  $a([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})=0,10$ ,  $a(\text{Co}^{3+})=1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $a(\text{NH}_3)=9,0 \cdot 10^{-6}$  ma'lum bo'lsa,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  kompleks kation barqarorligini va qarorsizligining xaqiqiy termodinamik doimiylarini hisoblang (*javobi:*  $\beta=1,3 \cdot 10^{35}$ ,  $K_q=7,7 \cdot 10^{-36}$ ).

2. Konsentratsiyasi 1,0 mol/l bo'lgan  $\text{K}_2[\text{PbJ}_4]$  suvdagi eritmasida qo'rg'oshin (II) va yodid ionlarini muvozanat konsentratsiyalari tegishlicha  $[\text{Pb}^{2+}]=0,054$  mol/l,  $[\text{J}^-]=0,216$  mol/l bo'lsa, barqarorlik va qarorsizlik konsentratsion doimiylarini hisoblang (*javobi*  $\lg\beta=3,93$ ,  $\beta=8,5 \cdot 10^3$ ,  $K_q=1,18 \cdot 10^{-4}$ ).

3.  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  kompleks kationni suvdagi, 30°S haroratda ion kuchi  $J_k=2$  bo'lgan eritmasida bosqichli barqarorlik doimiylarining logarifmlari  $\lg\beta_1=2,65$ ;

$\lg\beta_2=2,10$ ;  $\lg\beta_3=1,44$  va  $\lg\beta_4=0,93$  asosida umumiy barqarorlik va qarorsizlik doimiylarini hisoblang (*javobi*  $\lg\beta=7,12$ ,  $\beta=1,32\cdot 10^7$ ,  $K_q=7,58\cdot 10^{-8}$ ).

4. Berilgan kompleks birikmaning suvdagi eritmasida



ikkinchi muvozanat holat i (2) barqarorlik doimiysini logarifmi  $\lg\beta_2=3,32$  va uchinchi muvozanat holatini (3) barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg\beta_3=7,23$  tengligi (eritmaning ion kuchi nolga, xona harorati atrofida) ma'lum bo'lsa, birinchi muvozanat holatining barqarorlik  $\beta_1$  va qarorsizlik  $K_{q1}$  doimiylarini hisoblang. (*javobi*  $\lg\beta_1=3,91$ ,  $\beta_1=8,13\cdot 10^3$ ,  $K_{q1}=1,23\cdot 10^{-4}$ ).

5. Kaliy ferritsianid  $K_3[Fe(CN)_6]$ ni suvdagi bir molyarlik eritmasida temir (III) va tsianid ionlarini muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. Ferritsianid kompleks ionining  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg\beta=43,9$  (*javobi*:  $[Fe^{3+}]=1,1\cdot 10^{-7}$  mol/l,  $(CN^-)=6,6\cdot 10^{-7}$  mol/l).

6. Konsentratsiyasi 0,1 mol/l bo'lgan  $K_3[FeF_6]$  kompleksining suvdagi eritmasida temir (III) va ftorid  $F^-$  ionlarni muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang.  $[FeF_6]^{3-}$  kompleks anion barqarorligining konsentratsion doimiysining logarifmi  $\lg\beta=16,10$  gateng. (*javobi*:  $[Fe^{3+}]=7,76\cdot 10^{-4}$  mol/l,  $[F^-]=4,66\cdot 10^{-3}$  mol/l).

7. Dastlabki konsentratsiyasi  $c([Ag(SO_4)]^-)=0,1$  mol/l bo'lgan kompleks anion  $[Ag(SO_4)]^-$  suvdagi eritmasidagi dissotsiatsiya darajasi  $\alpha$  va  $[Ag^+]$ ,  $[SO_4]^{2-}$ ,  $[[Ag(SO_4)]^-]$  muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. Kompleks anionning barqarorlik doimiysining logarifmi xona haroratida  $\lg\beta=0,31$  ga teng (*javobi*:  $\alpha=0,85$ ;  $[Ag^+]=0,085$  mol/l,  $[SO_4]^{2-}=0,085$  mol/l,  $[[Ag(SO_4)]^-]=0,015$  mol/l).

8. 0,100 molyarlik  $K_3[BiI_6]$  eritmasi tarkibida 0,1 mol/l KJ bo'lganda, eritmadagi vismut (III) ionni muvozanat konsentratsiyasini hisoblang.  $[BiI_6]^{3-}$  kompleks anionning barqarorlik doimiysining logarifmi  $\lg\beta=19,1$  ga teng (*javobi*:  $[Bi^{3+}]=7,9\cdot 10^{-3}$  mol/l).

9.  $K[Ag(CN)_2]$  kompleks birikmani suvdagi 0,1 molyarli eritmasiga kaliy tsianid KCN tuzidan  $c(KCN)=0,1$  mol/l bo'lgunga qadar qo'shilganda kumush (I)

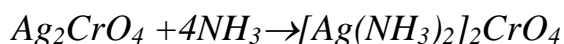
ionlarining muvozanat konsentratsiyasi necha marta kamayadi? Kompleks anionning  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  barqarorlik konsentratsion doimiysining logarifmi  $\lg\beta=20,55$  (javobi:  $1,5 \cdot 10^{12}$  marta kamayadi).

10. Bariyning etilendiamintetrasetatli  $\text{Na}_2[\text{BaY}]$  ( $\text{Y}^{4-}$  - etilendiamintetraatsetat ioni) kompleksining suvdagi 0,2 mol/l li eritmasi va sulfat kislotaning suvdagi 0,20 mol/l li eritmasini teng hajmlari aralashtirilsa, cho'kma hosil bo'ladimi?  $[\text{BaY}]^{2-}$  kompleks anionining barqarorlik konsentratsion doimiysining logarifmi  $\lg\beta=7,78$  va bariy sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi  $K_s^0(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$  (javobi:  $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s^0(\text{BaSO}_4)$  bo'lgani uchun cho'kma hosil bo'ladi).

11. 0,2 molyarlik qo'rg'oshinning etilendiamintetrasetatlik kompleksi eritmasi  $\text{Na}_2[\text{PbY}]$  va 0,2 molyarlik sulfat kislota suvdagi eritmalarini teng hajmlari aralashtirilganda cho'kma hosil bo'ladimi? Qo'rg'oshin sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi  $K_s^0(\text{PbSO}_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$ ,  $[\text{PbY}]^{2-}$  kompleksning barqarorlik konsentratsion doimiysining logarifmi  $\lg\beta=18,04$ .

(javobi:  $c(\text{Pb}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) < K_s^0(\text{PbSO}_4)$  bo'lgani uchun cho'kma hosil bo'lmaydi).

12. 66,4 mg kumush (I) xromat  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ni quyidagi reaksiyaga muvofiq eritish uchun kerak bo'lgan 0,3 molyarlik ammiak eritmasining hajmini hisoblang:



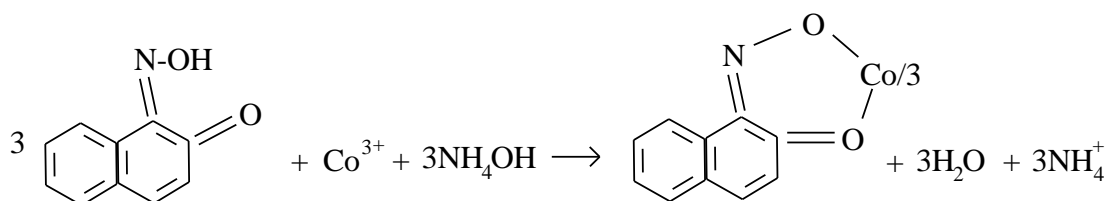
(javobi:  $\sim 2,67$  ml)

## VIII. ORGANIK REAGENTLARNI ANALITIK KIMYODA QO'LLANILISHI. MODDALARNI AJRATISH VA KONSENTRLASH USULLARI.

### 8.1. Organik reagentlarning afzalligi va ishlatitish sohalari

Qator organik birikmalar muayyan, organik yoki anorganik moddalar bilan reaksiyaga kirishganda analitik samara zohir bo'ladi. Analitik samara namoyon etuvchi organik birikmalar *organik reagentlar* deyiladi.

Organik reagentlarni analitik kimyoda qo'llanishi, birinchi bor, 1885 y. rus olimi M.A.Ilinskiy,  $\text{Co}^{3+}$  ionini ochish uchun,  $\alpha$ -nitrozo,  $\beta$ -naftol reagentini qo'llash bilan boshlangan.



qizil qo'ng'ircho'kma

Organik reagentlarni anorganik ionlarga ta'siri qonuniyatlarini L.A.Chugaev ishlab chiqqan, shu sababdan bu ikki rus olimlari organik reagentlarni tahlilda

qo'llash asoschilari hisoblanadi. Fanning mazkur sohasini rivojlantirish uchun I.P.Alimarin, A.K.Babko, Yu.A.Zolotovlar bilan bir qatorda o'zbek olimlari Sh.T.Tolipov, Sh.T.G'aniev, K.Raxmatullaevlar ham xissa qo'shganlar.



Organik reagentlar kimyoviy tahlilni turli sohalarida tahlil usullarini osonlashtirish, tezlatish, sezgirligini oshirish

maqsadlarida qo'llaniladi. Ular anorganik reagentlarga nisbatan qator afzalliklarga ega:

- 1) sezgirligi yuqori bo'lgani uchun, boshqa usullarda ochib bo'lmaydigan ionni ochish imkonini beradi,
- 2) aksariyat organik reagentlar o'ta selektiv va spetsifik xossaga ega,
- 3) organik reagentlar, eritma pH qiymatiga ko'ra o'z rangini

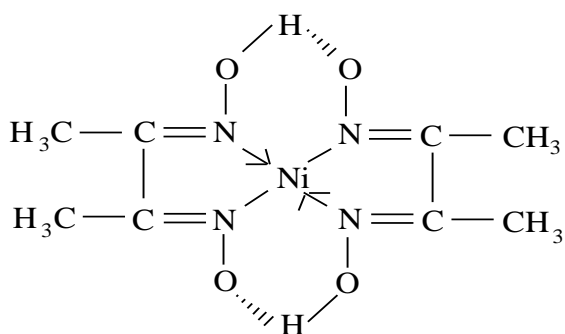
L.A.Chugaev o'zgartirishi indikator sifatida katta ahamiyatga ega.

Ko'rsatilgan afzalliklar sababli organik reagentlar analitik

L.A.Chugaev kimyoda keng qo'llaniladi.

## 8.2. Organik reagentlarni tahlilda qo'llanishi

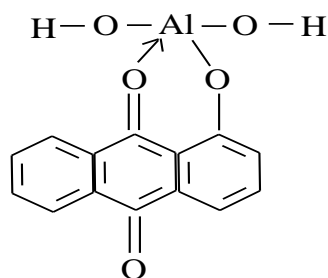
Ko'pchilik kation va anionlar kompleks hosil qiluvchi organik reagent yordamida ochiladi. Misollar: **Dimetilglioksim bilan Ni(II) kationilola-qizil rangli cho'kma** hosil qilishi asosida ochiladi



lola-qizilranglinikeldimetilglioksimati

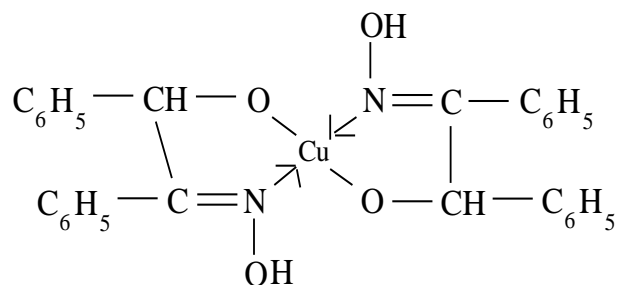
BureaksiyayuqorisezgirlikgaegaW=1:300000 t/ml, m=0,17 mkg.

**Alizarin Al<sup>3+</sup> kationi bilan filtr qog‘ozda qizil dog‘** – alyuminiy alizarinati hosil qiladi

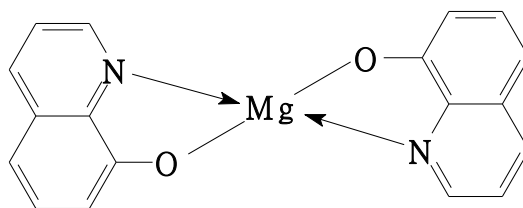


m=0,5 mkg W=1:100000

**Kupron mis (II) ioni bilan iviq yashil cho‘kma** mis kupronat hosil qiladi

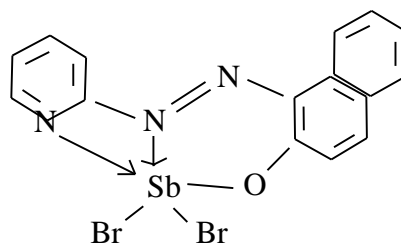


**Oksixinolin magniyioni bilan sarg‘ish yashil** magniy oksixinolyat cho‘kmasini hosil qiladi



m=0,25 mkg W=1:200000 sm<sup>3</sup>

**Piridilazonaftol (K.Raxmatullaev) reagenti Sb(III) bilan** qizil rangli kompleks hosil qiladi



$$m=0,5 \text{ mkg}$$

*Tahlilda qo'llaniladigan organik reagentlarga qo'yilgan talablar.* Organik reagentlar quyidagi talablarga javob berishi kerak.

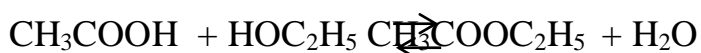
- 1) Oz eruvchan kompleks birikma hosil qilishi.
- 2) Hosil bo'ladigan kompleksning barqarorlik doimiysi katta bo'lishi kerak  $\beta \leq 10^{+8}$
- 3) Organik reagent suvda eruvchan bo'lishi kerak.

Organik reagentlar ionlarni ochishdagina emas balki halaqit beruvchi ionlarni niqoblashda ham ishlatiladi. Masalan  $\text{Ni}^{2+}$  kationini ochishga halaqit beradigan  $\text{Co}^{2+}$  va  $\text{Fe}^{2+}$  kationlari uzumkislotasining tuzlari bilan barqaror tartarat kompleksiga bog'lanadi. Tartarat anioni bilan niqoblangan  $\text{Co}^{2+}$  va  $\text{Fe}^{2+}$  kationlari  $\text{Ni}^{2+}$  ochilishiga halaqit bermaydi.

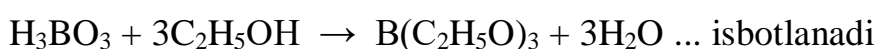
### 8.3. Organik reagentlarni ba'zi spetsifik xossalari

1. Eritmada atsetat anioni borligi unga kislota qo'shilganda sirka hidini paydo bo'lishi asosida;

$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$  sirkaning hidi yoki spirt qo'shilganda efir paydo bo'lishi bilan isbotlanadi



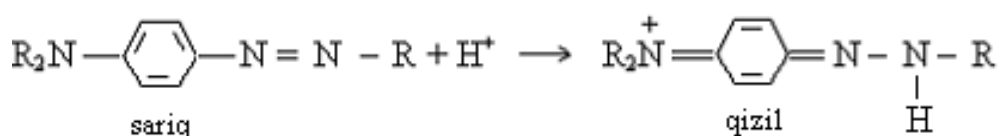
Borat ioni – borat kislotasining etil efirini yashil alanga bilan yonishi asosida;





**Organik reagentlarni indikatorlikxossalari.** pH o'zgarishi, oksidlovchi, qaytaruvchi yoki ayrim metall ionlari ta'sirida o'z rangini keskin o'zgartiradigan organik reagentlar **indikatorlar** deyiladi.

Maqsadga ko'ra indikatorlarni kislota-asos, oksidlanish-qaytarilish va metalloxtrom turlari mavjud. Indikator rangini o'zgarishi uning molekulasini tuzilishini o'zgarishi natijasida sodir bo'ladi. Masalan: kislota-asos indikatorlarining tarkibida vodorod ionii ta'sirida o'zgaruvchi funksional analitik guruh (FAG) bo'ladi.



#### 8.4. Moddalarni ajratish va konsentrlashni asosiy tushunchalari va tasnifi

Tahlil jarayonida ko'pincha moddani juda oz miqdorini (izini) ochishga to'g'ri keladi. Ko'pchilik analitik reaksiyalarni ochish minimumi  $m=10^{-3} - 10^{-4}$  mkg bo'lgani xolda ba'zan, yanada kam,  $10^{-7} - 10^{-8}$  mkg miqdordagi moddalarni ochish zarur bo'ladi.

Bunday oz miqdordagi moddani ochishdan avval uni analitik reaksiya imqoniyatidagi ochish minimumi qiymatigacha konsentrlash (konsentratsiyasini ortdirish) kerak.

*Konsentrlash va ajratish tushunchalari:*

Dastlabki aralashma tarkibiy qismlarini bir biridan ajratish uchun bajarilgan *amal-ajratish*, aralashmadagi mikro-tarkibiy qismni konsentratsiyasini makro-tarkibiy qismga nisbatan ortdirish amali **konsentrlash** deb ataladi. *Nisbiy va absolyut konsentrlash* usullari mavjud.

**Absolyut konsentrlash** – jarayonida katta hajm (massa)dagi mikro tarkibiy qism kichik hajm (massa)da yig'ilib qoladi. Masalan osh tuzini juda suyultirilgan eritmasi bitamom bug'latilsa, tarkibidagi mikro miqdordagi tuz kichik hajmli (massa) eritmada yig'ilib qoladi.

**Nisbiy konsentrlashda** – mikro tarkibiy va uning ochilishiga xolaqit beruvchi makro tarkibiy qism miqdorlarining nisbati o‘zgaradi. Nisbiy konsentrlash konsentrlash usulini xususiy xoli bo‘lib uning natijasi **konsentrlash omili** yoki **koefitsienti (F)** bilan tavsiflanadi

$$F = \frac{Q_1}{Q_2} : \frac{Q_1^0}{Q_2^0} = \frac{Q_1 \cdot Q_2^0}{Q_1^0 \cdot Q_2}$$

bu erda (1) mikro va (2) makro miqdorli moddalar-ni

konsentrlashdan avval  $Q_1^0, Q_2^0$  va keyingi  $Q_1, Q_2$  konsentratsiyalari.

Misol: Bir litr eritmada  $10^{-4}$  g modda bo‘lgan eritmani hajmi 10 ml gacha bug‘latildi  $Q_1 = Q_1^0 = 10^{-4}$  g;  $Q_1^0 = 1000$   $Q_2 = 10$  g

$$F = \frac{10^{-4} \cdot 1000}{10^{-4} \cdot 10} = 100$$

Konsentrlash koefitsienti eritma necha marta konsentrlanganini anglatadi.

**Ajratish usullarini tasnifi** makro- va mikro tarkibiy qismlarning fizik va kimyoviy xossalari farqiga asoslangan.

Moddalarni ajratish usullarining quyidagi turlari mavjud.

1. **Bug‘latish** (xaydash, bug‘latish, sublimatlash) (absolyut konsentrlash).
2. **Kuydirib cho‘g‘latish** – anorganik modda qoldig‘i metall oksidlarini aniqlashda qo‘llaniladi (absolyut konsentrlash).
3. **Cho‘ktirish va birgalashib cho‘kish** (nisbiy konsentrlash).
4. **Kristallash** (absolyut konsentrlash).
5. **Ekstraksiya** moddani ikkita o‘zaro aralashmaydigan (faza) qatlamni biridan ikkinchisiga o‘tkazish (nisbiy konsentrlash).
6. **Selektiv adsorbsiya** – tanlab shimilish (nisbiy konsentrlash).
7. **Elektrokimyoviy ajratish** (elektroliz) (absolyut konsentrlash).
8. **Xromatografiya usullari** – moddani ko‘zg‘aluvchan faza va ko‘zg‘almas fazaga bo‘lgan moylik farqiga ko‘ra bajariladi (nisbiy konsentrlash).

## 8.5. Cho‘ktirish va birgalashib cho‘kish

Makrotarkibiy qismni cho'ktirish jarayonida geterogen tizimdagi eruvchan mikro tarkibiy qism (makro- komponenta cho'kmasini ichiga kirib birga cho'kadi va bu hodisa **birgalashib cho'kish** deyiladi.

Birgalashib cho'kshining sababi ikkita:

1) Makro tarkibiy qism cho'kmasiga begona **ionlarini mexanik qo'shib** qolishi.

2) **Okklyuziya** ya'ni makro tarkibiy qismning cho'kmasi hosil bo'lish jarayonida radiusi cho'ktiriluvchi kationga yaqin boshqa kationlarni kristall ichidagi bo'shliqqa qirib aralash cho'kma hosil bo'lish hodisasi.

Birgalashib cho'kish jarayonida aralashmada miqdori juda oz bo'lgan ionni o'zida to'plab cho'kuvchi makro komponentaning cho'kmasi – **kollektor** (ya'ni to'plovchi, jamlovchi) deyiladi. Masalan, aralashmadagi juda oz  $Ra^{2+}$  va  $Pb^{2+}$  kationlari  $BaSO_4$  bilan bir xil tuzilish va tarkibga ega cho'kma hosil qiladi. Mis (II) kationi uchun  $HgS$ , rux (II) kationiga  $MnO(OH)_2$  cho'kmasi kollektor vazifasini bajaradi.

Birgalashib cho'kishni sirtqi va ichki turlari mavjud.

Begona ionlarni **cho'kma sirtiga** adsorbsiyalanib cho'kishi – **birgalashib cho'kishning sirtqi turiga** mansub.

Mikrotarkibiy qism kollektorning **butun hajmi bo'yicha** birgalashib cho'kishi – **birgalashib cho'kishni ichki turiga** mansubdir.

## **IX. EKSTRAKSION MUVOZANAT VA UNGA TA'SIR ETUVCHI OMILLAR.**

### **9.1. Ekstraksiyani analitik kimyoda qo'llanishi**

*O'zaro aralashmas ikki (qatlam) fazalardan birining tarkibidagi moddani ikkinchi fazaga o'tkazish **ekstraksiya** deb ataladi. Masalan, choy damlanganda yoki shifobaxsh o'simlikdan damlama tayyorlanganda ular tarkibidagi shifobaxsh moddalar qaynoq suv qatlamicha o'tadi. Keltirilgan misol qattiq qatlamdan –*

suyuq qatlamga ekstraksiyalashga doir bo'lib kimyoviy tahlilda suyuqlik ekstraksiyasi ko'proq qo'llaniladi.

*Ta'rif.* **Moddani o'zaro aralashmas ikki xil suyuqlik orasida turlicha taqsimlanishiga asoslangan ajratish va konsentrlash usuli suyuqlik ekstraksiyasi deb ataladi.**

Tahlil jarayonida ko'pincha, suvda oz erigan moddani suv bilan aralashmas organik erituvchiga o'tkaziladi. Masalan, suvda juda oz eruvchan molekulyar yod( $J_2$ )ni konsentrlab, ochish uchun uni organik erituvchi benzol yoki xloroformga ekstraksiyalanadi.



Tahlil etiluvchi moddani suvga nisbatan organik erituvchida ko'proq erishi, uni suvli eritmaning katta hajmidagi juda oz, mikro-miqdorini kichik hajmli organik erituvchi qatlamiga konsentrlash imkonini beradi. Har bir takroriy ekstraksiyada yangi ekstraksion muvozanat o'rnatilgani sababli organik qatlamida yig'ilayotgan, moddaning ozgina qismi suvli fazada qolishi muqarrar, binobarin ekstraksiya usulida absolyut konsentrlashga erishib bo'lmaydi. SHunday bo'lsada **ekstraksiya usuli sodda, qulay, selektiv va arzon bo'lgani sababli** tahlilda keng qo'llaniladi. Bugungi kunda, ilmiy adabiyotlarda Davriy jadvaldagi deyarli barcha elementlarni ekstraksion ajratish usullari ishlab chiqilgan.

## 9.2. Suyuqlik ekstraksiyasining ba'zi asosiy tushunchilari

**Ekstragent** – tahlil etiluvchi moddani, bir fazadan ikkinchisiga, ekstraksiyalovchi organik erituvchi yoki reagentning eritmasi. Misol:  $Al^{3+}$  8-oksixinolinni xloroformdagi eritmasi bilan yaxshi ekstraksiyalanadi.

**Ekstraksion reagent** – ajratiluvchi modda bilan birikib ekstraksiyalanuvchi birikma hosil qiladigan, ekstragentning tarkibiy qismi. Misol  $Co^{+2}$  kationini ochishda ekstragent, ammoniy tiotsionatni izoamil spirtidagi eritmasi, tarkibidagi ekstraksion ya'ni ekstraksiyalovchi reagent  $NH_4NCS$  – ammoniy tiotsionat,  $So^{+2}$

kationi bilan organik fazaga ekstraksiyalanuvchi  $[\text{Co}(\text{NCS})_4] \beta = 0,5$  litr/mol beqaror kompleks hosil qiladi.

**Ekstrakt** – ekstraksiyalangan mahsulotni, ya'ni ajratilayotgan moddani, ekstragentdagi eritmasi.

Misol: choy va boshqa damlamalar – suvli ekstrakt. Yuqoridagi misolda ekstragent tarkibiga o'tgan kobalt (II) tetratiotsionat kompleksini ko'k rangli eritmasi – ekstrakt bo'ladi.

**Reekstraksiya** –(qayta ekstraksiyalash)organik fazaga ekstraksiyalangan moddani suv qatlamiga o'tkazish, ya'ni ajratiluvchi ionni avval organik fazaga ekstraksiyalab, so'ngra uni suvli eritmasini hosil qilish *reekstraksiya deyiladi*.

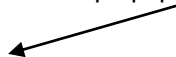
**Reekstrakt** –organik ekstrakt tarkibidagi moddani suvli fazaga ajratib olingan eritmasi.

**Reekstragent**–moddani organik ekstraktdan ajratib olish uchun ishlatilgan reagentning suvdagi eritmasi.

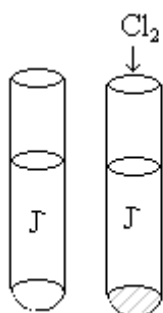
*Tajribalar:*



хлороформлик экстракт – малина рангда



- 1). Molekulyar  $\text{J}_2$  suvli eritmasiga ozroq xloroform qo'shilsa probirkaning tubida malina rang -  $\text{J}_2$  ning xloroformdagi ekstrakti ko'rinadi.
- 2). Kaliy yodidning rangsiz eritmasiga ozroq xloroform qo'shilganda ostki organik qatlamning rangi o'zgarmaydi mazkur aralashmaga



xloroform qatlami rangsiz malina rangli ekstrakt

Xlorli suv qo'shilganda  $2J^- + Cl_2 \rightarrow J_2 + 2Cl^-$  reaksiya natijasida xloroform qatlamida malina rang paydo bo'ladi.

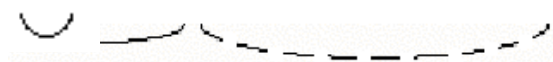
Xlorli suvning ortiqcha miqdori qo'shilsa:

$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2JO_3^- + 10Cl^- + 12H^+$  reaksiya  
qizil rangsiz

natijasida ekstraktning malina rangi o'chib ketadi.

Bu ikki reaksiyalarning moyiyati standart potentsiallarni qiyoslash bilan asoslanadi

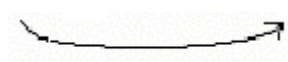
$$E_{2JO_3^- / J_2}^0 = 1,2 < E_{Cl_2 / 2Cl^-}^0 = 1,36 > E_{J_2 / 2J^-}^0 = 0,54$$



Birinchi ( $J^-$  ni  $J_2$  gacha oksidlanish) reaksiyasining E.YU.K.=1,36 – 0,54=0,82 volt, ikkinchi reaksiyaning E.Yu.K. = 1,36 – 1,2 = 0,16 volt.

Bromid ionini xlorli suv bilan oksidlanishi natijasida hosil bo'lgan molekulyar bromning sariq rangi esa ortiqcha ( $Cl_2$ ) xlor ta'sirida quyidagi sababga ko'ra rangsizlanmaydi

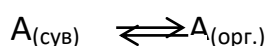
$$E_{Br_2 / 2Br^-}^0 = 1,07 < E_{Cl_2 / 2Cl^-}^0 = 1,36 < E_{2BrO_3^- / 2Br^-}^0 = 1,44$$



Ya'ni  $Br^-$  bromid ionini oksidlagan xlorli suv brom molekulasini bromat ionigacha oksidlay olmaydi. Mazkur farqli xususiyatdan  $J^-$  va  $Br^-$  ionlar aralashmasini tahlil etishda foydalaniladi.

### 9.3. Ekstraksiyon muvozanat. Nernst-Shilovning taqsimlanish qonuni

O'zgarmas haroratda, tahlil etilayotgan modda (A) suv va organik qatlamlarga taqsimlanib quyidagi dinamik muvozanatni hosil qiladi:



*Ta'rif. Ekstraksiyalanuvchi moddani ekstrakt (organik qatlam)dagi konsentratsiyasini suv qatlamdagi konsentratsiyasiga nisbati*

***o'zgarmas haroratda o'zgarmas son bo'lib, taqsimlanish doimiysi deyiladi.***

$a_{A(\text{org.})}$

$$K = \frac{a_{A(\text{org.})}}{a_{A(\text{suv})}}$$

Bu qonuni 1890 yil Shilov kashf etgan va 1891 y. Nernst tomonidan asoslangani uchun Nernst-Shilov qonuni deb ataladi. Moddaning organik va suv qatlamlardagi tabiati birxil bo'lgan holatda  $f_{A(\text{org.})} = f_{A(\text{suv})}$  bo'lgani uchun bu ifodani  $K = CA_{(\text{org.})} / CA_{(\text{suv})}$  ko'rinishda yozish mumkin. Taqsimlanish doimiysi qiymatiga *ekstraksiyalanuvchi modda va ekstragent tabiati harorat va begona moddalar mavjudligi ta'sir etadi.*

Ekstraksiyalanuvchi moddaning suv va organik qatlamdagi tabiatni bir xil bo'lmasligiga ham mumkin.

Masalan: suvda –  $C_6H_5COOH + H_2O \leftrightarrow C_6H_5COO^- + H_3O^+$

Organik fazada –  $2C_6H_5COOH \leftrightarrow (C_6H_5COOH)_2$  dimer holida mavjud bo'ladi.

*Ta'rif. Ekstraksiyalanuvchi moddaning organik qatlamdagi turli shakl konsentratsiyalari yig'indisini suvli fazadagi turli shakl konsentratsiyalari yig'indisiga nisbati taqsimlanish koeffitsienti deyiladi.*

$$D = \frac{[C_6H_5COOH]^0 + [(C_6H_5COOH)_2]^0}{[C_6H_5COOH]^c + [C_6H_5COO^-]^c}$$

yoki umumiyxolda  $A_{\text{suv}} \leftrightarrow A_{\text{org.}}$   $D = \sum A_{[\text{org.}]} / \sum A_{[\text{cuv}]} \approx CA_{(\text{org.})} / CA_{(\text{suv})}$

Taqsimlanish doimiysi (K) dan farqli ravishda taqsimlanish koeffitsienti (D) ifodasida moddani ikki fazadagi tabiatining farqi hisobga olingan.

#### **9.4. Ajratib olish darajasi va ajralish omili.**

Organik fazaga ekstraksiyalangan modda miqdorini ikkala fazadagi moddaning umumiy miqdoriga nisbati **ajratib olish darajasi** deyiladi va quyidagiga hisoblanadi

$$R = \frac{n_{\text{org.}}}{n_{\text{org.}} + n_{\text{suv}}} = \frac{C_{\text{org.}} \cdot V_{\text{org.}}}{C_{\text{org.}} \cdot V_{\text{org.}} + C_{\text{suv}} \cdot V_{\text{suv}}} \cdot 100$$

Ekstraksiyani ajratib olish samarasi R-harfi bilan belgilanib, foizlarda ifodalanadi

$R > 99,9\%$  bo'lsa ekstraksiya samarali va to'lik hisoblanadi.

$R < 99$  bo'lganda ekstraksiya jarayoni takrorlanadi.

*Xulosa.* **Ekstraksiya samarasini o'lchami bo'lgan ajratib olish darajasi R taqsimlanish koeffitsienti (D) qiymatiga mutanosib ravishda moddani organik qatlamga bo'lgan moilligiga bog'liq.**

$$R = D \cdot 100 / (D + V_{\text{suv}} / V_{\text{org.}})$$

Ajralish omili (S) ikki xil moddani o'zaro ajralish imkoniyatini belgilaydi.

*Ta'rif.* **Ikki xil (A va V) moddalarning taqsimlanish koeffitsientlarini nisbati ajralishi omili deyiladi.**

$$S_{A/B} = D_A / D_B$$

Ikki modda bir biridan to'liq ajralishi uchun ularning taqsimlanish koeffitsientlari keskin farq qilmog'i kerak.

Moddalarni ajralishni 2 sharti bo'lib ikkala shart ham bajarilgan holda ajralish samarali bo'ladi.

$$1 \text{ shart: } S_{A/B} \geq 10^4 \quad 2 \text{ shart: } D_A \cdot D_B \leq 1$$

1-misol. 1).  $D_A = 10^{-4}$   $D_B = 10^{-1}$  bo'lsa unda  $S = 10^4 / 10^{-1} = 10^5 \geq 10^4$  ya'ni birinchi shart bajarildi.

2).  $D_A \cdot D_B = 10^4 \cdot 10^{-1} = 10^3 > 1$  ikkinchi shart bajarilmadi binobarbin mazkur xolda A ni V dan ajratib bo'lmaydi.

2-misol.  $D_A = 10^2$   $D_B = 10^{-3}$  bo'lsa unda  $S = 10^2 / 10^{-3} = 10^5 \geq 10^4$  ya'ni birinchi shart bajarildi.



$D_A \cdot D_B = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1} < 1$  ikkinchi shart ham bajarildi binobarbin ajratib olish omili

$$R_A = D_{(A)} \cdot 100 / (D(A) + V_{\text{suv}} / V_{\text{org.}}) = 10^2 \cdot 100\% / (10^2 + 1) \approx 99$$

$$R_B = D_{(B)} \cdot 100\% / (D(B) + V_{\text{suv}} / V_{\text{org.}}) = 10^{-3} \cdot 100\% / (10^{-3} + 1) = 0,1\%$$

### 9.5. Ekstraksiyaga ta'sir etuvchi omillar

Ajratib olish darajasi R ekstraksiyani takrorlash soni (n) bilan quyidagicha bog'langan

$$R = \left[ 1 - \frac{1}{(1 + DV_{\text{org.}} / V_{\text{suv}})^n} \right] \cdot 100$$

Bu erda D-taqsimlanish koeffitsienti. Ifodadan chiqarilgan xulosalar:

- a). Ekstraksiyani takrorlash soni (n) ortgan sari ajratib olish darajasi R-ortaboradi.
- b) Organik faza hajmini suvli faza hajmiga nisbati  $V_{\text{org.}} / V_{\text{suv}}$  ortgan sari R-ortaboradi.
- в) Ajratib olish darajasiga, ekstragent hajmi ( $V_{\text{org.}}$ ) dan ko'ra takroriy ekstraksiya soni (n) ortdirish ko'proq ta'sir etadi. Odatda ekstraksiyani 5-6 marta takrorlash yaxshi samara beradi.
- г) Eritmaning pH qiymati taqsimlanish koeffitsientiga kuchli ta'sir etadi binobarin pH ni me'yoriy qiymatini ta'minlash muhim ahamiyat kasb etadi.

Amalda eritmani pH qiymatini o'zgartirib undagi kationlarni kasrli usulda ajratib olish mumkin masalan ekstraksion reagent ditizonni xloroformdagi eritmasi (ekstragent) vositasida pH qiymati 1-2 da Hg (II), 2-3 da Sn (II), 5-6 da Cd (II), 7-9 da Fe (II) kationlarini bosqichma bosqich ajratib olish mumkin.

### Nazorat savollari

1. Ekstraksiya qanday tizim?
2. Ekstraksiyaga misollar keltiring?

3. Ekstraksiyaga ta'sir etuvchi omillar?
4. Ekstraksiyani o'tkazish shart-sharoitlari.
5. Ekstraksiyaga pH ni ta'siri.

## **9.6. Mavzuga doir misollar va masalalar**

### **9.6.1. Misollar**

1. Fenolni suv va xloroformdagi analitik konsentratsiyalarini tegishlicha  $\sum A_{\text{suvli}}=0,0737$  va  $\sum A_{\text{org}}=0,254$  mol/l bo'lsa, 25<sup>0</sup>S haroratda fenolning suv va xloroform orasida taqsimlanish koeffitsientini (D) hisoblang.

*Yechilishi:*

Berilgan moddaning eritmadagi yalpi konsentratsiyasi uning analitik konsentratsiyasidir.  $D = \sum A_{\text{org}} / \sum A_{\text{cyevnu}}$  formulaga asosan masala yechiladi:

$$D = \sum A_{\text{org}} / \sum A_{\text{suvli}} = 0,254 / 0,0737 = 3,446$$

2. Suv va organik fazalarda 25 <sup>0</sup>C haroratda muvozanat qaror topgan holatdagi yodning analitik konsentratsiyalari tegishlicha  $25,7 \cdot 10^{-5}$  va 0,1676 mol/l bo'lsa, yodning oltingugurt uglerodi bilan suvdan ajralish darajasini hisoblang. Suvli va organik fazalarning hajmlari o'zaro teng.

*Yechilishi:*

Avval (D) taqsimlanish koeffitsientini hisoblaymiz:

$$D = 0,1676 / (25,7 \cdot 10^{-5}) = 652$$

Endi  $R = D \cdot 100 / (D + V_{\text{suv}} / V_{\text{org}})$  formulasidan suvli eritmadagi yodni oltingugurt uglerodi bilan ajralish darajasini hisoblaymiz:

$$R = D \cdot 100 / (D + V_{\text{suv}} / V_{\text{org}}) = 65200 / (652 + 1) = 99,85\%$$

3.  $c(\text{HCl})=6$  mol/l xlorid kislotasi eritmasidagi qalay (IV) mikromiqdorini dietilefirbilan ekstraksiyalanganda qalay (IV) taqsimlanish koeffitsienti  $D(\text{Sn(IV)})=0,71$ . Suvli eritmada temir (III) ionlari bo'lganda qalay (IV) taqsimlanish koeffitsienti  $D(\text{Sn(IV)})=3,77$  gacha ortadi. Suvli va organik faza hajmlari teng bo'lgan holda, eritmada temir (III) ionlari bo'lmagan va bo'lgan holatlar uchun qalay (IV)ni ajralish darajasini R hisoblang.

*Yechilishi:*

Ajralish darajasi  $R=D \cdot 100\% / (D + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}})$ . Masalani shartiga ko'ra  $V_{\text{suvli}} = V_{\text{org}}$ , va  $R=D \cdot 100\% / (D+1)$ . Demak, eritmada temir (III) bo'lganida:

$$R=0,71 \cdot 100\% / (0,71+1)=41,5\%$$

Eritmada temir (III) bo'lganda

$$R=3,77 \cdot 100\% / (3,77+1)=79,0\%$$

Shunday qilib, temir (III), xlorid kislotali suvli eritmalardagi qalay (IV) mikromiqdorini ajralish darajasini, (birgalashib ekstraksiyalanish oqibatida) oshirar ekan.

4. 3 masalashartidagi ekstragent hajmi suvli faza hajmiga nisbatan a) 10 marta kamaytirilganda, b) 10 marta oshirilganda qalay (IV) dietilefiri bilan ajralish darajasi qanday o'zgaradi?

*Yechilishi:*

a)  $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 10$  bo'lgani uchun:

$$R=D \cdot 100\% / (D + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}) = D \cdot 100\% / (D + 10)$$

Temir (III) bo'lmaganida qalay (IV) ni ajralish darajasi

$$R=0,71 \cdot 100\% / (0,71+10)=6,6\%$$

Eritmada temir (III) bo'lganida qalay (IV)ni ajralish darajasi:

$$R=3,77 \cdot 100\% / (3,77+10)=27,4\%$$

Demak, organik faza (ekstragent) hajmini kamayishi bilan qalay (IV) ni xlorid kislotali suvli eritmada ajralish darajasi kamayar ekan.

b)  $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 0,1$  bo'lgani uchun:

$$R=D \cdot 100\% / (D + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}) = D \cdot 100\% / (D + 0,1)$$

Temir (III) bo'lmaganida qalay (IV) ni ajralish darajasi

$$R=0,71 \cdot 100\% / (0,71+0,1)=87,7\%$$

Temir (III) bo'lganida qalay (IV)ni ajralish darajasi:

$$R=3,77 \cdot 100\% / (3,77+0,1)=97,4\%$$

*Xulosa:* organik fazahajmining (ekstragent hajmining) ortishi xlorid kislotali suvli eritmada qalay (IV) ni ajralish darajasini oshiradi.

5. 25 °C haroratda molekulyar yod ning J<sub>2</sub> xloroform va suv orasida taqsimlanish koeffitsienti D(J<sub>2</sub>)=133. Suv fazasidan xloroformga ajralib o'tish

darajasi  $R(J_2)=99,9\%$  bo'lishi uchun organik va suv fazalari hajmlarining nisbati qanday bo'lishi kerak?

*Yechilishi:*

Yuqoridagi formulani mazkur holatga qo'llasak,  $99,9=133 \cdot 100 / (133 + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}})$ . Bu tenglamadan  $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}$  topsak,

$$V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 133 \cdot 100 / 99,9 - 133 = 0,13$$

Demak, yodni suvli eritmadan xloroformga ajralish darajasi  $99,9\%$  bo'lishi uchun bir martali ekstraktsiyada organik fazaning hajmi suvli faza hajmidan  $0,13=7,7$  marta ko'p bo'lishi kerak.

6. Har galgi ekstraktsion ajratishda organik fazaning hajmi suvli faza hajmidan 10 marta kam ( $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}=0,1$ ) bo'lsa, suvli eritmadagi molekulyar yodning  $J_2$  xloroformga ajralish darajasi  $99,9\%$  bo'lishi uchun ekstraktsiyani necha marta ( $n$ ) takrorlash kerak? Yodning ekstraktsiyadarajasi avvalgi misoldagi kabi  $99,9\%$ , yodning xloroform va suv orasida taqsimlanish koeffitsienti  $D(J_2)=133$ .

*Yechilishi:*

Ajralish darajasi

$$R = [1 - 1 / (1 + D \cdot V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}})^n] \cdot 100\%$$

Mazkur holat uchun  $99,9 = [1 - 1 / (1 + 133 \cdot 0,1)^n] \cdot 100$ . Bu tenglikdan  $n$  ni hisoblasak,  $n=2,6 \approx 3$ . Shunday qilib, ekstraktsiyani 3 marta takrorlash kifoya.

Olingan natijalarni avvalgi misolga taqqoslab quyidagicha xulosa chiqarish mumkin: Bir xil samaraga (ajralish darajasiga) erishish uchun ekstraktsiya uch marta takrorlanganda organik erituvchi ancha (mazkur holda taqriban 26 marta) kam sarf bo'lar ekan.

### **9.6.2. Masalalar**

1.  $25^\circ\text{C}$  haroratda chumoli kislotasini  $\text{HCOOH}$  suvli fazadagi yalpi konsentratsiyasi 2 xil holatda  $2,5739$ ;  $9,0466$  mol/l va organik fazadagi yalpi konsentratsiyasi  $0,00568$ ;  $0,0378$  mol/l bo'lgan bo'lsa, uning ( $\text{HCOOH}$ ) benzol va suv orasidagi taqsimlanish koeffitsientlarini hisoblang. (javobi:  $0,0022$  va  $0,0042$ ).

2. Agar sirka kislotani  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $25^\circ\text{C}$ , suvli va organik fazalar orasida, muvozanat qaror topgan holatdagi, analitik konsentratsiyalari tegishlicha  $1,188$  va

0,1351 mol/l bo'lsa, uning xloroform va suv orasida taqsimlanish koeffitsientini (D) hisoblang (javobi: 0,1137).

3. 25 °C haroratdamolekulyar yodning organik va suvli fazalar orasida qaror topgan muvozanat holatidagi analitik konsentratsiyalari tegishlicha 0,03036 va  $5,18 \cdot 10^{-5}$  mol/l bo'lsa, molekulyar yodning oltingugurt uglerodi va suv orasida taqsimlanish koeffitsientini D hisoblang (javobi: 586).

4. Agar 10 °C haroratda benzoy kislotasini  $C_6H_5COOH$  suvli va organik fazalardagi analitik konsentratsiyalari tegishlicha 0,00249 va 0,226 mol/l bo'lsa, benzoy kislotasini dietil efiri bilan bir marta ekstraktsiyalanishidagijralish darajasini hisoblang. Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng (javobi: 98,9%).

5. Surma (V) mikromiqdorini suvli xlorid kislotali ( $C(HCl)=6$  mol/l) eritmadan dietilefiri bilan ekstraktsiyalangandagisurma(V) ning taqsimlanish koeffitsienti  $D(Sb(V)) = 4,7$ . Suvli eritmada temir (III) ionlari bo'lganida surma (V) ning taqsimlanish koeffitsienti  $D(Sb(V)) = 22,1$  gacha, birgalikda ekstraktsiyalanishi sababli, ortadi.

Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng  $V_{suvli}=V_{org}$  bo'lgan holatda eritmada temir (III) ionlari bo'lmagan va bo'lgan holatlar uchun surma (V) ni suvli fazadan organik fazaga ekstraktsiyalanish darajasini hisoblang.

(javobi: surma (V) ni ajralish darajasi temir (III) ionlari bo'lmagan va bo'lgan hollarda tegishlicha 82,5 va 95,5%).

6. 5- masala shartida: a) organik ekstragent (dietilefiri) hajmi 5 marta kamaytirilsa; b)organik ekstragent hajmi 5 marta oshirilsa, surma (V)ning ajralish darajasi qanday o'zgaradi?

(javobi: a) temir (III) ionlari yo'qligi va borligida surma (V) ni ajralish darajasi tegishlicha 48,5 va 81,5% gacha kamayadi; b) temir (III) ionlari yo'qligi va borligida surma (V) ning ajralish darajasi tegishlicha 95,9 va 99,1% gacha ortadi).

7. Rux ionlari  $Zn^{2+}$  mikromiqdorini suvli vodorod yodidli ( $C(HJ)=1,5$  mol/l) eritmadan dietilefiri bilan ekstraktsiyalanganda ruxning ajralish darajasi  $R(Zn^{2+})=36,31\%$ , kadmiy ionining  $Cd^{2+}$  ishtirokida esa  $R(Zn^{2+})=84,92\%$  gacha

ortadi (ruxni kadmiy bilan birgalashib ekstraksiyalanishi hisobiga). Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng bo'lgan holat uchun ruxni organik va suvli fazalarda taqsimlanish koeffitsientini  $D(\text{Zn}^{2+})$  hisoblang (javobi: kadmiy ioni yo'qligida 0,57 va borligida 5,63).

8. Volfram (VI)ning mikromiqdorini anilin bilan xlorid kislotali ( $S(\text{HCl})=1,5$  mol/l) eritmadan aniliniy polivolframati holida ekstraksiyalanganda organik va suvli fazalarda taqsimlanish koeffitsienti  $D(\text{W}^{\text{VI}})=9$  bo'lgan. Molibden (VI) birikmalari ishtirokida bu qiymat  $D(\text{W}^{\text{VI}})=4450$  gacha ortadi. Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng bo'lganda volfram (VI) mikromiqdorini ikkala holat uchun ajralish darajalarini hisoblang.

(javobi: 90 va 99,97%. Molibden (VI) bilan birgalikda ekstraksiyalanish volfram (VI) ning suvdan organik fazaga deyarli to'la o'tishiga olib keladi).

9. Benzoy kislotasini  $10^{\circ}\text{C}$  haroratda dietilefiri va suv orasida taqsimlanish koeffitsienti  $D=90,91$ . Benzoy kislotani suv fazasidan ajralish darajasi  $R=99\%$  bo'lishi uchun organik va suvli faza hajmlari nisbati qanday bo'lishi kerak?

(javobi:  $V_{\text{org}}/V_{\text{suvli}}\approx 1,1$ , ya'ni organik fazahajmi suvli faza hajmidan 1,1 marta ortiq bo'lishi kerak).

10. Har galgi ekstraksiyada organik fazaning hajmi suvli faza hajmidan 10 marta kam olinsa, ajralish darajasi 99% (avvalgi masala kabi) bo'lishi uchun ekstraksiya necha marta ( $n$ ) takrorlanishi kerak. Taqsimlanish koeffitsienti  $D=90,91$  (javobi:  $n=2$ , ya'ni ekstraksiya 2 marta takrorlanishi kifoya etadi).

## **X. XROMATOGRAFIYANING ASOSIY TUSHUNCHALARI, TASNIF VA UNING TURLARI.**

### **10.1. Xromatografik tahlilning tub mohiyati**

Xromatografiya tahlil nizamona viy fizik-kimyoviy usul bo'lib, dorivositalarivabiofa'ol moddalarning tahlilidakeng qo'llaniladi.

*Xromatografik tahlil*

aralashmadagi **moddalarni qattiq yoki suyuq adsorbentga** (shimuvchi modda)

tanlabshimilishiga-**adsorbsiyalanishigaasoslangan**.

Moddaniadsorbentgashimilishdarajasishimiluvchi-  
**sorbatn**ishimiboluvchi**adsorbentgabo**‘lganmoilligigabog‘liq.

Barchaxromatografiktahlillarningtubmoxiyati:

tahliletiluvchiaralashmaharakatlanuvchi (suyuq, gaz)  
fazatarkibidastatsionarya’niqo‘zg‘almassorbentfazasibo‘ylabharakatlanganda,  
uningtarkibiyqismlari,  
qo‘zg‘almasvaharakatchanfazalargabo‘lganmoilliklarifarqetganisababli,  
turlitezlikdaharakatlanib, o‘zaroajraladi.

Xromatografiktahlilningturlariko‘pbo‘lib,  
dorivositasinisifatvamiqdoriytarkibinianiqlashmaqsadigako‘ra,  
ulardanba’zilarinitanlabqo‘llash,  
uchunbuusullarningtasnifivabirbiridanfarqinibilishlozim.

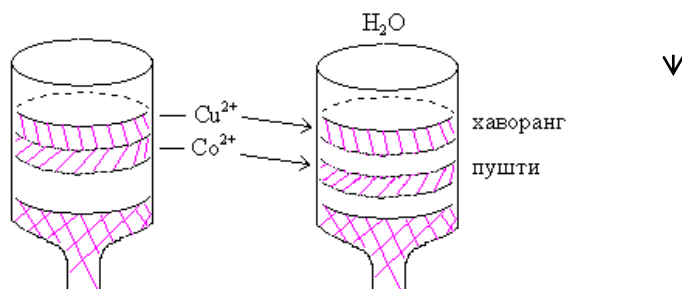
Xromatografiktahlil 3 xilxususiyatigako‘ra:

1. Ajralish mexanizmi. 2. Tajriba tamoili. 3. Harakatchan va qo‘zg‘almas fazalarning agregat holatiga ko‘ra tasniflanadi.

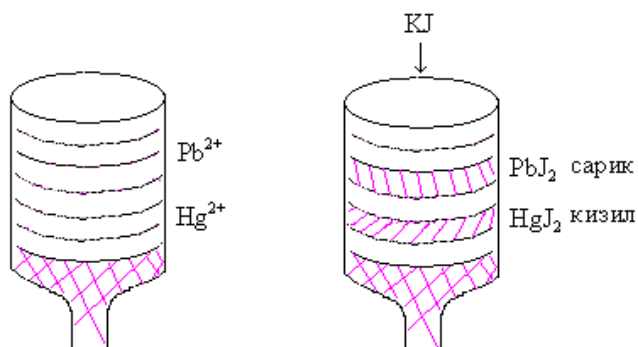
## 10.2. Ajralish mexanizmi (tamoili)ga ko‘ra tasnifi.

**1)Adsorbsion xromatografiya.** Ajratiluvchi moddalarni turli adsorbsion (shimilish) xususiyatiga asoslangan.

Misol. Silikagel (adsorbent) to‘lg‘azilgan shisha nay (kolonka) orqali  $\text{Cu}^{2+}$  va  $\text{Co}^{2+}$  ionlar aralashmasi o‘tkazilsa kolonkani ustki havo rang qatlami ostida pushti rang qatlam kuzatiladi. Mazkur tjribadan pushti rangli  $\text{Co}^{2+}$  kationiga nisbatan  $\text{Cu}^{2+}$  kationi kuchli oq shimilishini anglash mumkin. Kolonka suv bilan yuvilganda bu 2 xil rangli sohalar bir biridan ajraladi.



2 misol: simob (II) va ko'rgoshin (II) kationlar aralashmasi bilan shunday tajriba o'tkazilsa Pb (II) sorbsion xususiyati ko'proq bo'lgani sababli u Hg (II) dan ajraladi ammo bu ikkala ion rangsiz bo'lgani uchun ajralish sezilmaydi. Bunday hollarda xromatografik kolonkadan maxsus "ochuvchi" reagentlar o'tkazilib, ajralgan ionlarga tegishli rangli sohalar aniqlanadi. Mazkur holda kolonkadan ochuvchi reagent sifatida KJ ning suvli eritmasi o'tkazilsa yuqorida PbJ<sub>2</sub> sariq quyiroqda HgJ<sub>2</sub> qizil rangli sohalar paydo bo'ladi.



**2) Taqsimlanish xromatografiyasi** aralashmadagi. *A va B moddalarni ikki xil fazada taqsimlanish koeffitsientlarining farqiga muvofiq ajralishiga asoslangan.*

$$K_A = \frac{C_A \text{ (harakatchan faza)}}{C_B \text{ (qo'zg'almas faza)}} = 9,0 \quad K_B = \frac{C_V \text{ (harakatchan faza)}}{C_B \text{ (qo'zg'almas faza)}} = 0,1$$

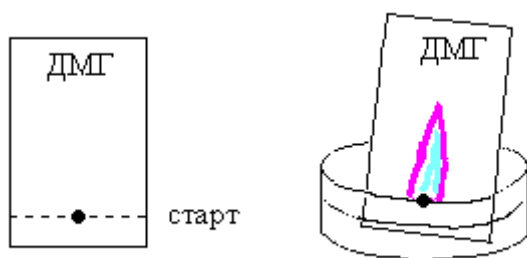
Taqsimlanish koeffitsientiga ko'ra A moddaning harakatchan fazaga moilligi 9 marta ko'p. V moddaning moilligi esa qo'zg'almas fazaga 10 marta ortiq. Amodda harakatchan fazaga o'tib tezroq harakatlanadi V modda esa taqsimlanish koeffitsienti kichikligi sababli qo'zg'almas fazada ushlanib qoladi. Taqsimlanish xromatografiyasida qo'zg'almas statsionar faza sifatida qaynash harorati yuqori bo'lgan suyuqliq shimdirilgan, qattiq sorbent; harakatchan faza sifatida gazlar yoki qo'zg'almas faza bilan aralashmaydigan suyuqliq ishlatiladi.



Xromatografiyani gaz suyuqliq, suyuqliq-suyuqliq kabi zamonaviy turlari ajralishni taqsimlanish tamoiliga asoslangan.

**3) Cho'ktirish xromatografiyasi** – aralashmadagi ionlar hosil qilgan cho'kmalar eruvchanligining farqiga movofiq bir biridan aralashiga asoslangan. Qog'ozda bajariladigan cho'ktirish xromatografiyasini laboratoriya mashg'ulotida bajarasizlar.

**4) Cho'qqi xromatografiyasi** – qog'ozda bajariladigan cho'ktirish xromatografiyasini bir turi bo'lib, bunda qo'zg'aluvchan (elyuent) faza vertikal yo'nalishida siljigani sababli qog'ozda, aniqlanuvchi ion miqdoriga ko'ra, cho'qqisimon rangli dog' hosil bo'ladi. Masalan: cho'ktiruvchi – dimetilglioksim shimdirilgan va quritilgan filtr qog'ozni start chizig'iga  $\text{Ni}^{2+}$  eritmasidan tomizib, Petri idishidagi suvga tik xolda tushirilsa, elyuent (suv) ni



yuqori tomon harakatlanishi hisobiga  $\text{Ni}^{2+}$  ioni qog'ozni yangi sohalariga siljib cho'qqisimon qizil dog' hosil qiladi. Dog'ning yuzasi tomchidagi  $\text{Ni}^{2+}$  ionlarining miqdoriga bog'liq.

**5) Gel xromatografiyasi** – aralashmadagi molekulalarni o'lchamlariga ko'ra ajralishiga asoslangan. Bo'ktirilgan (jelatina) geli to'ldirilgan kolonka orqali YU.M.B.ning kichik o'lchamdagi molekulalari gel g'ovaklarda ushlanib, yirik molekulalar kolonkadan avvalrok chiqadi. Bu usul **molekulyar elak usuli** deb ataladi va biopolimerlarni molyar massasiga ko'ra ajratish uchun ishlatiladi.

**6) Ionalmashinish xromatografiyasi** – tahlil etilayotgan aralash-madagi ionlarni sorbentning ionogen guruhidagi ( $\text{H}^+$ ) yoki ( $\text{OH}^-$ ) ionlariga almashinuviga asoslangan.

O'zidagi harakatchan ( $\text{H}^+$  yoki  $\text{OH}^-$ ) ionni, elektrolit ionniga almashtiruvchi sorbentlar – **ionitlar** deyiladi. Almashinuvchi ionning tabiatiga ko'ra ionitlar

**kationit** va **anionitlarga** bo‘linadi. Kationitlarda ionitning protoni ( $H^+$ ) elektrolit kationiga, anionitlarda esa ionitning ( $OH^-$ ) gruppasi elektrolit anioniga almashadi.

### 10.3. Tajribani bajarilish uslubiga ko‘ra tasnifi.

**Kolonka usuli** – sorbent to‘lg‘azilgan shisha yoki po‘lat naylar (kolonkalar)da bajariladi.

**Yuzaviy usul** – filtr yoki xromatografik qog‘ozda bajarilsa – **qog‘oz xromatografiyasi** deyiladi. YUzaviy usul **sorbentning yupqa qatlamidam** bajarilishi mumkin (Yu.Q.X) – **yupqa qavat xromatografiyasi**.

**Elyuentning sorbent qatlam bo‘ylab yo‘nalishiga ko‘ra yuzaviy xromatografiyani vertikal, quyi va radial yo‘nalishli turlari mavjud.**

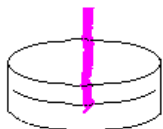
1) Элюентни вертикал йўналиши



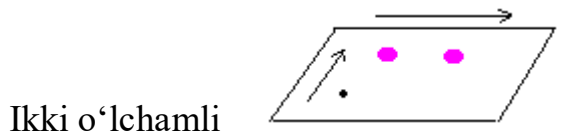
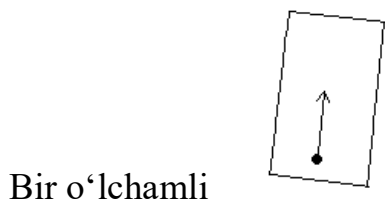
2) Элюентни қўйи йўналиши



3) Радиал хроматография



Yupqa qavatda bajariladigan xromatografiya usullari elyuentning yo‘nalishiga ko‘ra bir yoki ikki o‘lchamli bo‘ladi.



Ikki o'lchamli xromatogrammlar murakkab aralashmalar tahlilida ishlatiladi.

#### 10.4. Harakatchan (elyuent) va qo'zg'almas fazalarning agregat holatiga ko'ra tasnifi.

Harakatchan (elyuent) va qo'zg'almas fazalarning agregat holatiga ko'ra xromatografiyani to'rt turi mavjud.

Qo'zg'almas faza	Harakatchan (elyuent) fazasi		Ajratish tamoyili
	Gaz	suyuqlik	
Qattiq modda	① Gaz-adsorbsion xromatografiya GAX	② Suyuqlik-adsorbsion xromatografiya SAX	Adsorbsion
Suyuqlik	③ Gaz-suyuqlik xromatografiya GSX	④ Suyuqlik- suyuqlik xromatografiya SSX	Taqsimlanish

1 va 3 ya'ni GAX va GSX murakkab, statsionar o'lchov vositalarida bajariladi.

Yupqa qavat xromatografiyasi, ion almashinish, cho'ktirish xromatografiyalarida aralashmaning tarkibiy qismlari harakatchan suyuqlik-elyuent fazasidan qo'zg'almas qattiq sorbent fazasiga adsorbsiyalangani sababli ular SAX usullariga misol bo'ladi.

SAX statsionar o'lchov vositalarida, aralashma, suyuq elyuent oqimiga kiritiladi va uning tarkibida qo'zg'almas sorbent bo'ylab harakatlanganda, tarkibiy qismlar, taqsimlanish koeffitsientlari qiymatiga muvofiq, elyuent va qo'zg'almas fazalarda turlicha taqsimlanadi. Natijada aralashmadagi moddalar kolonkada ajralib, elyuentga moil qismi avval, sorbentga moil qismi keyinroq, kolonkadan chiqadi.

*Suyuqlik-suyuqlik xromatografiyasi ekstraksiya hodisasiga asoslangan.* Uning moxiyati quyidagicha: qattiq-g'ovak sorbentga yuqori haroratda qaynovchi, elyuent bilan aralashmaydigan, suyuqlik shimdiriladi. Bunday sorbent to'ldirilgan kolonka bo'ylab, suyuq elyuent tarkibidagi (A+B) aralashmaning eritmasi, bosim ostida, o'tkaziladi. Kolonkadan avval elyuentga moil (B) modda so'ngra sorbentga moil (A) modda ajralib chiqadi. Bu usul biofaol moddalarni ajratish va ochishda qo'l keladi.

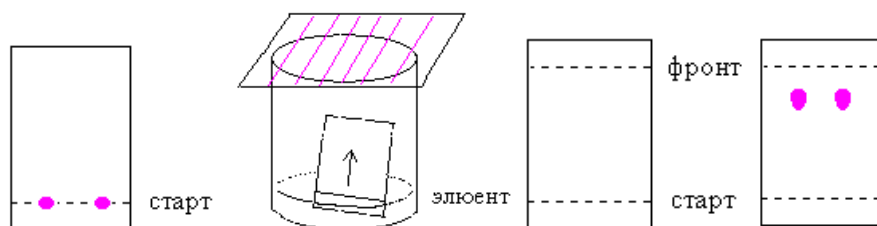
### **10.5. Sorbentning yupqa qavatida bajariladigan yuzaviy xromatografiya**

Xromatografik usullarni muhim afzalligi tezkorligida ya'ni ekspres usul hisoblanadi kimyoviy tahlilda ko'proq yuzaviy xromatografiyani qog'ozda yoki sorbentning yupqa qatlamida bajariladigan turlari ishlatiladi.

*Ta'rif: Yupqa qavat xromatografiyasi – aralashmadagi moddalarni harakatchan elyuent (erituvchilar aralashmasi) va plastinkaga bir tekis yopishtirilgan sorbentning yupqa qavatida turlicha taqsimlanish sababli o'zaro ajralishiga asoslangan.*

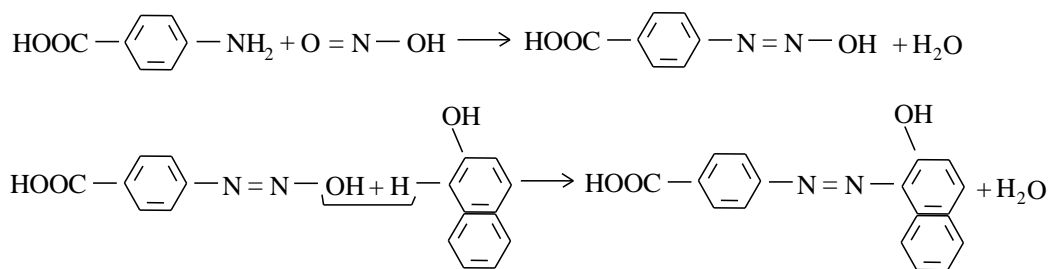
Xromatografiyani sorbentning yupqa qavatida bajarish uchun shisha yoki folga plastinka sirtiga sorbentni gipslik aralashmasi maxsus moslama yordamida

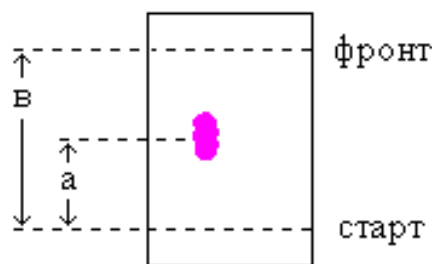
bir tekis yoyiladi, quritiladi. Plastinkani ostki chetidan 1,5 sm masofada, yumshoq qalam bilan, start chizig‘i chiziladi. Ingichka kapilyar vositasida, start chizig‘a 1,0 – 1,5 sm oralig‘ida tekshiriluvchi eritma va aniklanuvchi moddaning standart eritmasidan, kichik tomchi tushiriladi. Plastinka, tubida 1 sm qalinlikda elyuent-suyuqlik bo‘lgan stakan (kolonkaga) tik holda joylanib, stakan og‘zi yopiladi. Elyuent sorbentni namlab yuqoriga harakatlanish jarayonida start chizig‘iga tushirilgan moddalarni o‘zida eritib yuqoriga ko‘tarilaboradi.



Elyuent sorbent bo‘yicha ~ 10 santimetr ga ko‘tarilgach plastinka kolonkadan chiqarilib, quritiladi va maxsus ochuvchi reagent eritmasi bilan, purkagich vositasida, purkaladi. Ellips shaklida hosil bo‘lgan rangli dog‘ni plastinkadagi start chizig‘iga nisbatan holatini belgilovchi  $R_f$  qiymatiga ko‘ra sifat tahlil bajariladi.

Masalan. Orta, meta va para aminobenzoy kislotalar sifat tahlilini bajarish uchun ularni standart eritmalari tomizilgan plastinka 1:8 nisbatdagi sirka kislota va xloroform aralashmasi quyilgan kolonkada (elyuirlanadi) elyuent shimdirilgach, quritib rang hosil qiluvchi reagentlar  $\text{HNO}_2$  va  $\beta$ -naftol eritmalari bilan purkaladi. Quyidagi reaksiya hisobiga





*to‘q sariq dog‘ hosil bo‘ladi*

**Yupqa qavat xromatografiyasida sifat tahlil startdan dog‘ markazigacha bo‘lgan (a) masofani startdan front chizig‘igacha bo‘lgan (B) masofaga nisbati bilan ifodalanadigan  $R_f$  qiymati asosida bajariladi.**

$$R_f = a/B$$

Keltirilgan misol uchun  $R_f^{\text{orto}} < R_f^{\text{meta}} < R_f^{\text{para}}$ .

### Nazorat savollari

1. Xromatografik tahlil mohiyati, tasnifi.
2. Ajralish mexanizmiga ko‘ra tasnifi.
3. Bajarilish uslubiga ko‘ra tasnifi.
4. Agregat holatiga ko‘ra tasnifi.
5. Cho‘qqi xromatografiyasi mohiyati.
6. Gel xromatografiya mohiyati.

## 10.6. Mavzuga doir misol va masalalar

### 10.6.1. Misollar

1. Propazin (x) va diprazin (y) dan iborat ikki tarkibiy qismli (komponentli) aralashmani, guvoh–etalonlar qo‘llab YuQX usulida olingan xromatogrammada, erituvchini start chizig‘idan front chizig‘igacha bo‘lgan masofa  $l=100$  mm. Start chizig‘idan x va y komponentlar hamda propazin va diprazin dog‘larining markazlarigacha bo‘lgan masofa tegishlicha  $l(x)=38$  mm,  $l(y)=79$  mm,  $l(\text{propazin}) = 40$  mm,  $l(\text{diprazin}) = 78$  mm. Aralashmadagi har bir komponent va guvohlar uchun harakatchanlik koeffitsienti  $R_f$  va x,y tarkibiy qismlarni va ularning ajralish koeffitsientlari (a) ni aniqlang.

*Yechilishi:* Harkatchanlik koeffitsienti  $R_f$  ni hisoblash:

$$Rf(x)=l(x)/L=38/100=0,38; Rf(u)=l(u)/L=79/100=0,79$$

$$Rf(propazin)=l(propazin)/L=40/100=0,40;$$

$$Rf(diprazin)=l(diprazin)/L=78/100=0,78$$

Harakatchanlik koeffitsientlarini hisoblash natijalariga ko'ra quyidagi xulosaga kelish mumkin:  $Rf(x) \approx Rf(propazin)$ ,  $Rf(y) \approx Rf(diprazin)$ . Binobarin x-komponenti – propazin va y-komponenti esa diprazin demakdir.

2. Benzoy va para-aminobenzoy kislotalar aralashmasini geksan-atseton (56:44 hajmiy nisbatda)XF bilan YuQX usulida ajratilganda, ularning harakatchanlik koeffitsientlari Rf tegishlicha 0,54 va 0,30 bo'lgan. Agar ortoxlorbenzoy kislotasining standart namunasi uchun  $Rf(st)=Rf=0,48$  bo'lsa, harakatchanlikning nisbiy koeffitsienti Rs va benzoy, para-aminobenzoy kislotalarini o'zaro ajralish koeffitsienti (a) ni hisoblang.

*Yechilishi:* Benzoy (B) va para-aminobenzoy (PAB) kislotalari uchun harakatchanlikning nisbiy koeffitsientlarini Rs(B), Rs(PAB) hisoblaymiz:

$$Rs(B)=Rf(B)/Rf(st)=0,54/0,48=1,13;$$

$$Rs(PAB)=Rf(PAB)/Rf(st)=0,30/0,48=0,63$$

Benzoy kislotasini, para-aminobenzoy kislotasidan ajralish koeffitsienti

$$a(B/PAB)=0,54/0,30=1,8$$

### 10.6.2. Masalalar

1. Tahlil etiluvchi ( $HgCl_2+CuCl_2+suv$ ) eritmadagi  $Hg^{2+}$  va  $Cu^{2+}$  kationlarini qog'oz xromatografiyasi usulida, XF sifatida HCl bilan to'yintirilgann-butanol qo'llab ajratilganda quyidagi natijalar olindi: erituvchini start chizig'idan front chizig'igacha bo'lgan masofa  $L = 100mm$ , start chizig'idan ajratiluvchi komponent dog'larining markazigacha bo'lgan masofa  $l(Hg^{2+}) = 72mm$ ,  $l(Cu^{2+}) = 7mm$ . Harakatchanlik koeffitsienti Rf va ajralish koeffitsientini hisoblang.

(javobi:  $Rf(Hg^{2+})=0,72$ ;  $Rf(Cu^{2+})=0,07$ );  $\alpha(Hg^{2+}/Cu^{2+})=10,3$ ).

2. Uch xil  $x^{2+}$ ,  $y^{2+}$  va  $z^{2+}$  kationlar aralashmasidan iborat tekshiriluvchi eritmani qog'oz xromatografiyasi usulida, XF sifatida kollidin – suv va standart eritma sifatida  $Sr^{2+}$  kationi bo'lgan eritmani qo'llab tahlil qilinganda, quyidagi natijalar olindi:  $L=100mm$ ,  $l(x^{2+})=52mm$ ,  $l(y^{2+})=26mm$ ,  $l(z^{2+})=65mm$ ,

$l(\text{Sr}^{2+})=40\text{mm}$ . Agar, ayni sharoitda  $R_s(\text{Ba}^{2+})=0,65$ ;  $R_s(\text{Ca}^{2+})=1,31$ ;  $R_s(\text{Mg}^{2+})=1,62$  ma'lum bo'lsa, barcha kationlar uchun harakatchanlikning nisbiy koeffitsientini  $R_s$  xisoblab, ular tabiatini aniqlang.

(javobi:  $R_s(x^{2+})=1,30$ ,  $x^{2+}=\text{Ca}^{2+}$ ;  $R_s(y^{2+})=0,65$ ,  $y^{2+}=\text{Ba}^{2+}$ ;  $R_s(z^{2+})=1,63$ ,  $z^{2+}=\text{Mg}^{2+}$ ).

3. Tahlil etiluvchi eritmadagi  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  va  $\text{Fe}^{3+}$  kationlari qog'oz xromatografiyasida, XF sifatida HCl, bilan to'yintirilgan atseton, ishlatib, ajratilganda quyidagi natijalar olindi:  $R_f(\text{Cu}^{2+})=0,74$ ;  $R_f(\text{Mn}^{2+})=0,32$ ;  $R_f(\text{Fe}^{3+})=0,97$ . Xuddi shu sharoitda standart sifatida ishlatilgan  $\text{So}^{2+}$  kationi uchun aniqlangan  $R_f(\text{st})=0,54$ . Berilgan uchta kation uchun harakatchanlikning nisbiy koeffitsientini xisoblang. (javobi:  $R_s(\text{Cu}^{2+})=1,37$ ,  $R_s(\text{Mn}^{2+})=0,59$ ,  $R_s(\text{Fe}^{3+})=1,80$ ).

4. XF sifatida (90:10 hajmiy nisbatda) piridin va suv qo'llanilib, qog'oz xromatografiyasida  $x^-$  va  $y^-$  anionlar bo'lgan aralashmahamda standart  $\text{Br}^-$  anioni eritmasi ajratilganda quyidagi natijalar olindi:  $R_f(\text{Br}^-) = 0,47$ ;  $R_f(x^-) = 0,21$ ;  $R_f(y^-)=0,70$ . Shunday sharoitda «guvohlar»  $\text{Cl}^-$  va yodid  $\text{J}^-$  ionlari uchun aniqlangan harakatchanlikning nisbiy koeffitsientlari  $R_s(\text{Cl}^-)=0,49$  va  $R_s(\text{J}^-)=1,51$ .  $x^-$  va  $y^-$  anionlarning harakatchanlikning nisbiy koeffitsientlari va ularning tabiatini aniqlang. (javobi:  $R_s(x^-)=0,45$ ,  $x^-=\text{Cl}^-$ ;  $R_s(y^-)=1,49$ ,  $y^-=\text{J}^-$ ).

5.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  anionlar aralashmasi saqlagan eritma qog'oz xromatografiyasi usulida, XF sifatida 2:1:2 mol nisbatdagi butanol+piridin+ammiakli suv (1,5 mol/l) va  $\text{NO}_3^-$  anionli standart eritma qo'llab tahlil qilinib quyidagi natijalar olindi:  $L=100$  mm,  $l(\text{Br}^-)=36$  mm,  $l(\text{J}^-)=47$  mm,  $l(\text{NCS}^-)=56$  mm va  $l(\text{NO}_3^-)=40$  mm. Barcha anionlar uchun harakatchanlik koeffitsienti  $R_f$  va harakatchanlikning nisbiy koeffitsienti  $R_s$  larni hisoblang.

(javobi:  $R_f(\text{Br}^-)=0,36$ ;  $R_f(\text{J}^-)=0,47$ ;  $R_f(\text{SCN}^-)=0,56$ ;  $R_f(\text{NO}_3^-)=0,40$ ;  $R_s(\text{J}^-)=1,18$ ;  $R_s(\text{SCN}^-)=1,40$ ,  $R_s(\text{Br}^-)=0,90$ ).



# XI. MIQDORIYTAHLIL.MIQDORIY TAHLILDA XATOLIKLAR.MIQDORIY TAHLILNATIJALARINI RIYOZIYOT USULLARIDA ISHLAB CHIQISH.TAHLIL NATIJALARINI ISHONCH CHEGARASINI ANIQLASH.

## 11.1. Miqdoriy tahlilning maqsad va vazifalari

Analitik kimyo modda va ashyolarni sifat va miqdoriy tarkibini o'rganuvchi fan.

**Miqdoriy tahlilning maqsadi** – moddani miqdoriy tarkibini aniqlab, uni etalon (standart) namunaga muvofiqligini isbotlashdan hamda kimyoviy-mahsulot, dori xom ashyosi, dori vositalari va boshqa ashyolar tozaligini tavsiflashdan iborat.

**Miqdoriy tahlilning vazifasi** – tahlilning mavjud usullarni takomillashtirish va yanada tezkor va samarali usullarni ishlab chiqishdan iborat.

Dori vositasini amalda qo'llanishi uning miqdoriy tarkibiga bog'liq. Masalan, qonni suyultiruvchi osh tuzini 0,9% fiziologik eritma konsentratsiyasini juda oz o'zgarishi ham bemorning holatiga salbiy ta'sir etadi. Kamfora – dori vositasi 178,4<sup>0</sup>S da suyuqlanadi, suyuqlanish haroratini oz bo'lsada o'zgarishi uning iflosligidan darak beradi.

**Xulosa:** **Miqdoriy tahlil modda va ashyolar sifatini belgilovchi, miqdoriy tarkibni aniqlovchi asosiy vositadir.**

Miqdoriy tahlil asoschi – massalar saqlanish qonunini kashf etgan M.V. Lomonosovdir, D.I. Mendeleev, Menshutkin, Kurkonov, Alimarin, Xlopin va boshqa olimlarning ishlari miqdoriy tahlil usullarini shakllanishi va takomillanishiga xizmat qilgan.

## 11.2. Miqdoriy tahlil tamoillari va tasnifi.

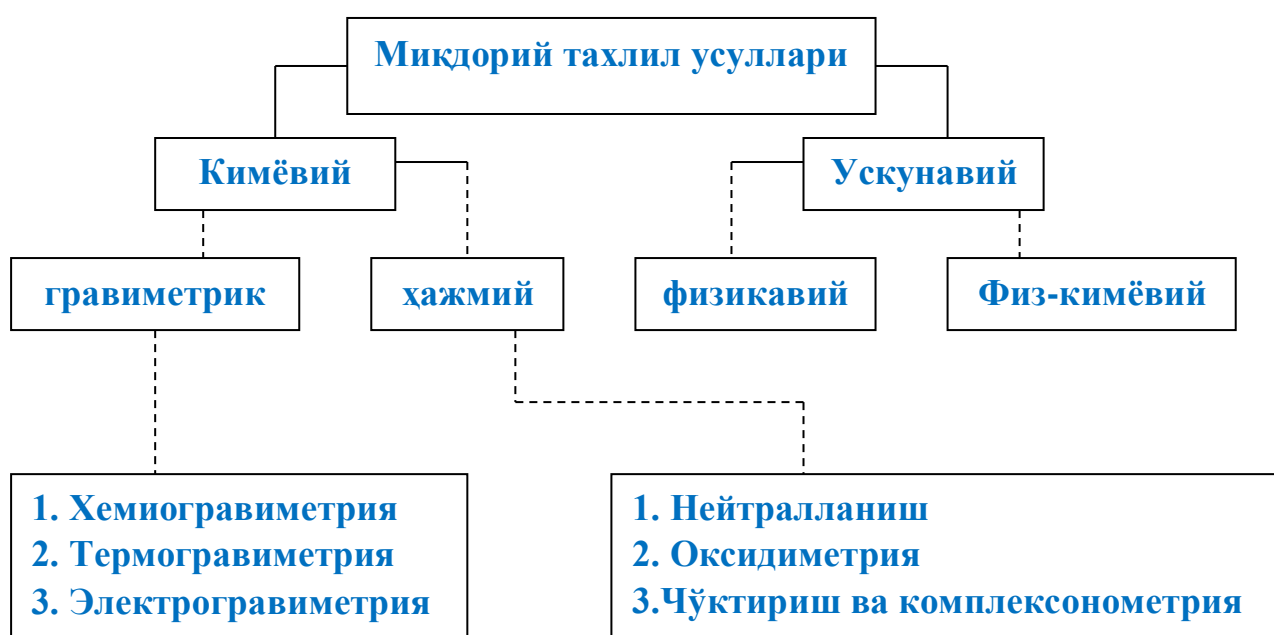
O'rganadigan massa, hajm yoki fizik xossasiga ko'ra miqdoriy tahlilni 3 tamoili mavjud.

**I.Reaksiya mahsuloti miqdorini** (mahsulot massasi yoki ajralgan gazni hajmini) *o'lchash*. Ekvivalent qonuniga muvofiq, mahsulotning aniq massasiga ko'ra aniqlanuvchi modda miqdori hisoblanadi (Gravimetrik usul).

**II. Reaksiyaga sarflangan reagent hajmini o'lchash.** Aniqlanuvchi modda eritmasiga reagent eritmasidan oz-ozdan, ekvivalent nuqta namoyon bo'lguncha, aralashtirib, qo'shaboriladi. Reagent eritmasining konsentratsiyasi va sarflangan hajmini bilgan holda, ekvivalent qonuni asosida, aniqlanuvchi moddaning miqdori hisoblanadi. (Hajmiy usul).

**III. Fizik xossalarni o'lchash.** Aniqlanuvchi modda yoki uning mahsulotini elektr o'tkazuvchanligi, optik zichligi va boshqa fizik xossaning qiymati aniqlanayotgan moddaning konsentratsiyasiga bog'liq.

**Tasnifi:**



Miqdoriy tahlil usullarining **kimyoviy va uskunaviy turlari mavjud.**

Kimyoviy usullar o'z navbatida ikkiga bo'linadi kimyoviy reaksiya mahsuloti massasini o'lchashga asoslangan usul **gravimetriya**, aniqlanuvchi modda bilan boridigan reaksiya uchun *sarflangan reagent hajmini o'lchashga asoslangan usul* **valyumometriya** (ya'ni hajmiy usul) deb ataladi.

### 11.3. Miqdoriy tahlilni bajarish shart-sharoitlari.

Miqdoriy tahlil natijalari aniq va to'g'ri bo'lishi uchun quyidagi sharoitlar bajarilishi shart.

1. Moddaning sezgir analitik reaksiya yoki fizik xossasi tanlanadi.
2. Barcha analitik amallar to'g'ri bajarilishi lozim.

3. Tahlil natijalarini o'lchashning ishonchli usulari tanlanadi.

Miqdoriy tahlilda qo'llaniladigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi shart.

1. Reaksiya stexiometrik nisbatda, to'liq, oxirigacha borishi shart. Misol  $K^+$  ionini gidrotartarat ionii bilan cho'ktirish, cho'kmani eruvchanligi (3,4 g/l) sezilarli bo'lgani uchun talabga javob bermaydi,  $Ba^{+2}$  kationini  $SO_4^{2-}$  bilan cho'ktirish  $E_{BaSO_4}=1 \cdot 10^{-5}$  m/l yoki  $2,3 \cdot 10^{-3}$  g/l deyarli to'liq bo'ladi.
2. Qullanayotgan reaksiya, sezilarli va turg'un analitik samaraga ega bo'lishi kerak.
3. Reaksiyani tugallanish nuqtasi aniq va oson aniqlanmog'i kerak (masalan neytrallanish reaksiyasi  $pH=7$  tugallanadi uni indikator bilan aniqlash mumkin).
4. Eritmalar konsentratsiyasi aniq bo'lishi shart. Buning uchun:
  - a). Tortishda xato kam bo'lishi maqsadida molyar massasi kattaroq moddadan eritma tayyorlanadi.
  - b). Eritmasi tayyorlanadigan modda formulasiga mos bo'lib saqlash, kurutish va tortish jarayonlarida tarkibi turg'un bo'lishi kerak.
  - v). Oson kristallanuvchi.
  - g). Oksidlanish va havodan namlik,  $SO_2$  gazini o'ziga yutmasligi kerak.
5. Barcha amallar yuksak tartib va aniqlikda bajariladi. Kichik bir zarrani yo'qolishi ham natija aniqligiga salbiy ta'sir etadi.
6. O'lchov idishlari va analitik asboblarning aniqligi ishlatishdan oldin tekshiriladi (kalibrlanadi).
7. Uskunaviy usullar uchun moddaning o'ta kuchli fizik xossasi tanlanadi.
8. Tahlil natijasini to'g'riligi va takroriyliги riyoziyot (matematik) statistika usulida aniqlanadi.

#### **11.4.Miqdoriy tahlil xatoliklari va ularni yo'qotish choralari.**

Miqdoriy tahlilda quyidagi xatoliklar turlari mavjud:

1. **Tasodifiy xato** – tahlil amallarini qo‘pol bajarilishi natijasida kelib chiqadi. Tasodifiy xatoni yo‘qotish uchun natija uch to‘rt marta takrorlanib o‘rtacha arifmetik qiymat aniqlanadi.

2. **Tizimli xato**– o‘lchov vositasi, idishlar yoki analitik tarozi aniq o‘lchamasligidan kelib chiqadi takrorlanuvchan xato tizimli xatoni yo‘qotish uchun “puch” “kontrol” tajriba o‘tkaziladi ya’ni toza erituvchi uchun (puch) va aniqlanuvchi moddaning standart eritmasi uchun (kontrol) o‘lchovlar o‘tkaziladi.

Miqdoriy tahlil natijalarining aniqligi – massani (analitik tarozida 0,0002 g aniqlikda), hajmni (byuretkada, bir tomchining hajmi 0,05 sm<sup>3</sup> aniqligida) va boshqa fizik xossalarini tegishli asboblarda o‘lchash aniqligiga bog‘liq. Kimyoviy tahlil natijalari modda miqdoriy tarkibini to‘g‘ri aks etishi uchun, sub’ektiv yoki ob’ektiv sabablariga ko‘ra o‘lchangan (hisoblangan) natijani o‘rtacha qiymatdan chetlanish ehtimoli borligini nazarda tutmoq kerak. SHu sababli tahlil natijalari **to‘g‘rilik** va **takroriylik** hususiyatlari bilan tavsiflanadi. Natija to‘g‘riligi tahlil natijasini moddani haqiqiy tarkibiga mos kelishini anglatadi. Natijalarni o‘rtacha qiymati haqiqiy qiymatga yaqin bo‘lsada, hech vaqtda unga aynan mos kelmaydi. O‘rtacha natija qiymatni haqiqiy qiymatdan farqi to‘g‘riligining mezonidir. Misol: Fe(II) massasini aniqlashda haqiqiy natija 0,0416 g bo‘lgan holda 4 xil natija olindi. 1. 0,0408, 2. 0,0386, 3. 0,0478, 4. 0,0092 o‘rtacha 0,0448 g natija to‘g‘riligi  $0,0448 - 0,0416 = 0,0032$ .

Demak natijaning to‘g‘riligi o‘rtacha arifmetik qiymatni haqiqiy qiymatdan orttirmasiga teng.

$$\text{Natija to‘g‘riligi} = \text{haqiqiy qiymat} - \text{o‘rtacha qiymat}$$

Natija to‘g‘riligini ko‘rsatuvchi ushbu kattalik absolyut yoki sistematik (tizimli) xatolik ham deyiladi. O‘lchov idishi yoki asbobini noaniqligi sababli bo‘ladigan bunday xatoliklar ko‘p holda mavjud bo‘lib, ularni yo‘qotish, hisobga olish uchun o‘lchov asbobi yoki o‘lchov idish aniqligi etalon namuna yoki standart eritma vositasida tekshiriladi (kalibrlanadi – qadoqlanadi).

Takroriylik– ayrim natijani o‘rtacha qiymatdan chetlanishini ko‘rsatadi. Misol:

	Fe(II)		Takroriylik
1	0,0408		- 0,0080
2	0,0386		- 0,0030
3	0,0478	0,0416	+ 0,0062
4	0,0392		- 0,0024
5	0,0280		- 0,00136

Bu chetlanishlar ayrim tasodiflar tufayli yuzaga kelgani sababli takroriylik, ko‘pincha tasodifiy xatolik deb ataladi. O‘rtacha qiymatdan boshqalariga nisbatan keskin farq qilgan natija qo‘pol xato sifatida o‘rtacha qiymatni hisoblaganda e‘tibordan chetda qoldiriladi.

**Absolyut va nisbiy xatolik.** Nazariy va amaliy natijalar farqini absolyut qiymati absolyut xatolik deyiladi. Absolyut xatolik olingan natija to‘g‘riligini ko‘rsatuvchi kattalikdir.

$$\text{Absolyut xatolik} = \text{nazariy qiymat} - \text{amaliy qiymat}$$

**Absolyut xatolikni nazorat namunasi natijasiga nisbatan hisoblangan foiz miqdori nisbiy xatolik deyiladi.**

$$\text{Nisbiy xato} = \frac{\text{Absolyut xato} \cdot 100}{\text{Xaqiqiy qiymat}}$$

Misol: 0,2030 g. Temir (II) sulfat namunasi miqdoriy tahlili natijasida o‘rtacha 0,2000 g. temir (II) sulfat topilgan. Nisbiy xatolik

$$\begin{aligned} 0,2030z - 100\% \\ 0,0030z - x \\ x = \frac{0,0030 \cdot 100}{0,2030} = 14,7\% \end{aligned}$$

Xatoliklar, ularni keltirib chiqargan sabablarga quyidagi turga bo‘linadi:

1) **O‘lchash xatolari.** Har qanday o‘lchov asbobi o‘ziga xos aniqlikga ega. Masalan, analitik tarozida massa 0,0002 g. aniqlikda tortilsa, pipetka, byuretka, silindr va o‘lchov kolbalar aniqligi 0,1 sm<sup>3</sup> dan 0,01 sm<sup>3</sup> gacha bo‘lishi mumkin. SHuning uchun ish avvalida qo‘llanayotgan o‘lchov vositasi aniqligi kafolatlangan bo‘lishi kerak. Bundan tashqari xatolikni nisbiy qiymati o‘lchanayotgan massa

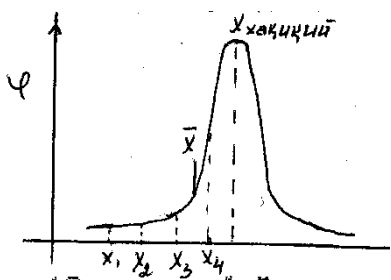
yoki hajm miqdoriga ham bog'liq. Masalan analitik tarozida tortiladigan namuna massasi 0,1 g dan kam bo'lsa, tarozi aniqligidan kelib chiqqan xatolik sezilarli bo'ladi. Eritma hajm byuretkada o'lchanganda uning aniqligi 1 tomchi eritma hajmi 0,04 sm<sup>3</sup> bilan belgilanishini yodda tutmoqlik kerak.

2) **Kimyoviy xatolik** – kimyoviy reaksiyani so'ngigacha to'liq bormasligi sababli kelib chiqadi. Xususan indikatorlar noto'g'ri tanlanishi oqibatida bo'ladigan xatolar ana shu turkumga kiradi. SHuning uchun miqdoriy tahlil uchun tanlangan reaksiya oxirigacha bormog'i va indikator ekvivalent nuqtani aniq ko'rsatmog'i lozim. Turli xatoliklarni kamaytirish maqsadida o'lchov uch bor takrorlanadi va standart eritma bilan bir xil sharoitda o'lchab solishtiriladi. Xatolikni yo'qotishni yana bir yo'li nazorat o'lchovi bilan birga qatorda puch tajriba o'tkazishdir. Masalan: erigan moddaga nurni yutilish miqdori (optik zichlikni) o'lchash uchun fotokolorimetr asbobiga eritma quyilgan kyuveta (stakancha)ni aynan ikkinchisiga, puch tajriba sifatida, erituvchi quyilib eritmani optik zichligi erituvchilikiga nisbatan o'lchanadi.

### 11.5. Tahlil natijalarini o'rtacha qiymatdan chetlanishlarini hisobga olish.

$X_1$  dan  $X_i$  gacha o'lchash natijalari yuqorida ko'rsatilgan sabablarga ko'ra o'rtacha  $X$  qiymatdan farq etadi. Olingan natijalarni  $X_1 - X_i$  absissa o'qiga va bu natijalarni takrorlanish soni (takrorlanish extimolligi) ordinata o'qiga qo'yib nuqtalar birlashtirilsa, natijalarni xaqiqiy qiymat atrofida tarqalish Gauss chizig'i hosil bo'ladi.

Riyoziyot fanidan sizlarga ma'lumki, takroriy o'lchamlar soni qancha ko'paytirilsa o'rtacha qiymatni xaqiqiy qiymatga yaqinlashish extimoli ortadi, tasvirga ko'ra.



$$\bar{X}_{150} = \frac{X_1 + 2X_2 + 4X_3 + 6X_4}{13}$$

13 – takroriy o‘lchashdan chiqarilgan o‘rtacha qiymat 6 marta takrorlangan qiymatga yaqin bo‘lsada xaqiqiy qiymatdan ancha farq qiladi. Xaqiqiy qiymatga mos keluvchi absolyut aniq qiymatga erishish uchun o‘lchovlar sonini ko‘paytirish kerak, bunga esa amalda erishib bo‘lmaydi. SHuning uchun taqriban 10 ta o‘lchashdan, keskin farqlanuvchi 3-4 natija qo‘pol xatolik sifatida tashlab yuboriladi va qolgan 6-7 natijalarni o‘rtacha qiymatdan chetlanishi quyidagi algoritm bo‘yicha ishlab chiqiladi. Bu hisoblardan maqsad, olingan natijalarni o‘rtacha qiymatga muvofiqligini, ishonch chegarasini kafolatlashdan iboratdir. Miqdoriy tahlildan olingan bir-biriga yaqinroq natijalarning oltitasida 98,08 dan 98,24 % gacha qiymatlar bo‘lib, ular quyidagi jadvalda ko‘rsatilgan tartibda matematik statistika usulida ishlab chiqiladi.

N	$X_i$	X	$X_1 - X$	$(X_1 - X)^2$	$S = (X_1 - X)^2$	$S_x = S$	$t_i \cdot S_x$	$t_2 S_x \%$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	98,10%		-0,05	0,00025				
2	98,15	588,89	-0,00	0,0000	0,0229	$6,7610^{-2}$		
3	98,22	6	+0,07	0,0049	6-1	6		
4	98,08	=98,15	-0,07	0,0049				
5	98,10		-0,05	0,0025				
6	98,24		-0,081	0,0081	=0,0676	=0,0276	0,071	0,072
Jami	588,89		0,0229	0,0676				

Jadval mazmuni:

- 1 – paralel tajribalar soni
- 2 – har tajribadan olingan natija
- 3 – o‘rtacha arifmetik qiymat
- 4 – o‘rtacha arifmetik qiymatdan chetlanish
- 5 – chetlanish kvadratlari

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{n-1}}$$

6 – standart chetlanish

Suratda chetlanishlar kvadratlarining yig'indisi  $n$  – paraleltajribalar soni.

7 – o'rtacha qiymatni standart chetlanishi  $S_x = \frac{S}{\sqrt{n}}$

8 – hisoblangan o'rtacha qiymatni ishonch chegarasini topish uchun oxirgi qiymat V.D.Ponomaryov “Analitik kimyo” kitobining II qismi 34 betida keltirilgan Student jadvalidan 0,95 ustunida keltirilgan tegishli koeffitsentga ko'paytiriladi.

**Xulosa:** Topilgan o'rtacha qiymat 0,071 oraliqda ya'ni (98,15 – 0,071) dan (98,15 + 0,071) gacha to'g'riligi kafolatlanadi.

9 – ishonch chegarasini % ifodasi nisbiy xatolik (chetlanish)

$$98,15 - 100\%$$

$$0,071 - x\%$$

$$X\% = \frac{0,071}{98,15} = 0,072\%$$

### Назорат саволлари

1. Miqdoriy tahlilmaqsadi va vazifasi.
2. Miqdoriy tahlilda xatoliklar turi.
3. Absolyut va nisbiy xatoliklar.
4. Miqdoriy tahlilnatijalarini hisoblash.

## XII. GRAVIMETRIK TAHLIL VA UNING TASNIFI. CHO`KTIRISH USULIDA GRAVIMETRIK TAHLILNING ASOSIY AMALLARI.

### 12.1. Gravimetrik tahlilni mohiyati. Tasnifi.

Gravimetriya lotincha **“gravitas”** so'zidan olingan bo'lib, **og'irlik** ma'nosini anglatadi. **Gravimetrik tahlil** (tortma tahlil) - tahlil etilayotgan namunadagi aniqlanuvchi tarkibiy qismni turg'un holda ajratib olib, uning massasini aniq tortishga asoslangan. **Gravimetriyaning asosiy amali**– *analitik tarozida  $\pm 0,0002$  g aniqlikda tortishdan iborat.*





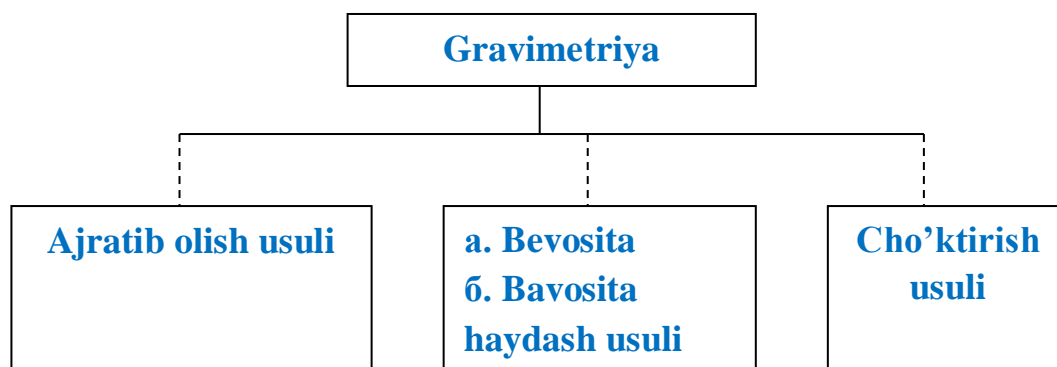
Reaksiya mahsulotini hosil qilish uslubiga ko‘ra gravimetriyani quyidagi turlari mavjud:

- 1) **Xemiogravimetriya** – kimyoviy reaksiya mahsulotini massasini aniq tortish (cho‘ktirish va haydash usullari).
- 2) **Elektrogravimetriya** – elektroliz natijasida elektrod massasini ortishini tarozida tortish.
- 3) **Termogravimetriya** – termik qizdirish natijasida namuna massasini kamayishi aniq tortiladi.

Barcha analitik amallarni bajarish uchun *namunadan*, ± 0,0002g aniqlikda tortib olingan kichik massa **tortim** deyiladi.

**Xulosa: Gravimetrik tahlilning tub mohiyatireaksiya muxsulotini aniq tortish va uning asosida aniqlanuvchi modda miqdorini hisoblashdan iborat.**

Gravimetriyaning quyidagi turlari mavjud:



1. **Ajratib olish usulida**– aniqlanuvchi modda (masalan o‘simlikning kuli) tahlil etiluvchi (dorivor o‘simlik) dan miqdoran ya’ni to‘liq ajratib olib aniq

tortiladi. Tortimning qolgan tarkibiy qismlari kuydirib, cho‘g‘latib haydaladi. Natija quyidagicha hisoblanadi.

$$\text{Kulning \%} = \frac{m_{\text{kul}} \cdot 100}{m_{\text{tortim}}}$$

## 2. Haydash usuli

a) **Bevosita haydash usulidan** namunadan haydalgan mahsulot tutqichga yutdirilib, tutqich massasini ortishiga ko‘ra aniqlanuvchi moddaning miqdori hisoblanadi. Masalan uglevodorod tarkibidagi C va H miqdorini aniqlash uchun, namuna yondiriladi hosil bo‘lgan H<sub>2</sub>O bug‘i va CO<sub>2</sub> gazi kalsiy xlorid va o‘yuvchi natriy to‘ldirilgan tutqichlarga yutdirib tortiladi.

Natija quyidagicha hisoblanadi.

$$\% \text{ H} = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) M_{\text{H}} \cdot 100}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a} \qquad \qquad \qquad \% \text{ C} = \frac{m\text{CO}_2 M_{\text{C}} \cdot 100}{M_{\text{CO}_2} \cdot a}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m_2 - m_1$$

$$m\text{CO}_2 = m_2 - m_1$$

a – tortimning massasi; m<sub>1</sub> va m<sub>2</sub> tutqichning avvalgi va keyingi massasi.

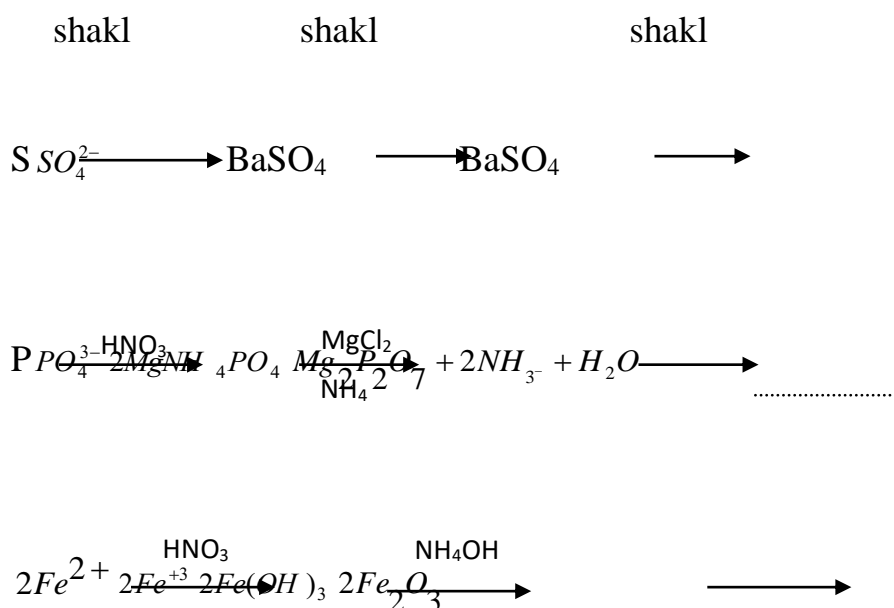
b) **Bavosita xaydash usulida**– aniqlanuvchi modda masalan kristallizatsion suv (yoki namlik) tortimdan batamom haydalgach uning quruq qoldig‘i tortiladi. Natija quyidagicha hisoblanadi.

$$\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}{a}$$

Ajratib olish va haydash usullari nisbatan sodda ammo ko‘pincha aniqlanuvchi moddadagi S, P, Fe elementlarni haydash usuli bilan sof xolda ajratib bo‘lmaydi, bunday xollarda gravimetrik tahlilni murakabroq uchinchi ya’ni **cho‘ktirish usuli** qo‘llaniladi.

Bu usulga muvofiq aniqlanuvchi element cho‘ktiriladi va tortiluvchi shaklga o‘tkazib, tortiladi. Misollar:

Aniqlanuvchi	Cho‘ktiriluvchi	Tortiluvchi
--------------	-----------------	-------------



Cho'ktirish usulida ***namunadagi aniqlanuvchi element kimyoviy reaksiyalar vositasida turg'un tarkibli kimyoviy birikma – tortiluvchi shaklga o'tkazib, tortiladi.***

## 12.2. Gravimetrik tahlil cho'ktirish usulining asosiyamallari.

Cho'ktirish usulida bajariladigan gravimetrik tahlil quyidagi amallardan iborat:

**I. O'rtacha namuna olish.** Namuna o'rtacha ko'rsatgichlik bo'lishi uchun unda aniqlanuvchi ob'ektning turli qismlari aks etishi kerak, buning uchun dorivor o'simlikni turli qismlari aks etgan 400-600g massadagi bosh namuna bir kvadrat metr satxga bir tekis yoyib to'rtidan ikki qismi olinadi va yana kvadrat holda yoyiladi. **Kvartalash** (choraklash) deb ataladigan bu amal bosh namunaning massasi 2-2,5 grammni tashkil etguncha ya'ni laboratoriya namunasi hosil bo'lguncha davom etiriladi.

**II. Tajriba uchun kerakli tortim massasi  $a = b \cdot F$  formula asosida hisoblanadi.** Bu erda  $a$  – tortim massasi  $v$ -tortiladigan shakl massasi (kristall cho'kmalar uchun 0,5 g, amorf cho'kma uchun 0,1 g);  $F$  **analitik omil** – tortiluvchi shakldagi aniqlanuvchi element atom massasi ( $M_A$ )ni indeksiga ko'paytmasini tortiluvchi shakl molyar massasi ( $M_{AmBn}$ )ga nisbati

$$F_{AmBn} = \frac{mM_A \cdot 2 \cdot 56}{M_{(AmBn)}} \quad \text{misol: Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\quad}{160}$$

Namunada aniqlanuvchi (A) elementning taqribiy foiz miqdori (%A) ma'lum bo'lsa tortim (a)

$$a = b \cdot F \cdot 100 / \%A$$

formula asosida hisoblanadi.

**III. Tortimni eritish** uchun uchuvchan erituvchi tanlanadi va uning kerakli hajmi moddani erish kimyoviy tenglamasiga ko'ra quyidagicha hisoblanadi.

$$V_e = 1,5 \cdot a \cdot mM_E \cdot 100 / nM_A \cdot \rho \cdot \%$$

a – tortim,  $M_e$  – erituvchining molyar massasi, m erish tenglamasidagi koeffitsienti,  $M_a$  – eritilayotgan (A) moddaning molyar massasi; n – tenglamadagi koeffitsienti  $\rho$  va % erituvchining zichligi va foiz konsentratsiyasi 1,5 – bir yarim barovar ortiq olinish koeffitsienti.

**IV. Cho'ktirish uchun** ham uchuvchan cho'ktiruvchi tanlanadi cho'ktiruvchining hajmi ham yuqoridagi kabi formula asosida hisoblanadi

$$V_r = 1,5 \cdot a \cdot mM_r \cdot 100 / nM_A \cdot \rho \cdot \%$$

**a) Cho'ktiruvchi quyidagi talablarga javob bermog'i kerak.**

1. Cho'ktiruvchini – EK qiymati eng kichik cho'kma hosil qiluvchi turi tanlanadi. Masalan  $Pb^{+2}$  tuluq cho'ktirish uchun  $EK_{PbCl_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ;

$EK_{PbJ_2} = 1,1 \cdot 10^{-9}$ ;  $EK_{PbS} = 2,5 \cdot 10^{-27}$   $H_2S$  yoki  $(NH_4)_2S$  eritmasi tanlanadi.

2. Cho'ktiruvchi cho'kma sirtidan oson va to'liq yuvilmog'i shart.

3. Uchuvchan erituvchilarni ishlatishi maqsadga muvofiq.

**b) Cho'kma quyidagi talablarga javob berishi shart.**

1. Cho'kmaning EK qiymati  $\leq 10^{-8}$  bo'lishi.

2. Cho'kma yirik kristall shaklida bo'lgani maqsadga muvofiq.

3. Cho'kma tortiluvchi shaklga oson o'tmog'i kerak.

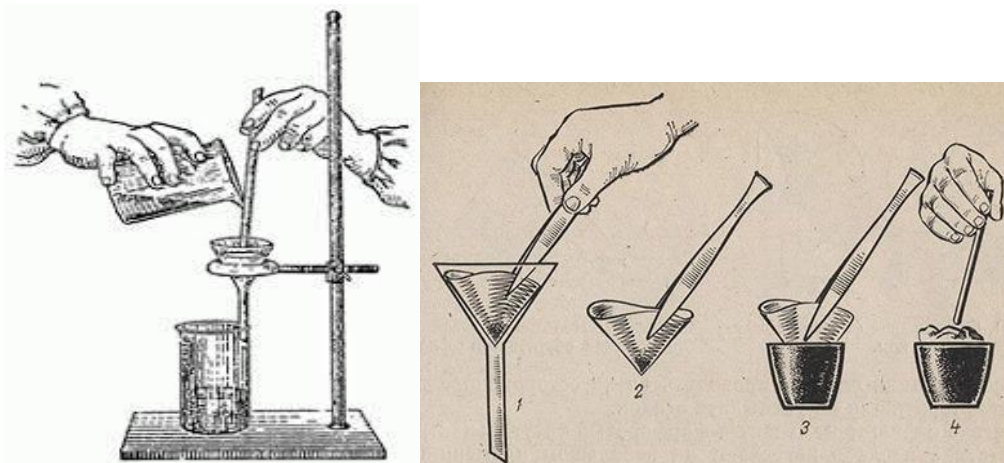
**v) Tortiluvchi (gravimetrik) shakl quyidagi talablariga javob berishi kerak.**

1. Tarkibi formulasiga mos bo'lishi.

2. Atmosfera ta'siri, yuqori haroratli isitishga chidamli bo'lishi kerak.

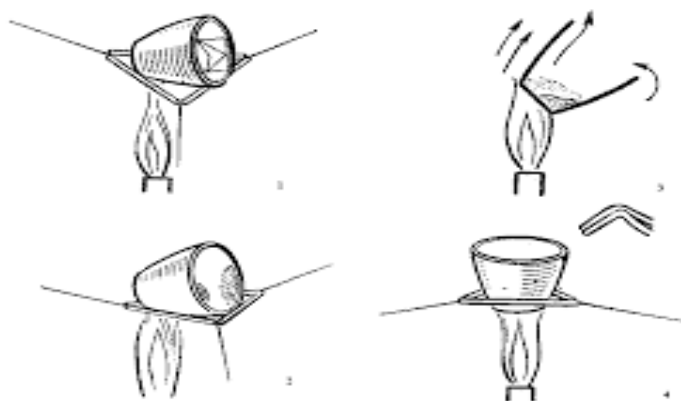
## V. Cho'kmani filtrash va yuvish.

Filtrash uchun kulsiz filtr ishlatiladi. Filtrash jarayonini tezlatish maqsadida filtrdan avval cho'kmaning ustidagi suyuqlik o'tkaziladi, cho'kma 3 marta chayiladi va chayindi bilan filtrga tushiriladi cho'kmani 3 marta yuvilganda uning sirtida qolgan ifloslik analitik tarozida sezilmas darajada kamayadi.



## VI. Quritish, kuydirish, cho'g'latish.

120-130<sup>0</sup>C quritish shkafida cho'kma quritilgach, filtr chinni kosachaga joylanadi va gaz gorelkasini past alangasida sekin kuydiriladi, so'ngra 700-800<sup>0</sup>C mufel pechda massasi o'zgarmas bo'lguncha cho'g'latiladi va eksikatorda sovutib tortiladi.





## VII. Tortish.

Tortiladigan ashyoning taqribiy massasi texnik tarozida aniqlangach analitik tarozida  $\pm 0,0002$  g aniqlikda tortiladi.



## VIII. Natijani hisoblash.

Tortiluvchi shakldagi A elementning massasi  $m_A = b \cdot F$  va (a) tortimdagi aniqlanuvchi element foiz miqdori –  $\%A = b \cdot F \cdot 100/a$  hisoblanadi.

### 12.3. Gravimetrik tahlilni afzalligi va kamchiligi

Gravimetrik tahlilni aniqligi 0,01-0,005% bo‘lib kimyoviy tahlil usullari ichida g‘oyatda yuqori aniqlikka ega. SHuning uchun gravimetriya ba’zi munozarali holatlarda “**arbitraj**” ya’ni muammoni to‘g‘ri echimini beraoladigan-xakam usuli sifatida ishlatiladi.

Asosiy **kamchiligi shundaki ko'p mexnat talab etiladi**. Qator moddalar va farmatsevtik preparatlarning miqdoriy tahlilida qo'llaniladi. Uchuvchan moddalar va xomashyoning namligini undagi qoldiq kul miqdorini aniqlashda, nisbatan ko'proq qo'llaniladi.

### **Nazorat savollart**

1. Gravimetriyani mohiyati, tasnifi.
2. Gravimetriyada mahsulotni olish turlari
3. O'rtacha namuna olish, choraklash usuli.
4. Analitik omil tushunchasi.
5. Bavosita va bevosita xaydash usuli

## **XIII. KRISTALL VA AMORF CHO'KMALAR. CHO'KMANING IFLOSLANISHI. BIRGALASHIB CHO'KISH TURLARI. KOLLOID ERITMALAR VA ULARNING TAHLILDAGIO'RNI.**

### **13.1. Cho'kmalar va ularning xossalari. Kristall va amorf cho'kmalar.**

Analitik reaksiyalarning asosiy belgilaridan biri cho'kma hosil bo'lishidir. Cho'kma hosil bo'lishi, ayniqsa u rangli bo'lganda, darhol seziladigan omildir. Ionlarni murakkab aralashmadan ajratish aksariyat holda cho'ktirish amali bilan bajariladi. Miqdoriy tahlilda ham cho'ktirish usulidan foydalaniladi. Cho'kmalarni ana shu xususiyatlari asosida moddalarni ajratish va aniqlash uchun qator tahlil usullari ixtiro etilgan. Cho'kmalar ikki guruhga tasniflanadi:

1. To'yingan issiq eritma sekin sovitilganda hosil bo'ladigan kristall cho'kmalar.
2. O'ta to'yingan eritmalarni keskin sovitish natijasida hosil bo'ladigan iviq – amorf cho'kmalar.

### **13.2. Cho'kma tuzilishini uning xususiy xossalari va cho'ktirish sharoitiga bog'liqligi**

Moddani eruvchanligi kam bo‘lib cho‘kmaga tushishi cho‘kma tarkibiga kirgan elementlarni xossalriga bog‘liq. Quyida birikma eruvchanligi bilan uni tashkil etuvchi ionlar xususiyatlari orasidagi bog‘lanish qonuniyatlarini ko‘rib chiqamiz. Bir xil ishoralik ionlar birikmalarning qatorida eruvchanlik ion radiusi ortishi va elektromanfiylik kamayishi (yadro zaryadi kvadratini atom radiusiga nisbati) bilan kamaya boradi. Bu hol, ionlar qutblanuvchanligini va kimyoviy bog‘ kovalentligini ortishi bilan izohlanadi. Masalan, kalsiy, stronsiy, bariy sulfatlari qatorida kation radiusini ortishi va  $Z^2/r$  nisbatini kamayishi bilan eruvchanlik kamaya boradi.

Sulfatlar	Ca SO <sub>4</sub>	Sr SO <sub>4</sub>	Ba SO <sub>4</sub>
Ion radiusi, nanometrda	0,104	0,120	0,138
$Z^2/r$	38,5	33,8	29
Eruvchanlik m/l	$4 - 10^{-3}$	$7 - 10^{-4}$	$1 - 10^{-5}$

Bunday qonuniyat qator birikmalar guruhida: sulfidlar, galogenitlar, selenitlar va boshqa, ion elektron konfiguratsiyasi o‘xshash, tuzlarda kuzatiladi. Elementni oksidlanish darajasi ortgan sari, hosil qilgan birikmalar eruvchanligi odatda kamayadi. Masalan, bunday qonuniyatni temir gidroksidlarida kuzatish mumkin.

$$\mathcal{E}_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} / \text{дм}^3 \quad \mathcal{E}_{Fe(OH)_3} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ моль} / \text{дм}^3$$

Ayni vaqtda, qator hollarda ionlarning kimyoviy xossalari o‘zgarishi natijasida oksidlanish darajasini ortishi eruvchanlikni ortishiga olib kelgan hollar ham kuzatiladi. Kationni katta radiusli va oson qutblanuvchi anion bilan cho‘kma hosil qilish ehtimoli ko‘proq. Fikrimizni isboti sifatida tarkibida r-element bo‘lgan kislota qoldiqlarini yirik anionlari: karbonat, fosfat, silikat va arsenatlar ham cho‘kma hosil qilishini aytish kifoya. Anion elektron bulutini qutblanuvchanligi kimyoviy bog‘ kovalentligiga bog‘liq. Cho‘kmalar zarrasining, o‘lchami va



shakliga ko'ra kristall va amorf turlarga bo'linsada ular orasida keskin farq yo'q, chunki amorf cho'kma zarralarini mikroskop ostida kuzatilganda uni tarkibida kristall zarrachalarni ko'rish mumkin. Cho'kmani xossasi uning tarkibi va granulometrik (donadorlik ) tavsifi, ya'ni o'lchami va shakliga bog'liq. Cho'kmani hosil bo'lish tezligi, etilishi, filtrlanish tezligi kabi xossalar ana shu donadorlik o'lchamlariga bog'liq. Tahlilni gravimetrik usullarini ko'pchiligi-cho'kma hosil qilish, uni miqdoran, to'liq ajratib olishga asoslangani uchun cho'kmani 3 xil xususiyati, ya'ni tarkibi, zarrasini o'lchami va shakli muhim ahamiyatga ega. Tahlil tez va aniq bajarilishi uchun aniqlanuvchi modda to'liq va yirik kristall yoki zich amorf cho'kma holda cho'ktirilishi kerak, ana shundagina cho'kma tez filtrlanib oson yuviladigan bo'ladi. Agar cho'kma juda mayda kristallar holda yoki amorf (iviq) holda bo'lsa sekin cho'kadi, filtr teshiklarini qoplab olishi oqibatida sekin fil'trlanadi. Moddaning eruvchanligi uning va erituvchi molekulalarining qutbligiga bog'liq. Qutbli molekulari moddalar dielektrik doimiysi katta, qutbli, erituvchilarda yaxshi eriydi va aksincha molekulari qutbsiz bo'lgan moddalar, masalan, uglevodorodlar, yog'lar qutbsiz erituvchilarda, masalan, benzol, to'rt xlorli uglerod kabi erituvchilarda yaxshi eriydi.

### **13.3. Kristall va amorf cho'kmalarni hosil bo'lish sharoitlari**

Kristall cho'kma hosil bo'lishi ikki jarayonni o'z ichiga oladi:

1. Kristall markazlarni hosil bo'lishi va ularning kristallanish hisobiga yiriklashuvi. Kristallanish boshlanishi uchun eritmadan cho'kish kerak bo'lgan modda zarralaridan kristallanish markazi sifatida qo'shiladi yoki idish devorlari shisha tayoqcha bilan ishqalanadi. (idish devorlari eritmaga tushirilgan tayoqcha bilan ishqalanganda. to'yingan eritmadagi solvatlangan ionlar desolvatlanib, ya'ni birikib assotsiat, ya'ni kristallanish markazini hosil qiladi. Hosil bo'layotgan kristall o'lchami, to'yingan eritmadagi kristallanish markazlari soniga bog'liq. Agar kristallanish markazlari ko'p bo'lsa kristallar mayda, kamroq bo'lsa yirik kristallar hosil bo'ladi. Eritmadagi kristallanish markazlarining soni esa, eritmani

o'ta to'yinganlik holatiga bog'liq. Eritma xaddan tashqari to'yingan bo'lsa, qisqa vaqtda ko'p kristallanish markazlari vujudga kelgani uchun ulardan mayda kristallar hosil bo'ladi.

Cho'kmani hosil bo'lish jarayoniga quyidagi omillar ta'sir etadi:

- Haroratortgandaeruvchanlikortadi.

- Kichik kristallarni erishi hisobiga eritma o'ta to'yingan holatga o'tadi, bu esa boshqa kristallarni yiriklashuviga olib keladi.

Shuning uchun isitilgan, to'yingan eritma sekin-asta sovitilganda kristallar massasi sekin orta boradi va yiriklashadi. Kristall cho'kma hosil bo'lishi uchun, cho'kma hosil qiluvchi ionlar konsentratsiyalari juda katta yoki kichik bo'lmasligi kerak. Eruvchanligi yaxshi bo'lgan moddalar, masalan kalsiy sulfati, yirik kristallar hosil qiladi, chunki bunday modda eritmalarini (metastabillik) barqarorlik oralig'i kengroq, ya'ni to'yingan va o'ta to'yingan eritmalarini konsentratsiyalarini farqi kattaroq bo'ladi.

- Cho'ktiruvchi eritmani qo'shish tezligi ham zarralar o'lchamiga ta'sir etadi. Cho'ktiruvchi eritma tez qo'shilganda konsentratsiya (metastabillik ) o'ta to'yinishi chegarasida ortib ketib, mayda kristallar hosil bo'ladi. Cho'ktiruvchi sekin-asta, aralashtirib qo'shilganda yirik, kristallik, cho'kma hosil bo'ladi.

2. Cho'kmani shakllanish vaqti-cho'kma yetilishi deb ataladi. Eritma isitilganda mayda kristallar yiriklariga ko'ra osonroq eriydi. Qayta, sekin sovitilganda yirikroq kristallar sirtiga qoplanib, kristallni yiriklashuvi, etilishiga sabab bo'ladi.

Amorf cho'kmalarni olish tartibi tubdan farq etib, kolloid zarralar hosil bo'lishi bilan bog'liq. Kolloid eritma hosil bo'lib qolmasligi uchun, amorf cho'kmalar o'ta to'yingan eritmalaridan tez cho'ktiriladi va tindirmasdan filtrlanadi.

#### **13.4.Birgalashib cho'kish va uning turlari**

To'qqizinchi ma'ruzada birgalashib cho'kish konsentirlash usullaridan biri sifatida ko'rib chiqilgan edi. Birgalashib cho'kishni ketma-ket, ya'ni kasrli

cho‘kishdan farqini bilish lozim. Kasrli cho‘kishda turli ionlar bir-xil cho‘ktiruvchi ta’sirida, eruvchanlik ko‘paytmalarining qiymatiga ko‘ra cho‘kadi. Masalan: bariy, stronsiy, kalsiy sulfatlari. Birgalashib cho‘kish natijasida cho‘kma ifloslanadi.

Birgalashib cho‘kishni ikki turi mavjud bo‘lib, biri **adsorbsion cho‘kish** – ya’ni cho‘kmaning sirtiga adsorbsiyalanish natijasida cho‘kish bo‘lsa, ikkinchisi **okklyuziya** hodisasi – ya’ni kristall hosil bo‘lish jarayonida uni ichki (defekt) bo‘shliqlariga, radiusi cho‘ktiriluvchi ionga teng bo‘lgan, begona ionni kirib birgalashib cho‘kishidir.

Okklyuziyaning yana bir sababi **Izomorfizm hodisasi** bo‘lib, cho‘ktirilayotgan modda kristall panjarasining tugunlaridagi ionni, o‘lchami yaqin bo‘lgan begona ionga almashinib, kristall hosil bo‘lishidir. Birgalashib cho‘kish hodisasi, cho‘kmani ifloslanishi oqibatida miqdoriy tahlil natijalariga salbiy ta’sir etadi, ya’ni xatoliklarga sabab bo‘ladi.

Birgalashib cho‘kishni bartaraf qilish yo‘llari:

1. Cho‘ktiruvchi bilan cho‘kma yuvilganda cho‘kma sirtidagi adsorbsion iflosliklar tozalanadi.
2. Okklyuzion ifloslanishdan qutilish uchun cho‘kma qayta kristallanadi.
3. Birgalashib cho‘kish katta sirtga ega bo‘lgan amorf cho‘kmalarda ko‘proq kuzatiladi, shuning uchun kristall cho‘kma hosil qilish maqsadga muvofiqdir.

### **13. 5. Kolloid eritmalarini tahlilda qo‘llanishi.**

Kolloid hosil bo‘lgan hollarda moddani cho‘ktirish qiyin bo‘lib qoladi. Masalan sulfidlar, yomon eriydigan moddalarning kolloid zarrachalari to‘yingan eritmada muallaq holda mavjudligi sababli ularni na filtr va na sentrifugada ajratib bo‘lmaydi. Bunday hollarda kolloid hosil bo‘lmaslik choralari yoki kolloid zarrachalarini buzish choralari ko‘riladi.

### **13.6. Kolloid zarrachaning mohiyati**

Biror moddani juda mayda zarrachalarini boshqa bir modda molekulari orasida bir tekis tarqalishidan hosil bo‘lgan sistema **dispers sistema** deb ataladi. Bir tekis tarqalgan zarrachalar **dispers faza**, tarqalgan erituvchi molekulari –

**dispers muhit** deyiladi. Dispers sistemalar (tizimlar) bir-biridan disperslik (ya'ni zarralarni mayinligi) darajasi bilan farqlanadi. Dispers fazani tashkil etuvchi zarrachalar o'lchami qancha kichik bo'lsa disperslik darajasi shunchalik yuqori hisoblanadi.

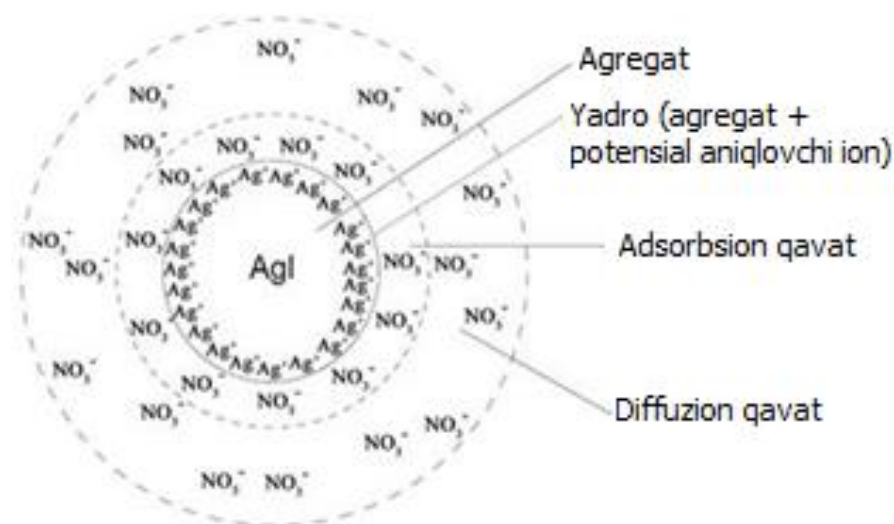
Disperslik darajasiga ko'ra eritmalar quyidagi turlarga bo'linadi.

Dispers faza zarrasini o'lchami nanometrda

1	Chin eritma	1 nm
2	Kolloid eritma	1 nm – 100 nm
3	Suspenziya (loyqa suv)	100 nm dan katta
4	Emulsiya	100 nm dan katta

Chin eritmalarda dispers zarra erigan moddani alohida molekulalaridan iborat bo'ladi, tabiiyki ularni o'lchami juda kichik bo'lgani uchun mikroskop ostida ham ko'rinmaydi. Shuning uchun chin eritmalar bir jinslidir. Aksincha suspenziya va emulsiyalar bir jinsli emas, ya'ni tiniq emas, mikroskop ostida dispers faza zarrachalarni kuzatish mumkun. Filtr teshiklaridan suspenziya zarralari yirikligi sababli o'taolmaydi, ammo kolloid zarrachalar o'tib ketadi. SHuning uchun kolloid eritma dispers fazasini dispers muhitidan (sistemasidan) filtrlash yo'li bilan ajratib bo'lmaydi.

**Kolloid zarracha** – zaryadli (ishorali) zarrachalar hosil bo'lishi sababli vujudga keladi. Masalan:  $\{Aq1 \cdot n1 (n-x) K^+\}^{x-} + XK^+$



Bu misolda Aql- yadro, nl- adsorbsion qavat:  $(n-x) K^+$  - diffuzion qavat,  $\{Aqlnl^-(n-x) K^+\}^{x-}$  esa mitsella yoki kolloid zarracha deb ataladi. Agar kolloid eritmaga kuchli elektrolit eritmasidan bir oz qo‘shilsa, eritmani ion kuchi ortib, diffuzion qavat siqilishi natijasida mitsella yoki zol-zarrasi zaryadsizlanishi, o‘zaro qo‘shilib yiriklashuvi **koagulyasiya** deb ataladi: yiriklashgan zarralarni cho‘kmaga cho‘kishi **sedimentatsiya** deb ataladi. Bunday cho‘kmalar distillangan suv bilan yuvilsa, diffuzion qatlamdagi ionlar yuvilib ketadi, natijada zarrachalar yana zaryadlanib, o‘zaro itarilib, eritma yana kolloid holga o‘tadi. Cho‘kmani kolloid eritma hosil qilib erish jarayoni **peptizatsiya** deyiladi. Kolloid eritmalardagi cho‘kmani to‘liq ajratib olish mushkul bo‘lgani uchun tahlil vaqtida kolloid eritma hosil bo‘lmaslik choralari ko‘rinadi.

Ular quydagilardan iborat:

1. Temperaturani oshirish.
2. Elektrolit (masalan  $NH_4Cl$ ) eritmasidan qo‘shish. Elektrolit eritma kolloid eritmani koagulyasiyasi (yiriklashib cho‘kish) ga sabab bo‘ladi.

Peptizatsiya hodisasini bartaraf etish uchun filtrdagi cho‘kma distillangan suv bilan emas, balki elektrolit (ammoniy xlorid yoki xlorid kislota) eritmasi bilan yuviladi.

### Nazorat savollart

1. Kristall va amorf cho‘kmalarni hosil bo‘lish shart-sharoiti.

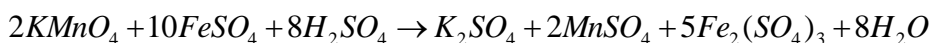
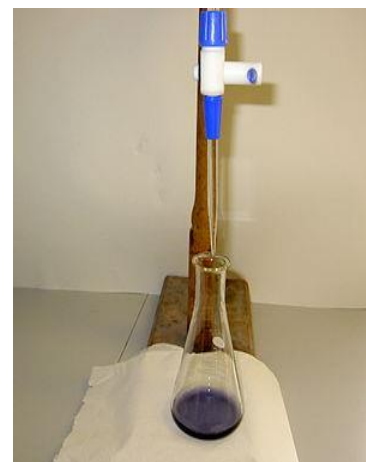
2. Cho'kmani shakillanish vaqti-cho'kma etilishi
3. Birgalashib cho'kish va uning turlari.
4. Kolloid zarrachahosil bo'lish sharoiti.
5. Koagulyasiya, sedimentatsiya, peptizatsiya jarayoni.

#### **XIV.TITRIMETRIK TAHLIL. ASOSIY TUSHUNCHALARI.**

#### **TITRIMETRIYADA QO'LLANILADIGAN REAKSIYALARGA QO'YILADIGAN TALABLAR. TITRIMETRIK TAHLIL TASNIFI**

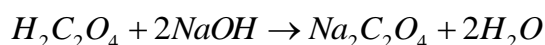
#### **14.1.Titrimetrik tahlil mohiyati . Tasnifi. Qo'llanadigan reaksiyalarga qo'yilgan talablar.**

Kimyoviy tahlil usullari orasida gravimetrik (tortma) tahlil usuli eng aniq usuldir. Lekin bu usulning kamchiligi modda va idishlarni tortishga ko'p vaqt ketishidir. Tahlilni bunday sekin bajarilishi amaliy ish talablariga ko'pincha javob beraolmaydi. Masalan, biror texnologik jarayonni (domna yoki marten protsesslarini) kimyoviy nazorat qilishda, brakni oldini olib, jarayonni kerakli tomonga yo'naltirish uchun tahlil natijalari tez tayyor bo'lishi kerak. O'z vaqtida olinmagan natijalar, aniq bo'lsa ham, keraksiz bo'lib qoladi. Hajmiy tahlil tezlik jihatidan gravimetrik tahlilga nisbatan katta afzalliklarga ega. Masalan, mor tuzi tarkibidagi temir (II) miqdorini tortma tahlil usuli bilan aniqlashga ko'p vaqt talab etiladi, qachonki bu ishni titrimetrik usulda bir necha daqiqa ichida bajarish mumkin.



O'lchov idish – byuretkadan sarf bo'lgan aniq konsentratsiyali reagent eritmasi hajmini aniqlab, aniqlanuvchi modda eritmasining hajmini bilgan holda, ekvivalentlar qonuni bo'yicha, tahlil qilinuvchi eritmaning konsentratsiyasini, hamda aniqlanuvchi modda miqdorini topish mumkin. **Titrimetrik yoki hajmiy tahlil**– miqdoriy tahlil usuli bo'lib, unda o'zaro ta'sirlanuvchi moddalar eritmalarining hajmini aniq o'lchashga asoslangan (1-rasm). Usulning nomi

“**titr**” soʻzidan olingan boʻlib, u **1 sm<sup>3</sup> eritmadagi erigan moddaning grammlar sonini anglatadi** va T – harfi bilan belgilanadi.  $T = E \cdot N / 1000 \text{ g/sm}^3$ . Masalan, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ning titri 0,0049 g/sm<sup>3</sup> ga teng deyilsa, shu eritmaning har bir ml da (sm<sup>3</sup>) 0,0049 gH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> boʻlishini koʻrsatadi. Titri aniq boʻlgan eritmalar titrlangan eritma (**titrant**)lar deyiladi. Titrlangan eritmalar byuretkaga solinib tekshiriluvchi eritmaga oz – ozdan qoʻshiladi. Bu jarayon **titrlash** deb ataladi. Titrlash ekvivalent nuqtaga etguncha olib boriladi. Titrlash davomida titrlanuvchi eritmaga qoʻshilgan titrantni ekvivalent, teng kuchli miqdori (yaʼni Titrant eritmasini hajmi) – **titrlashni ekvivalent nuqtasi** deyiladi. Ekvivalent nuqta turli usullar bilan, koʻpincha indikator eritmasi rangining oʻzgarishi bilan aniqlanadi. Masalan, aniq konsentratsiyali oksalat kislotasi bilan fenolftalein indikatorini ishtirokida ishqorning konsentratsiyasini aniqlash mumkin.



Стандарт Титр-чи  
эритма эритма

$$N_{NaOH} = \frac{N \cdot V_{H_2C_2O_4}}{V_{NaOH}}$$

Fenolftalein rangi titrlash kolbasida oz miqdorda kislota boʻlganda ham rangsizligicha qoladi. Kislotaning hammasi ishqor bilan taʼsirlashib boʻlgandan soʻng (ishqorning 1 tomchi ortiqcha miqdori eritma pH ini oʻzgartirishi natijasida) fenolftalein pushti rangga kirib ekvivalent nuqtaga yetilganligini bildiradi.

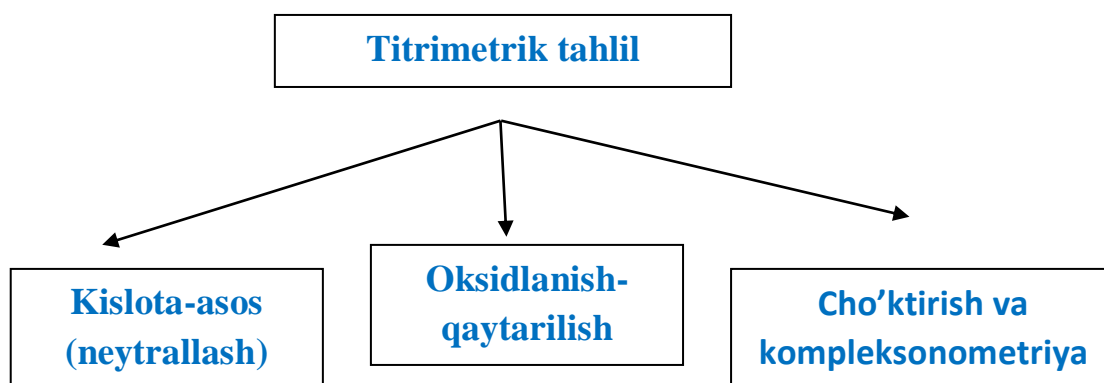
**Usulning sezgirligi va aniqligi:** titrimetrik tahlil aniqlanuvchi modda miqdori 1% dan ortiq boʻlgan hollardagina bajariladi. Titrimetrik tahlil usulining aniqligi gravimetrik usulga nisbatan pastroq boʻlib, 0,2% ni tashkil etadi. Lekin tartib bilan ishlaganda ikkala usulda olingan ish natijalarning farqi oz boʻladi. Hajmiy tahlil usulining soddaligi va tezkorligi sababli tahlilda koʻp qoʻllaniladi. Gravimetrik va titrimetrik tahlil usullarining 3 asosiy farqi bor.

	Titrimetriyada	Gravimetriyada
Miqdoriy analiz	Sarflangan titrant hajmi boʻyicha bajariladi	Olingan choʻkmaning aniq ogʻirligi boʻyicha bajariladi

Aniqlanuvchi moddaga	Titrant ekvivalent miqdorda qo‘shiladi	Reagent 1,5 barobar ortiqcha qo‘shiladi
Qo‘llaniladigan reagent turlari	Neytrallanish, oksidlanish – qaytarilish, cho‘ktirish va boshqalar	Faqat cho‘ktirish

### Tasnifi:

Qo‘llaniladigan reaksiya turiga qarab titrimetrik tahlil 3 guruhga bo‘linadi.



Tasnifdan, tahlil usulida kimyoviy reaksiyaning har xil turlaridan foydalanilishi ko‘rinib turibdi. Lekin, u yoki bu aniq bir reaksiyalardan tahlilning asosi sifatida foydalanish uchun ular qator talablarga javob berishlari zarur.

### Titrimetriyada qo‘llaniladigan reaksiyalarga qo‘yiladigan talablar:

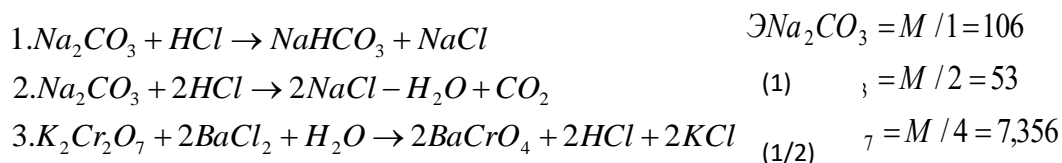
1. Aniqlanuvchi modda bilan titrant o‘rtasida reaksiya tez borishi;
2. Reaksiya chapdan o‘ngga 100% borishi, ya’ni muvozanat doimiysining qiymati  $10^8$  dan kam bo‘lmasligi;
3. Har xil qo‘shimcha reaksiyalar bormasligi;
4. Qo‘shiladigan reaktiv faqat aniqlanuvchi modda bilan ta’sirlanishi;
5. Ekvivalent nuqtani aniqlash uchun tegishli indikator bo‘lishi kerak.

### 14.2. Titrantlarni (ishchi eritmalarni) tayyorlash va ularni standartlash (standart moddalarga qo‘yilgan talablar).

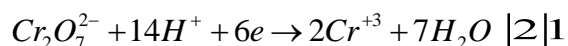
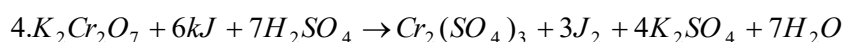


Analitik kimyoda titrant eritmalarining konsentratsiyalari normalda ifodalanadi. **Normal konsentratsiya** – 1 litr eritmadagi erigan moddaning gramm – ekvivalent miqdori.

**Gramm ekvivalent. Moddaning 1 gramm vodorod ioniga yoki bir valentli boshqa ionga teng kuchli bo'lgan, oksidlanish – qaytarilish reaksiyalarida esa, olingan yoki berilgan elektronlarni bittasiga to'g'ri kelgan miqdori uning gramm ekvivalenti** deyiladi. Bir moddaning gramm – ekvivalenti turli reaksiyalarda turlicha bo'ladi:  $F(\text{э})$  – эквивалент омили



Kaliy dixromatning bir molekulasini 4 ta bir zaryadli xlor ioniga ekvivalent.



$$\text{э}_{K_2Cr_2O_7} = M / 6 = 49$$

$$F(\text{э})(K_2Cr_2O_7) = 1/6 \quad F(\text{э})(J_2) = 1/2$$

Shunday qilib, gramm – ekvivalent o'zgarish kattalik bo'lmay, reaksiya harakteriga bog'liq ravishda o'zgarib turadi. **Ishchi eritmalar** – tahlillanuvchi eritmalarini titrlab, ularni konsentratsiyasini aniqlash uchun ishlatiladigan eritmalar – titrant yoki ishchi eritma deyiladi. Ishchi eritmaning titri standart eritmalarining titri bo'yicha topiladi.

**Standart eritmalar** – boshlang'ich moddani analitik tarozida tortib, o'lchov kolbasida eritib, eritmaning hajmi kolbaning belgisigacha (menisk chizig'i) suv bilan suyultirib tayyorlanadi.

1. Eritmaning titri quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$T = \frac{a}{W} \text{ g / cm}^3$$

$a$  - eritilgan moddaning massasi, g.

$W$  - o'lchov kolbasining hajmi, (ml yoki  $\text{sm}^3$ ).

**2. Ishchi yoki standart eritma tayyorlash uchun tortim miqdorini hisoblash.**

$$a = \frac{\vartheta \cdot N \cdot W}{1000}$$

$a$  - modda massasi, g.

$N$  - eritma normalligi, (g ekv/l).

$W$  - eritma hajmi, ( $\text{sm}^3$ ).

$\vartheta$  - gramm - ekvivalent.

**3. Tortim bo'yicha eritmaning normalligi:**  $N = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{\vartheta \cdot W} \text{ g} \cdot \text{ekv}$

**4. Normallik bo'yicha titrni hisoblash:**  $T = \frac{\vartheta \cdot N}{1000} \text{ g} / \text{cm}^3$

**5. Tuzatish koeffitsienti:**  $K = \frac{N_{\text{амал}}}{N_{\text{назар}}} N_{\text{амал}} = K \cdot N_{\text{назар}} = K \cdot 0,1$

Standart va ishchi eritmalar – titri aniq eritmalaridir. Standart eritmalar boshlang'ich (standart) moddalardan tayyorlanadi.

Standart moddalarga qo'yilgan talablar:

1. Kimyoviy toza bo'lishi kerak.
2. Moddaning tarkibi uning formulasiga to'la mos kelishi lozim.
3. Modda quruq hamda eritma holda barqaror bo'lishi.
4. Moddaning gramm - ekvivalent qiymati mumkin qadar katta bo'lishi lozim.
5. Suvda yaxshi erishi kerak.

**14.3. Eritmalarni tayyorlash, standartlash. Tortimni hisoblash formulasini keltirib chiqarish.**

Oksalat kislotasining  $200\text{sm}^3$   $C = 0,1$  N standart eritmasini tayyorlash uchun tortimni hisoblash.

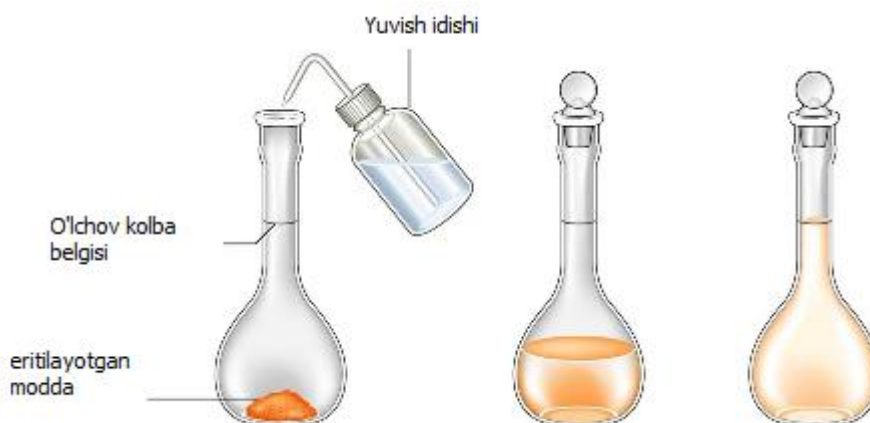
$$M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126 F_{\vartheta} = \frac{1}{2} \vartheta = \frac{M}{2} = 63$$

$$0,1 - 1000\text{cm}^3 \text{ эритмада} \rightarrow 0,1 \cdot 63\text{g} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

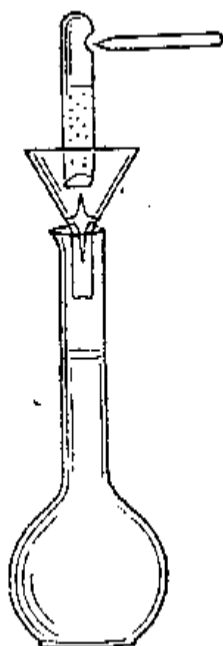
$$200\text{cm}^3 \rightarrow a \cdot \text{z}p$$

$$a = \frac{\text{Э} \cdot W \cdot N}{1000} = \frac{63 \cdot 200 \cdot 0,1}{1000} = 1,26\text{g}$$

Texnik tarozida tortib olingan 1,26 g kislota analitik tarozida aniq tortilib, miqdoran 200 sm<sup>3</sup> hajmli o‘lchov kolbasiga o‘tkaziladi. Tortim oz miqdordagi suv bilan eritilib, so‘ng suvning hajmi o‘lchov kolbasining belgisigacha etkaziladi.



Ko‘pincha aniq konsentratsiyali eritmalar tayyorlash uchun fiksonallardan foydalaniladi. **Fiksonal** – **moddaning miqdori aniq bo‘lgan kavsharlangan ampuladan iborat**. Ampuladagi modda 1 litrli o‘lchov kolbasiga miqdoran o‘tkazilib, eritilsa fiksonal etiketkasida ko‘rsatilgan konsentratsiyali eritmalar hosil bo‘ladi. Standart modda talablariga javob bermaydigan moddalardan ishchi eritmalar tayyorlanganda ulardan avval taxminiy konsentratsiyali eritmalar tayyorlanib, standart eritma bo‘yicha konsentratsiyasi aniqlanadi.



#### 14.4. Kislota – asos usulida titrlash

Kislota asos usulida titrlash neytrallanish reaksiyasiga asoslangandir.



Kislota – asos usulida titrlash ishlatilayotgan titrant turiga ko‘ra 2 ga bo‘linadi:

1. **Atsidimetriya**– titrant, kislota eritmaları (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
2. **Alkalimetriya**– titrant, ishqor eritmaları (KOH, NaOH)

Kislota eritmaları boshlang‘ich moddaga qo‘yilgan talablarga javob bermaydi. SHuning uchun, atsidimetriyada kislotalarni  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  eritmaları bo‘yicha standartlanadi.

Alkalimetriya usulida ham ishqordan aniq tortim bo‘yicha eritma tayyorlab bo‘lmaydi, chunki ishqor o‘ziga atmosferadan namlikni, karbonat angidridni yutadi. Shuning uchun ishqordan avval taxminiy konsentratsiyali eritmalar tayyorlanib,  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  bo‘yicha standartlanadi.

Kislota – asos usulida titrlashning titrant, standart va indikatorlari.

Titrantlar

Standartlar

Indikator

Alkalimetriya	Ishqor eritmalari	Oksalat kislotasi ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ )	Metiloranj Fenolftalein
Atsidimetriya	Kislota eritmalari	Soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ Bura $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Metiloranj, Fenolftalein

### Nazorat savollari

1. Titrimetrik usullar ta'rifi.
2. Kislota-asosli titrlash turlari.
3. Boshlang'ich moddaga qo'yilgan talablar
4. Standart va titrant eritmalarining ta'rifi

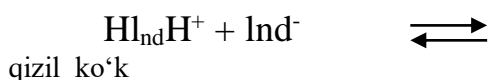
## XV. KISLOTA-ASOS INDIKATORLARI. INDIKATORLARNING ION, XROMOFOR VA ION-XROMOFOR NAZARIYALARI. KISLOTA-ASOS USULIDA TITRLASH EGRILARINI CHIZISH VA TAHLIL ETISH.

### 15.1. Kislota-asos indikatorlari.

Kislota – asos titrlash indikatorlari deb, **eritma pH ning tor doirasida, o'z rangini o'zgartiruvchi moddalarga aytiladi.** Bularga lakmus, fenolftalein, metiloranj va boshqalar kiradi.

Indikatorlar nomi	Neytral eritmadagi rangi	Ishqoriy eritmadagi rangi
Lakmus	Binafsha	Ko'k
Metilzarg'aldog'i	To'q sariq	Sariq
Fenolftalin	Rangsiz	Pushti

Rang o'zgartirish pH oralig'i reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiatiga bog'liq bo'ladi. Neytrallanish usuli indikatorlari kuchsiz organik kislota yoki asos xossasiga ega bo'lgan, protonlashgan (ionlashmagan) va deprotonlashgan (ionlashgan) holatida turli rangga ega bo'lgan moddalardir. Lakmusni ionlashmagani qizil, ionlashgani ko'k rangda bo'ladi.



Ikkala holatda ham rangli indikatorlar ikki shakli deyiladi. Agar bir holatdagina rangli bo'lsa, bunday indikatorlarni bir shakli deyiladi. Misol uchun fenolftalein-kislotali muhitda rangsiz, ishqoriy muhitda qizil rangga ega bo'ladi.

### 15.2. Indikatorlarni ion, xromofor va ion-xromofor nazariyalari.

Indikatorlarni rangini o'zgarishini tushuntiruvchi, bir-birini to'ldiradigan 2 ta nazariya mavjud.

1) **Ion nazariyasiga asosan** ionlashgan va ionlashmagan holatda indikator rangi turlicha bo'ladi.



2) **Xromofor nazariyasi bo'yicha** muhitni, pH o'zgarishi bilan xromofor guruhini hosil bo'lishi yoki o'zgarishi hisobiga indikator molekulasida o'zgarish yuz beradi. Ularga:

**Xromoforlar**  
(rang hosil qiluvchilar)

**Auksoxromlar**  
(rangni kuchaytiruvchilar)



- xinoid guruh

- NH<sub>2</sub>, - NR<sub>3</sub> guruh

O = N N <- N oksi guruh

- OCH<sub>3</sub> va boshqalar

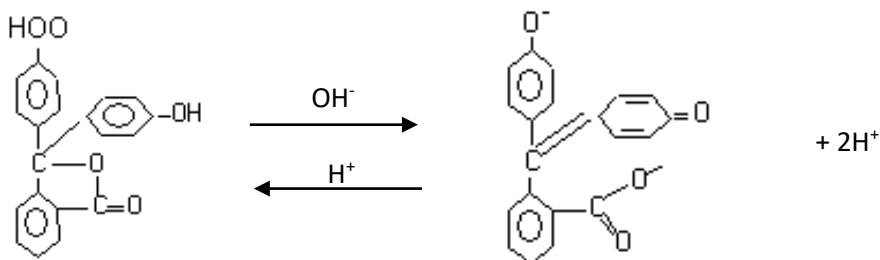
H - O - N < - gidroksam guruh

- N = N - - azo guruh

= N - NH - - gidroazo guruh

Hozirgi vaqtda bu ikki nazariya bitta ion-xromofor nazariyasiga birlashgan va indikatorlarni rang o'zgarishi, protolitik nazariyasi orqali tushuntiriladi. Neytrallanish usulida ko'p ishlatiladigan ikkita indikator haqida batafsil to'xtaymiz.

Fenolftaleyn 3-fenilmetan indikatorlari turkumini vakilidir.

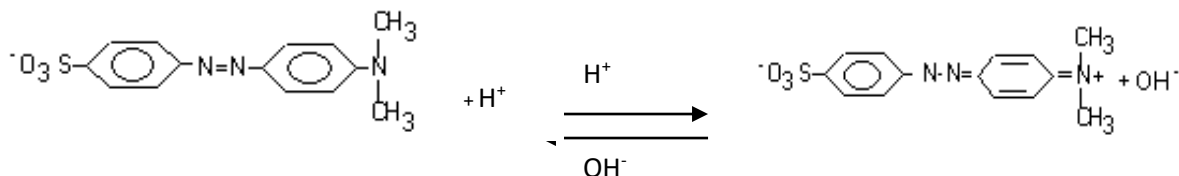


$H_2Ind$  rangsiz  $pH < 8$

$Ind^{2-}$  кизил  $pH > 9$

Fenolftalein oq kukun modda bo'lib, indikator sifatida uni 50% spirttdagi 0,1% eritmasi ishlatiladi.

**Metiloranj azo- guruhi tutgan indikatorlar turkumini vakilidir.**



$Ind^-$  сарик  $pH > 4,4$

$HInd$  қизил  $pH < 3,4$

Neytral,  $pH > 4,4$  va ishqoriy muhitda metiloranj proton yo'qotgan (deprotonlashgan) - shaklda, sariq rangda bo'ladi. Kislotali muhitda metiloranj protonlashadi va xinoid shaklidagi xromofor guruhini hisobiga qizil rang hosil qiladi. Eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasi o'zgarishi bilan muvozanat o'ngga yoki chapga siljiydi.



### 15.3. Indikatorlarni rang o'zgartirish oralig'i.

Indikator rangini o'zgartirishiga to'g'ri keladigan pH oraligini, **indikatorni rang o'zgartirish oralig'i** deyiladi. Har bir indikator o'z rangini o'zgartirish pH oralig'iga ega va u dissotsiatsiya (ionlanish kattaligi) doimiysiga bog'liq.



$$K = \frac{[H^+][\ln d^-]}{[H \ln d]} [H^+] = K \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \text{ tenglikni logarifmlaymiz}$$

$$\lg[H^+] = \lg K + \lg \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \text{ ikki tomonni } -1 \text{ ga ko'paytirsak}$$

$$-\lg[H^+] = -\lg K - \lg \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \text{ yoki } pH = pK - \lg \frac{[H \ln d]}{[\ln d^-]} \text{ bo'ladi.}$$

Ekvivalent nuqtaga yaqin, muhit kuchsiz kislotali bo'ladi. Ionlashmagan (Hln d) –90% ionlashgani (ln d) –10%. Demak indikatorni ionlashmagan holati

$$pH = pK - \lg \frac{90}{10} = pK - \lg 10 = pK - 1 \text{ gacha bo'ladi.}$$

Indikator rangini ionlashganini ionlashmaganidan miqdori 10 baravar ko'p bo'lganda sezamiz. (ln d) 90% dan ko'p va (Hln d) 10% dan kichik. Indikatorni ionlashgan holati  $pH = pK - \lg \frac{10}{90} = pK - \lg 10^{-1} = pK + 1$  da kuzatiladi. SHunday qilib indikator rangini o'zgartirishi  $pH = pK \pm 1$  oralig'ida bo'ladi.

Bu formula orqali istalgan indikatorni PK si ma'lum bo'lsa, rang o'zgartirish pH oralig'ini hisoblash mumkin.

Metil oranj  $pK = 4$   $pH = 4 \pm 1$  qizil 3 >> 5 sariq.

Fenolftalein  $pK = 9$   $pH = 9 \pm 1$  rangsiz 8 >> 10 qizil.

Indikatorni (Hln d) va (ln d) holat i teng bo'lganda uni dissotsiatsiya doimiysiga to'g'ri kelgan pH ni indikatorni **titrlash ko'rsatgichi** deyiladi va u pT holida belgilanadi. Fenolftalein uchun  $pT=9$ , metiloranj uchun  $pT=4$  gateng.

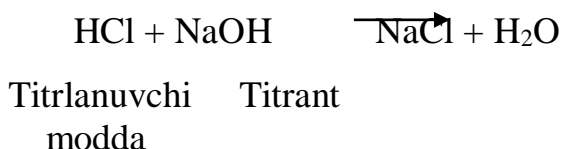


#### 15.4. Kislota-asos usulida titrlash egrilarini chizish va tahlil etish.

**Kislota-asos titrlash egriligi-eritma pH ni asta-sekin qo'shilayotgan titrant hajmiga bog'liq ravishda o'zgarib borishini ko'rsatuvchi egrilikdir.**

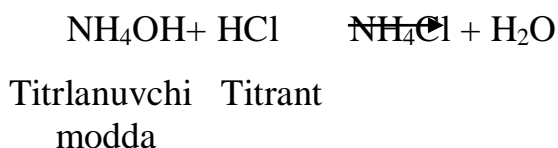
Titrlash egriligini chizish, indikatorni to'g'ri tanlash uchun zarur. Titrant va titrlanuvchi moddaga qarab 3 xil kislota-asos titrlash turlari bor.

##### 1. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash.

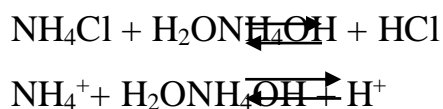


Hosil bo'lgan tuz gidrolizga uchramaydi. SHuning uchun ekvivalent nuqtada muhit neytral pH=7.

##### 2. Kuchsiz asosni kuchli kislota bilan titrlash.



Hosil bo'lgan tuz qisman gidrolizlanadi.



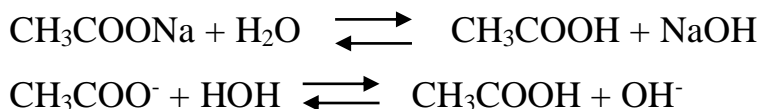
Muhit kuchsiz kislotali. pH tiddan kichik.

##### 3. Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlash.



Titrlanuvchi    Titrant  
modda

hosil bo'lgan tuz qisman gidrolizlanadi.



Muhit kuchsiz ishqoriy.

**Kislota – asos titrlash egriligi-eritma pH ni (ordinata) qo‘shilayotgan titrant hajmiga (absissa) bog‘liqligi bo‘lib, u ikkita savolga javob beradi:**

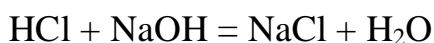
**1. Moddanitrimetriktahlilusulidaaniqlashmumkinyokimumkinemasligi.**

**2. Agar mumkin bo‘lsa, ekvivalent nuqtani aniqlash uchun qaysi indikatorni qo‘llash mumkinligi.**

Titrlash egri chizig‘ini chiqarish uchun titrlanuvchi eritma pH ni, kislota va asoslarni dissotsiatsiya doimiysidan keltirib chiqarilgan formulalardan foydalaniladi.

Hisoblashlarni soddalashtirish uchun eritmalarning konsentratsiyalari o‘zaro teng 0,1N va titrlash oxirigacha hajm doimiy 20,00 ml deb qabul qilamiz. Bunda maksimum 0,3 pH (lg2) xatolik yo‘l qo‘yilib, uni e‘tiborga olmaslik mumkin.

**1. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlash egri chizig‘ini keltirib chiqarish.**



0,1N 0,1N

1) Dastlabki holat yani titrlash boshida

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 0,1 = 1$$

$$\text{Ekviv nuqttagacha } C_{\text{HCl}} = \frac{V_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1$$

2) 10 ml NaOH

$$C_{\text{HCl}} = \frac{20 - 10}{30} \cdot 0,1 = 0,33 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ pH} = 2 - \lg 3,3 = 1,5$$

3) 17,5 ml NaOH pH= 2,0

4) 19,8 ml NaOH pH= 3,0

5) 19,9 ml NaOH pH= 4,0

**5) Ekv. nuqtada muhit neytral pH= 7,0**

Ekv. nuqtadadan keyin

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} 10^{-14}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}} C_{\text{NaOH}}} \cdot 0,1 \quad [\text{H}^+] = \dots$$

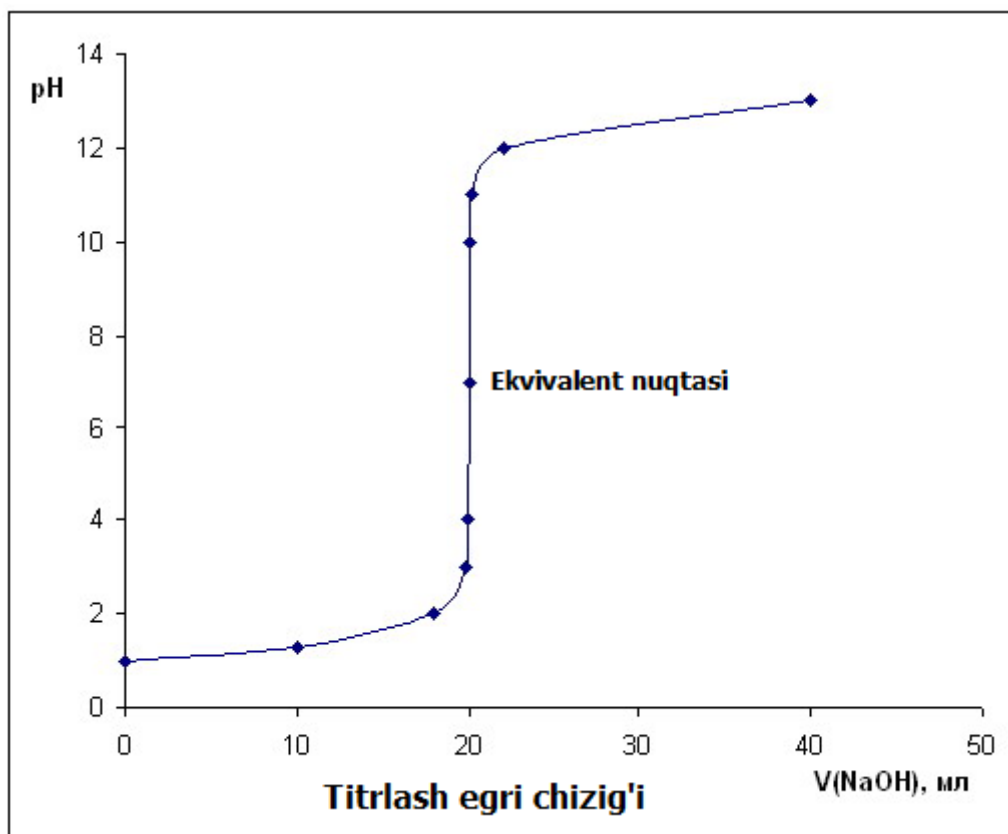
6) 20,1 ml NaOH qo'shilganda

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{20,1 - 20}{2 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,1 = \dots \cdot 10^{-14} \quad [\text{H}^+] = \dots = 0,5 \cdot 10^{-10} \quad 20,1 + 20 \quad 40,1$$

yoki **pH= 10,0**

7) 22.2 ml NaOH    pH= 12,0

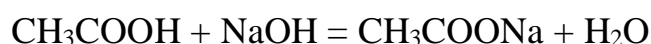
8) 40,0 ml NaOH    pH= 13,0



Ekivalent nuqtada titrlanuvchi eritmaning pHqiymatini keskin o'zgarishi **titrlash sakramasi** deyiladi.

**Xulosa:** Kuchli kislota kuchli asos bilan titrlanganda titrlash sakramasi pH = 4-10 orasida sodir bo'ladi. Indikatorni rang o'zgarish pH oralig'i titrlash sakramasiga mos kelishi shart. Mazkur holatda metil zarg'aldog'i va fenolftalein ikkalasini ham qo'llash joiz, chunki ikkalasi ham titrlash sakramasi chegarasida o'z rangini o'zgartiradi.

## 2. Kuchsiz kislota bilan titrlash egriligini keltirib chiqarish.



0,1N 0,1N

1) Titrlashdan avval kolbada kuchsiz kislota

$$pH = \frac{pK_k + pC_k}{2} = \frac{4,75 + 1}{2} = 2,87$$

2) 50, 90, 99, 98 ml NaOH qo'shilganda eritmada bufer aralashma hosil bo'ladi. Atsetatli bufer eritmaning pH qiymati

$$pH = pK_k - \lg \frac{C_k}{C_{myz}} \quad \text{formula asosida hisoblanadi.}$$

50 ml NaOH qo'shilganda

$$pH = 4,75 - \lg \frac{50}{50} = 4,75$$

3) 90 ml NaOH qo'shilganda

$$pH = 4,75 - \lg \frac{10}{90} = 5,75$$

4) 99,98 ml

$$pH = 4,75 - \lg \frac{0,02}{99,98} = 8,4$$

5) Ekvivalent nuqtada eritmada 0,1 mol CH<sub>3</sub>COONa tuzi hosil bo'ladi uning pH qiymati

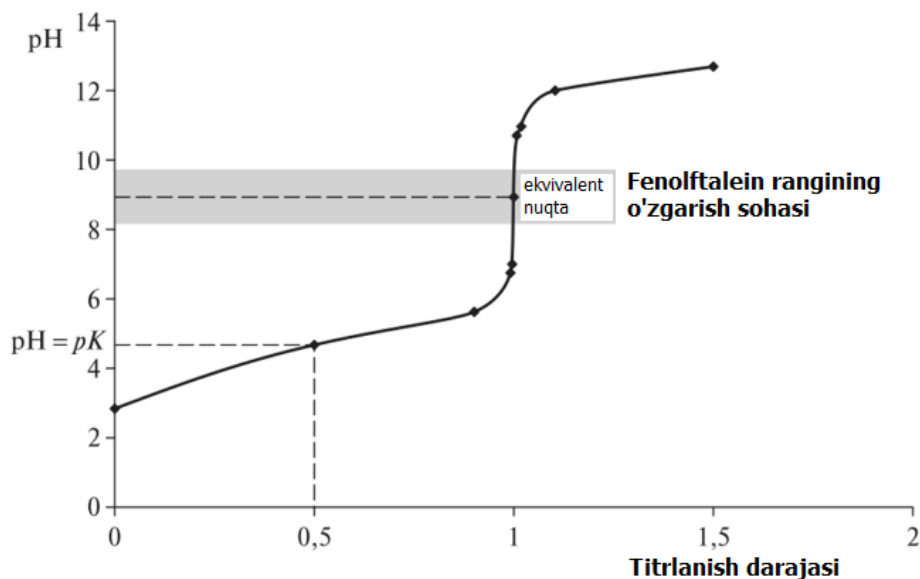
$$pH = 7 + \frac{1}{2}(pK_k + \lg C_T) = 7 + \frac{1}{2}(4,75 + \lg 10^{-1}) = 8,87$$

6) Ekvivalent nuqtadan keyin



$$C_{\text{NaOH}} = \frac{\dots}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot 0,1$$

7) 100,1 ml NaOH qo‘shilganda yuqoridagi kabi **pH=9,7**



**Xulosa:** sirka kislota ishqor bilan titrlanganda titrlash sakramasi kuchsiz ishqoriy muhitda pH ~ 8-10 oralig‘ida sodir bo‘ladi. Shu oraliqqa faqat f.f indikator mos keladi.

**Kuchsiz asos + kuchli kislota bilan titrlanganda**  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl}$  titrlash sakramasi kuchsiz kislota muhitida pH= 3-5 oralig‘ida sodir bo‘ladi.

### Nazorat savollari

1. Kislota-asosli indikatorlar.
2. Indikatorlarni ion, xromofor, ion-xromofor nazariyalari.
3. Titrlash egriligi, titrlash sakramasi va unga ta’sir etuvchi omillar.
4. Kislota-asosli indikatorlar rang o‘zgarish oralig‘i.

## XVI. KISLOTA-ASOS USULIDA TITRLASH XATOLIKLARI. ULARNI HISOBLASH VA BARTARAF ETISH.

## 16.1. Titrlash xatoligi.

Titrlash xatoligining ikki xil sababi bor.

1) **Eritma hajmini o'lashdagi xatolik.** Bu xatolik titrlashni nisbiy xatoligi ( $TX_{n.x.}$ ) deyiladi va u bir tomchi ortiqcha tushgan titrant hisobiga hosil bo'ladi. Titrlashni nisbiy xatoligi titrlashga sarf bo'lgan eritma hajmiga yoki titrlanuvchi modda hajmiga bog'liq bo'ladi va u teng:

$$T.X_{n.x.} = \pm \frac{u \cdot 100}{v}$$

$u$  - bir tomchini hajmi

$v$  - titrlanuvchi eritma hajmi

10 sm<sup>3</sup> titrlanuvchi eritma uchun  $T.X_{n.x.} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{10} = 0,4\%$  bo'lsa

20 sm<sup>3</sup> titrlanuvchi eritma uchun  $T.X_{n.x.} = \pm \frac{0,04 \cdot 100}{20} = 0,2\%$  bo'ladi

Demak titrlashni nisbiy xatoligini kamaytirish uchun titrlashga 20,0 sm<sup>3</sup> dan kam eritma olmaslik kerak.

2) **Indikator xatoligi.** Indikatorni titrlash ko'rsatkichini, ekvivalent nuqtada eritma pH ga mos kelmasligi oqibatida vujudga keladi. Natijada eritma ko'proq titrlanib ketadi yoki titrlanmasdan qoladi. Natijada titrlash oxirida oz miqdorda erkin kislota yoki asos ortiqcha bo'lib qoladi. **Titrlash oxirida indikator rangini o'zgartirishini, ekvivalent nuqtaga mos kelmasligi natijasida vujudga keladigan xatolikni indikator xatoligi** deyiladi.

## 16.2. Indikatorxatoligiturlari

Titrlanuvchi va titrantni tabiatiga qarab indikator xatoligini 4 xil turi bor. Titrlashni oxirgi nuqtasida titrlash kolbasida:

- ortiqcha kuchli kislota bo'lsa, eritmada erkin vodorod ionlari bo'ladi. Buni **vodorod yoki proton  $TX_{(H^+)}$  xatoligi** deyiladi.
- ortiqcha kuchli asos bo'lsa, **gidroksil  $TX_{(OH^-)}$  xatoligi** deyiladi.
- ortiqcha kuchsiz kislota bo'lsa, u dissotsilanmagan molekula (HA) shaklida bo'ladi. Buni **kislota xatoligi  $TX_{(HA)}$**  deyiladi.

- ortiqcha kuchsiz asos bo'lsa, u dissotsilanmagan molekula (AOH) shaklida bo'ladi. Buni **asos xatoligi**  $TX_{\text{asos}}$  deyiladi.

### 16.3. Vodorod (proton) xatoligi

Faraz qilaylik indikatorning ko'rsatkichi pT titrlanayotgan kuchli kislotaning normalligi N, uning hajmi  $V_1$  ml va titrlash oxirida eritmaning umumiy hajmi  $V_2$  ml bo'lsin. N normallik 1 ml eritma N/1000 gramm ekvivalent kuchli kislota yoki vodorod ionlarini saqlaydi. SHunda titrlashga hammasi bo'lib  $NV_1/1000$  gramm ekvivalent kislota olingan va unda shuncha gramm ion vodorod bor. Endi qancha gramm ion vodorod titrlanmay qolganini hisoblaymiz. Titrlash pH qiymati indikatorning pT qiymatiga teng bo'lganda, (masalan metiloranj ishlatilsa pH=4 da yoki f-f ishlatilsa pH=9 da) tugallanadi. Bunda pH=4 da  $[H^+]=10^{-4}$  yoki pH=9 da  $[H^+]=10^{-9}$  bo'lib, umumiy xolda  $[H^+]=10^{-pT}$  bo'ladi. Titrlash tamom bo'lgandan so'ng  $V_2$  ml eritmadagi vodorod ionlarining gramm ion miqdori  $10^{-pT}V_2/1000$  ga teng. Bu miqdor aniqlanayotgan vodorod xatoligini tashkil etadi. Buni olingan vodorod ionlari miqdoriga nisbatan foizlarda ifodalash mumkin.

$$\frac{N \cdot V_1}{1000} \text{-----} 100\%$$

$$\frac{10^{-pT} \cdot V_2}{1000} \text{-----} TX_{(H^+)}$$

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N \cdot V_1}$$

$TX_{(H^+)}$  - vodorod xatosi, protsent

Indikator xatoligini hisoblash indikatorni to'g'ri tanlashga va indikator xatoligini kamayishiga olib keladi.

1-masala. 0,1 NHCl ni 0,1 NNaOH bilan metiloranj ishtirokida titrlashdagi indikator xatoligi qancha bo'ladi?

Echish: Misolda indikator xatoligini qaysi turini hisoblashimiz kerakligini aniqlab olamiz. Bu misolda ekvivalent nuqta pH=7 ga to'g'ri keladi. Metiloranj indikator qo'llanilganda titrlash pH=4 da tugaydi. Demak, titrlash tugaganda eritmada ortiqcha kuchli kislota bo'ladi. Kislota kuchli bo'lgani uchun u vodorod

xatoligini keltirib chiqaradi. Ikkala eritmani normalligi bir xil bo'lgani uchun reaksiyaga bir xil hajmdagi eritma sarf bo'ladi. Demak, titrlash oxirida kolbadagi eritma hajmi ikki baravar oshadi.  $V_2 = 2V_1$

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2 \cdot 100}{N_1 \cdot V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = -0,2\%$$

Bu erda tekshirilayotgan kislota eritmasi to'la titrlanmagani uchun minus belgisi qo'yiladi.

Bu xatolik, titrimetrik tahlil xatoligidan katta emas ammo, titrlash ko'rsatkichi ekvivalent nuqtaga yaqin bo'lgan, masalan, metil qizil  $pT=5$  indikatorini qo'llash titrlash xatoligini 10 marta kamaytiradi.

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-5} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1 \cdot V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{0,1} = 2 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{+1} = 2 \cdot 10^{-2} = -0,02\%$$

#### 16.4. Hidroksilxatoligi

$V_1$  hajm, N normal kuchli ishqorni kuchli kislota bilan titrlash oxirida eritma hajmi  $V_2$  bo'ladi.

Titrlash uchun  $\frac{N \cdot V_1}{1000}$  gramm ekvivalent kuchli ishqor olindi, Titrlash  $pH=pT$  bo'lganda,  $pOH=14-pT$  da tugaydi. Demak, titrlash tugaganda titrlanmasdan qolgan gidroksil ionlari konsentratsiyasi  $(OH^-)=10^{-(14-pT)}$  va  $V_2$  hajmdagi  $OH^-$  ionlarini gramm ion miqdori  $\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000}$  ga teng bo'ladi.

Boshidagi gidroksil ionlarini gramm ekvivalent miqdori 100% bo'lsa, titrlash oxirida titrlashni gidroksil xatosi  $TX_{[OH]}$  qancha bo'lishini quyidagi formula orqali hisoblaymiz.

$$\frac{N \cdot V_1}{1000} \text{ ----- } 100\%$$

$$\frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{1000} \text{ ----- } TX_{[OH]} \quad TX_{(OH)} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2 \cdot 100}{N \cdot V_1}$$

2-masala. 0,1 N xlorid kislotani fenolftalein indikatorini ishtirokida, 0,1 NNaOH bilan titrlashdagi indikator xatoligini hisoblang.



Echish:  $pT_{ff} = 9$  demak, titrlash oxirida eritmada ortiqcha gidroksil ionlari bo'ladi. SHuning uchun gidroksil xatoligi vujudga keladi.

$$TX_{(OH^-)} = \frac{10^{-(14-9)} 2V_1 \cdot 100}{0,01 \cdot V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 100 \cdot 2}{10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-2} = +0,02\%$$

Xulosa shuki, bu titrlash uchun fenolftalein ishlatish mumkin.

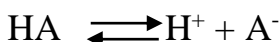
3-masala. 0,01 N xlorid kislotasini metiloranj indikatorini ishtirokida 0,01 N NaOH bilan titrlashdagi indikator xatoligini xisoblang.

$$TX_{[H^+]} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,01 \cdot V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10^{-2}} = -2\%$$

titrlashni indikator xatoligi juda katta. SHuning uchun bu titrlashda metil- oranj indikatorini qo'llab bo'lmaydi.

### 16.5. Kislotaxatosi

Kuchsiz kislota HA ni muvozanat doimiysini yozamiz.



$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad \text{buni quyidagicha o'zgartirsak:}$$

$$\frac{K}{[H^+]} = \frac{[A^-][HA]}{[A^-]} = \frac{[H^+]}{K} \quad \text{bo'ladi.}$$

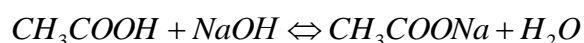
HA kuchsiz kislota bo'lgani uchun  $[HA] = C_K$  va  $[A^-] = C_{\text{мыз}}$  bo'lib, dissotsilanmagan molekulalar konsentratsiyasi erkin kislotani umumiy konsentratsiyasiga teng.  $[A^-]$  - titrlashda hosil bo'lgan tuzni konsentratsiyasiga teng. Tuzni har bir gramm molekulasi bir gramm molekula kislotani neytrallanishi natijasida hosil bo'ladi. SHuning uchun kislotani, titrlanmagan qismini titrlangan qismiga nisbati holda olib, uni kislota xatoligini o'lchovi deb belgilash mumkin. Eritma rangini o'zgarishidagi vodorod ionlari konsentratsiyasi indikatorni titrlash ko'rsatkichi orqali belgilanadi.  $[H^+] = 10^{-pT}$ . Kuchsiz kislotani dissotsiatsiya konstanta sini  $K = 10^{-PK}$  deb yozish mumkin.

**Qiymatlarni yuqoridagi formulaga qo'yilsa:**

$$TX_{\text{кислота}} = \frac{(\text{титрланмасдан колган кислота})}{(\text{титрланган кислота})} = \frac{10^{-pT}}{10^{-PK}} TX_{\text{кислота}} = 10^{PK-pT}$$

Titrlashni indikator xatosi 0,1% dan oshmasligi uchun titrlanmay qolgan kislota miqdori [HA] titrlangan kislotani 0,001 qismidan kam bo'lishi kerak.  $pT > pK + 3$ . Indikatorni titrlash ko'rsatkichi, kuchsiz kislotani dissotsiatsiya konstantasidan 3 daraja katta bo'lishi kerak. SHunday qilib, kislota xatosi bo'lmasligi uchun indikatorni titrlash ko'rsatkichi pT, kislotani konstanta ko'rsatkichidan uch birlikka ko'p bo'lishi kerak. Masalan: sirka kislota sini rK si 4,73 bo'lsa, uni to'liq titrlash uchun  $pT > 4,73 + 3$ ,  $pT > 7,73$  bo'lgan indikator tanlash kerak. Buning uchun  $pT = 4$  bo'lgan metil oranj,  $pT = 5,5$  metil qizil,  $pT = 7$  bo'lgan lakmus ham to'g'ri kelmaydi.  $pT = 9$  bo'lgan fenofalein mos keladi.

4-masala. 0,1 N  $CH_3COOH$  ni 0,1 N ishqor bilan metiloranj indikatorini ishtirokida titrlashdagi indikator xatosini hisoblang.



Echish: Xatolikni turini aniqlash uchun ekvivalent nuqtadagi eritma pH ni aniqlaymiz.  $CH_3COONa$  tuzi hosil bo'ladi va pH quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$[H^+] = \frac{K_{cy6} \cdot K_K}{C_{my3}} \quad \text{yoki} \quad pH = 7 + \frac{pK_K + \lg C_{my3}}{2} \quad \text{reaksiyada } 0,1 \text{ mol/l } CH_3COONa$$

hosil bo'ladi. Ammo reaksiya oxiriga kelib eritma hajmi 2 barobar oshadi.

$$pH = 7 + \frac{4,73}{2} + \frac{\lg 0,05}{2} = 8,72$$

Metiloranj ishtirokida tirlash,  $pH = 4$  da tugaydi va eritmada kuchsiz kislota bo'lib, u kislota xatoligini vujudga keltiradi.

$$TX_{[HA]} = 10^{+4,73-4} = 10^{0,73} \text{ antlg } 0,73 = 5,37 = 5,4$$

$$\text{Demak, } TX_{[HA]} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{5,4}{1} \quad 5,4 + 1 = 6,4$$

Umumiy kislota miqdori 6,4 ----- 100%

Titrlanmay qolgani 5,4 ----- X

$$TX_{kislota} = \frac{5,4 \cdot 100}{6,4} = -84\%$$

(-) belgi eritmani 84% titrlanmay qolganini ko'rsatadi. Xulosa sirka kislotasini metiloranj indikator ishtirokida titrlash mumkin emas ekan. Xuddi shu xulosaga quyidagi tengsizlik orqali ham kelinadi:

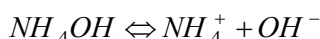
$$pT > pK + 3 > 4,73 + 3 = 7,73 \text{ demak indikator } pT \text{ si } 7,73 \text{ dan katta bo'lishi kerak.}$$

5-masala. Oldingi masalani  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ni fenolftalein ishtirokida titrlangan xol uchun eching. Ekvivalent nuqtada  $pH=8,72$  bo'lib, fenolftalein ishtirokida titrlash  $pH=9$  da, ya'ni bir oz o'tkazilib yuboriladi. Titrant kuchli asos bo'lgani uchun gidroksil xatosi sodir bo'ladi.

$$TX_{(OH^-)} = \frac{10^{-(14-9)} 2V_1 \cdot 100}{0,1V_1} = \frac{10^{-5} \cdot 2 \cdot 100}{10^{-1}} = 2^{10-3} \cdot 10^{+1} = 2 \cdot 10^{-2} = 0,02\%$$

Xulosa: Kuchsiz kislotani kuchli asos bilan titrlashda fenolftalein indikatorini qo'llash mumkin.

## 16.6. Titrlashni asos xatosi



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

$$\frac{[\text{OH}^-]}{K} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\text{титрланмай колган асос}}{\text{титрланган асос}} = \frac{C_{\text{асос}}}{C_{\text{муз}}}$$

$$TX_{\text{асос}} = \frac{10^{-(14-pT)}}{10-pK} = 10^{pK+pT-14}$$

$$TX_{\text{асос}} = 10^{pK+pT-14}$$

Tanlangan indikatorning  $pT$  qiymati ( $11 - \text{Tanlangan indikatorning } pT \text{ qiymati}$ ) ( $11 - pK_{\text{as}}$ ) dan  $pT < 11 - pK$  indikator xatoligi minimal qiymatda bo'ladi.

Misol.  $\text{NH}_4\text{OH}$  titrlanganda ( $pK=4,75$ ) qaysi indikatorni ishlatish maqsadga muvofiq bo'ladi? Buning uchun  $pT < 11 - pK$  formuladan foydalanib

$pT < 11 - 4,75 = 6,25$   $pT=9$  li fenolftalein,  $pT=7$  lakmus ham mos kelmasligini  $pT=5,5$  bo'lgan metil qizil yoki  $pT=4$  bo'lgan metiloranj mos kelishini aniqlaymiz.

6-masala.  $0,1N\text{NH}_4\text{OH}$  ni  $0,1 \text{ HCl}$  bilan titrlashdagi indikator xatosini hisoblang.

a) Fenolftalein ishlatilganda,

b) Metiloranj ishlatilganda.

Ekvivalent nuqtadagi eritmapHni hisoblaymiz.

$$pH = 7 - \frac{1}{2} (pK_{acoc} + \lg C_{my3}) = 7 - \frac{1}{2} (4,75 + \lg 0,05) = 5,28$$

Ekvivalent nuqta pH 5,28 bo'lgani holda fenolftalein indikatorini ishlatilganda titrlash pH=9 da tugaydi va shuning uchun eritmada kuchsiz asos ortiqcha bo'ladi.

$$TX_{(AOH)} = 10^{PK+PT-14} = 10^{4,75+9-14} = 10^{-0,25} \quad \lg TX_{(AOH)} = -0,25 = \bar{1},75$$

$$\text{ant } \lg \bar{1},75 = 0,56$$

$$\text{Demak } TX_{(AOH)} = \frac{C_{acoc}}{C_{my3}} = \frac{0,56}{1} \quad \text{Asosning umumiy miqdori } 0,56+1=1,56$$

$$1,56 \text{ ----- } 100\%$$

$$0,56 \text{ ----- } \% \quad TX_{(AOH)} = \frac{0,56 \cdot 100}{1,56} = -36\%$$

Xulosa qilib shuni aytish kerakki bu titrlash uchun fenolftalein yaroqsiz ekan. Bu xulosa quyidagi tengsizlikdan ham chiqadi:

$$pT \ll 11 - pK = 11 - 4,75 = 6,25$$

Demak, titrlash uchun  $pT < 6,25$  bo'lgan indikator bo'lishi shart.

b) Metiloranj indikatorini ( $pT=4$ ) ishlatilganda ekvivalent nuqtada kuchli kislota ortiqcha bo'ladi va vodorod xatoligiga olib keladi. (Ortiqcha titrlanib ketadi).

$$TX_{(H^+)} = \frac{10^{-pT} V_2 \cdot 100}{N_1 V_1} = \frac{10^{-4} \cdot 2V_1 \cdot 100}{0,1V_1} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{0,1} = 2 \cdot 10^{-1} = +0,2\%$$

Xulosa qilsak, bu indikatorni ishlatish mumkin.

Indikator xatoligini hisoblash, u yoki bu indikatorni titrlashda ishlatish mumkin yoki mumkin emasligini aniqlashga xizmat qiladi. SHaroit bir xil bo'lganda ekvivalent nuqtaga  $pT$  si yaqin bo'lgan indikator tanlanadi.

### Nazorat savollari

1. Vodorod (proton) xatoligini kelib chiqish sabablari.

2. Hidroksil xatoligini kelib chiqish sabablari.
3. Kislota xatoligini kelib chiqish sabablari.
4. Asos xatoligini kelib chiqish sabablari.

## **XVII. KISLOTA-ASOS USULIDA KO'P PROTONLI KISLOTALARNI TITRLASH. KISLOTA-ASOSUSULLARINING QO'LLANILISHI.**

### **17.1. Titrlash sakramasini titrlanuvchi moddada dissotsiatsiya doimiysivati t t konsentratsiyasiga bog'liqligi**

Ma'lumki (0,1n) kuchli kislota va asoslarning titrlash egrisining sakramasi 4 bilan 10 oralig'ida bo'lib, 6 pH birligiga o'zgaradi. Sirka kislotasini titrlashda esa titrlash sakramasi pH 8 dan 10 gacha bo'lgan oralig'ida kuzatiladi. Bu ikkala titrlash sakramalarini solishtirganda titrlash sakramasi kattaligiga titrlanuvchi moddaning dissotsiatsiya konstantasi ta'siri yoqqol kuzatiladi.

***Xulosa: Titrlanuvchi moddaning dissotsiatsiya konstantasi kamayishi bilan titrlash sakramasi ham kamayib boradi.***

Titrlash egriligining ko'rinishi aniqlanuvchi modda va titrant konsentratsiyasiga ham bog'liq bo'ladi. Titrant bilan aniqlanuvchi modda eritmalar konsentratsiyalarining tartibini ko'rsatuvchi kattalik – **titrlash darajasi** deyiladi. Kuchli kislota va asoslarni titrlashda, detsinormal eritmalarda (0,1 N) titrlash sakramasi pH 4 dan 10 gacha, millinormal eritmalarda (0,001 N) esa titrlash sakramasi pH 6,3 dan 7,7 gacha o'zgaradi. Titrlanuvchi modda bilan titrantning konsentratsiyasini kamayishi ya'ni *titrlash darajasini kamayishi, titrlash sakramasini qisqarishiga olib keladi*. Bu bog'lanish titrlanuvchi eritmaning boshlang'ich pH qiymatiga bog'liq bo'ladi. Masalan: Olingan HCl eritmasining konsentratsiyasi: 0,01 N HCl eritmasida pH=2 ga teng bo'ladi, 0,001 N da esa pH=3 ga va 0,0001 N da pH=4 ga teng bo'ladi. Eritma pH qiymatining oshib borishi, unga mos keluvchi titrantlarni qo'llanishini taqozo etadi. Masalan 100 sm<sup>3</sup> 0,001 N HCl eritmasini neytrallash uchun 0,1 N NaOH eritmasi ishlatilsa undan 1sm<sup>3</sup> qo'shish kifoya, bunday xolda tahlil aniqligi kam bo'ladi. SHuning uchun

titrlashda titrant konsentratsiyasi bilan titrlanuvchi modda konsentratsiyasi taxminan teng bo'lgan eritmaları ishlatiladi.

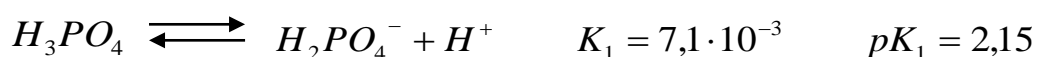
Shunday qilib, titrlash darajasi kamayishi bilan titrlash sakramasi ham kamayadi va bu qo'llaniladigan indikatorlar diapazonining qisqarishiga olib keladi.

Bu sharoitni ekvivalent nuqtani aniqlashda hisobga olinadi. Masalan titrlash darajasi 0.001 N bo'lganda titrlash sakramasi 6,3–7,7 oralig'ida bo'ladi. Tabiiyki, bu xol uchun  $pT=7$  ko'rsatkichli indikatorlar mos keladi.

### 17.2. Ko'p negizli kislota va asoslarni titrlash

Ko'p negizli kislota va asoslar bosqichma-bosqich ionlarga dissotsiyalanadi. Har bir bosqichni ionlashgan bir negizli kislota va asoslar deb qarash mumkin.

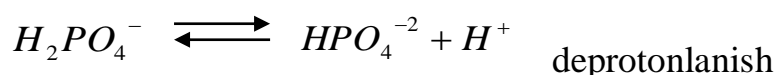
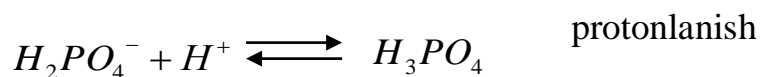
Masalan:



Har bir bosqich o'zining ionlashish doimiysiga ega. Titrlash boshida fosfat kislota bir negizli kislota deb taxmin qilinib, uning birinchi bosqichidagi doimiysi qiymatidan kelib chiqib, titrlash boshidagi pH qiymatini hisoblash uchun kuchsiz kislota pH ni hisoblash formulasidan foydalaniladi.

$$[H^+] = \sqrt{K_k \cdot C_k} \quad pH = \frac{pK_1 + pC_k}{2}$$

$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$  titrlashda eritmada digidrofosfat va ortofosfat kislotalarni aralashmasi, ya'ni bufer eritma hosil bo'ladi. Avval 1 chi bosqichda kislota neytrallanadi, ya'ni digidrofosfat ioniga to'liq aylanadi. Hosil bo'lgan digidrofosfat ikki xil muvozanatda qatnashadi.



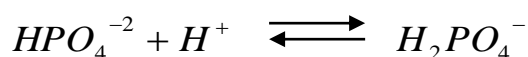
Digidrofosfat ioni protonlanganda ortofosfat kislotasini, deprotonlanganda esa gidrofosfat ionini hosil qiladi.

SHuning uchun kislotaning 1 chi ekvivalent nuqtasidagi pH qiymatini hisoblashda, dissotsiatsiya doimiysining 1 chi va 2 chi bosqich qiymatlari hisobga olinadi.

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2}; \quad pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{2,15 + 7,21}{2} = \frac{9,36}{2} = 4,68$$

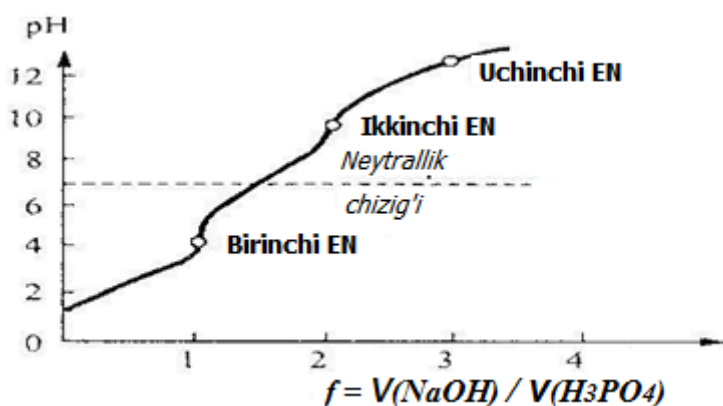
Birinchi sakramaning ekvivalent nuqtasida pH=4,68 bo'lib, o'nga metiloranj indikatorini mos keladi.

Titrlashni ikkinchi bosqich nuqtasining pH qiymatini hisoblashda quyidagi muvozanatlar hisobga olinadi:



$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \quad pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7,21 + 12,33}{2} = \frac{19,54}{2} = 9,77$$

pH qiymatining bunday kattaligiga fenolftalein indikatorini to'g'ri keladi. Shunday qilib, fosfat kislotani eritmasini titrlashni 1 chi ekvivalent nuqtasi pH=4,68 gacha olib borilsa, neytrallash uchun 1 mol NaOH eritmasi sarflanadi. Bunda indikator sifatida metiloranj qo'llash kerak (pT=4). Titrlashni 2-chi ekvivalent nuqtasigacha (pH=9,77) olib borilsa, fosfat kislotasini neytrallash uchun 2 mol NaOH eritmasi sarflanadi va indikator sifatida fenolftalein ishlatiladi (pT=9). Uchinchi bosqich dissotsiatsiya darajasi juda kichik, binobarin titrlashning uchinchi bosqich sakramasi sezilarsiz bo'lgani uchun, uni ilg'ash mumkin emas.



Shuni ta'kidlash zarurki, ionlanish doimiylarining farqi 10000 martadan ziyod bo'lgan xoldagina, ko'pnegizli kislota va asoslarni titrlash sakramalari bir-biridan ajralib ko'rinadi.

Masalan oksalat kislotasining ikkala bosqich dissotsiatsiya doimiylarining nisbati.

$$K = 5,52 \cdot 10^{-2} \quad K = 5,89 \cdot 10^{-5} \quad \frac{K_1}{K_2} = 1000$$

Ana shu nisbatni kichikligi oqibatida titrlash orasidagi ikkita sakrama bir-biridan keskin ajralmaydi. 1 chi bosqichning ekvivalent nuqtasidagi pH:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_b}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 7,7 \cdot 10^{-8} \quad pH = 7,11$$

$$\text{yoki } pH = 7 + \frac{1}{2}(PK_{k^+} + \lg C_T) = 7 + (1,12 - 1) = 7 + \frac{0,23}{2} = 7,11$$

2 chi bosqichning ekvivalent nuqtasidagi pH:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_b}{C_c}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{0,1}} = 2,45 \cdot 10^{-9} \quad pH = 8,61$$

Bunday vaziyatda fenolftalein indikatoridan foydalanib, titrlashni 2-chi ekvivalent nuqtasigacha olib borish maqsadga muvofiqdir.

### 17.3. Kislota-asos usulida titrlashni qo'llanishi

Kislota-asos bo'yicha titrlashda, ko'pchilik kimyoviy birikmalarni, jumladan farmatsevtik preparatlarni miqdorini aniqlash mumkin.



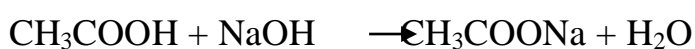
Bu usul bilan quyidagi aniqlanuvchi moddalarni gramm yoki foiz miqdorlari aniqlanishi mumkin:

Kuchli va kuchsiz kislota va asoslar.

Kuchsiz kislota va asoslarning nordon va asosli tuzlari.

### Bevosita titrlash usuli.

Bu usulda titrlanayotgan aniqlanuvchi modda eritmasiga to'g'ridan-to'g'ri, ya'ni bevosita titrant eritmasi qo'shiladi. Masalan: Sirka kislotasining gramm miqdorini aniqlash uchun 0,1145 N ishqor eritmasidan 20,5 sm<sup>3</sup> sarflangan bo'lsa, sirka kislotasi massasini quyidagina hisoblanadi.



Sirka kislotasini gramm miqdori quyidagi formula orqali hisoblaniladi.

$$g_A = \frac{E_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000 \cdot N_A} - \text{aniqlanuvchi A moddani gramm miqdori}$$

$N_A \cdot V_A$  – aniqlanuvchi A moddani ekvivalenti

$N_B \cdot V_B$  – titrantning normalligi va hajmi.

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,1145 \cdot 20,50 \cdot 60,05}{1000} = 0,1410 \text{ g}$$

$$20,5 \text{ sm}^3 \text{NaOH} \rightarrow 0,1410 \text{ gr}$$

$$1 \text{ sm}^3 \rightarrow T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

$$T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1 \cdot 0,1410}{20,50} = 0,00687 \text{ g/cm}^3$$

Titrantning 1 sm<sup>3</sup> hajmiga ekvivalent bo'lgan aniqlanuvchi moddaning massasi **muvofiglik titri** deb ataladi.

Qator eritmalaridagi aniqlanuvchi moddaning massasini aniqlash uchun titrantning normal konsentratsiyasi o'rnida, uning muvofiglik titrini qo'llash qulaydir. Titrantni muvofiglik, ya'ni aniqlanuvchi modda bo'yicha titri qo'yidagi formula orqali hisoblanadi.

$$E_A = \frac{M_A}{n_A} - \text{aniqlanuvchi moddani ekvivalenti}$$

$N_B$  – Titrantning normalligi

**Muvofiqlik titrining fizik ma'nosi:** –  $1\text{sm}^3$  titrant eritmasiga ekvivalent bo'lgan aniqlanuvchi moddaning massasi. Misol  $0,1145\text{ N}_{\text{NaOH}}$  eritmasini sirka kislotasi bo'yicha titrini hisoblang.

$$T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{60 \cdot 0,1145}{1000} = \frac{6,87}{1000} = 0,00687\text{ g/cm}^3$$

Ma'nosi:  $1\text{sm}^3$   $0,1145\text{ N}_{\text{NaOH}}$  eritmasi (ekvivalent miqdordagi) –  $0,00687\text{ gCH}_3\text{COOH}$  bilan reaksiyaga kirishadi. Agar  $1\text{sm}^3$   $0,1145\text{ N}_{\text{NaOH}}$  eritmasini  $0,00687\text{ gr}$  sirka kislotasini titrlay olsa unda ishqorning (V) hajmi:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = T_{\frac{\text{NaOH}}{\text{CH}_3\text{COOH}}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Muvofiqlik titrini yutug'i shundaki, hisoblash formulasi ixchamlashadi.

Buning uchun: muvofiqlik titrni sarf bo'lgan titrant hajmiga ko'paytirish kifoya.

$$m_a = T_{\frac{B}{A}} \cdot V_B = \frac{\mathcal{E}_a \cdot N_B \cdot V_B}{1000}$$

Ko'pchilik farmakopeya analizlarining hisoblash formulalarida  $0,1\text{ n}$  titrant eritmasining qo'llanishi nazarda tutilgan. Bunda haqiqiy normallik nazariy  $0,1$  normalikka teng bo'lmagani uchun, hisoblashda tuzatma koeffitsientdan foydalaniladi.

$$K = \frac{N_{\text{xak}}}{N_{\text{nazariy}}} \quad N_{\text{xak}} = K \cdot N_{\text{nazariy}}; \quad m_a = \frac{KN_1 V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000} = K \cdot T_{B/A} \cdot V_B$$

Masalan:  $0,1002\text{ N}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  eritmasi uchun

$$K = \frac{0,1002}{0,1} = 1,002$$

$$m_a = K \cdot T \cdot V \quad m_a = \frac{K \cdot 0,1 \cdot V_B \cdot \mathcal{E}_a}{1000}$$

3 misol. Eritmadagi NaOH ni miqdorini aniqlashda  $K=1,002$  bo'lgan  $H_2SO_4$  eritmasidan  $10,00 \text{ sm}^3$  sarf bo'ladi. Eritmadagi NaOH ni gramm miqdorini hisoblang?

$$m_{NaOH} = \frac{\mathcal{E}_{NaOH} \cdot N \cdot V}{1000} = \frac{\mathcal{E}_{NaOH} \cdot K \cdot 0,1 \cdot V}{1000}$$

$$m_{NaOH} = \frac{40 \cdot 0,1 \cdot 10 \cdot 1,002}{1000} = 0,04008 \text{ gp}$$

**Qoldiqni titrlash.** Bu usulda ikki xil titrant eritmasi qo'llaniladi. Avval aniqlanuvchi eritmaga ortiqcha miqdorda birinchi titrant eritmasi qo'shiladi.

$$A+V \text{ ortiqcha} = AV$$

$$N_1V_1$$

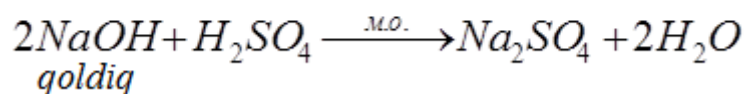
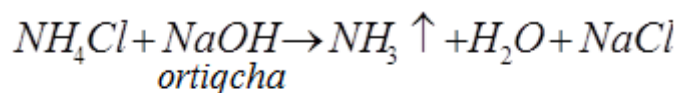
Titrlanmay qolgan titrantning qoldig'i (V) ikkinchi titrant bilan titrlanadi.

$$V_1 + V_2 = VV_2$$

Qoldiqni titrlash usulida aniqlanuvchi moddani gramm miqdorini qo'yidagi formula orqali hisoblanadi.

$$m_A = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \cdot \mathcal{E}_A}{1000}; \quad \%A = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \cdot \mathcal{E}_A \cdot 100}{1000 \cdot a}$$

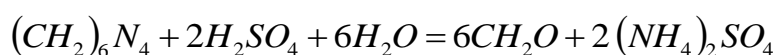
Masalan: Farmpreparat tarkibidagi  $NH_4Cl$  ni foiz miqdorini aniqlash. Buning uchun tuzdan tortim olib, uni  $50-60 \text{ sm}^3$  suvda eritiladi. So'ngra eritma ustiga konsentratsiyasi aniq bo'lgan NaOH eritmasidan ortiqcha  $40 \text{ sm}^3$  qo'shiladi va eritma qizdiriladi.



$NH_3$  to'liq yo'qotilgandan keyin, ortiqcha NaOH eritmasini  $H_2SO_4$  ni konsentratsiyasi aniq bo'lgan eritmasi bilan titrlanadi. (ind.m.o.)

$$\% NH_4Cl = \mathcal{E}_{NH_4Cl} \left( \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} - N_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{1000 \cdot a} \right) \cdot 100$$

Bevosita titrlash imkoni bo'lmagan holat larda qoldiqni titrlash usuli qo'llaniladi. Masalan: urotropinning gramm miqdorini hisoblash uchun uning eritmasiga ortiqcha miqdorda  $H_2SO_4$  qo'shiladi. Kislotaning qoldig'i esa NaOH eritmasi bilan titrlab olinadi.

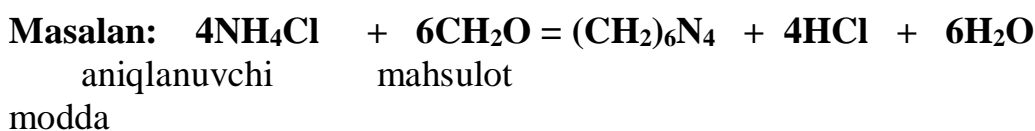


$$m(CH_2)_6N_4 = \frac{(N_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4} - N_{NaOH} \cdot V_{NaOH}) \cdot E_{(CH_2)_6N_4}}{1000}$$

$$E_{(CH_2)_6N_4} = \frac{M_r}{4}$$

### Mahsulotni titrlash.

**Mohiyati:** Aniqlanuvchi modda eritmasiga birorta reagent qo'shiladi va hosil bo'lgan mahsulot kislota yoki ishqor bilan titrlanadi.



                  mahsulot     титрант

**Ish tartibi:**  $NH_4Cl$  dan tortim olib W hajmi o'zchov kolbada eritiladi, so'ngra shu eritmada V alikvota hajm olib 40 % li farmalindan  $5\text{cm}^3$  qo'shiladi, bir necha minutdan so'ng bir tomchi fenolftalein qo'shib NaOH ni aniq konsentratsiyali eritmasi bilan eritma pushti rangga kirguncha titrlanadi. Quruq preparat tarkibidagi  $NH_4Cl$  ni foiz miqdori qo'yidagicha hisoblanadi.

$$\% NH_4Cl = \frac{\mathcal{E}_{NH_4Cl} \cdot N_{NaOH} \cdot V \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot V_{all}}$$

W -  $NH_4Cl$  (a) tortimi eritilgan o'lchov kolbasini hajmi.

$a$  –  $W$  hajmli o‘lchov kolbada eritilgan tortimning massasi.

$V_{alk}$  –  $W$  hajmli kolbadagi eritmada titrlash uchun olingan eritmani hajmi.

$N_{NaOH}$   $V_{NaOH}$  – sarflangan ishqor eritmasini hajmi va normalligi.

### **Nazorat savollari**

1. Ko‘p negizli kislota va asoslarni titrlash.
2. Bevosita titrlash usulini mohiyati.
3. Qoldiqni titrlash usulini mohiyati.
4. Mahsulotni titrlash usulini mohiyati.

## **XVIII. SUVSIZ MUHITDA KISLOTA-ASOSLI TITRLASH. USUL TAVSIFI. ERITUVCHILAR TASNIFI. USUL TITRANTI, TON ANIQLASH. USULNING QO‘LLANILISHI.**

### **18.1. Suvli eritmada titrlash imkoniyatlarini cheklanganligi.**

Suvli sharoitda kislota – asos bo‘yicha titrlash imkoniyatlari cheklangan.

- 1) Suvda kuchsiz kislota va asoslar  $pK > 7$  bo‘lsa titrlanmaydi.
- 2)  $\Delta pK > 4$  bo‘lgan kislota va asoslar birga kelganda alohida titrlanmaydi. Masalan: benzoy va salitsilat kislotalar.
- 3) Kuchli kislotalar yoki kuchli asoslar birga kelganda alohida – alohida titrlanmaydi. ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ).
- 4) Suvda ko‘pgina dorivor moddalar erimaydi va ularni aniqlab bo‘lmaydi.

### **18.2. Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlash usulining mohiyati.**

#### **Erituvchilarning tasnifi.**

Bunda maxsus tanlangan suvsiz erituvchi muhitida suvsiz sharoitda tegishli moslamalar yordamida titrlash olib boriladi. Suvsiz organik erituvchida bajariladigan titrlash **suvsiz muhitda** titrlash deyiladi. Suvsiz erituvchilar sifatida

chumoli, sirka kislotasi, dimetilformamid, aseton, spirtlar, ammiak, piridin va boshqalar ishlatiladi. Usul farmakopeyaga kiritilgan.

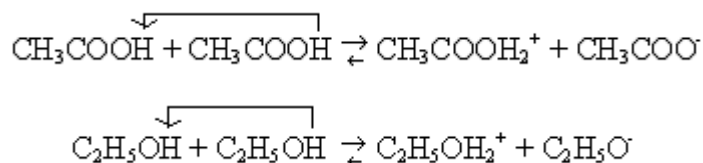
Suvsiz muhitda erituvchilar quyidagilarga tasniflanadi:

1. **Aproton erituvchilar**
2. **Protolitik erituvchilar.**

Erituvchi turi	Namunalar
<b>Aproton</b>	Uglerod to'rt xlorid, benzol, xloroform, toluol
<b>Protofil</b>	Dimetilformamid, gidrazin
<b>Protogen</b>	Vodorod ftorid, sirka kislota, sulfat kislota
<b>Amfiprot</b>	Propil spirit, atseton, metiletiketeton

**Aproton erituvchilar** kislota – asos xususiyatiga ega bo'lmaydi va avtoprotolizga uchramaydi. Masalan:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CHCl}_3$  ( $\epsilon < 15$ ).

**Protolitik erituvchilar** kislota – asos xususiyatiga ega bo'lib, ular avtoprotolizga uchraydi.



Umumiy holda:



$$K = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{S}^-]}{[\text{SH}]^2} \underbrace{\frac{K[\text{SH}]^2}{K_{SH}}}_{const} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

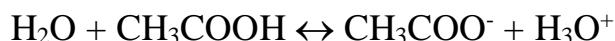
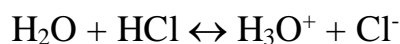
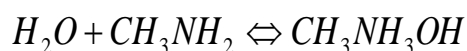
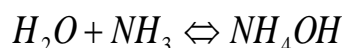
$$K_{SH} = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-] \text{ avtoprotoliz doimiysi}$$

Doimiy temperaturada bu konstanta doimiy son bo'lib,  $K_{SH}$   $10^{-8}$  dan  $10^{-30}$  gacha o'zgaradi.

Protolitik erituvchilar proton qabul qilish yoki berish qobiliyatiga ko'ra:

1. **Protogen**
2. **Protofil**
3. **Amfiprot erituvchilarga** bo'linadi.

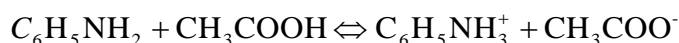
**Amfiprot**erituvchilarda (neytral erituvchilar) proton qabul qilish va berish qobiliyati deyarli bir xil bo‘ladi. Masalan:  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$



**Protogen**erituvchilarda proton berish qobiliyati kuchli bo‘ladi.

Masalan:  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$ .

Protogen erituvchilar kuchsiz asos kuchini keskin oshirib, kislota kuchini kamaytiradi.



Masalan:

Erituvchi	pK <sub>i</sub>
$H_2O$	14,00
$H_2SO_4$	3,62
$CH_3COOH$	14,40
$CH_3OH$	16,70
<b>HCOOH</b>	6,10
<b>DMΦA</b>	25,30
$CH_3NO_2$	24,00
$NH_3^*$	32,20

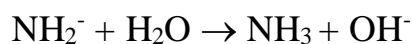
**Protofil** erituvchilarda proton qabul qilish qobiliyati juda kuchli bo‘ladi. Masalan:  $NH_3$ , En,  $C_4H_9NH_2$ ,  $HCONH_2$ .

Bu erituvchilar asos kuchini kamaytirib, erigan moddani kislota kuchini oshiradi.

### 18.3. Erituvchi tabiatining undagi protolit kuchiga ta’siri.

Sizga ma’lum bu ta’sir nivelirlovchi (oshiruvchi) va differensirlovchi bo‘lishi mumkin. Masalan: Suvda  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$  larning kislotali kuchi tengdir. Chunki ular  $HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$ .

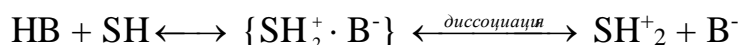
$H_3O^+$  kislotali kuchigacha nivelirlanadi. Kuchli asoslar esa  $OH^-$  asoslik kuchigacha nivelirlanadi.



Suvda bir xil kislotalik namoyon qiladigan kislotalar uchun suvdan kuchli bo'lgan protonodonor erituvchi tanlash mumkin. Bunday protogen erituvchida kislotalarni ionlashishi kamayadi. Erituvchini kislotali kuchi ortishi bilan undagi erigan kislotalarni kuchi kamaya boradi. Bu kamayish ular orasidagi ta'sirga bog'liq ravishda turlicha bo'lib, differensirolovchi ta'sir bo'ladi, ya'ni kislotalarni kuchi orasidagi tafovut ortadi.

k-ta erituvchi	$\text{HClO}_4$	$\text{HCl}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{H}_2\text{O}$	kuchli	kuchli	$K=1,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{NH}_3$	kuchli	kuchli	Kuchli
Nivelirolovchi			
$\text{CH}_3\text{COOH}$ <i>cyвcиz</i>	$K \approx 10^{-4}$	$K \approx 10^{-7}$	$K_{\text{SH}} \approx 10^{-15}$
Differensirolovchi			

Erituvchi dielektrik doimiysining ta'siri

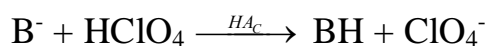


ion juft

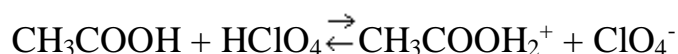
Dielektrik doimiylik qancha katta bo'lsa, dissotsiatsiya shuncha kuchli boradi.

#### 18.4. Suvsiz erituvchilarda kislota – asos reaksiyasini borishi

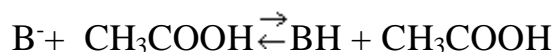
Miqdoriy tahlilda reaksiya to'liq borishi muhimdir. Masalan: kuchsiz asos va kuchli kislota o'rtasidagi reaksiya borishini ko'rib chiqamiz.



Kuchsiz asos  $\text{B}^-$  ni kuchli kislota bilan titrlashda:



erituvchi



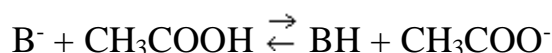


aniqlanuvchi asos

Bundan tashqari yuqoridagi reaksiyani ikkinchi pog'onasi

$$K' = \frac{[CH_3COOH][BH]}{[B^-][CH_3COOH_2^+]} \quad \frac{K'}{[CH_3COOH]} = \frac{[BH]}{[B^-][CH_3COOH_2^+]} = K$$

Erituvchini tanlash uchun reaksiyaning  $K_m$  ni  $K_{SH}$  bog'liqligi bilish zarur. Asos uchun ham erituvchidagi dissotsiatsiyasi:



$$K'' = \frac{[BH][CH_3COO^-]}{[B^-][CH_3COOH]} \quad \underbrace{K''[CH_3COOH]}_{K_E} = \frac{[BH][CH_3COO^-]}{[B^-]}$$

$$K = \frac{[BH][CH_3COO^-]}{[B^-][CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-]}$$

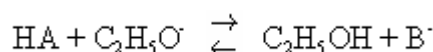
bir xil  $[CH_3COO^-]$  ni surat va maxrajga ko'paytirsak, suvsiz erituvchilarda kislota – asos reaksiyasini borishi

$$K = \frac{K_{B^-}}{K_{SH}}$$

hosil bo'ladi.

Demak asosning  $K_v$  – qiymati qancha katta bo'lib, erituvchini avtoprotoliz doimiysi qancha kichik bo'lsa reaksiya shuncha to'liq boradi.

### Kuchsiz HA kislotani kuchli asos bilan titrlash



Yuqoridagidek reaksiya: 
$$K = \frac{K_{HA}}{K_{SH}}$$

### Protolitik erituvchilarni suvsiz sharoitda kislota – asos bo'yicha titrlash uchun tanlashdagi belgilovchi omillar

1. Erituvchini  $K_{SH}$  kichik bo'lishi kerak.

2. Erituvchini kislota – asos xususiyatlari hisobga olinishi kerak. Asosni titrlashda protogen erituvchi va kislota titrlashda protofil erituvchi olinadi.
3.  $\varepsilon$  yuqori erituvchi olinishi qulay.
4. Aniqlanuvchi modda erituvchida yaxshi erishi kerak.
5. Aralashmani titrlashda yaxshi differentsirlovchi erituvchi olinadi.

### **18.5. Suvsiz sharoitda titrlashni qo'llanilishi.**

Suvda juda kuchsiz bo'lgan asoslarni masalan: suvsiz  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  sirka anhidrida titrlash mumkin.

$\text{CH}_3\text{COOH}$  xususiyatlari. Konsentrlangan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (ledyanaya) protogen erituvchi, ( $K_{\text{SH}}=3,6 \cdot 10^{-15}$ ,  $\varepsilon=6,2$ ) Titrant 0,1 m  $\text{HClO}_4$ .

Standart modda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yoki kaliy gidroftalat ( $\text{KCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}$ ).

Ekvivalent nuqtani aniqlashda ko'pincha potensiometrlik usuldan foydalaniladi. Ba'zida m.o. yoki binafsha kristali pH indikatorlari ishlatiladi.

### **Nazorat savollari**

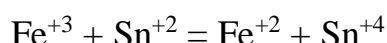
1. Suvsiz muhitda kislota-asosli titrlash usulining mohiyati.
2. Erituvchi tabiatining undagi protolit kuchiga ta'siri.
3. Suvsiz erituvchilarda kislota – asos reaksiyasini borishi
4. Suvli eritmada titrlash imkoniyatlarini cheklanganligi.

## **XIX. OKSIDLANISH-QAYTARILISH TITRLASH USULINING MOHIYATI, TASNIFI. NERNST TENGLAMASI. TURLI OMILLARNING REDOKS JUFTI POTENSIALIGA VA REAKSIYA TEZLIGIGA TA`SIRI. TITRLASH TURLARI. INDIKATORLARI.**

### **I.1.Oksidlanish-qaytarilish titrlash usulining mohiyati, tasnifi.**

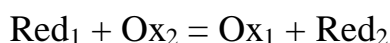
Titrlashni oksidlanish-qaytarilish usullari (redoks usullar) – elektron ko‘chishi bilan boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan.

Masalan:



$$E^{\circ} \text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2} = 0,77 \text{ v} \quad E^{\circ} \text{Sn}^{+4} / \text{Sn}^{+2} = 0,15 \text{ v}$$

Umumiy holda yozsak:



Har qanday oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida 2 ta redoks juftlik ishtirok etadi. Yuqoridagi reaksiyada  $\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$  va  $\text{Sn}^{+4} / \text{Sn}^{+2}$  lar redoks juftlikni tashkil etadi. Redoksimetrik titrlashda qaytaruvchilarni aniqlash uchun standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali katta bo‘lgan oksidlovchi titrantlar qo‘llaniladi.

Masalan:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  va h.k.

$$E^{\circ} \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2} = 1,51 \text{ v} \quad E^{\circ} \text{Cr}_2\text{O}_7^{-2} / \text{Cr}^{+3} = 1,33 \text{ v} \quad E^{\circ} \text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3} = 1,44 \text{ v}$$

Aksincha, oksidlovchilarni aniqlash uchun standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali imkon qadar kichik bo‘lgan qaytaruvchi titrantlar tanlanadi.

Masalan:  $\text{I}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{-2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$  va h.k.

$$E^{\circ} \text{I}_2 / 2\text{I}^- = 0,54 \text{ v} \quad E^{\circ} \text{S}_4\text{O}_6^{-2} / 2\text{S}_2\text{O}_3^{-2} = 0,99 \text{ v} \quad E^{\circ} \text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2} = 0,77 \text{ v}$$

Redoks usullar miqdoriy tahlilning eng muhim farmakopeya usullaridan hisoblanadi.

### **Tasnifi:**

#### **1. Titrantning tabiatiga ko‘ra:**

- a) **Oksidimetriya usuli** – oksidlovchi titrantlar bilan qaytaruvchilarni aniqlash.
- b) **Reduktometriya usuli** – qaytaruvchi titrantlar bilan oksidlovchilarni aniqlash.

Masalan: **oksidlovchi titrantlar** -  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{I}_2$  va h.k.

**qaytaruvchi titrantlar** -  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  va h.k.

### Aniqlanuvchi modda bilan ta'sirlashadigan reagent tabiatiga ko'ra:

	Usul nomi	Titrant
1	Permanganometriya	KMnO <sub>4</sub>
2	Bromometriya	KBrO <sub>3</sub>
3	Dixromometriya	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
4	Yodometriya	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *5H <sub>2</sub> O
5	Nitritometriya	NaNO <sub>2</sub>
6	Yodatometriya	KIO <sub>3</sub>
7	Serimetriya	Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
8	Iodimetriya	I <sub>2</sub>
9	Xloriodimetriya	ICI

### Reaksiyaga qo'yiladigan talablar:

Titrlashni oksidlanish-qaytarilish usullarida qo'llaniladigan reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi lozim:

- 1.Reaksiya to'liq va oxirigacha borsin ( $K_{\text{muv}} \geq 10^8$ ,  $EYUK > 0,4$  v)
- 2.Reaksiya tez borsin ( temperatura, katalizator)
- 3.Reaksiya stexiometrik nisbatda borsin, yonaki, qo'shimcha reaksiyalar bo'lmasligi kerak.
- 4.Titrlash oxirgi nuqtasini aniqlash imkoni bo'lsin.

### Titrlash turlari:

Neytrallanish usulidagi kabi redoksimetriyada ham to'g'ri, mahsulotni va qoldiqni titrlash turlari qo'llaniladi.

**Moddalarning ekvivalenti** – ular massalarini reaksiyada olgan yoki bergan elektronlar soniga nisbati bilan hisoblanadi:

$$E = M / n$$

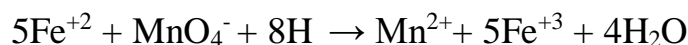
Masalan:



### Bevosita (to'g'ri) titrlash usuli

Aniqlanuvchi modda titrant bilan to‘g‘ridan - to‘g‘ri titrlanadi. Masalan:

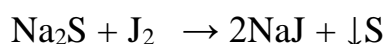
**Mor tuzi tarkibidagi Fe<sup>+2</sup> massasini aniqlash.**



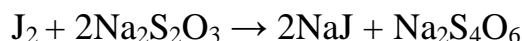
$$a_{\text{Fe}^{+2}} = E_{\text{Fe}^{+2}} * N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / 1000; \quad E_{\text{Fe}^{+2}} = \text{At.m} / 1$$

**Qoldiqni (qayta) titrlash usuli**

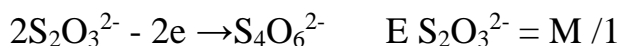
Aniqlanuvchi moddaga ortiqcha miqdorda titrandan qo‘shiladi va ma’lum bir vaqtga qo‘yib qo‘yiladi. So‘ngra ortib qolgan titrant qoldig‘ini boshqa titrant bilan titrlanadi. Masalan: **Na<sub>2</sub>S massasini iodimetrik usulda aniqlash.**



**ort.**



**qoldiq**

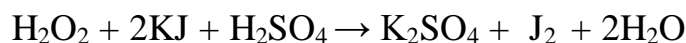


$$m_{\text{Na}_2\text{S}} = E_{\text{Na}_2\text{S}} (N_{\text{J}_2} V_{\text{J}_2} - N_{\text{tios.}} V_{\text{tios.}}) / 1000$$

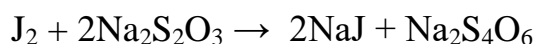
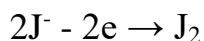
**Mahsulotni titrlash usuli**

Aniqlanuvchi moddaga birorta reagent eritmasidan qo‘shiladi, ajralib chiqqan mahsulotni titrant bilan titrlanadi. Usulda oksidlanish – qaytarilish xossasini namoyon etuvchi va etmaydigan moddalar miqdori aniqlanadi.

Masalan: **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> massasini yodometrik usulda aniqlash.**



**mahsulot**

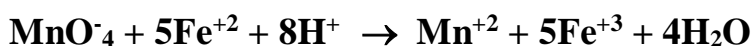


**mahsulot**

$$a = E_{\text{H}_2\text{O}_2} N_{\text{tios.}} V_{\text{tios.}} / 1000$$

**I.2. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining muvozanat doimiysi. Muvozanat potentsiali qiymatiga pH ning ta’siri.**

Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarini tezligi va yo‘nalishi elektr yurituvchi kuch – (E.YU.K) ning kattaligiga bog‘liq. Shuning uchun muvozanat potensialining qiymati oksidlanish–qaytarilish reaksiyasining E.YU.K ga bog‘liq bo‘ladi. Oksidlanish–qaytarilish reaksiyalarining muvozanat doimiysining tenglamasini E.YU.K bilan bog‘liqligini quyidagi reaksiya misolida keltirib chiqaramiz.



$$K = \frac{[\text{Mn}^{+2}][\text{Fe}^{+3}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{+2}]^5[\text{H}^+]^8}$$

Reaksiya davomida permanganat va Fe(II) ioni konsentratsiyasi kamayadi, Mn(II) va Fe<sup>+3</sup> ionlarini konsentratsiyasi esa oshadi. Bu esa muvozanat potensialini o‘zgarishiga olib keladi. Nernst tenglamasini muvozanat potensialiga qo‘llaymiz.

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

kimyoviy muvozanat qaror topganda

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{+2}}} = E_{\frac{\text{Fe}^{+3}}{\text{Fe}^{+2}}}$$

$$1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]}$$

$$1,51 - 0,77 = \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} - \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]}$$

$$E_{\text{okc}}^0 - E_{\text{kaüm}}^0 = \frac{0,059}{5} \left[ 5 \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}]} - \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{+2}]} \right]$$

$$E_{\text{okc}}^0 - E_{\text{kaüm}}^0 = \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{Fe}^{+3}]^5[\text{Mn}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+2}]^5[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8} = \frac{0,059}{5} \lg K$$

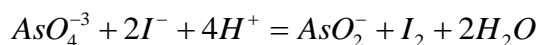
$$\lg K = \frac{(E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{red}}^0) * n}{0,059} \quad \text{yoki} \quad K = 10^{\frac{(E_{\text{okc}}^0 - E_{\text{kaüm}}^0) * n}{0,059}}$$

$E^0_{\text{oks}}$  va  $E^0_{\text{Qayt}}$  oksidlovchi va qaytaruvchi redoks juftlarning standart potentsiali.

$n$  – tenglashtirilgan elektronlar soni. Shunday qilib, oksidlanish–qaytarilish reaksiyasini elektr yurituvchi kuchini bilgan holda muvozanat doimiysini hisoblash mumkin va kimyoviy reaksiyani to‘liq borishi yoki bormasligini bashorat qilish mumkin.

$$\lg K = \frac{(1,51 - 0,77)5}{0,059} = 62,55 \quad \begin{aligned} K &= 10^{62,55} \\ K &= 3,55 * 10^{62} \end{aligned}$$

Muvozanat doimiysi katta bo‘lgani uchun reaksiya tez va to‘liq boradi. Boshqa reaksiyani muvozanat konstantasini hisoblaymiz.



$$\mathcal{E}_{\text{IOK}} = E^0_{\frac{\text{AsO}_4^{3-}}{\text{AsO}_2^-}} - E^0_{\frac{\text{I}_2}{2\text{I}^-}} = 0,056 - 0,54 = 0,02$$

$$\lg K = \frac{(E^0_{\text{okc}} - E^0_{\text{kayt}}) * n}{0,059} = \frac{(0,56 - 0,54) * 2}{0,059} = 0,86$$

$$K = 10^{0,86} \text{ yoki } K = 7,24$$

Reaksiyada hosil bo‘lgan mahsulot yig‘indisi  $7,24 + 1 = 8,24$  bo‘lib, bunda reaksiyaning foiz miqdori quyidagini tashkil etadi.

$$8,24 \text{ --- } 100$$

$$7,24 \text{ --- } 88\%$$

Muvozanat konstantasi bu reaksiyada  $10^{0,86}$  ga teng bo‘ladi va reaksiyaning borishi 88% ni tashkil etadi. Bu reaksiya qaytar reaksiya bo‘lib, titrimetrik analizda qo‘llanilmaydi.

### I.3. Oksidlanish – qaytarilish usulida titrlash indikatorlari, tasnifi.

Redoksimetriyada titrlashni oxirgi nuqtasini aniqlashda vizual (indikatorlar) usulidan foydalaniladi. Indikator vazifasini oksidlanish – qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan titrantning o‘zi yoki maxsus indikator bajaradi.

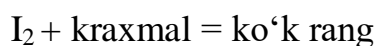
**Tasnifi:** redoksimetriyada qo‘llaniladigan indikatorlarning quyidagi turlari mavjud.

**1.Indikatorsiz usul.** Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida titrant sifatida qatnashuvchi indikator. Masalan permanganometriyada titrant va indikator sifatida  $\text{KMnO}_4$  ni o'zi ishlatiladi. Kaliy permanganat eritmasi qizil-binafsha rangda bo'lib, EN dan keyin ortiqcha tushgan bir tomchisi titrlanuvchi eritmani och pushti rangga bo'yaydi.

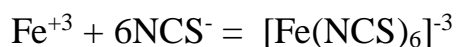
## **2.Indikatorli usul.**

O'z navbatida ikki turga bo'linadi:

a) **Spetsifik (maxsus) indikatorlar** oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida oksidlovchi yoki qaytaruvchi bilan ta'sirlashib, rangli birikmalar hosil qiladi. Masalan kraxmalni eritmasiga yod ta'sir ettirilganda ko'k rang hosil bo'ladi.

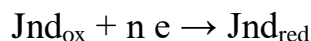


Yoki temir (III) ionini titrlash jarayonida indikator sifatida tiotsianat-ioni  $\text{NCS}^-$  ishlatiladi. Bunda tiotsianat-ioni  $\text{NCS}^-$  temir (III) ionini bilan kompleks ionni hosil qilib, eritmani qizil-qon rangga bo'yaydi.



Qizil-qon

b) **Redoks indikatorlar** eritma oksidlanish-qaytarilish potensialining muayyan qiymatida oksidlanib yoki qaytarilib o'z rangini o'zgartiradi. Bunday indikatorning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangda bo'ladi:



Redoks indikatorlarning ikki turi mavjud:

1.**Qaytar redoks indikatorlar** EN yoki uning yaqinida eritma potensialining muayyan qiymatida rangini o'zgartirib yana o'z rangiga qaytishi mumkin. Bunda indikator molekulasining tuzilishi o'zgarmaydi. Masalan: difenilamin oksidlovchi ta'sirida ko'k rangli oksidlangan shakl difenildifenoxinondiaminni hosil qiladi. Indikatorning rang o'zgarish oralig'i  $\Delta E = 0,76 \pm 0,029 \text{ V}$ .

2. **Qaytmas redoks indikatorning** rangi EN yoki uning yaqinida, eritma potensialining o'zgarishi bilan qaytmas tarzda o'zgaradi. Bunda indikator molekulasining tuzilishi o'zgaradi. Masalan: Metiloranj, metil qizili, neytral qizili



kabi indikatorlar qaytmas oksidlanish-qaytarilish indikatorlariga kiradi. Eritmaning potentsiali ENda tegishli qiymatiga etganda indikatorlar qaytmas oksidlanib, ularga xos bo'lgan rang o'chib ketadi va qayta paydo bo'lmaydi.

#### I.4.Redoks indikatorlarni rang o'zgarish oralig'i.

Indikatorni rang o'zgarish oralig'i eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsialiga bog'liq bo'lib, Nernst tenglamasi bo'yicha hisoblanadi.



$$E = E^\circ + 0,059 / n \lg [\text{Ind}_{\text{ox}}] / [\text{Ind}_{\text{red}}] \quad (\text{I})$$

Ko'zimiz bir rangni ikkinchi rangdan 1:10 yoki 10:1 nisbat bo'lganda ajratadi. Shu nisbatlarni yuqoridagi (I) tenglamaga qo'yamiz.

$$E = E^\circ + 0,059 / n \lg 10 = E^\circ + 0,059 / n$$

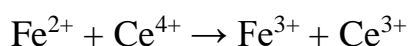
$$E = E^\circ + 0,059 / n \lg (10^{-1}) = E^\circ - 0,059 / n$$

Ikkala ifodani umumiy holda yozsak, redoks-indikatorning rang o'zgarish oralig'i kelib chiqadi:

$$E = E^\circ \pm 0,059/n$$

#### I.5. Redoksimetriyada titrlash egriligi

Titrlanayotgan eritma muvozanat potentsialini unga qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqlik egri chizig'i **redoksimetrik titrlash egrisi** deyiladi. Masalan:



$$E^\circ \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 0,77 \text{ v} \quad E^\circ \text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 1,44 \text{ v}$$

**1.Ekvivalent nuqtasigacha:** eritmada faqat  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  redoks jufti bo'lgani uchun eritmani muvozanat potentsiali Nernst tenglamasi asosida hisoblanadi.

$$E = E^\circ + 0,059 \lg [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}];$$

**2.Ekvivalent nuqtasidan keyin:** eritmada faqat  $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$  jufti bo'ladi va muvozanat potentsiali quyidagicha hisoblanadi.

$$E = E^\circ + 0,059 \lg [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$$

**1-nuqta** 50 ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  qo'shildi,  $\text{Fe}^{2+}$  ioni 50%  $\text{Fe}^{3+}$  ga oksidlanadi.

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 50 / 50 = 0,77 \text{ V}$$

**2-nuqta** 90 ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  qo'shildi, 10%  $\text{Fe}^{2+}$  ioni qoldi

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 90 / 10 = 0,83 \text{ B}$$

**3.nuqta** 99 ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  qo'shildi, 1%  $\text{Fe}^{2+}$ ioni qoldi

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 99 / 1 = 0,88 \text{ B}$$

**4-nuqta** 99,9 ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  qo'shildi, 0,1%  $\text{Fe}^{2+}$ ioni qoldi

$$E = 0,77 + 0,059 \lg 99,9 / 0,1 = 0,957 \text{ B}$$

**5-nuqta ekvivalent nuqta:**

$$[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]; \quad [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

$$E = 1,44 + 0,77 / 2 = 1,105 \text{ V}$$

$$E = nE_{Ox} + mE_{Red} / n+m$$

**6-nuqta ekvivalent nuqtadan keyin**

100,1 ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  qo'shildi, 0,1 ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  ortib qoladi.

$$E = 1,44 + 0,059 \lg 0,1 / 100 = 1,263 \text{ V}$$

**7-nuqta** 101ml  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  qo'shildi,- 1%  $\text{Se}(\text{SO}_4)_2$  ortadi:

$$E = 1,44 + 0,059 \lg 1 / 100 = 1,332 \text{ B}$$

Demak titrlash sakramasi  $E = 0,957 - 1,263$  oralig'ida sodir bo'ladi. SHu oraliqqa to'g'ri keladigan indikatorlarni tanlash mumkin. Masalan N- fenilantranil ( $E^\circ = 1,00 \text{ v}$ ), ferroin ( $E^\circ = 1,06 \text{ v}$ ) kiradi.

### Testlar:

1.Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ekvivalent qanday hisoblanadi?

- Molyar massa vodorod ionlari soniga bo'linadi.
- Molyar massa gidroksid ionlari soniga bo'linadi.
- Molyar massa kationlar soniga bo'linadi.
- Molyar massa reaksiyada ishtirok euvchi elektronlar soniga bo'linadi.

2.Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tavsiflashda nimadan foydalaniladi?

- Elementlar elektromanfiyligidan.
- Oksidlanish-qaytarilish potentsiallari qiymatidan.
- Qabl qilingan yoki berilgan elektronlar ssonidan.
- oksidlanish darajalaridan

2. Kim va qachon kompleksonlarni o'rganishga asos solgan?

- Shvartsenbax 1936 y.

- b) Shvartsenbax 1945 y.
  - c) Chugayev 1906 y.
  - d) Chugayev 1936 y.
3. Kompleksonlar qanday moddalar?
- a) Kompleks birikmalar
  - b) Ichki kompleks birikmalar
  - c) Amminpolikarbon kislotalar hosilalari
  - d) Karbon kislotalarning o'rta tuzlari.
4. Komplekson III metal ionlari bilan qanday nisbatda birikadi?
- a) Kationlar zaryadiga ko'ra
  - b) I : I nisbatda
  - c) Kation radiusiga qarab har xil nisbatda
  - d) Kation zaryadi va radiusiga qarab har xil nisbatda

### **Nazorat savollari**

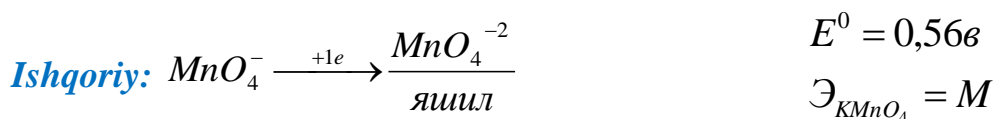
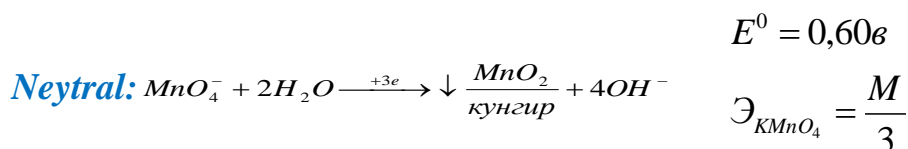
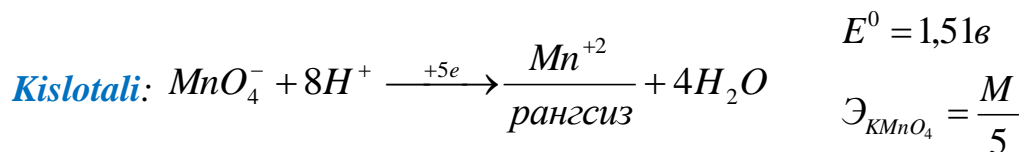
1. Eng muhim oksidlovchi va qaytaruvchilar qaysilar?
2. Redoks juftlarning standart va muvozanat potentsiallari haqida tushuncha va ular asosida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tuzish qoidasi qanday?
3. Redoksimetrik titrlash usullari tasnifi qanday?
4. Reaksiyalarga qo'yilgan talablar qanday?
5. Redoksimetrik titrlash turlari va qo'llanilishiga misollar keltiring.

## **XX. Permanganatometriya. Usul mohiyati, titranti. Titrlash sharoiti. Tahlilda qo'llanilishi.**

### **XX.1. Permanganatometriyaning mohiyati, o'tkazish shart-sharoitlari.**

Permanganatometrik titrlash usulida titrant  $\text{KMnO}_4$  eritmasi bilan asosan qaytaruvchilar, ba'zi hollarda oksidlovchilar yoki oksidlanish – qaytarilish xossalari namoyon qilmaydigan moddalar miqdori aniqlanadi. Usul farmakopeyaga kiritilgan. Permanganatometriyada standart modda –  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , titrant  $\text{KMnO}_4$ , indikatorsiz usul.

**Usulning mohiyati:**  $\text{KMnO}_4$  kuchli oksidlovchi bo'lib, qizil- binafsha rangli eritma. Titrlanuvchi eritmaning muhitiga ko'ra  $\text{MnO}_4^-$  ning oksidlovchilik xossasi turlicha namoyon bo'ladi.

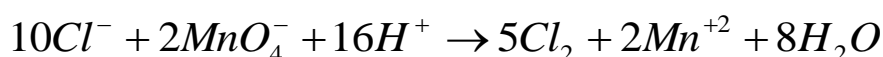


Yuqoridagi reaksiyalardan ko'rinib turibdiki,  $\text{MnO}_4^-$  kislotali muhitda rangsiz  $\text{Mn}^{+2}$  gacha qaytarilib,  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$  redoks juftining standart potentsiali yuqori qiymatga ega bo'ladi va  $\text{MnO}_4^-$  kuchli oksidlovchilik xossasini namoyon qiladi.

Neytral va ishqoriy sharoitlarda esa  $\text{MnO}_4^-$  qo'ng'ir  $\text{MnO}_2$  va yashil  $\text{MnO}_4^{-2}$  gacha qaytarilib, redoks juftlarining standart potentsiali yuqori qiymatga ega bo'lmaydi. Shuningdek, bu sharoitlarda titrlashni oxirgi nuqtasini aniqlashda qiyinchilik tug'diradi. Demak, permanganatometrik titrlash usuli kislotali sharoitda olib borilgani ma'qul.

### Usulni o'tkazish shart-sharoitlari:

1. **pH muhitning ta'siri.** Permanganatometrik titrlash kuchli kislotali muhitda  $[\text{H}^+] = 1-2 \text{ mol/l}$  bo'lganda o'tkaziladi. Titrlashni nitrat kislotali muhitda olib borib bo'lmaydi, chunki u kuchli oksidlovchi bo'lib, aniqlanuvchi moddani oksidlaydi. Shuningdek, permanganatometrik titrlashda  $\text{HCl}$  ni ham qo'llab bo'lmaydi, chunki qaytaruvchi sifatida qo'shimcha reaksiyaga sabab bo'ladi:



Bunda titrant eritmasining bir qismi xlorid ionlarini oksidlanishiga sarf bo'ladi va titrlashda ortiqcha titrantning sarflanishiga sabab bo'ladi.

Sulfat kislotali muhitda bunday qo‘shimcha jarayonlar sodir bo‘lmaydi. Shuning uchun permanganometrik titrlashni *sulfat kislotali* muhitda olib boriladi.

2. **Haroratning ta’siri.** Permanganometrik titrlashni uy haroratida olib boriladi. Faqat  $KMnO_4$  eritmasini  $H_2C_2O_4$  kislotali, oksalatlar bilan reaksiyasi isitish bilan olib boriladi.

3. **Titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash.** Permanganometrik titrlashda indikator sifatida  $KMnO_4$  ning o‘zi qo‘llaniladi. Titrlashni oxirgi nuqtasida 1 tomchi ortiqcha qo‘shilgan titrant eritmasi titrlanuvchi eritmani och pushti rangga bo‘yaydi. Shuning uchun permanganometrik titrlash indikatorsiz usul hisoblanadi.

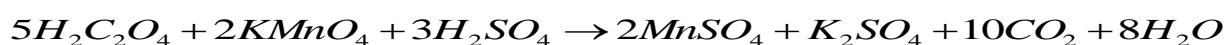
## **XX.2. $KMnO_4$ eritmasini tayyorlash va uni standartlash.**

$KMnO_4$  kukuni toza bo‘lmaydi. Uning tarkibida qaytarilish mahsulotlari mavjud bo‘ladi.



Shuningdek,  $KMnO_4$  eritmasi yorug‘lik va harorat ta’sirida parchalanadi. Shularni hisobga olib, undan aniq konsentratsiyali titrant eritmasi tayyorlab bo‘lmaydi. Avval  $KMnO_4$  ning quyruq 5% li eritmasi tayyorlanib, 7-10 kun davomida qorong‘i joyda saqlanadi. Mazkur vaqt oralig‘ida suvdagi qaytaruvchi moddalarni to‘liq oksidlaydi. Hosil bo‘lgan turg‘un 5% li  $KMnO_4$  eritmasini shisha filtr yordamida filtrlanadi, so‘ngra suyultirib 0,1N eritmasi tayyorlanadi va oksalat kislotali bilan standartlanadi.

## **XX.3. Suvning oksidlanuvchanligini aniqlash.**



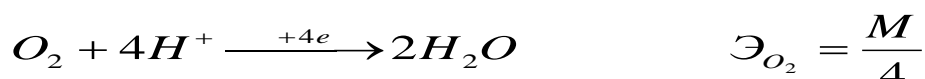
Tabiiy suvda oz miqdorda bo‘lsada qaytaruvchilar erigan bo‘lishi mumkin. Suvda qaytaruvchilar qancha ko‘p bo‘lsa, u shuncha oksidlanuvchan bo‘ladi. Suvning tozaligini bilish uchun uning tarkibidagi qaytaruvchilarni tahlil qilinadi. Suvning oksidlanuvchanligi 1 dm<sup>3</sup> suvdagi qaytaruvchilarning milligramm massasi bilan o‘lchanadi. Birligi – mg/dm<sup>3</sup>. Suvning oksidlanuvchanligi qoldiqni titrlash usulida titrlab aniqlanadi.

**Bajarish tartibi.**

O'lchov kolbasida aniq o'lchangan 100 ml suvga 5 ml 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> va Mor pipetkasida 20 ml 0,1 N KMnO<sub>4</sub> qo'shib, 10 minut qaynatiladi. So'ngra ortib qolgan KMnO<sub>4</sub> ni H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kislotasi bilan titrlanadi.

$$OKC = \frac{\mathcal{E}_{O_2} (N \cdot V_{KMnO_4} - N_{OKC} \cdot V) \cdot 1000}{1000 \cdot ValK}$$

**Suvning oksidlanuvchanligi deb** – 1 dm<sup>3</sup> suv tarkibidagi qaytaruvchi moddalarni oksidlash uchun sarf bo'lgan O<sub>2</sub> ning mg miqdoriga aytiladi.



Suvning sifati oksidlanuvchanlik o'lchamlari bo'yicha quyidagilarga bo'linadi:

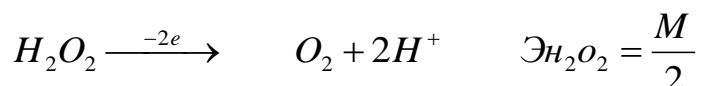
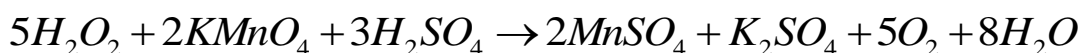
Qaytaruvchanlar miqdori	Suvning sifati
1 mg/dm <sup>3</sup> gacha	toza suv
1-2 mg/dm <sup>3</sup> gacha	ichimlik suvi
3-4 mg/dm <sup>3</sup> gacha	gumonli suv
4 mg/dm <sup>3</sup> va undan yuqori	iflos suv

#### XX.4. Permanganometriyaning qo'llanilishi

Usulda asosan qaytaruvchi moddalar va o'zida qaytaruvchi xossalarni namoyon qiluvchi dori preparatlarini miqdori aniqlanadi. Masalan: bevosita titrlash usulida:

##### 1) Eritmadagi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ning massa ulushini aniqlash.

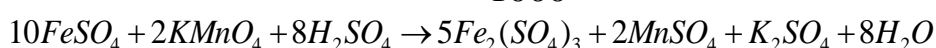
3% li H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eritmasini suyultirib, 0,1N eritma tayyorlanadi. Tayyorlangan eritmadan Mor pipetkasida 10 ml olib, ustiga (1:4) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan 5 ml qo'shiladi va 0,1N KMnO<sub>4</sub> eritmasi bilan turg'un och pushti ranggacha titrlanadi.



$$\% H_2O_2 = \frac{\mathcal{E}_{H_2O_2} \cdot N_{KMnO_4} \cdot V \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot ValK}$$

##### 2) Mor tuzi nazorat eritmasi tarkibidagi Fe<sup>+2</sup> massasini aniqlash.

$$\alpha_{Fe} = \frac{\mathcal{E}_{Fe} \cdot N_{KMnO_4} \cdot V}{1000 \cdot 14}$$

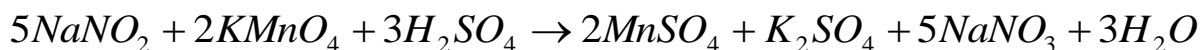


### 3) To'g'ri va qoldiqni titrlash usulida $\text{NaNO}_2$ aniqlash.

a) to'g'ri titrlash usulida:



b) qoldiqni titrlash usulida

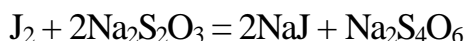


ortiqcha

yodometrik usulda



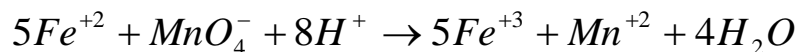
mahsulot



$$\% \text{NaNO}_2 = \frac{\varepsilon \text{NaNO}_2 (N_{\text{KMnO}_4} \cdot V - N \cdot V) \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot \text{Valk}}$$

### 4) Permanganatometriyada ba'zi hollarda oksidlovchi moddalar miqdori qoldiqni titrlash usulida aniqlanadi.

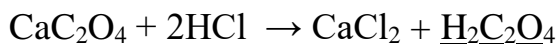
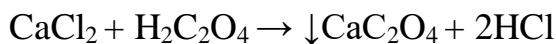
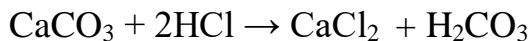
Masalan:



колд

$$\alpha_{okc} = \frac{\varepsilon_{okc} (N_{\text{FeSO}_4} \cdot V - N_{\text{KMnO}_4} \cdot V)}{1000}$$

### 5) Mahsulotni titrlash usulida oksidlanish-qaytarilish xossasini namoyon qilmaydigan moddalarni aniqlash.



mahsulot



mahsulot

$$m_{\text{CaCO}_3} = E_{\text{CaCO}_3} N_{\text{KMnO}_4} V_{\text{KMnO}_4} / 1000$$

### Testlar:

1. Qaysi birikmalarni miqdorini permanganometriyada to'g'ri titrlash usulida aniqlash mumkin?

1.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2.FeSO<sub>4</sub> 3.Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 4.NaNO<sub>2</sub> 5.NaNO<sub>3</sub>

A.1,2,3 B.2,4,5 C.1,2,4 D.1,2,5 E.2,3,4

2.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miqdorini aniqlashda redoksimetriyaning qaysi usullarini qo'llash mumkin?

1.Nitritometriya 2.Permanganometriya 3.Bromometriya 4.Yodometriya  
5.Bromometriya

A.1,2 B.2,3 C.4,5 D.3,4 E.2,4

3.Permanganometrik titrlash usulida titrlash sharoiti?

A.Kuchli ishkoriy B.Kuchsiz kislotali C.Kuchli kislotali D.Ammiakli bufer  
E.Neytral

4.Redoksimetrik titrlashda egri chizig'i nima uchun kerak?

- a) Redoks-potensial qiymatini hisoblash uchun.
- b) Redoks –indicator tanlash uchun.
- c) Eqivalent nuqtani aniqlash uchun.
- d) Eritmaning pH qiymatini topish uchun.

5. Temir (II) ionini permanganometrik aniqlashda eqivalent nuqtada sistemaning elektr yurituvchi kuchi necha voltga teng?

a) 1.46 V b)1.38 V c)1.51 V d) 0.77 V

### Nazorat savollari

1. H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>· eritmasini KMnO<sub>4</sub> bilan titrlaganda titrantning birinchi tomchilarining rangi sekin o'zgaradi. Nima uchun?

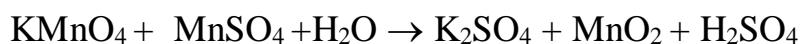
2. Nima uchun titrimetrik tahlilda ko'pincha kislotali muhitda permanganat bilan oksidlash reaksiyalari qo'llaniladi?

3. KMnO<sub>4</sub> dan standart eritmani aniq tortim bo'yicha tayyorlab bo'ladimi?

### Mustaqil yechish uchun masala

1. Quyidagi reaksiyalarda oksidlovchi va qaytaruvchilarning molyar ekvivalent massalarini hisoblang:





2. Oksidlovchilar permanganometrik usulda qanday aniqlanadi? Uni  $\text{KClO}_3$  tahlili misolida tushuntiring.

3.  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$  va  $\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-$  juftlarining normal oksidlanish – qaytarilish potentsiallari qiymatini hisobga olgan holda bu moddalar orasida boradigan reaksiyaning yo'nalishini aniqlang.

### **XXI. Yodimetriya. Yodometriya. Usul titrantlari. Titrlashni oxirgi nuqtasini aniqlash. Usulda oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlash. Xloriyodometrik titrlash.**

Qaytaruvchilarni titrant yod eritmasi bilan **bevosita** titrlash *yodimetriya* (*yodimetrik titrlash*) deb ataladi. Oksidlovchilarni  $\text{I}^-$  bilan reaksiya natijasida hosil bo'lgan **mahsulot** yodni titrant natriy tiosulfat standart eritmasi bilan titrlash *yodometriya* (*yodometrik titrlash*) deb ataladi. Ikkala usulni umumlashtirib - *yodometrik yoki yodometrik titrlash* deb nomlanadi. Demak usul oksidlovchi va qaytaruvchilarni aniqlashda qo'llaniladi.



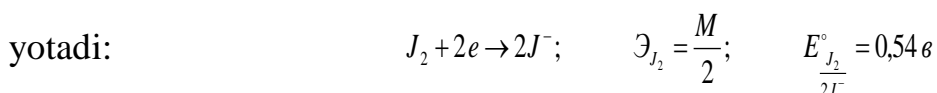
$$0,15 < 0,20 < \mathbf{0,54} < 1,19 < 1,33$$

qaytaruvchi                      oksidlovchi

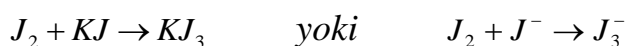
Usulda standart modda  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , titrantlar  $\text{I}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  indikator kraxmal.

#### **III.1. Yodimetriyani mohiyati, o'tkazish shart-sharoitlari. Akvametriya.**

*Usulning mohiyati.* Usulda yodning titrlangan eritmasi bilan qaytaruvchilarni bevosita titrlash usulida aniqlashga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi:

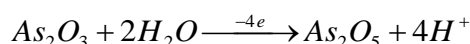
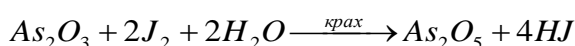


Yod suvda yomon eriydi. Uni  $\text{KJ}$  ishtirokida eritib, triyodid ioni hosil qilinadi.



Shularni hisobga olib, yodimetrik titrlashni o‘tkazish uchun yodni  $KJ$  dagi eritmasi qo‘llaniladi. Yodni standart oksidlanish – qaytarilish potentsiali  $0,54$  v ga teng bo‘lib,  $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$  ga qaraganda kuchsiz oksidlovchidir. Yodimetrik titrlash usulida  $E^\circ < 0,54v$  bo‘lganda qaytaruvchilarni to‘g‘ri va qoldiqni titrlash usulida aniqlanadi. Ularga:  $As_2O_3$ ,  $Na_2S_2O_3$ ,  $SnCl_2$ ,  $Na_2S$  va boshqalar kiradi.

**Masalan:  $As_2O_3$  ni massasini to‘g‘ri titrlash usulida aniqlash.**

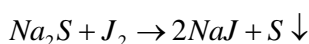


$$\mathcal{E}_{As_2O_3} = \frac{M}{4}$$

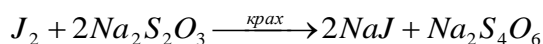
$$a_{As_2O_3} = \frac{\mathcal{E}_{As_2O_3} \cdot N_{J_2} \cdot V}{1000}$$

**Eslatma:** bevosita titrlash usulida kraxmal titrlash boshida qo‘shiladi.

## 2. $Na_2S$ ni massa ulushini qoldiqni titrlash usulida aniqlash



мўл

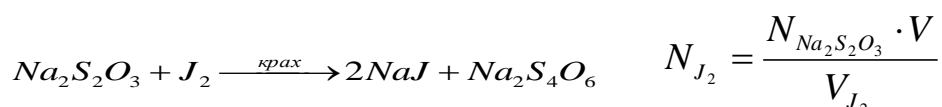


колд

$$\%_{Na_2S} = \frac{\mathcal{E}_{Na_2S} (N_{J_2} \cdot V - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V) \cdot 100 \cdot W}{1000 \cdot a \cdot V_{ank}}$$



**Usulning titranti:** usulda titrant sifatida  $0,1$  N yod eritmasi qo‘llaniladi. Yod eritmasi beqaror bo‘lib, u tezda sublimatsiyalanadi. Uni qorong‘u joyda, qo‘ng‘ir idishda va sovuq sharoitda saqlanadi. Shularni hisobga olib, yod eritmasidan taxminiy konsentratsiyada eritma tayyorlab,  $Na_2S_2O_3$  yoki  $As_2O_3$  bilan standartlanadi.

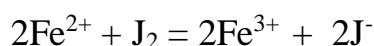


**Usulni o‘tkazish shart-sharoitlari:**

Yodimetrik titrlashni olib borish uchun quyidagi sharoitlarga rioya qilish kerak.

1.Yodimetrik titrlashni sovuq sharoitda olib boriladi. Bundan tashqari harorat ko'tarilganda kraxmalni sezgirligi kamayadi.

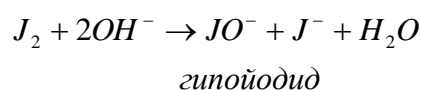
2. $J_2/2J^-$  redoks juftlikning standart potentsiali kichik bo'lgani uchun yodimetrik reaksiyalar qaytar va oxirigacha bormasligi mumkin. Reaksiya to'liq borishi uchun titrlashni barqaror kompleks hosil qiluvchi modda bilan bog'lash zarur. Masalan:



Bu reaksiyada  $Fe^{3+}$  ionlarini komplekson (EDTA) bilan bog'lansa, muvozanat chapdan o'ngga siljiydi. YA'ni  $Fe^{2+}$  ionlari  $Fe^{3+}$  ioniga oksidlanadi.

3.Yodimetrik titrlashni kuchsiz kislotali, neytral yoki juda kuchsiz ishqoriy sharoitlarda ( $pH < 8$ ) olib boriladi. Aks holda:

*ishqoriy sharoitda* ( $pH > 9$ ) gipoyodid ioni hosil bo'lib, titrlashning xatoligini oshiradi.



**Kuchli kislotali sharoitda** esa  $HJ$  hosil bo'lib, yorug'lik va  $O_2$  ta'sirida parchalanadi:  $4HJ + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2J_2$

**Usulning indikator.** Yodimetriyada indikator sifatida kraxmal qo'llaniladi. Titrlashni oxirgi nuqtasini (TON) aniqlashda 2 xil usuldan foydalaniladi.

1.**Indikatorsiz usul**-  $J_2$  eritmasining ortiqcha tomchisi eritmani to'q – sariq rangga bo'yaydi. Yoki yod  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$  ga ekstraksiyalanganda ekstrakt binafsha rangda bo'ladi.

2.**Indikatorli usul**- 1% kraxmal (maxsus indikator) eritmasi bilan yod ko'k rang hosil qiladi.

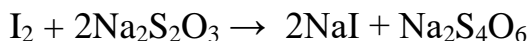
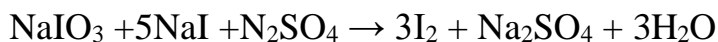
**Usulni qo'llanilishi.** Usulda qaytaruvchilar, suvni K.Fisher usulida aniqlash hamda farmatsevtik preparatlardan **analgin, askorbin kislotasi, penitsillin, formaldegid** va boshqa moddalar aniqlanadi. Masalan qoldiqni titrlash usulida formaldegidni aniqlash.



ort

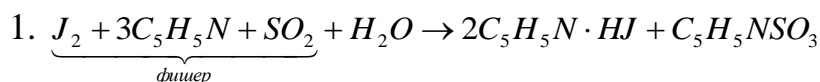


qold



### **Akvometriya. (Fisher usuli).**

1935 yilda K.Fisher tomonidan ixtiro etilgan suvni miqdorini aniqlashning yodimetrik usuli - *akvometriya* deyiladi. Usul farmakopeyaga kiritilgan. Bu usulda titrlanuvchi eritma tarkibidagi suvni, oltingugurt (IV) oksidi, yod va piridinni metanoldagi eritmasi, - *Fisher reaktivi* bilan titrlashga asoslangan. Reaksiya quyidagi ikki bosqichda boradi:



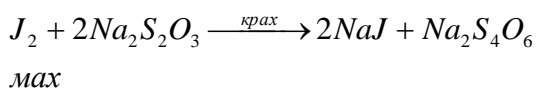
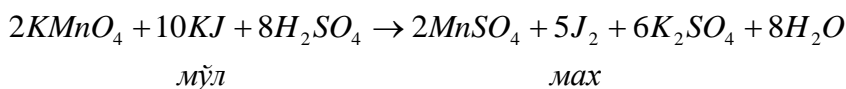
Titrlashda 1 mol suvga, 1 mol yod to'g'ri keladi. Agar reaksiyada suv ishtirok etmasa, yod sarflanmaydi. Titrlash maxsus og'zi kavsharlangan,  $CaCl_2$  o'rnatilgan asbobda o'tkaziladi. Reaksiyani o'tkazish uchun suv saqlangan preparatdan tortim olib, metanolda eritiladi va Fisher reaktivi bilan titrlanadi. T.O.N da eritmaning sariq rangi qo'ng'ir rangga bo'yalishi kuzatiladi.

### **III.2. Yodometriyani mohiyati, qo'llanilishi.**

**Yodometrik titrlash usuli** - oksidlovchilarni  $J^-$  bilan reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulot yodni titrant  $Na_2S_2O_3$  eritmasi bilan titrlashga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi.

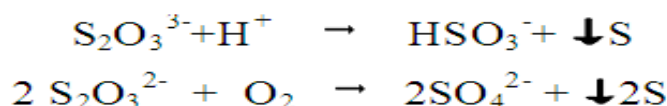


$J^-$ -samarali qaytaruvchi, ammo KJ-titrant sifatida qo'llanilmaydi. Chunki KJ eritmasi beqaror, havodagi kislorod ta'sirida oksidlanib ketadi. Amalda oksidlovchi eritmasiga mo'l KJ qo'shiladi. Mahsulot sifatida ajralgan  $J_2 - Na_2S_2O_3$  eritmasi bilan titrlanadi. Masalan:



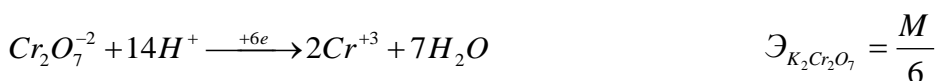
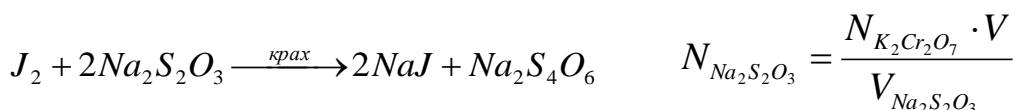
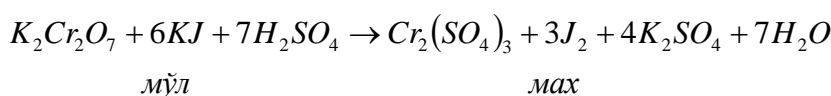
**Usulning titranti.** Usulda titrant sifatida 0,1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* 5H<sub>2</sub>O eritmasi qo'llaniladi. Titrant - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> \* 5H<sub>2</sub>O eritmasi, standart modda talabiga javob bermaydi:

1. Barqaror emas, kislotali muhitda parchalanadi.



Barqaror qilish uchun Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH=9-10) qo'shiladi.

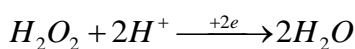
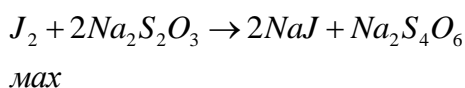
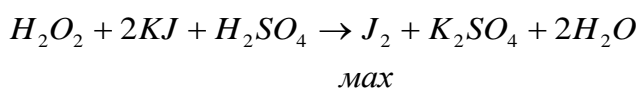
2. Suvli eritmada Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiobakteriyalar va yorug'lik ta'sirida parchalanadi. Buning oldini olish uchun 1l eritmaga 10 mg HgJ<sub>2</sub> qo'shiladi. Shuning uchun tiosulfat eritmasi taxminiy konsentratsiyada tayyorlanadi va K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> bo'yicha standartlanadi.



**Usulning indikator.** Yodometriyada indikator sifatida ham kraxmal qo'llaniladi. Faqat shuni e'tiborga olish kerakki, mahsulotni titrlash usulida kraxmal titrlanuvchi eritmaga reaksiyada ajralib chiqqan yodni Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eritmasi bilan yarmisini titrlab bo'lgandan so'ng qo'shiladi. Bunda kraxmal ko'k rangga kiradi va uni Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eritmasi bilan rangsizgacha titrlanadi.

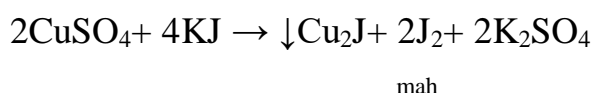
**Qo'llanilishi.** Usulda bir qator oksidlovchilar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KMnO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, J<sub>2</sub> va boshqalar aniqlanadi. Masalan:

1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ni massasini yodometrik usulda aniqlash



$$a_{H_2O_2} = \frac{\mathcal{E}_{H_2O_2} N_{Na_2S_2O_3} \cdot V}{1000} \quad \mathcal{E}_{H_2O_2} = \frac{M}{2}$$

2. Misni massasini yodometrik usulda aniqlash.

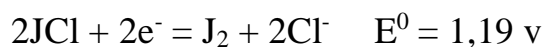


*mah*

**Eslatma:** mahsulotni titrlash usulida kraxmal titrlanuvchi eritmaga reaksiyada ajralib chiqqan yodni  $Na_2S_2O_3$  eritmasi bilan yarmisini titrlab bo'lgandan so'ng qo'shiladi.

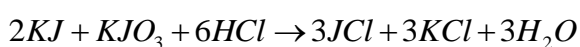
### III.3. Xloryodimetriyaning mohiyati, qo'llanilishi.

**Xloryodimetrik titrlash usuli** - titrant monoxloryod eritmasi bilan qaytaruvchilarni aniqlashga asoslangan. Usul farmakopeyaga kiritilgan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi:

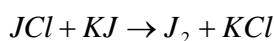


Monoxloryod eritmasi oksidlovchi sifatida yod eritmasiga nisbatan kuchliroq ancha barqaror hisoblanadi.

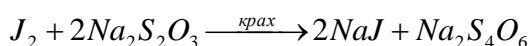
**Usulning titranti.** Usulda titrant sifatida  $0,1N$  monoxloryod eritmasi qo'llaniladi. Titrantni tortim bo'yicha tayyorlanmaydi. Uni quyidagi reaksiya asosida olinadi.



Tayyor bo'lgan eritmani  $Na_2S_2O_3$  eritmasi bilan standartlanadi.



мўл max

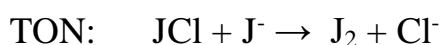


max

$$N_{JCl} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot V}{V_{2JCl}}$$

**Usulning indikator.** Xloryodimetriyada indikator sifatida kraxmal eritmasi ishlatiladi.

krax



ko'k

**Xloryodimetrik titrlash sharoiti.** Titrlash kislotali, neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda o'tkaziladi. Kuchli ishqoriy muhitda quyidagi qo'shimcha reaksiya boradi:  $JCl + 2OH^- = JO^- + Cl^- + H_2O$

**Qo'llanilishi.** Usulda turli qaytaruvchilar, qator organik dori preparatlar: **sulfanilamid hosilalari, barbituratlar, tiobarbituratlar, novokain, rivanol** va boshqa organik birikmalar aniqlanadi.

### Testlar:

1. Oksidlovchilarni yodometrik aniqlashda reaksiyani oxirigacha o'tishi uchun titrlashni qanday amalga oshirish kerak?

- a) Darhol titrlash kerak.
- b) Reaktsion aralashmani 5-10 daqiqa qorongida saqlash kerak.
- c) Kraxmalni darhol qo'shish kerak.
- d) Kraxmalni titrlash oxirida qo'shish kerak.

2. Yod va natriy tiosulfat orasida sodir bo'luvchi reaksiyaning molekulyar tenglamasini tuzing va koeffitsentlar yig'indisini ko'rsating.

- a) 6
- b) 4
- c) 5
- d) 12

3. Yodometriyada natriy tiosulfat ning ekvivalent massasi qanday hisoblanadi?

- a)  $\Theta = M/1$
- b)  $\Theta = M/2$
- c)  $\Theta = M/3$
- d)  $\Theta = M/4$

4. Yodning ekvivalent massasi natriy tiosulfati bilan reaksiyasida nechaga teng?

- a) 63.45
- b) 126.9
- c) 253.8
- d) 31.7

5. Yodometriyada aniqlashda misning ekvivalent massasi qanday hisoblanadi?

- a) 36.76
- b) 18.38
- c) 63.45
- d) 127.08

#### **Nazorat savollari**

1. Yodometriyaning mohiyati nimadan iborat?
2. Yodimetriyaning mohiyati nimadan iborat?
3. Yodimetriyaning permanganometriyadan afzalligi qanday?
4. Yodimetriyaning kamchiligi nimadan iborat?

#### **Mustaqil yechish uchun masala**

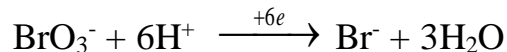
1. Agar 25,00 sm<sup>3</sup> xlorli suvning KJ bilan o'zaro ta'siri natijasida ajralib chiqqan yodni titrlash uchun tiosulfatning 0,1100 n eritmasidan 20,10 sm<sup>3</sup> sarflangan bo'lsa, xlorli suvning 1 dm<sup>3</sup> da necha gramm xlor bor?
2. Nazorat eritmasida As (III) massasini yodimetrik titrlab aniqlashda ish tartibi va reaksiya tenglamasi qanday yoziladi?



## XXII. Bromatometrik titrlash. Dixromatometrik titrlash.

### IV.1. Bromatometriyani mohiyati.

Usulning mohiyati: qaytaruvchilarni kislotali muhitda titrant  $\text{KBrO}_3$  eritmasi bilan titrlashga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi.



$$E_{\text{KBrO}_3} = \frac{M}{6} = 28$$

Usulning titranti: usulda titrant sifatida  $0,1N$   $\text{KBrO}_3$  eritmasi ishlatiladi. Titrantni kimyoviy toza, qayta kristallangan  $\text{KBrO}_3$  tuzidan aniq tortim bo'yicha tayyorlanadi.

$$a_{\text{KBrO}_3} = \frac{\mathcal{E}_{\text{KBrO}_3} \cdot N \cdot W}{1000}; \quad N_{\text{KBrO}_3} = \frac{a \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot W};$$

Tizimni oksidlanish - qaytarilish potentsiali:

$$E^0 \frac{\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+}{\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}} = 1,44\text{e}$$

Bromat ioni, normal oksidlanish - qaytarilish potentsiali  $1,44$  voltdan kichik bo'lgan birikmalarni oksidlaydi.

#### 0,1n 1000 $\text{sm}^3$ $\text{KBrO}_3$ eritmasini tayyorlash.

Agar olingan  $\text{KBrO}_3$  toza bo'lsa, undan tortim olib, titrlangan eritma tayyorlanadi.

$$g_{\text{KBrO}_3} = \frac{\mathcal{E}_{\text{KBrO}_3} \cdot NW}{1000}$$

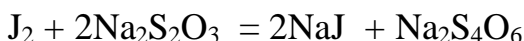
Tortim bo'yicha normal konsentratsiyasi hisoblanadi:

$$N_{\text{KBrO}_3} = \frac{g \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot W}$$

#### $\text{KBrO}_3$ eritmasini normal konsentratsiyasini yodometrik usulda aniqlash.

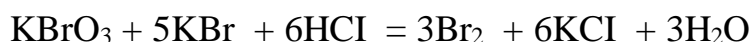
$\text{KBrO}_3$  juda ham toza bo'lmasa, u holda uning taxminiy konsentratsiyasi yodometrik usulda aniqlanadi. Masalan, taxminan  $0,1$  n.  $1000 \text{ sm}^3$   $\text{KBrO}_3$  eritmasi tayyorlanadi, undan  $20 \text{ sm}^3$  titrlash kolbasiga solinib,  $1\text{g}$   $\text{KJ} + 10 - 15 \text{ sm}^3$   $2$  n.  $\text{HCl}$ , so'ngra  $10$  minut qorong'i joyga qo'yib qo'yiladi. Ajralib chiqqan yodni konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eritmasi bilan titrlanadi.

Reaksiya sxemasi:



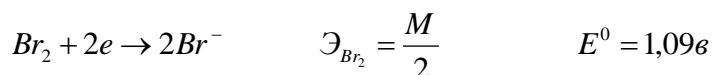
Indikator kraxmal.

**Usulning indikator:** usulda indikator sifatida metiloranj yoki metilqizil qo'llaniladi t.o.n da 1 tomchi ortiqcha bromat ionlari bromid ionlari bilan reaksiyaga kirishib, erkin  $\text{Br}_2$  hosil qiladi va metiloranj rangsizlanadi.



#### IV.2. Bromometriyani mohiyati.

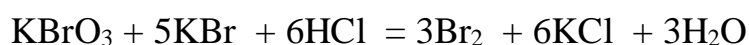
**Usulning mohiyati:** qaytaruvchilarni titrant  $\text{Br}_2$  eritmasi bilan titrlashga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi:



Brom  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$  ga nisbatan kuchsiz oksidlovchidir.

Bromometriyada organik birikmalar fenol va uning hosilalarini aniqlash mumkin.

**Usulning titranti:** brom eritmasi beqaror va zaharli bo'lib, titrant sifatida to'g'ridan-to'g'ri qo'llab bo'lmaydi. Uni **bromat-bromid ( $\text{KBrO}_3 + \text{KBr}$ )** aralashmasidan hosil qilinadi.



Reaksiyada ajralib chiqqan  $\text{Br}_2$ , ko'pchilik organik moddalar **fenol, rezorsin, timol, salitsil kislotasi** va uning natriyli tuzi bilan bromlanish reaksiyasiga kirishadi. Masalan, fenolni bevosita usulda aniqlash:



tribromfenol

$$E_{\text{fen}} = M/6$$

Ishlash texnikasi:

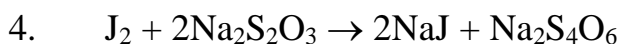
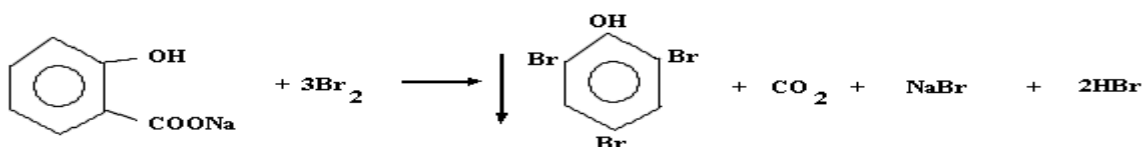
0,1 g. fenol issiq suvda eritiladi va ustiga 10-20 ml 2n.HCl 100-150 ml suv + 10 ml 20% KBr, 2-3 tomchi metiloranj solinadi hamda issiq eritmani 0,1n.  $\text{KBrO}_3$  eritmasi bilan titrlanadi. Ekvivalent nuqtada indikator - metiloranj rangsizlanadi.

$$\% \text{ fen} = \frac{E_{\text{fen}} \cdot NV_{\text{KBrO}_3} \cdot 100}{1000 \cdot a}$$

Davlat Farmakopeyasi bo'yicha, fenol va uning hosilalari qoldiqni titrlash usulida miqdori aniqlanadi. Masalan natriy salitsilatni massasini aniqlash.



2.



Hisoblash:

$$g_{\text{Ca1Na}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{Ca1Na}} (NV_{\text{KBrO}_3} - NV_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})}{1000}$$

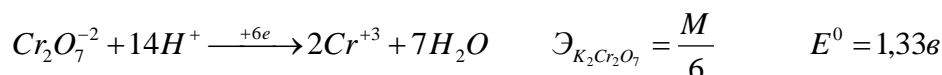
$$E_{\text{SalNa}} = m / 6$$

Ishlash texnikasi:

Natriy salitsilat solingan og'zi berk idishga ma'lum hajmda  $\text{KBrO}_3$  ustiga 0.5 g  $\text{KBr}$  va (1:4) konsentrik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qo'shiladi hamda birpasga qo'yib qo'yiladi. Bu vaqtda ajralib chiqqan brom natriy salitsilat bilan bromlanish reaksiyasiga kirishadi. Ortib qolgan brom ustiga 10%  $\text{KJ}$  dan qo'shiladi. Bunda ajralib chiqqan yodni  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  eritmasi bilan titrlanadi. Indikator xloroform.

### IV.3. Dixromatometrik titrlashning mohiyati.

Usulda quyidagi asosiy reaksiya yotadi:



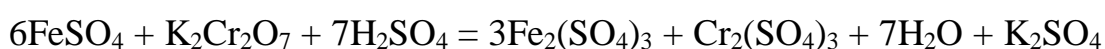
usulda titrant sifatida 0,1n.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eritmasi ishlatiladi. Titrantni aniq tortim bo'yicha eritmasi tayyorlanadi.

$$g_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{\mathcal{E} \cdot N \cdot W}{1000} \quad N_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{g \cdot 1000}{\mathcal{E} \cdot W}$$

Hosil bo'lgan eritmani standartlanmaydi, chunki  $K_2Cr_2O_7$  turg'un va boshlang'ich moddaga qo'yilgan talabga javob beradi. Usulda indikatorlar sifatida **difenilamin, difenilaminosulfo kislota, fenilantranil kislota** va boshqa redoks indikatorlar qo'llaniladi.

**Qo'llanilishi:** to'g'ri titrlash usulida  $SO_3^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $J^-$ ,  $AsO_3^{3-}$ ,  $CH_3OH$  askorbin kislotasi va boshqalarni  $H_2SO_4$  sharoitda, indikator difenilaminosulfo kislota ishtirokida miqdori aniqlanadi.

Masalan:  $Fe^{+2}$  massasini aniqlash.

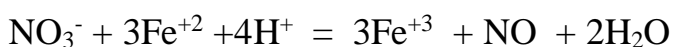


Indikator difenilamin (rangsizdan ko'k-binafsha rang hosil bo'ladi)

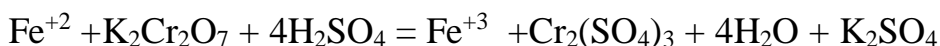
$$g_{Fe} = \frac{\vartheta_{Fe} \cdot NV_{K_2Cr_2O_7}}{1000}$$

Usulda ba'zi hollarda oksidlovchilarni ham aniqlash mumkin.

Masalan:



ortiqcha



ortiqcha

Indikator – difenilamino sulfokislota +  $H_3PO_4$  ishtirokida (yashil rangdan ko'kka o'tadi).

$$g_{okc} = \frac{\vartheta_{okc} (NV_{Fe^{+2}} - NV_{K_2Cr_2O_7})}{1000}$$

### Testlar:

1. Bromlanish reaksiyasida natriy salitsilatning gramm ekvivalenti qanday bo'ladi?  
A. M/2      B. M/3      C. M/4      D. M/5
2. Temir(II) sulfatni dixromatometrik aniqlash qanday bo'ladi?  
A. Kaliy dixromat bilan to'g'ri titrlash, indikator difenilamin.  
B. Kaliy dixromat bilan to'g'ri titrlanadi, indikator krasmal.

C. Temir(II) sulfatga kaliy iodid qo'shib kislotali sharoitda yodni kaliy dixromat bilan titrlanadi, indikator difenilamin.

D. Kaliy dixromat bilan to'g'ri titrlanadi, indikator metiloranj.

1. Kislota – asos xususiyatiga ega bo'lmagan erituvchilar qaysilar?

- a) Aproton
- b) Protogen
- c) Protofil
- d) Amfiprot

2. Qanday erituvchilarda proton qabul qilish va berish qobiliyati deyarli bir xil bo'ladi?

- a) Amfiprot
- b) Aproton
- c) Protofil
- d) Protogen

3. Proton berish qobiliyati kuchli bo'lgan moddalarni tanlang.

- a)  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCOOH$
- b)  $NH_3$ , En,  $C_4H_9NH_2$ ,  $HCONH_2$
- c)  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$
- d)  $CCl_4$ ,  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$

#### **Nazorat savollari**

1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishiga ta'sir ko'rsatuvchi omillar.
2. Oksidlovchi sifatida dixromatning permanganatdan afzalligi nimada?
3. Bromatometriyada ishlatiladigan indikatorlar.
4. Mahsulotni va qoldiqni titrlash usullarida modda massasini hisoblash formulalari.

#### **Mustaqil yechish uchun masala**

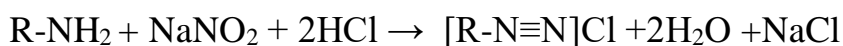
1. Agar  $25,00 \text{ sm}^3$  xlorli suvning KJ bilan o'zaro ta'siri natijasida ajralib chiqqan yodni titrlash uchun tiosulfatning  $0,1100 \text{ n}$  eritmasidan  $20,10 \text{ sm}^3$  sarflangan bo'lsa, xlorli suvning  $1 \text{ dm}^3$  ida necha gramm xlor bor?
2.  $0,0115 \text{ g}$  rux sulfidni  $10 \text{ sm}^3$   $4 \text{ M HNO}_3$  eritmasida eritganda hosil bo'lgan ionlarning muvozanatdagi konsentratsiyalarini hisoblang.
3. Bromatometriya va bromat-bromid titrlash usullarining farqini tushuntiring.
4. Nazorat eritmasida As (III) massasini bromatometrik titrlab aniqlashda ish tartibi va reaksiya tenglamasi qanday yoziladi?

### XXIII. Nitrito va seriyometrik titrlash.

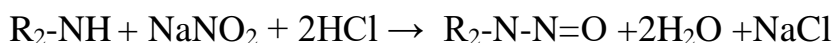
#### V.1. Nitritometriyaning mohiyati, titranti, indikatorini va qo'llanilishi.

Usul nitrit ionlarini kislotali sharoitda azot (II) oksidigacha qaytarilishiga asoslangan. Shuningdek, nitritometriyada birlamchi va ikkilamchi aromatik amino guruh saqlagan organik birikmalarni aniqlash mumkin. Birlamchi aromatik aminlar kislotali sharoitda katalizator KBr ishtirokida diazobirikmalar hosil qiladi.

+



Ikkilamchi aromatik aminlar kislotali sharoitda nitrozobirikmalar hosil qiladi.



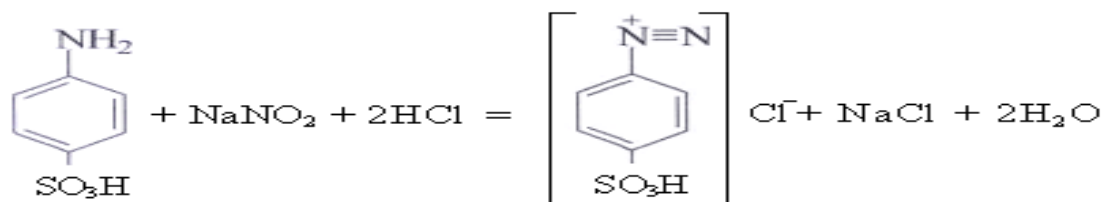
**Usulning titranti:** usulda titrant sifatida 0,1 N NaNO<sub>2</sub> yoki KNO<sub>2</sub> eritmasi ishlatiladi. Titrantni kimyoviy toza NaNO<sub>2</sub> tuzidan aniq tortim bo'yicha tayyorlanadi.

$$E_{NaNO_2} = \frac{E \cdot NV}{1000} = \frac{69 \cdot 0,1 \cdot 1000}{1000} = 6,92$$

$$N_{NaNO_2} = E_{NaNO_2} \cdot N \cdot V_{NaNO_2} / 1000$$

Zarur bo'lgan holatlarda (toza bo'lmasa) NaNO<sub>2</sub> eritmasini taxminiy konsentratsiyada tayyorlab, sulfanil kislotasi yoki KMnO<sub>4</sub> ning standart eritmasi bilan standartlanadi.

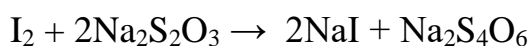
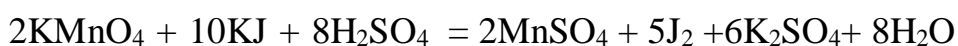
#### Sulfanil kislotasi bilan standartlash.



#### Qoldiqni titrlash usulida KMnO<sub>4</sub> bo'yicha standartlash



Yodometrik usulda

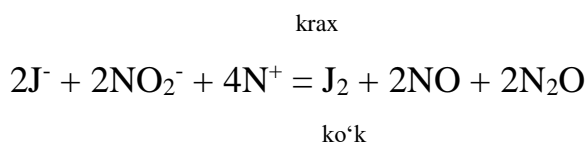


Indikator kraxmal (ko‘k rangdan → rangsizgacha)

$$N_{\text{NaNO}_2} = NV_{\text{KMnO}_4} - NV_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / V_{\text{NaNO}_2}$$

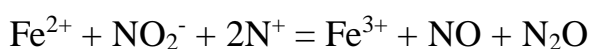
**Usulning indikator:** Nitritometriyada TON ni aniqlashda ichki va tashqi indikatorlar qo‘llaniladi.

a) **Tashqi indikator** sifatida - kraxmal va kaliy yodid shimdirilib, so‘ngra quritilgan **yodokraxmal** qog‘ozi ishlatiladi.



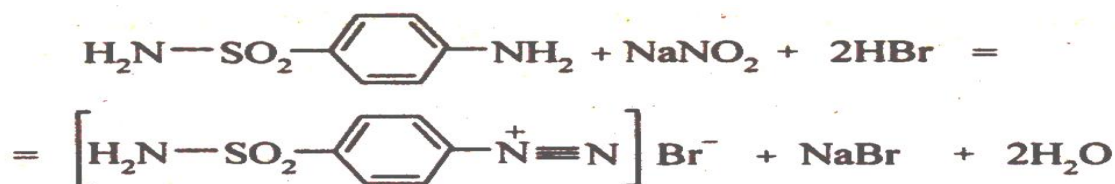
b) **Ichki indikator** sifatida - tropeolin «OO» yoki tropeolin «OO» ning metilen ko‘ki bilan aralashmasidan iborat redoks indikatorlar qo‘llaniladi.

**Usulni qo‘llanilishi.** Usulda qalay (II), mishyak (III), temir (II), kabi qaytaruvchilar bilan bir qatorda tarkibida birlamchi yoki ikkilamchi aromatik aminoguruh, aromatik nitroguruh saqlagan organik birikmalar, hamda farmatsevtik preparatlar anestezin, dikain, levomitsetin, novokain, norsulfazol, paratsetamol, streptotsid, sulgin, sulfadimezin, natriy sulfamil, urotropin, etazol va boshqalar tahlil qilinadi. Masalan: temir (II)ni nitritometrik aniqlash quyidagi reaksiyaga asoslangan:



Reaksiyada muvozanatni chapdan o‘ngga tomon siljitish uchun titrlashni EDTA kompleksoni ishtirokida olib boriladi.

**Misol 2. Streptotsidni massasini nitritometrik usulda aniqlash.**



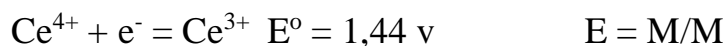
$$a = E_{\text{str}} * NV_{\text{NaNO}_2} / 1000$$

$$E_{\text{str}} = M/M$$

**indikator** - tropeolin «OO» va metilen ko‘ki aralashmasi (qizil – binafsha rangdan havo ranggacha titrlanadi).

## V.2.Seriymetriyaning mohiyati, titranti, indikatorini va qo'llanilishi.

Usul seriy (IV) ionlarini kislotali sharoitda seriy (III) ionlarigacha qaytarilishiga asoslangan.

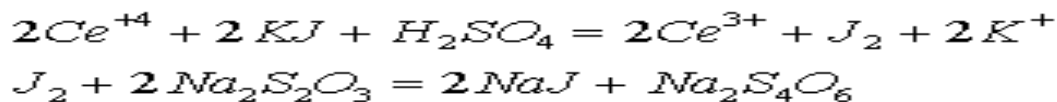


**Usulning titranti:** usulda titrant sifatida 0,1 N seriy (IV) sulfatning kislotali eritmasi ishlatiladi. Titrantni 2 xil usulda tayyorlanadi.

**1-usul:** 500 sm<sup>3</sup> suvga 28 sm<sup>3</sup> konsentrlangan sulfat kislotani aralashtirib unda 40,4 g Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O eritiladi. Eritma sovutilgach, 1000 sm<sup>3</sup> hajmgacha suyultiriladi.

**2-usul:** 65 g (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>[Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O 1 mol/dm<sup>3</sup> ekvivalent molyar konsentratsiyali sulfat kislotada eritilib 1000 sm<sup>3</sup> gacha suyultiriladi. Tayyorlangan Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kislotali eritmasini yodometrik usulda yoki Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bilan standartlanadi.

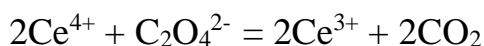
### a) Yodometrik usulda (mahsulotni titrlash usuli)



$$N_{\text{Ce(SO}_4)_2} = NV_{\text{tio}} / V_{\text{Ce(SO}_4)_2}$$

indikator – kraxmal (ko'k rangdan rangsizgacha).

### b) Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bilan standartlanadi.



$$N_{\text{Ce(SO}_4)_2} = NV_{\text{oks}} / V_{\text{Ce(SO}_4)_2}$$

**Usulning indikatorini:** serimetrik titrlash ferroin, orto-fenantrolin, difenilamin kabi redoks indikatorlar ishtirokida olib boriladi.

**Usulni qo'llanilishi:** usulda ko'pgina qaytaruvchilar: simob (I), qalay (II), mishyak (III), surma (III), temir (II), yodidlar, nitritlar, tiosulfatlar, vodorod peroksid, oksalatlar, askorbin kislota, aminlar, aminokislotalar, fenollar, uglevodlar; shuningdek aminazin, tokoferol atsetat (vitamin E), vikasol kabi farmatsevtik preparatlar aniqlanadi.

### Testlar:



1.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  kompleks birikmaning 0,1 M eritmasidagi kompleks hosil qiluvchi ionining konsentratsiyasini (mol/l) toping. Kompleksning barqarorlik konstantasi  $1,1 \cdot 10^{12}$  ga teng.

- a)  $1,1 \cdot 10^{-3}$
- b)  $4,1 \cdot 10^{-5}$
- c)  $8,1 \cdot 10^{-4}$
- d)  $1,8 \cdot 10^{-6}$

2. 0,01 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  eritmasining pH qiymati nechaga teng?  $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$ ,  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$

- a) 10,65
- b) 2,5
- c) 9,25
- d) 6,76

3.  $\text{NH}_4\text{CN}$  ning 0,01 M eritmasida tuzning gidrolizlanish darajasi qiymati necha % ga teng?  $K_a = 5,0 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ .

- a) 9,5
- b) 19,5
- c) 20,5
- d) 95

4.  $\text{K}_3[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  kompleks birikmasining 0,1 M eritmasidagi kompleks hosil qiluvchi ionining konsentratsiyasini (mol/l) toping. Kompleksning barqarorlik konstantasi  $2,0 \cdot 10^{30}$  ga teng.

- a)  $1,1 \cdot 10^{-3}$
- b)  $4,1 \cdot 10^{-8}$
- c)  $8,5 \cdot 10^{-4}$
- d)  $1,8 \cdot 10^{-7}$

5.  $\text{LiCN}$  ning 0,01 M eritmasining pH qiymatini toping.  $K_{\text{HCN}} = 5,0 \cdot 10^{-10}$

- a) 10,65
- b) 12,5

- c) 9,25
- d) 6,76

### Nazorat savollari

1. Nitritometriyaning mohiyati nima?
2. Tashqi va ichki indikatorlarning farqi qanday?
3. Seriyometriyaning mohiyati nima?
4. Qanday indikatorlardan foydalaniladi?

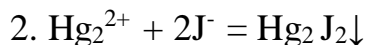
### XXIV. Titrlashni cho‘ktirish usullari, tasnifi, indikatorlari. Titrlash egriligi. XXIV.1. Cho‘ktirish usulining mohiyati, reaksiyalarga qo‘yiladigan talablar, tasnifi.

**Usulning mohiyati:** titrlashni cho‘ktirish usuli – aniqlanuvchi moddani titrantlar bilan qiyin eriydigan birikmalar hosil qilishiga asoslangan.

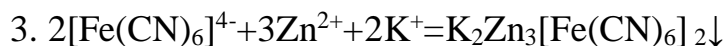
Usul farmakopeyaga kiritilgan. Masalan:



T      X



T      X



T              X

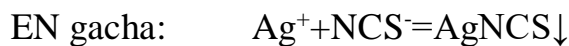
Cho‘ktirish usullarida TON indikatorlar yordamida aniqlanadi. Ba’zi hollarda indikatorsiz usul ham qo‘llaniladi.

#### Reaksiyalarga qo‘yiladigan talablar:

- 1) Aniqlanuvchi modda suvda yaxshi erib, rangsiz eritma hosil qilsin va tarkibida cho‘kma hosil qiluvchi ion saqlagan bo‘lsin.
- 2) Cho‘ktirish reaksiyasi qat’iy stexiometrik nisbatda borishi kerak. Qo‘shimcha reaksiyalar va birgalashib cho‘kish jarayonlari sodir bo‘lmasin.
- 3) Reaksiya oxirigacha borishi kerak. Buning uchun  $K_s \leq 10^{-10}$  bo‘lishi kerak.
- 4) Cho‘kma xona haroratida, tez hosil bo‘lishi kerak.



**Metalloxrom indikatorlari** – EN yaqinida titrant bilan rangli kompleks hosil qiladi. Masalan **Folgard usuli**- indikator  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  . Usul  $\text{Ag}^+$  ni tiotsianatometrik, galogenidlarni argentometrik (qoldiqni titrlash usuli) aniqlashda qo‘llaniladi.



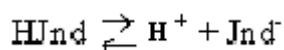
Temir (III) tuzlari gidrolizini oldini olish maqsadida titrlash **kislotali** ( $\text{pH} \leq 1$ ) sharoitda olib boriladi, chunki gidroliz mahsulotini qizg‘ish rangi EN ni aniqlashda halaqit beradi.

**Adsorbsion indikatorlar** – EN yoki uning yaqinida cho‘kma adsorbsiyalanishi yoki desorbsiyalanishi natijasida o‘z rangini o‘zgartiradi. Bu indikatorlar organik birikmalar bo‘lib, kuchsiz kislota yoki asos xossasini namoyon qiladi. Ularga eozin, fluoressin kiradi. Bu ikki indikator EN dan keyin, cho‘kma sirtida adsorbsiyalanadi va o‘z rangini quyidagicha o‘zgartiradi:

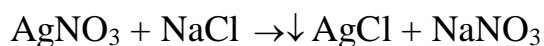
Fluoressein  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  larni aniqlashda ishlatiladi. Eozinni esa  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  larni aniqlashda ishlatiladi.

#### ***Adsorbsion indikatorlarni qo‘llanilish mexanizmi:***

Faraz qilaylik,  $\text{NaCl}$  eritmasini  $\text{AgNO}_3$  eritmasi bilan adsorbsion indikator fluoressin ishtirokida titrlansin. Fluoressein kuchsiz organik kislota bo‘lib, eritmada quyidagicha dissotsiyalanadi.



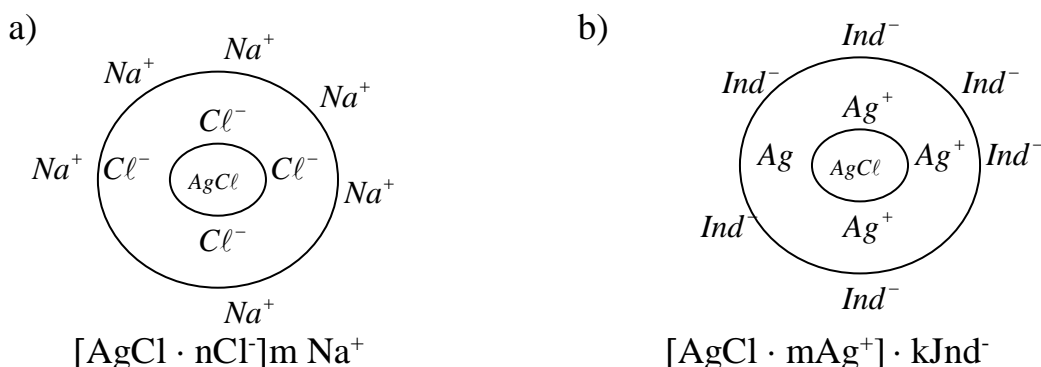
Titrlash davomida EN gacha:



Bunda  $\text{AgCl}$  o‘zining sirtiga eritmadagi titrlanmagan  $\text{Cl}^-$  ionlarini adsorbsiyalaydi. Natijada  $\text{AgCl}$  ning sirti manfiy zaryadlanib qoladi. Diffuzion qavatda manfiy zaryadlangan cho‘kma sirtiga qarama – qarshi qavat  $\text{Na}^+$  ionlari joylashadi. Eritma indikator hisobiga sariq rangda bo‘ladi.

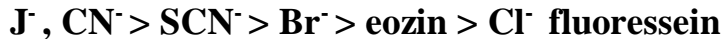
Ekvivalent nuqtada  $\text{Cl}^-$  ionlari to‘liq titrlanadi va eritmaga tushgan ortiqcha 1 tomchi  $\text{Ag}^+$  ionlari  $\text{AgCl}$  ning sirtiga adsorbsiyalanadi. Natijada  $\text{AgCl}$  ning sirti

musbat zaryadlanib, unga indikatorning anionlari  $\text{Ind}^-$  adsorbsiyalanadi va eritma qizil – pushti rangga bo‘yaladi.



### ***Adsorbsion indikatorlarni qo‘llash sharoitlari.***

- 1) Reaksiyaga kirishadigan eritmalarining konsentratsiyalari.
- 2) pH muhitning ta’siri.
- 3) Indikatorlarning adsorbsion qobiliyatini hisobga olish.  
Argentometrik titrlashda  $\text{pH}=7$  bo‘lganda  $\text{AgCl}$  cho‘kmasining sirtiga anionlarni adsorbsiyalanish qobiliyati quyidagi tartibda kamaya boradi:



Xloridlarni titrlashda eozinni qo‘llab bo‘lmaydi. Chunki eozin fluoesseinga qaraganda kuchli kislota bo‘lib,  $\text{AgCl}$  ga birinchi bo‘lib adsorbsiyalanadi,  $\text{Cl}^-$  ionlarga qaraganda, natijada E.N. gacha  $\text{AgCl}$  pushti rangga kiradi. Shuning uchun eozinni  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  aniqlashda qo‘llaniladi.

- 4) Titrlash tezligi

### **VI.3. Cho‘ktirish usulida titrlash egriligi.**

Titrlanuvchi ion konsentratsiyasi ko‘rsatkichining unga qo‘shilayotgan titrant hajmiga bog‘liqlik egriligi cho‘ktirish usulining titrlash egriligi deyiladi. Masalan: 100 ml 0,1N  $\text{NaCl}$  eritmasini 0,1 N  $\text{AgNO}_3$  bilan titrlash egri chizigini keltirib chiqaramiz.

**1-nuqtada:** Titrlash boshida ( $\text{AgNO}_3$  qo‘shilmasdan avval)  $\text{Cl}^-$  ionlarining konsentratsiyasi  $\text{NaCl}$  ning umumiy konsentratsiyasiga teng bo‘ladi.



$[Cl^-] = C_{NaCl} = 0,1 = 10^{-1}$  logarifmlasak:

$$pCl = -\lg C_{NaCl} = -\lg 10^{-1} = 1 \quad \underline{pCl = 1}$$

**2-nuqtada:** 0,1 N NaCl ning 100 ml eritmasiga 50 ml AgNO<sub>3</sub> eritmasi qo'shildi (NaCl 50% titrlanmay qoldi).

$$[Cl^-] = \frac{V_{NaCl} - V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}} \cdot C_{NaCl} = \frac{100 - 50}{100 + 50} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-2}$$

$$pCl = -\lg(5 \cdot 10^{-2}) = 2\lg 10 - \lg 5 = 1,4 \quad \underline{pCl = 1,4}$$

**3-nuqtada:** 0,1 N AgNO<sub>3</sub> eritmasidan 90 ml qo'shildi (NaCl ni 10% titrlanmay qoldi).

$$[Cl^-] = \frac{V_{NaCl} - V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}} \cdot 0,1 = \frac{100 - 90}{100 + 90} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$pCl = -\lg(5 \cdot 10^{-3}) = 3\lg 10 - \lg 5 = 2,3 \quad \underline{pCl = 2,3}$$

**4-nuqta:** 0,1N NaCl 100 ml eritmasiga 99 ml 0,1N AgNO<sub>3</sub> qo'shildi. (NaCl 1% titrlanmay qoldi.)

$$[Cl^-] = \frac{V_{NaCl} - V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}} \cdot 0,1 = \frac{100 - 99}{100 + 99} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-4}$$

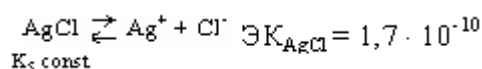
$$pCl = -\lg(5 \cdot 10^{-4}) = 4\lg 10 - \lg 5 = 3,3 \quad \underline{pCl = 3,3}$$

**5-nuqta:** 0,1N 100 ml NaCl ga 99,9 ml 0,1N AgNO<sub>3</sub> qo'shildi. (NaCl ni 0,1% titrlanmay qoldi.)

$$[Cl^-] = \frac{V_{NaCl} - V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}} \cdot 0,1 = \frac{100 - 99,9}{100 + 99,9} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$pCl = -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 5\lg 10 - \lg 5 = 4,3 \quad \underline{pCl = 4,3}$$

**6-nuqta** ekvivalent nuqtada 100 ml 0,1 N NaCl ga 100 ml 0,1 N AgNO<sub>3</sub> qo'shildi. Bunda ↓ AgCl ning to'yingan eritmasi hosil bo'ldi. Eritmada [Ag<sup>+</sup>] va [Cl<sup>-</sup>] konsentratsiyalari tenglashadi.



$$EK_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-];$$

$$[Cl^-] = \sqrt{EK_{AgCl}}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{EK_{AgCl}} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

$$pCl = pAg = 5 \lg 10 - \lg 1,3 = 4,89 \approx 5 \quad \underline{pCl=5}$$

**7-nuqta** ekvivalent nuqtadan so'ng 100,1 ml 0,1 N AgNO<sub>3</sub> qo'shildi.

$$[Ag^+] = \frac{V_{AgNO_3} - V_{NaCl}}{V_{AgNO_3} + V_{NaCl}} \cdot 0,1 = \frac{100,1 - 100}{100,1 + 100} \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$EK_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$$

$$[Cl^-] = \frac{EK_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$$

$$pCl = 6 \lg 10 - \lg 1,7 = 5,77 \approx 6 \quad \underline{pCl=6}$$

Demak: ekvivalent nuqtada pCl keskin o'zgarib sakrama 4 dan 6 gacha kuzatiladi.

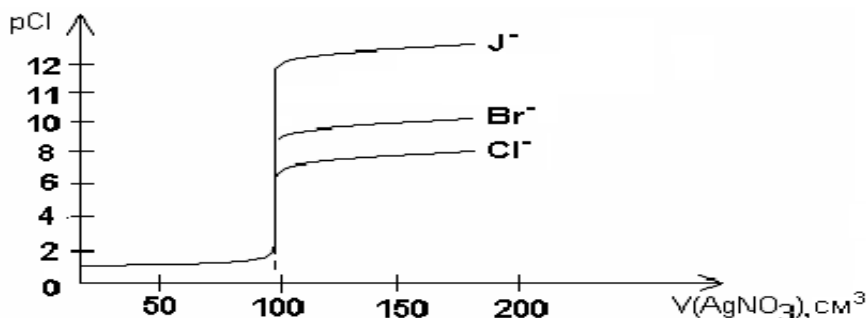
**Sakramaga ta'sir etuvchi omillar:**

1. Titrant va titrlanuvchi moddani konsentratsiyasi
2. Cho'kmani eruvchanligi (EK)

Titrlash sakramasining qiymati hosil bo'ladigan cho'kmalarning EK kiymatiga bog'liq. EK qiymati kichik bo'lgan cho'kmalarda titrlash sakramasi katta bo'ladi.

Masalan:

$K_s^\circ(AgHal)$	ENda pHal	$\Delta pHal$	sakrama
$Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$	$1,78 \cdot 10^{-10}$	4,875	~ 2
$Ag^+ + Br^- = AgBr \downarrow$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	6,14	~ 4
$Ag^+ + J^- = AgJ \downarrow$	$8,3 \cdot 10^{-17}$	8,04	~ 8



1. Redoksimetriyada ishlatiluvchi reaksiya qaysi?

- a) Oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi.
- b) Kam eruvchi birikma hosil qilish reaksiyasi.
- c) Neytrallanish reaksiyasi.

- d) Kompleks birikmalar hosil bo'lish reaksiyasi.
2. Qaysi usullar redoksimetriya uslubiga kiradi?
- a) argentometriya, volyumentriya, permanganometriya, xromatometriya
- b) permanganometriya, xromatometriya, yodometriya, serimetriya
- c) permanganometriya, xromatometriya, yodometriya, kompleksometriya
- d) xromatometriya, yodometriya, bromatometriya, argentometriya.
3. Cho'ktirish uslubida ishlatiluvchi reaksiyalar qaysi?
- a) Oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi.
- b) Kam eruvchi birikma hosil qilish reaksiyasi.
- c) Neytrallanish reaksiyasi.
- d) Kompleks birikmalar hosil bo'lish reaksiyasi.
4. Qaysi usullar cho'ktirish usuliga kiradi?
- a) argentometriya, merkurometriya, merkurimetriya, rodanometriya.
- b) argentometriya, merkurometriya, kompleksometriya, serimetriya.
- c) argentometriya, serimetriya, yodometriya, yodimetriya.
- d) yodometriya, alkalimetriya, argentometriya, merkurimetriya.
5. Qaysi cho'ktirish usulida indikator ishlatilmaydi?
- a) Mor usulida.
- b) Gey-Lyussak usulida.
- c) Folgard usulida.
- d) Fayans usulida.

### **Nazorat savollari**

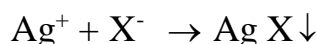
1. Cho'ktirish usullarining mohiyati haqida gapiring.
2. Cho'ktirish usulida qo'llaniladigan indikatorlar.
3. Sakramaga qanday omillar ta'sir etadi?
4. Cho'ktirish usulida titrlash egriligi qanday bo'ladi?



## XXV. ARGENTOMETRIK TITRLASH. TIOTSIANOMETRIK VA MERKUROMETRIK TITRLASH.

### VII.1. Argentometriyani mohiyati, titranti, qo'llanilishi.

**Usulning mohiyati.** Aniqlanuvchi moddani  $\text{AgNO}_3$  ning titrlangan eritmasi bilan cho'ktirishga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi:



bu erda  $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{NCS}^-$  va boshqalar.

Argentometriyada standart modda –  $\text{NaCl}$  yoki  $\text{KCl}$  titrant  $\text{AgNO}_3$  eritmasi.

Qo'llaniladigan indikator turiga ko'ra argentometrik titrlashni 4 xil turi mavjud:

**1. Gey Lyussak usuli** – galogenlarni kumush nitrat standart eritmasi bilan indikatorsiz, bevosita titrlash. TON vizual, ya'ni kumushni to'liq cho'kmaga tushishi yakunlangach, oxirgi  $\text{AgNO}_3$  tomchisidan eritma loyqalanmaydi.

**Kamchiligi:** Etarli ko'nikma talab qiladi, bajarish uchun nisbatan qo'proq vaqt ketadi. Hozirgi kunda kam ishlatiladi.

**2. Mor usuli** – galogenlarni kumush nitrat standart eritmasi bilan indikator kaliy xromat ishtirokida bevosita titrlash. Usul  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ni aniqlashda qo'llaniladi. Lekin bu usul  $\text{I}^-$  va  $\text{NCS}^-$  aniqlashga imkon bermaydi, chunki titrlash vaqtida  $\text{AgI}$  va  $\text{AgNCS}$  cho'kmalari bilan birgalikda kaliy xromatni birgalashib cho'kishi sodir bo'ladi.

**3. Fayans usuli** - galogenlarni kumush nitrat standart eritmasi bilan adsorbsion indikatorlar: fluoressin, eozin ishtirokida bevosita titrlash. Usul xloridlar, bromidlar, yodidlar, sianidlar, tiotsianatlarni aniqlashga imkon beradi.

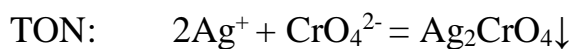
**4. Folgard usuli** -  $\text{NH}_4\text{NCS}$  yoki  $\text{KNCS}$  eritmasi bilan indikator  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  ishtirokida kumush kationlari yoki ular qoldig'ini titrlash usulidir. Galogenid – ionlar,  $\text{SN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  va boshqalarni aniqlashda qo'llaniladi.

**Usulning titranti:** Usulda titrant sifatida 0,1N  $\text{AgNO}_3$  eritmasi ishlatiladi. Kumush nitrat suvli eritmada beqaror bo'lib, suvdagi organik moddalarni oksidlaydi va yorug'lik ta'sirida fotokimyoviy parchalanadi. Shuning uchun kumush nitrat eritmasi taqribiy konsentratsiyada tayyorlanadi, so'ngra indikator –

$K_2CrO_4$  kaliy xromat ishtirokida natriy xlorid standart eritmasi bilan standartlanadi.



oq

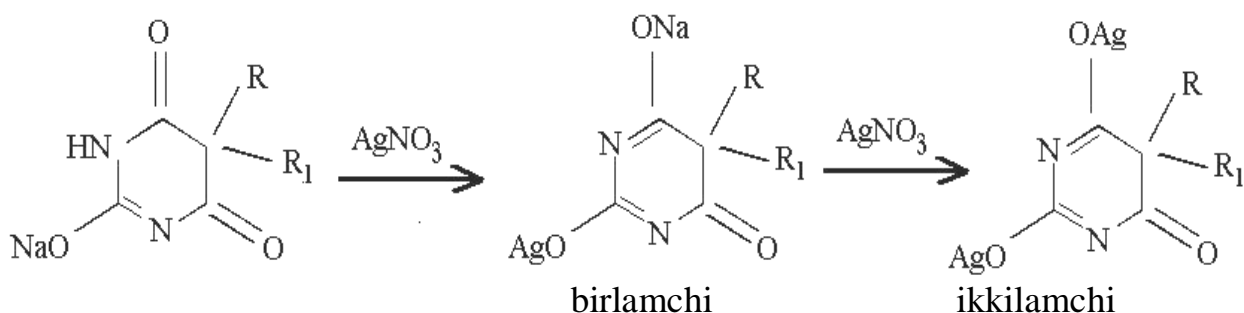


qizil-g'isht

$$N = NV_{NaCl} / V_{AgNO_3}$$

**Qo'llanilishi:** Usulda NaCl, NaBr, KBr, NaJ, KJ, yodning spirtli eritmaları, efedrin xlorid, organik moddalarning galogenli hosilalari – bromizoval, karbromal, bromkamfora kabi farmatsevtik preparatlarni tahlil qilinadi.

Masalan: dioksopirimidin hosilalari – barbituratlar tahlili. Kuchsiz ishqoriy sharoitda ( $Na_2SO_3$  ishtirokida) preparat saqlovchi eritma kumush nitratning standart eritmasi bilan loyqa hosil bo'lguncha titrlanadi (indikatorsiz usul).



## VII.2. Tiotsianometriya

**Usulning mohiyati.**  $Ag^+$  ionlarini titrant  $NH_4NCS$  eritmasi bilan cho'kma hosil bo'lish reaksiyasiga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi:



Titrant –  $NH_4NCS$  yoki  $KNCS$ ; indikator  $NH_4Fe(SO_4)_2$ .

**Usulning titranti:** Usulda titrant sifatida 0,1 N  $NH_4NCS$  yoki  $KNCS$  eritmaları ishlatiladi. Titrantni avval taqribiy konsentratsiyada tayyorlanadi va kumush nitrat standart eritmasi bilan Folgard usulida standartlanadi.



1tom      pushti

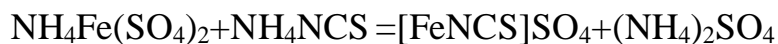
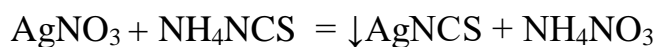
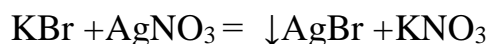
$$N_{\text{NH}_4\text{NCS}} = NV_{\text{AgNO}_3} / V_{\text{NH}_4\text{NCS}}$$

Titrlashni kislotali sharoitda olib boriladi.

**Qo'llanilishi:** Usulda kumush saqlagan farmatsevtik preparatlar (protargol, kollargol,  $\text{AgNO}_3$ ) va boshqalar tahlil qilinadi. Masalan:  $\text{AgNO}_3$  tarkibidagi Ag ni massa ulushini aniqlash (bevosita tiotsianometrik titrlash).

$$\% \text{ Ag} = E_{\text{Ag}} \cdot NV_{\text{NH}_4\text{NCS}} \cdot 100 \cdot W / 1000 \cdot a \cdot V_{\text{alk}}$$

Shuningdek, qoldiqni titrlash usulida KBr massasini aniqlash.

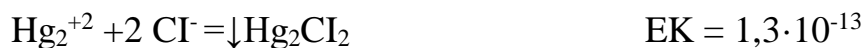


1tom      pushti

$$a_{\text{KVch}} = E_{\text{KBr}} \cdot (NV_{\text{AgNO}_3} - NV_{\text{NH}_4\text{NCS}}) / 1000$$

### VII.3. Merkurometriya

**Usulning mohiyati:** Galogenlarni simob (I) tuzlari bilan cho'ktirishga asoslangan. Usul asosida quyidagi reaksiya yotadi:



Usulda standart modda NaCl, titrant  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  indikator temir (III) tiotsianat komplekslari yoki difenilkarbazon ishlatiladi.

**Usulning titranti:** Usulda titrant sifatida 0,1N  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  eritmasi ishlatiladi.  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  standart modda talabiga javob bermaydi. Chunki uning tarkibida Hg (II) mahsulotlari bo'ladi. SHuning uchun tayyorlangan eritmaga bir oz simob metalli solib, bir sutka saqlanadi.

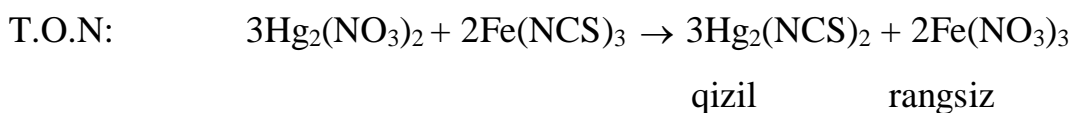
Bunda simob (II) simob (I) ga qaytariladi.



Tayyorlangan simob (I) nitrat eritmasi indikator ishtirokida natriy xlorid standart eritmasi bilan standartlanadi.



oq



$$N_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2} = NV_{\text{NaCl}} / V_{\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2}$$

**Usulning indikator:** usulda TON aniqlashda difenilkarbazon yoki temir (III) rodanidi ishlatiladi.

**Usulning afzalligi:**

1. Kuchli kislotali eritmalarni titrlashga imkon beradi.
2. Simob (I) tuzlari kumush tuzlariga nisbatan arzon.
3. Simob (I) tuzlarining eruvchanligi kumush xloridga nisbatan kam bo'lganligi uchun titrlash egriligida sakrama katta bo'ladi.

**Kamchiligi:** simob birikmalari zaharli bo'lgani sababli merkurometriyani qo'llash chegaralangan.

**Testlar:**

**1. Oksidlovchi va qaytaruvchini gramm-ekvivalenti qanday topiladi?**

- A. Reaksiyada ishtirok etgan protonlar soni bo'yicha.
- B. Reaksiyada ishtirok etgan gidroksillar soni bo'yicha.
- C. Reaksiyada bergan yoki olgan elektronlar soni bo'yicha.
- D. Reaksiyada ishtirok etgan suv molekulasining soni bo'yicha.
- E. Reaksiyada ishtirok etgan bir valentlik ionlar soni bo'yicha.

**2. Iodometrik usulda oksidlovchi (KMnO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)lar qanday aniqlanadi?**

- A. J<sub>2</sub> bilan to'g'ri titrlash.
- B. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilan to'g'ri titrlash.
- C. Qoldiqni titrlash bilan, ya'ni mo'l Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solib, ortiqchasini J<sub>2</sub> bilan titrlash.
- D. Mahsulotni titrlash, ya'ni oksidlovchini eritmasiga kislotali sharoitda KJ solib, posil bo'lgan J<sub>2</sub>ni Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilan titrlanadi.
- E. Eritmaga J<sub>2</sub> qo'shib, qoldiq Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bilan titrlanadi

**3. Qaysi birikmalarni miqdorini permanganometriyada to'g'ri titrlash usulida aniqlash mumkin?**

1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>    2. FeSO<sub>4</sub>    3. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>    4. NaNO<sub>2</sub>    5. NaNO<sub>3</sub>

A.1,2,3 B.2,4,5 C.1,2,4 D.1,2,5 E.2,3,4

**4. Bromlanish reaksiyasida natriy salitsilatning gramm ekvivalenti qanday bo'ladi.**

A. M/2 B. M/3 C. M/4 D. M/5 E. M/6

**5.Sulfanilamid preparat (streptotsid, norzulfazol)larni nitritometrik aniqlash qaysi reaksiyaga asoslangan.**

A.NaNO<sub>2</sub> ni NO gacha qaytarilishiga.

B.Diazo birikma hosil bo'lishiga.

C.Nitroza birikma hosil bo'lishiga.

D.NaNO<sub>2</sub> ni NaNO<sub>3</sub> ga oksidlanishiga.

E.NaNO<sub>2</sub>ni NO<sub>2</sub> gacha qaytarilishiga.

**Nazorat savollari:**

1.Argentometriyaning mohiyati nima?

2.Tiosianometriya mohiyati nima?

3.Merkurometriya nima?

4.Titrant bo'yicha tasnifini keltiring.

**XXVI. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH. MERKURIYMETRIYA.**

**VIII.1. Kompleksimetriya mohiyati. Reaksiyaga qo'yilgan talablar, tasnifi.**

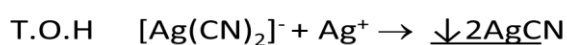
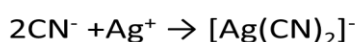
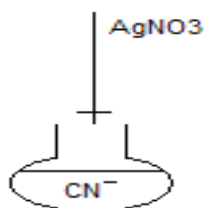
Aniqlanuvchi ionni titrant bilan barqaror kompleks birikma hosil qilishi reaksiyasiga asoslangan. Usulda quyidagi reaksiya yotadi:



Usul kompleks hosil qiluvchi metall ionlarini aniqlashda ishlatiladi.

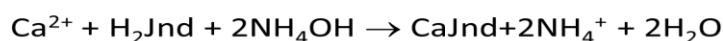
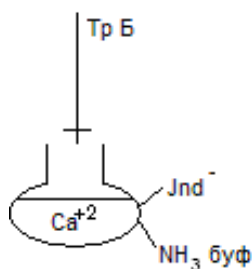
T.O.N. vizual (indikatorsiz, indikatorli) va uskunaviy usulda aniqlanadi. Misol:

1.

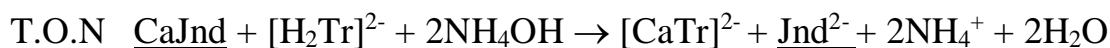


OK

2.



қизил бинаф



### **Reaksiyalarga qo‘yiladigan talablar:**

1. Reaksiya qat‘iy stexiometrik nisbatda borsin, qo‘shimcha (yonaki) reaksiyalar sodir bo‘lmasin.
2. Reaksiya tez va oxirigacha borsin. Buning uchun hosil bo‘layotgan kompleksning barqarorligi yuqori,  $\beta \geq 10^8$  qiymatga ega bo‘lishi lozim.
3. Hosil bo‘ladigan kompleks suvda eruvchan, barqaror, kam ionlashadigan bo‘lsin.
4. Titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash imkoni bo‘lsin.

### **Tasnifi:**

1. **Merkurimetriya** –  $\text{Hg}^{+2}$  ning barqaror, suvda eruvchan, kam dissotsiyanuvchi kompleks birikmalarining hosil bo‘lishiga asoslangan.

*Titrant* -  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

2. **Sianometriya** – metallarning  $\text{CN}^-$  ion bilan kompleks hosil qilishiga asoslangan. (kumush, rux, simob, kobalt, nikel).

*Titrant* -  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$ .

4. **Ftorometriya** – metallarning ftoridli komplekslarini hosil bo‘lishiga asoslangan. (alyuminiy, sirkoniy(IV), toriy(IV)).

*Titrant* -  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$ .

5. **Kompleksonometriya** (xelatometriya) – metall ionlarini kompleksonlar bilan kompleks birikmalar hosil qilishiga asoslangan.

*Titrant* – Trilon «B» (komplekson - III).

## **VIII. 2. Kompleksonlar va ularni tahlilda qo‘llanilishi.**

**Kompleksonlar** – ko‘p asosli aminokarbon kislotalar va ularning tuzlari bo‘lib, anionlari ko‘p dentantli, xelat birikma hosil qiluvchi, ligand sifatida qator

metall kationlari bilan eruvchan, barqaror komplekslar – *kompleksonatlar* hosil qiladi. 1944 yilda Shvarsenbax tomonidan tahlilga tavsiya etilgan. Usul kompleks hosil qiluvchi metall kationlari miqdorini aniqlashda qo‘llaniladi. Kompleksonometriya – farmakopeya usuliga kiritilgan.

Kompleksonlarni 4 xil turlari mavjud:

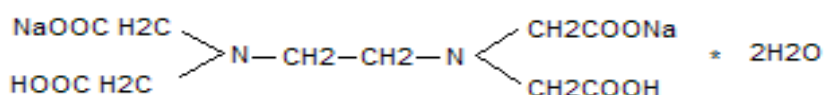
**Komplekson I nitril uch sirka k-ta  $N(CH_2COOH)_3$  4 - dentatli ligand**

**Komplekson II etilendiamintetrasirka kislota (EDTSK)**

$(HOOCCH_2)_2 N-CH_2-CH_2-N(CH_2COOH)_2$  6 - dentatli ligand

**Komplekson III EDTSK ning di natriylik tuzi (trilon “B”)**

$Na_2[H_2Tr] \cdot 2H_2O$

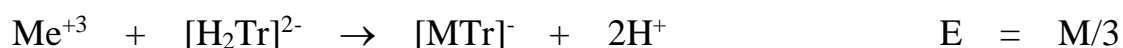
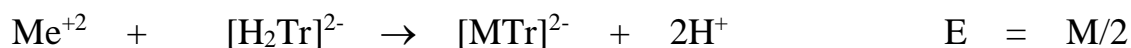


**Komplekson IV- diaminsiklogeksantetrasirka kislota**



Titrimetrik tahlilda komplekson III eng ko‘p qo‘llaniladi, qolgan kompleksonlar titrimetriyada oz ishlatiladi.

Komplekson III ( $Na_2[H_2Tr] \cdot 2H_2O$ ) – s-, p-, d-elementlari bilan barqaror komplekslar hosil qiladi.  $Me^{+2}$ ,  $Me^{+3}$  ionlari bilan Tr “B” quyidagicha ta’sirlashadi:



Reaksiya to‘liq oxirigacha borishi uchun reaksiya mahsuloti  $-[H^+]$  ni bog‘lash maqsadida titrlash ammiakli bufer ishtirokida ( $pH = 8 - 10$ ) olib boriladi. Metallarning trilon “B” bilan hosil qilgan komplekslari (kompleksonatlar) barqarorligiga:

### 1. Metall ioni tabiati

## 2. zaryadi

## 3. elektron konfiguratsiyasi

## 4. pH muhit

## 5. harorat

ta'sir ko'rsatadi.

p- va d- elementlar s- elementlarga nisbatan Tr''B'' bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Misol:

Kation	$\beta$	Ik
Li <sup>+</sup>	2.85	0,32
Na <sup>+</sup>	1.79	0,32
Mg <sup>2+</sup>	9.12	0
Ca <sup>2+</sup>	10.59	0,1
Al <sup>3+</sup>	16.5	0,1
Pb <sup>2+</sup>	18.04	0,1
Cu <sup>2+</sup>	18.80	0,1
Fe <sup>3+</sup>	24.23	0
Bi <sup>3+</sup>	27.4	0,1

Komplekslar barqarorligi yuqori bo'lgani uchun titrlashni kislotali sharoitda olib borsa bo'ladi. S – elementlar nisbatan beqaror kompleks birikma hosil qiladi. SHuning uchun titrlashni **kuchsiz ishqoriy** sharoitda olib boriladi.

### VIII.3. Kompleksonometriya.

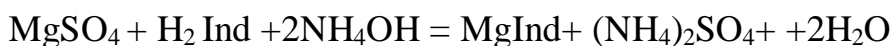
**Kompleksonometrik titrlash** - metall kationlarini komplekslar bilan komplekslar hosil qilish reaksiyasiga asoslangan. Usulda standart modda -

MgSO<sub>4</sub> \* 7H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub> titrant – Tr''B'', indikator xromogen qora.

**Usulning titranti:** Usulda titrant sifatida

0,1 N Tr''B'' ishlatiladi. Trilon B – titrant eritmasi – Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y · 2H<sub>2</sub>O

ning aniq tortimidan tayyorlanib, magniy sulfat bilan standartlanadi.



qizil binaf.





3. Kompleksonlar qatoriga kiradi:

- a) Etilendiamintetrasirka kislotasi
- b) Trietilamin
- c) dietilamin
- d) propilamin.

4. Kompleksonlar qatoriga kiradi:

- a) Poliaminkarbon kislotalar
- b) Monokarbon kislotalar
- c) Yog' kislotalar
- d) Safro(o't) suyuqligi.

5. Trilon B bu-

- a) Etilendiamintetrasirka kislota dinatriyli tuzi
- b) Chumoli kislota
- c) Trimetilamin
- d) Trixlorsirkakislota.

### **Nazorat savollari**

1. Kompleksimetriya mohiyati nima?
2. Merkurimetriya mohiyati nima?
3. Sianometriya nima?
4. Kompleksonlar tasnifini keltiring.

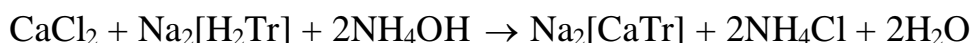
## **XXVII. KOMPLEKSONOMETRIK TITRLASH EGRISI. METALLOXROM INDIKATORLAR. TRILON «B» NING QO‘LLANILISHI**

### **XXVII.1. Kompleksonometrik titrlash egriligi va unga ta'sir etuvchi omillar.**

Titrlanuvchi ion konsentratsiyasi ko'rsatkichini unga qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqlik grafigi **kompleksonometrik titrlash egrisi** deyiladi.

Faraz qilaylik, 100 ml 0,1N CaCl<sub>2</sub> eritmasi 0,1N Tr" B" eritmasi bilan titrlansin:

#### *Asosiy reaksiyasi*



1. *Titrlash boshida:*  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{+2} + 2\text{Cl}^-$

$$[Ca^{2+}] = C_{CaCl_2} = 0,1 = 10^{-1}$$

$$pCa = -\lg[Ca^{2+}] = -\lg(10^{-1}) = 1 \quad \underline{pCa = 1}$$

2. *Tr”B” eritmasidan 90 ml qo’shildi (10% Ca<sup>+2</sup> titrlanmay qoldi)*

$$[Ca^{+2}] = \frac{V_{CaCl_2} - V_{TpB}}{V_{CaCl_2} + V_{TpB}} \cdot 0,1 = \frac{100 - 90}{100 + 90} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{pCa = 2,3}$$

$$pCa = -\lg(5 \cdot 10^{-3}) = 3\lg 10 - \lg 5 = 3 - 0,70 = 2,3$$

3. *Tr”B” eritmasidan 99 ml qo’shildi (1% Ca<sup>+2</sup> titrlanmay qoldi)*

$$[Ca^{+2}] = \frac{100 - 99}{100 + 99} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$pCa = -\lg(5 \cdot 10^{-4}) = 4\lg 10 - \lg 5 = 4 - 0,7 = 3,3$$

$$\underline{pCa = 3,3}$$

4. *TrB eritmasidan 99,9 ml qo’shildi (0,1% Ca<sup>+2</sup> titrlanmay qoldi)*

$$[Ca^{+2}] = \frac{100 - 99,9}{100 + 99,9} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$pCa = -\lg(5 \cdot 10^{-5}) = 5\lg 10 - \lg 5 = 5 - 0,70 = 4,3$$

$$\underline{pCa = 4,3}$$

5. *E.N. da*



M.T.Q qo’llasak:

$$K_{\text{bek}} = \frac{[Ca^{+2}][Tr^{-4}]}{[CaTr]^{-2} \text{const}} = 2 \cdot 10^{-11}$$

$[Ca^{+2}] = [Tr^{-4}]$  hisobga olsak:

$$[Ca^{+2}]^2 = [CaTr]^{-2} \cdot K_{\text{bek}}$$

$$[Ca^{+2}] = \sqrt{K_{\text{bek}} [CaTr]^{-2}} = \sqrt{2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1} = 1,4 \cdot 10^{-6}$$

$$pCa = 6\lg 10 - \lg 1,4 = 6 - 0,15 = 5,85$$

$$\underline{pCa = 5,85 \approx 6}$$

6. *E.N keyin 100,1 ml TrB qo’shildi (0,1% ortiqcha TrB hosil bo’ldi).*

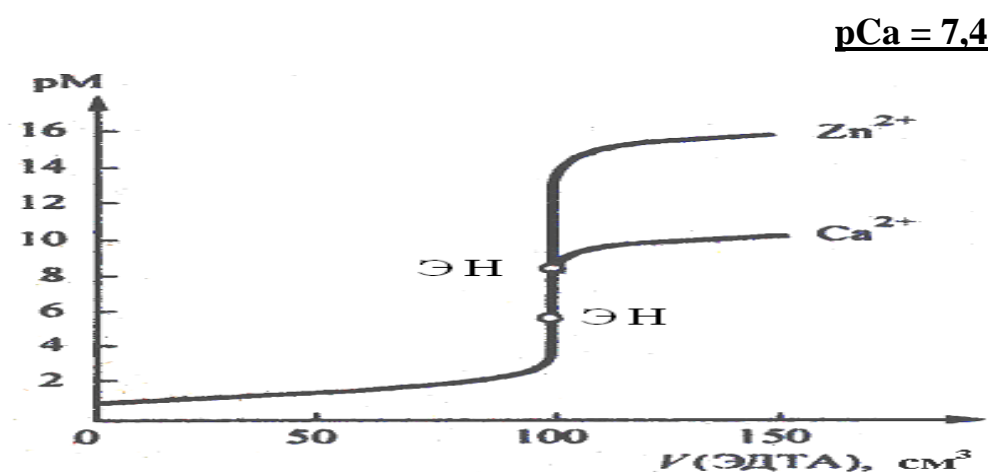
$$[Tr^{-4}] = \frac{V_{TpB} - V_{CaCl_2}}{V_{TpB} + V_{CaCl_2}} \cdot 0,1 = \frac{100,1 - 100}{100,1 + 100} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{\delta ek} = \frac{[Ca^{+2}][Tr^{-4}]}{[CaTr]^{-2}}$$

$$[Ca^{+2}] = \frac{K_{\delta}[CaTr]^{-2}}{[Tr^{-4}]}$$

$$[Ca^{+2}] = \frac{K_{\delta}[CaTr]^{-2}}{[Tr^{-4}]} = \frac{2 \cdot 10^{-11} \cdot 0,1}{5 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^{-8}$$

$$pCa = -\lg(4 \cdot 10^{-8}) = 8 - 0,6 = 7,4$$



Demak, titrlash sakramasi 4 – 7,4 oralig‘ida keskin o‘zgaradi.

$$\lg\beta_{Zn} > \lg\beta_{Ca}$$

### Titrlash sakramasiga ta’sir etuvchi omillar:

1. Kompleksonatning barqarorligi
2. Titrlanayotgan metall kationlarining konsentratsiyasiga
3. Eritmaning pH qiymatiga.

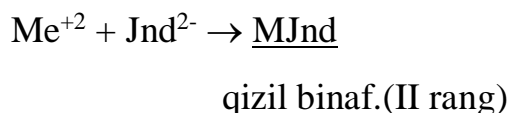
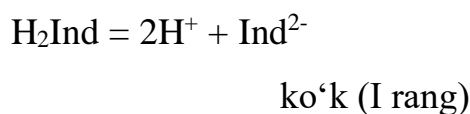
## IX.2. Metalloxrom indikatorlar

Kompleksonometriyada TON ni vizual aniqlashda 2 xil indikatorlar turidan foydalaniladi.

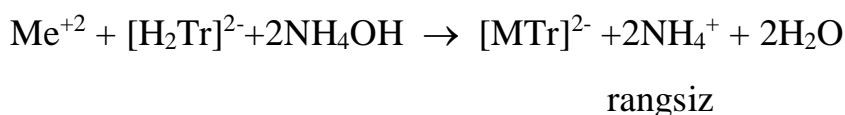
1. Aniqlanuvchi ionlar bilan rangli kompleks birikma hosil qiluvchi rangsiz organik moddalar (salitsil, sulfosalitsil, tiokarbamid) qo‘llaniladi. Bu turdagi indikatorlar kompleksometriyada kam ishlatiladi.

**2. Metalloxrom indikatorlar** – tarkibida xromofor guruh tutgan organik bo‘yoqlar bo‘lib, metall kationlari bilan kompleks hosil qilganda o‘z ranglarini (qayta) o‘zgartira olish xususiyatiga ega.

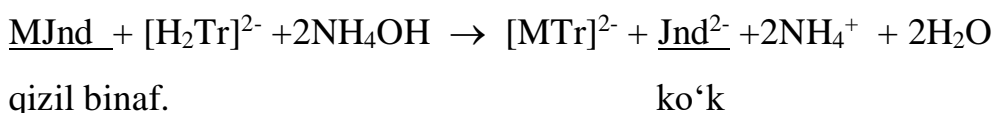
Metalloxrom indikatorning rang o‘zgartish mexanizmi quyidagicha: indikator eritmaga titrlash boshida qo‘shilib, eritmada aniqlanuvchi  $Me^{+2}$  kationi bilan rangli kompleks hosil qiladi. Indikator – kuchsiz ikki asosli kislota bo‘lsin, uni  $H_2Ind$  deb qisqacha belgilaylik. Eritmada bu indikator  $Ind^{2-}$  anioni hosil qilib, dissotsilanadi va I rangiga ega bo‘ladi:



Titrlash jarayonida rangsiz eruvchan  $[MTr]^{2-}$  kompleksonatlari hosil bo‘ladi:



Titrlashni oxirgi nuqtasida:



Metalloxrom indikatorlarning qo‘llanilishni asosiy sharti  $MInd$  kompleksi  $MY^{2-}$  kompleksga ko‘ra qarorsizroq bo‘lishi kerak, ya’ni:

$$\beta_{MY^{2-}} > \beta_{MInd}$$

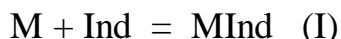
***Metalloxrom indikatorlarga qo‘yiladigan talablar:***

1. Metalloxrom indikator aniqlanuvchi metall kationlari bilan turg‘un, rangli, eruvchan kompleks hosil qilishi kerak.
2. Aniqlanuvchi kationning indikator bilan hosil qilgan kompleksi o‘sha kationning kompleksonatidan qarorsizroq bo‘lishi kerak.

$$\beta_{MY} / \beta_{MInd} \approx 10 \div 100$$

3. EN da eritma rangi o‘zgarishi yaqqol ko‘rinishi kerak.
4. Aniqlanuvchi kationlarning indikatorlar bilan komplekslari qo‘shiladigan titrant ta’sirida tez parchalanishi kerak.

### **Indikatorni rang o'zgarish sohasi:**



Kompleksning barqarorlik doimiysi

$$\beta_{\text{M Ind}} = [\text{MInd}] / [\text{M}][\text{Ind}] \quad (\text{II})$$

$$[\text{M}] = [\text{MInd}] / \beta_{\text{M Ind}} [\text{Ind}] \quad (\text{III})$$

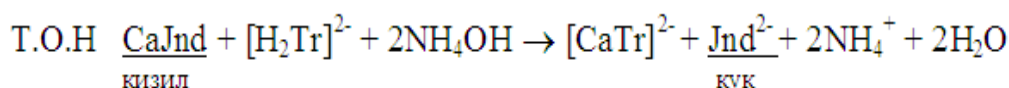
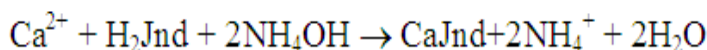
$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{M Ind}} + \lg [\text{Ind}] / [\text{MInd}] \quad (\text{IV})$$

Ko'zimiz rangni 1:10 yoki 10:1 bo'lganda ajratadi. Shu nisbatlarni (IV) tenglamaga qo'yamiz.

### **Indikator rang o'zgarish oralig'i: $\text{pM} = \lg \beta_{\text{M Ind}} \pm 1$**

Metalloxrom indikatorlarning 150 xili mavjud. Farmatsevtik tahlilda ulardan quyidagilari ishlatiladi: erioxrom qora, mureksid, kalkonkarbon kislotasi, timol ko'ki va boshqalar. Shulardan xromogen qora (erioxrom qora) tahlilda keng qo'llaniladi. Azobo'yoqlar guruhiga kiradi. Indikatorni suvli eritmada pH ga qarab, har xil shakllari mavjud bo'ladi.

pH	indikator shakli
< 6,3	(qizil)
6,3 – 11,6	(ko'k)
> 11,6	(sariq)



### **IX.3.Suvni qattiqligini aniqlash.**

**Suvning qattiqligi** - 1 dm<sup>3</sup> suvdagi Mg<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup> ning mg.ekv. miqdori bilan aniqlanadi.

$$H = N_{\text{Tr B}} V_{\text{Tr B}} * 1000 / V_{\text{H}_2\text{O}}$$

Suvning qattiqlik darajasiga ko'ra ko'rsatkichi 3 ga bo'linadi:

1. **YUmshoq suv** – 3 mg-ekv/l gacha
2. **O'rtacha qattiqlikdagi suv** - 3- 6 mg-ekv/l gacha
3. **Qattiq suv** - 6 mg-ekv/l va undan yuqori

#### **IX.4.Kompleksonometriyani qo'llanilishi.**

- 1.Farmatsevtik preparatlar tarkibidagi metallarning miqdorini aniqlashda. Masalan: alyumag, magniy sulfat, kalsiy glyukonat, laktat, xloridi; rux oksidi va sulfati; (tarkibida vismut tutgan) asosli vismut nitrat, kseroform va boshqalar.
2. Suvning qattiqligi kompleksonometrik usul bilan nazorat qilinadi.
3. Metall qotishmalari, ruda va minerallar tahlilida ishlatiladi.
4. Fosfatlar, sulfatlar, oksalatlar, xromatlar va boshqa anionlarni, mahsulotni, qoldiqni titrlash va cho'ktirish usullarini birgalikda qo'llab aniqlash mumkin.
5. Niqoblovchi reagentlar sifatida aralashmadagi metall kationlarini alohida aniqlash mumkin.

#### **Testlar:**

1. Komplekson I bu-
  - a) Aminotrisirka kislota
  - b) Etilendiamintetrasirka kislota
  - c) Etilendiamintetrasirka kislota dinatriyli tuzi
  - d) Trimetilamin.
2. Komplekson III:
  - a) Etilendiamintetrasirka kislota dinatriyli tuzi
  - b) Etilendiamintetrasirka kislota
  - c) Trimetilamin
  - d) Trixlorsirkakislota.
4. Metall ionlari komplekson III bilan birikib... bog'lar hosil qiladi.
  - a) Ikki ionli va ikki koordinatsion.
  - b) Bir ionli va bir koordinatsion.
  - c) Bir ionli va uch koordinatsion.
  - d) Hammasi koordinatsion.
5. Kompleksonometriyada qaysi indikator qo'llaniladi?
  - a) Erioxrom qora.
  - b) Brilliant-yashili.

- c) Bromtimol ko'ki.
- d) Timolftalein.

### Nazorat savollari

1. Kompleksonometrik titrlash egrisini tushuntiring.
2. Metalloxrom indikatorlarga qaysilar kiradi?
3. Suvning qattiqligi necha xil bo'ladi?
4. Titrlash sakramasiga ta'sir etuvchi omillar qaysilar?

## XXVIII.TAHLILNI USKUNAVIY USULLARI, TASNIFI.

### MOLEKULYAR SPEKTRAL TAHLIL.

#### X.1.Uskunaviy tahlil usullarining mohiyati, tasnifi, afzalligi va kamchiligi.

Tahlilni uskunaviy usullari moddaning sifat va miqdoriy tarkibiga bog'liq bo'lgan fizik xossalarni o'lchashga asoslangan. Moddaning fizik xossasi turli asbob uskunalar vositasida o'lchanadigan usullar **uskunaviy usullar** deb ataladi. Uskunaviy usullarda moddaning miqdori 2 usulda aniqlanadi:

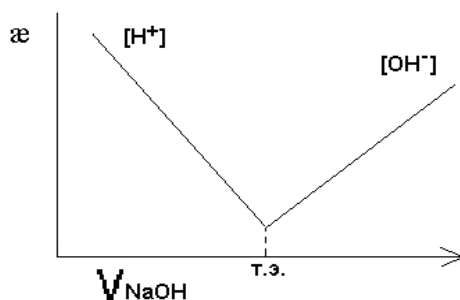
**a) Modda miqdorini uning fizik xossalari bo'yicha aniqlash.** Moddaning konsentratsiyasi C uning fizik xossasi L ga to'g'ri proporsional.

$$L = k \cdot C$$

Shu bog'liqlik asosida eritmaning turli fizik xossalarini o'lchab, moddaning konsentratsiyasi aniqlanadi. Bu usulni *fizik usullar* yoki *bevosita uskunaviy tahlil usuli* deyiladi. Ko'pincha kimyoviy reaksiya natijasida fizik xossani o'zgarishi o'lchanadi. Bunday usullar *fizik-kimyoviy usullar* deyiladi.

**b) Titrlanayotgan eritma fizik xossasini o'zgarishi bo'yicha ekvivalent nuqtani aniqlash (fizik-kimyoviy usul).** Titrlash jarayonini ekvivalent nuqtasida fizik xossani qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqlik chizig'ida keskin burilish ro'y beradi. Masalan:





**Tasnifi:** o‘lchanadigan fizik xossani turiga ko‘ra uskunaviy usullar quyidagicha tasniflanadi:

**Optik usullar** – moddani (yoki eritmani) optik xususiyalarini o‘lchashga asoslangan.

**Xromatografik usullar** – aralashmadagi moddalarni sorbsion (sorbentga shimilish) xususiyatlarini farqlanishiga asoslangan.

**Elektrokimyoviy usullar** – tahlil etilayotgan tizimni elektrokimyoviy xossalarini o‘lchashga asoslangan.

**Radiometrik usullar** – moddani radiaktiv xossasini o‘lchashga asoslangan.

**Termik usullar** – tegishli jarayonlarni issiqlik effektlarini o‘lchashga asoslangan.

**Mass-spektrometrik usullar** – moddani ionlashgan bo‘laklari massasini aniqlashga asoslangan.

**Usulning afzalligi:**

1. Aniqlanuvchi moddani ochilish minimumi ( $1 - 10^{-9}$  mkg) va chegaraviy konsentratsiyasi ( $\sim 10^{-12}$  g/sm<sup>3</sup>) ni tashkil etadi, ya’ni yuqori sezgirlikka ega.
2. Yuqori selektivlik (tanlab ta’sirlanish) xususiyatiga ega, aralashmadagi moddalarni aralash holida ham (ya’ni tarkibiy qismlarga ajratmasdan) aniqlash mumkin.
3. Tahlilni bajarish uchun oz vaqt sarflanadi, natijalarni avtomatik yoki kompyuterda qayd etish imkoni bor.

**Kamchiligi:**

1. Ba’zi uskunalarda natijalar takroriyliги mumtoz usullarga – gravimetriya, titrimetriyaga nisbatan yomonroq.
2. Uskunaviy usul xatoligi  $\pm 5\%$  bo‘lishi mumkin, tahlilni mumtoz, (gravimetrik,

titrimetrik) usullarida xatolik  $\pm (0,1-0,5\%)$  dan ortmaydi.

3. Qo'llaniladigan uskunalarni murakkabligi va qimmatbaholigi.

## **X.2. UTU ning to'g'riligi va takroriyliqi. Analitik uskunani umumiy tuzilishi.**

O'lchov uskunasi olingan natijani to'g'riligi o'lchangan fizik xossada modda tarkibi qanchalik to'g'ri aks etganiga bog'liq. Fizik xossani tarkibga bog'liqligi tajriba yo'li bilan topiladi. Buning uchun o'lchov asbobi standart modda vositasida kalibrlanadi va fizik xossani eritma tarkibiga bog'lanish qonuniyati aniqlanadi. Natijalar takroriyligiga o'lchash aniqligi, tortimni tortish aniqligi kabi analitik amallardan tashqari analitik asbobni barqarorligi ta'sir etadi. Aniq natijani olish uchun natija 3-5 marta takror o'lchanadi va o'rtacha qiymat riyoziyot usulida ishlab chiqiladi.

Analitik asboblari 2 turga bo'linadi:

1. Tahlilga tayyorlovchi – namunani tahlilga tayyorlashga xizmat qiladi (kolba, silindr, pipetka va h.k.).
2. O'lchov asboblari – moddani tarkibiga bog'liq fizik xossani o'lchovchi asbob.

### **Analitik asboblarni tuzilishi 6 qismdan iborat:**

1. Tok stabilizatori
2. Modda bilan ta'sirlashuvchi signal manbai (lampa, batareya).
3. Selektor – umumiy signalni muayyan qismini ajratib beruvchi moslama.
4. O'zgartirgich – moddaga tushgan signal intensivligini o'zgartiruvchi, eritma quyilgan kyuveta.
5. Detektor – o'zgartirgichdan o'tgan signalni qayd etuvchi moslama.
6. Registrator – detektor bergan ma'lumotni ko'rsatuvchi strelkali o'lchov asbobi.

### **UTU ning sezgirligi va selektivligi:**

Uskunaviy usulning sezgirligi o'lchanadigan fizik xossaning intensivligiga bog'liq ravishda detektor sezgirligi bilan belgilanadi. Har bir usulning sezgirligi ochish minimumi bilan ifodalanadi.

**Fotometriya**  $10^{-6}$

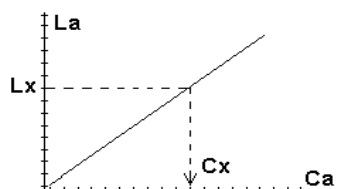
**Gaz xromatografiya**  $10^{-11}$

<b>Flyuorimetriya</b>	$10^{-10}$
<b>Polyarografiya</b>	$10^{-8}$
<b>Emission tahlil</b>	$10^{-10}$
<b>Kulonometriya</b>	$10^{-10}$

### **X.3.UTU da konsentratsiyani aniqlash usullari.**

#### **1. Kalibrlash grafik usuli**

Aniq konsentratsiyali standart eritmalar qatori tayyorlanib, ularni fizik xossalari o'lanadi. Natijalar asosida fizik xossani eritma konsentratsiyasidan bog'liqlik chizig'i chiziladi. Shu moddani noma'lum konsentratsiyali eritmasini fizik xossasini o'lchab, kalibrlash chizig'idan unga tegishli konsentratsiyasi topiladi.



**2. Solishtirma usul** – L fizik xossani S konsentratsiyaga chiziqli bog'lanishi tasdiqlangan holda standart va aniqlanuvchi eritmalar fizik xossalarini solishtirishga asoslangan.

Ikki xil eritma fizik xossalarini nisbati ular konsentratsiyalari nisbatiga teng:

$$C_x / S_s = L_x / L_c \quad C_x = L_x * C_c / L_c$$

**3. Qo'shimcha qo'shish usuli** - Avval no'malum  $S_x$  konsentratsiyali eritmani fizik xossasi  $L_x$  o'lanadi, so'ngra shu  $S_x$  eritmaga uning standart eritmasidan qo'shiladi va fizik xossa ortishi aniqlanadi.

$$(C_x + C_c) / S_s = (L_x + L_c) / L_c \quad \text{yoki}$$

$$C_x / C_c = L_x / L_c;$$

$$\text{Bu yerdan } C_x = C_c * L_x / L_c$$

#### **4. Analitik omil usuli**

Usul konsentratsiya birligiga mos keladigan fizik xossaning qo'llanishiga asoslangan.

**Molyar analitik omil** – bir molyarlik eritmaning fizik xossasi

$$F_m = L/C_m ; S_m = L/F_m$$

*Solishtirma analitik omil* – 1%-li eritmaning fizik xossasi

$$F\% = L/C\% ; S\% = L/F\%$$

#### **X.4. Tahlilning molekulyar- absorbsion usullari va tasnifi.**

Modda molekulari tomonidan optik sohadagi elektromagnit nurlarini 200-400 nm UB, 400-700 K sohasi, 1-2 mikron IK hamda radiochastotalar sohasini yutilishiga asoslangan. Moddaga yutilgan nur energiyasi sarflanadi:

**Elektronlarni asosiy pog‘onadan qo‘zg‘algan pog‘onaga o‘tishi: *ultrabinafsha va ko‘rinadigan soha spektroskopiyasi.***

**Molekula (ion)dagi kimyoviy bog‘larning tebranma holatini o‘zgarishi: *tebranma yoki IQ- spektroskopiya.***

**Molekuladagi atom yadrolarini aylanma holatini o‘zgarishi: *YAMR***

**Elektronlarni aylanma holat i (spinini) o‘zgarishi: *EPR***

Modda elektromagnit to‘lqinlar oqimini barchasini bir xilda yutmaydi, balki tanlab yutadi. Molekulyar absorbsion usullarning umumiy mohiyati: modda yoki uning eritmasidan muayyan to‘lqin uzunlikdagi yorug‘lik nurlarini o‘tkazib, ularning yutilish spektrini chizishdan iborat. Turli xil energiyani moddaga yutilishini tasvirlovchi egri chiziq **yutilish spektri** deyiladi. Yutilish spektri moddaning pasporti hisoblanadi.

Spektrda bir yoki bir necha yutilish bandlari bo‘lishi mumkin. Ular UB, IK soha spektrlarda kengroq, IK, YAMR, EPR spektrlarda esa ingichka ko‘rinishda bo‘ladi. Har bir yutilish bandi 2 ta o‘lcham bilan tavsiflanadi.

1. Maksimal yutilgan to‘lqin uzunlik  $\lambda_{maks}$ :

$$\lambda = 1/E$$

bu erda  $\lambda$  – to‘lqin uzunligi, E – energiya

2. Molyar  $\epsilon_m$  yoki solishtirma  $E\%$  yutilish koeffitsienti (analitik omil)

***Tasnifi:***

Fizik kattaliklarni o‘lchanishiga ko‘ra usul quyidagilarga bo‘linadi:

**Kolorimetriya**

## Fotokolorimetriya

## Spektrofotometriya

## IK – spektroskopiya

## Refraktometriya

## Polyarimetriya

**Kolorimetriya** – bir xil qalinlikdagi kyuvetalardagi eritmalarning rang intensivligini solishtirishga (taqqoslash) asoslangan. Modda miqdori 2 xil usulda aniqlanadi.

### 1. Standart seriyalar usuli

Standart eritmalar qatori tayyorlanadi va bir xil diametrlilik silindrlarga solinadi va solishtiriladi.



### 2. Ranglarni tenglash usuli. Optik zichlikni aniqlash:

$$A = \epsilon \cdot S \cdot l,$$

bu erda:  $A$  - optik zichlik,  $\epsilon$  – molyar yutilish koeffitsienti,  $S$  - konsentratsiya,  $l$  – kyuveta qalinligi.

Bitta moddaning ikki xil konsentratsiyadagi va har xil kyuveta qalinligidagi eritmaları uchun optik zichlik quyidagicha:

$$A_1 = \epsilon \cdot C_1 \cdot l_1 \quad A_2 = \epsilon C_2 l_2 \quad C_x = C_s \cdot l_s / l_x$$

### Testlar:

#### 1. Spektrofotometriya nima?

- aniqlanuvchi modda eritmasiga ultrabinafsha va ko'rinadigan soha nurlarini yutilish spektrini o'lchash
- rangli eritmaga kurinadigan soha (400-700 nm) nurlarini yutilishi miqdorini o'lchash
- standart kyuvetalardagi turli konsentratsiyali bir hil modda eritmalar rangini solishtirish

d) eritmaga tushirilgan bir xil elektrodlar orasidagi qarshilik o'lchanadi.

2. Kolorimetriya nima?

a) standart kyuvetalardagi turli konsentratsiyali bir hil modda eritmalar rangini solishtirish

b) aniqlanuvchi modda eritmasiga ultrabinafsha va ko'rinadigan soha nurlarini yutilish spektrini o'lchash

c) rangli eritmaga kurinadigan soha (400-700 nm) nurlarini yutilishi miqdorini o'lchash

d) eritmaga tushirilgan bir xil elektrodlar orasidagi qarshilik o'lchanadi

3. Rangli eritmalar miqdoriy tahlili qaysi optik usullarda bajariladi.

1.Potensiometriya 2.Kolorimetriya 3.Kulonometriya

4.Fotoelektrokolorimetriya 5.Spektrofotometriya

A.1,2,4 B.2,4,5 C.3,4 D.4,5 E.3,4,5

4. Konsentratsiyani aniqlashning qaysi turida o'lchanayotgan fizik xossani konsentratsiyadan chiziqli bog'lanishi tasvirlanadi.

A.Solishtirish B.Kalibrlash chizig'i C.Konsentratsiyani orttirish (metod dobavok ) D.Analitik faktor (omil) E.Rang ravshanligini chamalash.

5. Fotoelektrokolorimetrning nur manbaini ko'rsating

A.Vodorod lampasi B.Kislorod -seziv lampasi C.Cho'lgam lampasi

D.Kvarts lampasi E.Deyteriy lampasi

### **Nazorat savollari**

1.Tahlilning uskunaviy usullarining mohiyatini tushuntiring.

2.Uskunaviy usullar tasnifi ni tushuntiring.

3.Kolorimetriya haqida ma'lumot bering

4.Optik usullar mohiyati va tasnifi ni tushuntiring.

## **XXIX. TAHLILNI OPTIK USULLARI.**

### **FOTOELEKTROKOLORIMETRIYA. DIFFERENSIAL FOTOMETRIYA. FOTOMETRIK TITRLASH.**

#### **XI.1.Tahlilni optik usullarining tasnifi.**

Elektromagnit nurlar ta'sirida moddani (nur chiqarish, nurni yutish, tarqatish, sindirish, nurni qutblantirish) kabi optik xossalarni o'lchashga asoslangan usullar **tahlilni optik usullari** deb ataladi. Optik tahlil usullari quyidagicha tasniflanadi:

##### **a) O'rganilayotgan ob'ektga ko'ra:**

**-atom**

**-molekulyar spektral tahlil**

##### **b) Elektromagnit nurlarning modda bilan ta'sirlashuv xususiyatiga ko'ra:**

**Atom-adsorbsion tahlil** - gaz fazasida modda atomlarining monoxromat nur yutishi

**Emission spektral tahlil** - modda tomonidan chiqarilayotgan nur intensivligi

**Alangali fotometriya** - qo'zg'atuvchi gaz alangasi ta'siridagi nur sochish

**Molekulyar absorbsion tahlil** - modda molekullari yoki ionlari tomonidan yutilgan nur miqdori

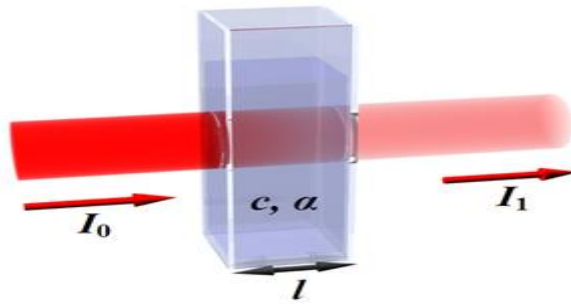
**Lyuminessent tahlil** - lyuminessensiya intensivligini o'lchash

**Nefelometrik tahlil** - dispers tizim sochayotgan nur intensivligini o'lchash

**Turbidimetrik tahlil** - dispers tizim orqali o'tgan nur intensivligini o'lchash va boshqalar.

#### **XII.2.Yorug'likni yutilish qonuni va undan chetlanish sabablari.**

Yorug'likning yutilishi **Lambert-Buger-Ber** qonuniga asoslanadi. Bu qonunga ko'ra: **yorug'likni yutilishi yorug'lik o'tayotgan kyuveta qalinligiga va yorug'lik yutuvchi modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional.**



$$\lg J_0 / J = k \cdot C \cdot l$$

$$A = k \cdot C \cdot l \quad \text{yoki} \quad A = 10^{-k \cdot C \cdot l}$$

A- optik zichlik

$J_0$ - kyuvetaga kiruvchi nur intensivligi

$J$  – kyuvetadan chiquvchi nur intensivligi

$k$ - yorug‘likni yutilish koeffitsienti (  $\epsilon_m$  yoki  $E\%$  )

S- konsentratsiya

$l$ - kyuveta qalinligi

**Optik zichlikning fizik ma’nosi:** kiruvchi va chiquvchi nurlar intensivligi nisbatining logarifmi qiymatiga teng. Qonun qat’iy monoxromatik nur uchun to’g’ri keladi.

**Qonundan chetlanish sabablari:**

1. Kimyoviy muvozanatning siljishi;
2. Polixromatik nur qo‘llanganda;
3. Asbob nosozligi oqibatida bo‘lishi mumkin.

### **XI.3.Fotoelektrokolorimetriya, uni kolorimetriyadan farqi, tuzilishi.**

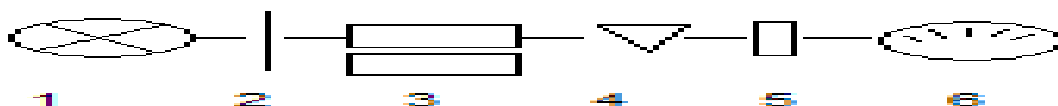
**Fotokolorimetriya** – tekshiriluvchi eritmadan, monoxromatik bo‘lmagan nur intensivligini fotoelektrokolorimetrda (FEK) fotoelement yordamida o‘lchashga asoslangan. **Mohiyati:** Yorug‘lik manbaidan (cho‘lg‘am lampa) chiqayotgan aralash oq nur rangli shishachalar (nursuzgich) yordamida monoxromatlanadi va tekshiriluvchi eritma quyilgan kyuvetadan o‘tkazilib, detektorda, ya’ni fotoelementda o‘lchanadi.





Hozirgi vaqtda bir nurli va ikki nurli FEK lar mavjud.

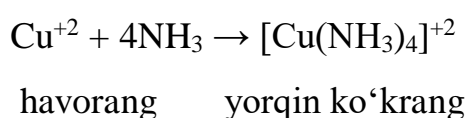
***Bir nurli FEK ning tuzilishi.***



1. Ko‘rinadigan sohadagi nurlar manbai – cho‘lg‘am lampa, 400 – 700 nm;
2. Nur suzgich;
3. Kyuveta tutqichlari;
4. Fotometrik darcha;
- 5 . Fotoelement;
6. Registrator

***Fotokolorimetrik usulda tahlil o‘tkazilishi uchun quyidagi talablar bajarilishi shart:***

1. Eritmalar albatta rangli bo‘lishi, agar rang intensivligi kam bo‘lsa, reagent ta’sirida uni kuchaytirish kerak. Misol:



2. FEK da eritmani rangiga ko‘ra nirsuzgich tanlanadi
3. K (400-700 nm) sohasi bo‘lgan nurlardan foydalaniladi..
4. Nur yutilish qonuniga bo‘ysinishi, A~C.

FEK da monoxromatlash darajasi 30-50 nm ni tashkil etadi. Bu usulning aniqligi va takroriyiligini kamaytiradi. Nisbiy xatolik ± 3%. Usul yordamida **rangli, tinik** eritmalar tahlil qilinadi.

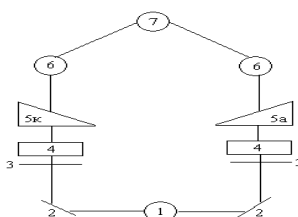
***FEK ni kolorimetriyadan farqi.***

1. FEK da yorug‘lik nuri nirsuzgich bilan filtrlanadi va ko‘rinadigan nur sohasidan ma’lum bir rangli nurni ajratib beradi;

2.FEK da eritma tomonidan yutilgan nur miqdori yorug'lik energiyasini fototokka o'tkazuvchi maxsus detektor – fotoelement bilan o'lchanadi.

**FEK ni tuzilishi**

1. – 400-700 nm ko'rinadigan polixrom nurlar taratuvchi cho'lgam lampasi
- 2.Ko'zgular
3. Polixrom yorug'likdan bir xil rangli yorug'likni tanlab beruvchi,selektor vazifasini bajaruvchi nursuzgichlar.
- 4.Kyuvetalar – optik shishadan yasalgan va tahlil eritma solinadigan, aniq qalinlikdagi idishlar
- 5.Optik zichlik o'lchanadigan 5k - kompensatsion, 5a – o'lchov diafragmalar.
- 6.Fotoelementlar.
- 7.Galvanometr yoki milliampermetr.

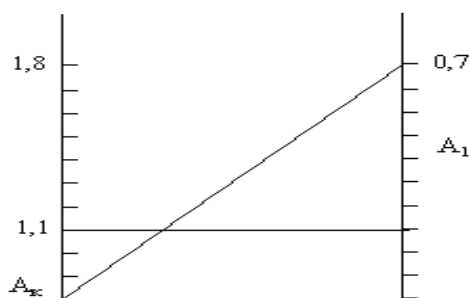


**XI.4. Differensial fotometriya. Fotometrik titrlash.**

Bevosita fotometriyada aniqlanuvchi modda eritmasining optik zichligi solishtirma eritmaga nisbatan o'lchanadi. Tahlil etiluvchi eritma optik zichligi noldan (ancha katta (0,1-1,0) bo'lgan solishtirma eritmaga nisbatan o'lchanadigan usul **differensial fotometriya** deb ataladi.

$$A_x = A_k + A_1$$

$$S_x = S_k + S_1$$



$S_k$  – rangli, kontrol standart eritma konsentratsiyasi,  $A_k$  – uning optik zichligi,  $S_1$  – qo'shilgan standart eritma konsentratsiyasi,  $A_1$  – unga tegishli optik zichlik.

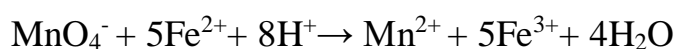
### ***Fotometrik titrlash.***

Usul – titrlashni ekvivalent nuqtasi yoki uning yaqinida, titrlanuvchi eritmaning yorug‘lik yutilishi keskin o‘zgarishi asosida, titrlashni oxirgi nuqtasini (TON) aniqlashga asoslangan. Fotometrik titrlashni indikatorli va indicatorsiz usullarda olib boriladi.

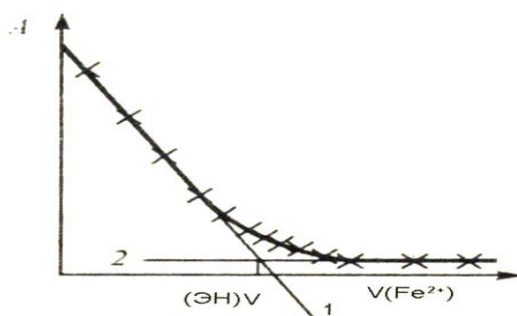
***Indikatorli usul-*** titrlash jarayonida titrlanuvchi eritmaga indikator ishtirokida titrant eritmasidan qo‘shib boriladi va titrlanuvchi eritmaning analitik to‘lqin uzunlikdagi optik zichligi o‘lchanadi.

***Indicatorsiz usul-*** titrlash jarayonida titrlanuvchi eritmaga titrant eritmasidan qo‘shib boriladi va titrlanuvchi eritmaning analitik to‘lqin uzunlikdagi optik zichligi o‘lchanadi.

Titrlanuvchi eritma optik zichligini o‘lchash natijalari bo‘yicha optik zichlik  $A$  ni qo‘shilgan titrant hajmi  $V$  (titrant) ga bog‘liqlik fotometrik egrisi chiziladi. Titrlash egrisining EN ga tegishli qismida keskin burilish kuzatiladi. Masalan: *indicatorsiz usul*da permanganat  $MnO_4^-$  ionlarini kislotali muhitda temir (II) ionlari bilan fotometrik titrlash. Titrlash jarayonida quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi ketadi:



Permanganat ionini optik zichligi 528 nm analitik to‘lqin uzunligi ( $\epsilon = 2400 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )da o‘lchanadi. Titrlanuvchi permanganat eritmasiga titrant temir (II) eritmasidan qo‘shilib borilgan sari, titrlanuvchi eritmaning optik zichligi permanganat ionlari reaksiyaga kirib bo‘lguncha, kamaya boradi. Titrant eritmasidan qo‘shish davom etilsa titrlanuvchi eritmaning optik zichligi deyarli o‘zgarmaydi.



### Testlar:

1. Nega mis (II) ionlarini fotometrik miqdoriy tahlil etishdan avval ammiak eritmasi qo'shiladi.
  - A. Ammiakli ishqor hosil bo'lishi uchun
  - B. Kuchsiz ishqoriy muhit hosil bo'lishi uchun
  - C. Eritma rangini o'zgartirish uchun
  - D. Kompleks hosil qilish orqali eritma rangi (intensivligi) ravshanligini oshirish uchun
  - E. Molyar yutilish koeffitsientini kichraytirish uchun
2. Indikator elektrodni ko'rsating.
  1. Kumush xloridli
  2. Kalomel
  3. Shisha membrana
  4. Tuzning eritmasi tushirilgan metall
  5. Platina

A. 1,2   B. 3   C. 3,4   D. 4   E. 3,4,5
3. Polyarogrammaning mohiyatini tanlang.
  - A. Tok kuchini qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi.
  - B. Elektrod potentsialini qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi.
  - C. Tok kuchini (ordinata o'qi) elektrodga qo'yilgan potentsial farqi (abtsissa o'qi) ga bog'liqlik grafigi.
  - D. Elektr o'tkazuvchanlikni (ordinata) qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi.
  - E. Sarflangan elektr miqdorini (ordinata) aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga bog'liqligi.
4. pH-metrlarning vazifasi nima ?
  1. Eritma pH qiymatini o'lchash
  2. Eritmadan o'tayotgan tok kuchini o'lchash
  3. Standart elektrod potentsialini o'lchash

4.Potensiometrik titrlash

5.Kislota va asoslar miqdorini aniqlash

A.1            B. 1,2            C. 1,3            D. 1,3,5            E. 1,4,5

5. Quyidagi keltirilgan usullarning qaysi birining sezgirligi katta?

A.Konduktometriya

B.Fotokolorimetriya

C.Kolorimetriya

D.Gaz xromatografiyasi

E.Polyarografiya.

#### **Nazorat savollari:**

1.Optik usullar mohiyati va tasnifini keltiring.

2.Fotokolorimetriya mohiyatini tushuntiring.

3.Lyuminessentsiya mohiyati ni tushuntiring.

4.Fotometrik titrlashning mohiyati qanday?

### **XXX. SPEKTROFOTOMETRIYA. SIFAT VA MIQDORIY TAHLILDA QO‘LLANILISHI.**

#### **XII.1.Spektrofotometriyaning mohiyati.**

**Spektrofotometriya** - yorug‘lik oqimini keng 185 nm dan - 1100 nm oralig‘ida tahlil etiluvchi modda eritmasi tomonidan UB, ko‘rinadigan (K) va yaqin infraqizil (YAIQ) sohadagi monoxromatik nurlarning yutilishini maxsus asbob – SF da o‘lchanishiga asoslangan. SF da yorug‘lik oqimini spektrga ajratish uchun monoxromator vazifasini **prizma** yoki **diffraksion panjara** bajaradi. Yorug‘likni monoxromatlanish darajasi FEK dan yuqori bo‘lib, 0,2-5 nm ni tashkil etadi.



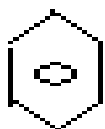
### SF ning yorug'lik manbai sifatida:

- 1) K ( 400-700 nm) nurlar sohasi uchun cho'lg'am lampasi
- 2) UB (200-400 nm) nurlar sohasi uchun vodorod yoki deyteriy lampasi ishlatiladi.

eritmalar	ishlatiladigan nur sohasi, $\lambda$ (nm)	nur manbai
Rangli	K – 400-760	cho'lg'am lampa
Rangsiz	UB- 200-400	vodorod yoki deyteriy lampa

Shuning uchun usulda **rangli** va **rangsiz** tiniq eritmalar tahlil qilinadi. Spektrofotometrik usulda bir vaqtning o'zida dori preparatlarini sifat va miqdoriy tahlili bajariladi. **Sifat tahlili** - modda tomonidan maksimal yutilgan nurning to'liq uzunligi asosida topiladi ( $\lambda_{\max}$ ). Masalan:

Benzol –  $\lambda_{\max} = 255\text{nm}$



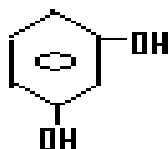
Anilin –  $\lambda_{\max} = 280\text{nm}$



Fenol –  $\lambda_{\max} = 270\text{nm}$



Rezorsin –  $\lambda_{\max} = 273\text{nm}$



**Miqdoriy tahlili** esa maksimal yutilgan nurning to'liq uzunligi o'lchangan optik zichlik asosida topiladi ( $A_{\max}$ ). Masalan:

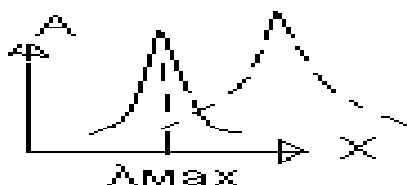
Rezorsin –  $\lambda_{\max} = 273\text{nm}$ ;  $A_{\max} = 0,700$ ;

$E_{\max} = 180$ ;  $l = 1\text{cm}$

me'yoriy konsentrasiyani hisoblash:  $A = E \cdot S \cdot l$   $C\% = A / E \cdot l = 0,700 / 180 \cdot 1 =$

$= 4 \cdot 10^{-3} \%$ . **%rez =  $A_{\max} \cdot W^1 \cdot W^1 / E \cdot l \cdot a \cdot V$  alk**

Nurni maksimal yutiladigan to'liq uzunligi  $\lambda_{\max}$  va yutilish bandini intensivligi – yutilish koeffitsientiga ( $\epsilon$ ) molekula tarkibiga elektrodonor ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$  h.k) va akseptor ( $-\text{COH}$ ,  $-\text{N}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ) guruhlarning kiritilishi kuchli ta'sir ko'rsatadi. Yutilish bandi  $\lambda$  maksimumini uzun to'liq uzunliklar tomon siljishi **batoxrom**, qisqa to'liq uzunliklar tomon siljishi **-gipsoxrom siljish** deyiladi. Yutilish bandi intensivligini ortishi **giperxrom**, kamayishi - **gipoxrom**



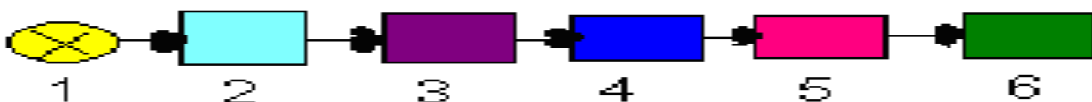
**samara** deyiladi .

Spektrofotometrik usullar fotoelektrokolorimetriyaga nisbatan yuqori aniqlik va sezgirlikga ega. Moddani aralashmadan ajratmasdan aniqlash imkonini beradi, hamda ko'rinadigan soha nurlarini yutmaydigan (rangsiz) (ammo UB diapazonda yutilish bandi bo'lgan) moddalarni aniqlashda qo'llaniladi. Spektrofotometrik o'lchashlarni nisbiy hatosi  $\pm 2\%$  dan ortmaydi.

## XII.2. Spektrofotometr tuzilishi, ish tamoyili.

Ko'pchilik spektrofotometrlarda yorug'lik oqimini monoxromatlash, yorug'likni tarkibiy qismlarga – spektrga, ajratuvchi – dispersiyalovchi prizma va difraksion panjara vositasida amalga oshiriladi. Turli tuzilishdagi bir nurli (bir kanallik) va ikki nurli (ikki kanallik) spektrofotometrilar ishlab chiqarilgan.

### Spektrofotometrni asosiy blok chizmasi:



- 1.Nur manbai (chu'lg'am, vodorod yoki deyteriy lampa)
- 2.Monoxromator (prizma, difraksion panjara)
- 3.Kyuvetalar
- 4.Fotoelement
- 5.Kuchaytirgich
- 6.Registrator

Rangli eritmalar tahlil qilinayotganda shisha monoxromator, kyuvetalardan, UB – nur sohasida, ya'ni rangsiz eritmalar tahlilida kvarts shisha ishlatiladi. ***Ish tamoyili:*** Nur manbai (1) dan chiqqan yorug'lik monoxromatorida (2) da spektrga ajraladi. Monoxromatlangan yorug'lik nuri, tekshiriluvchi va solishtirma eritmalar qo'yilgan bo'lim (3) dan o'tadi. Eritmalar qo'yilgan kyuvetalardan o'tgan yorug'lik nurni qabul qiluvchi va elektr (foto) tokga aylantiruvchi fotoelement (4) ga tushadi, fototok kuchaytirilgach (5) registrator – qayd etuvchi moslama (6) da spektral egrilik tarzida yoziladi yoki o'lchov asbobini strelkasidan natija yozib olinadi.

Spektrofotometrning yorug'lik nuri manbai sifatida, ko'rinadigan nurlar sohasi uchun chulg'am lampasi ishlatiladi. Chulg'am lampasi – (simob lampasidagidek uzlukli nur emas balki) uzluksiz yorug'lik oqimini chiqaradi. Spektrni UB diapazonida (~ 200-400 nm oralig'ida) ishlash uchun vodorod yoki deyteriy lampasi ishlatiladi. Yorug'lik nurini spektrga ajratish uchun monoxromator sifatida prizma yoki difraksion panjara ishlatiladi. Ko'rinuvchan va yaqin IQ sohada ishlash uchun shisha prizma hamda shisha kondensor botiq linza va kyuvetalar ishlatiladi. ~ 200-400 nm UB oralig'ida ishlaganda kvarts shishasidan yasalgan prizma, kondensor va kyuvetalar ishlatiladi, chunki oddiy shisha UB nurlarni o'tkazmay yutib qoladi. Bir nurli tizimda ishlovchi spektrofotometrda yorug'lik oqimiga, kyuvetalar bo'limida, ketma-ket solishtirma (nolinchi eritma) va tekshiriluvchi eritma qo'yilgan kyuvetalar qo'yiladi. Ikki nurli sxemada ishlovchi spektrofotometrning kyuvetalar bo'limida bir vaqtqi o'zida solishtirma kanalga nolinchi eritma, o'lchanadigan nur yo'liga tekshirshuvchi eritma quyilgan kyuveta o'rnatiladi.



### 3.FEK va SF larni o'xshash va farqli tomonlari.

Xususiyatlar	kolorimetriya	FEK	SF
1.Nur yutilish qonuni	Lambert-Buger-Ber	Lambert-Buger-Ber	Lambert-Buger-Ber
2.Nur manbai	Kun yorug'ligi (400-700 nm )	K- nur sohasi (cho'lg'am lampa) (400-700 nm )	1.K- nur sohasi 2.UB-sohasi 3.YAIK- sohasi ( 400-1100 nm )
3. O'lchanadigan kattalik	rangni taqqoslash	optik zichlik	optik zichlik
4. Selektor	Yo'q	Nur suzgich	Prizma,dif.panjara tirgishlar
5. Monoxromatlash darajasi	polixromatik	$\pm 30-50$ nm	$\pm 0.2-5$ nm
6.Tahlil qilinuvchi eritma	rangli, tiniq	rangli, tiniq	rangli, rangsiz tiniq

#### Testlar:

1. Argentometrik titrlash egrisi:
  - a) Cho'ktiriluvchi ion konsentratsiyasi ko'rsatkichini unga qo'shilgan cho'ktiruvchi titrant hajmidan bog'liqlik egri chizigi
  - b) Eritma pH qiymatini unga qo'shilgan titrant (kislota, ishqor) hajmidan bog'liqlik egri chizigi
  - c) Eritma muvozanat potensialini unga qo'shilgan (oksidlovchi yoki qaytaruvchi) titrant hajmidan bog'liqlik egri chizigi
  - d) Indikator rang o'zgarish pH oralig'ini titrant hajmiga bog'liqlik egri chizigi
2. Mis ionining mikdorini fotokolorimetrik aniklashda solishtirma eritma sifatida kandy moddalar aralashmasi ishlatiladi?
  - a) Suv va ammiak
  - b) Distillangan suv
  - c) Mis eritmasi va suv
  - d) Kislota yoki ishkori
3. Optik tahlil usuli nimaga asoslangan?

- a) Aniklanuvchi modda tomonidan yutilgan yoki sochilgan nur miqdorini ulchashga
- b) Elektrodlar orasida potentsiallar farqini o'lchashga
- c) Anik konsentratsiyali titrant hajmini ulchashga
- d) Moddani kuydirib qoldigini tortishga

4. Uskunaviy tahlilning afzalliklari

1.YUqori aniqlik 2.Tezkorlik 3.Soddalik 4.Indikatorsizligi 5.Murakkabligi

- a) 1,2,4
- b) 1,2,5
- c) 2,5
- d) 1,2,3

5. To'lqin uzunliklariga ko'ra ultrabinafsha (UB) nurlar sohasini ko'rsating.

- a) 200-400
- b) 300-500
- c) 400-750
- d) 500- 1000 nm

### **Nazorat savollari**

- 1.Spektrofotometriya mohiyatini tushuntiring.
- 2.Spektrofotometrning tuzilishi ni tushuntiring.
- 3.Batoxrom siljish, Gipsoxrom siljish deganda nimani tushuntiring.
- 4.Spektrofotometrda miqdoriy tahlilini tushuntiring.

## **XXXI. EKSTRAKSION FOTOMETRIK TAHLIL. TAHLILNI LYUMENISSENT TURLARI. FLUORIMETRIYA.**

### **XIII.1. Ekstraksion fotometrik tahlil mohiyati.**

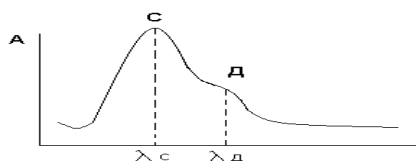
Tahlil qilinuvchi eritmadagi aniqlanuvchi modda ekstragent yordamida ekstraksiyalanadi. So'ngra hosil bo'lgan ekstraktni analitik to'lqin uzunlikda

fotometrik usulda aniqlaniladi. Usul tahlil qilinuvchi eritmada yorug'lik yutilishini to'g'ridan – to'g'ri o'lchash imkoni bo'lmaganda yoki tahlil qilinuvchi dastlabki ob'ekt – (malham, pasta, suspenziya, kukun va x.k.) – holda bo'lib, ularda fotometrik o'lchashni o'tkazib bo'lmagan hollarda qo'llaniladi.

***Ekstraksion – fotometrik tahlilni o'tkazish shart-sharoitlari:***

1. Murakkab aralashmadagi komponentlarning nur yutilishi bir xil to'lqin uzunligida bo'lsa, yutilish maksimumlari bir birini qoplasa. Masalan:

Aralashmadagi C va D yutilish bandlarini qo'shilgan holati:

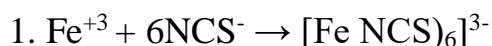


2. Suvda oz eruvchan moddalar tahlilida;

3. Tahlil qilinuvchi eritmada aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi juda kam bo'lsa, uni ekstraksiya usulida konsentratsiyasi oshiriladi va fotometrik usulda aniqlanadi.

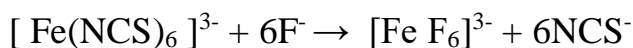
4. Tahlil qilinuvchi eritmada rangsiz moddalarni aniqlashda. Bunday holda aniqlanuvchi modda bilan fotometrik reaksiya yordamida, rangli modda hosil qilib, ekstraksiyalanadi. So'ngra fotometrik reaksiya mahsulotining analitik to'lqin uzunligida ekstraktning optik zichligi o'lchanadi.

Misol:  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  aralashmasidan  $\text{Co}^{+2}$  aniqlash.

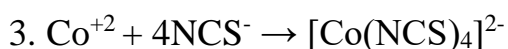


$\text{Co}^{+2}$  qizil

2.  $\text{Fe}^{+3}$  ni niqoblash:



qizil rangsiz



izoamil ko'k

spirtida

***Ekstraksion fotometrik tahlilni o'tkazish uchun quyidagi talablarga rioya qilinadi:***

1. Ekstraksiya jarayoni to‘liq bajarilishi uchun  $R=99,9\%$  bo‘lishi kerak.
2. Organik erituvchi, fotometrik reaksiya tanlanadi.
3. Eritmada ekstrakt uchun optimal pH tanlanadi.
4. Halaqit beruvchi ionlarni niqoblashda maxsus reagentlar qo‘llaniladi.

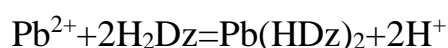
Ekstraksion – fotometrik usul nisbatan sodda, yuqori selektiv va tezkorligi sababli ko‘pchilik moddalar (xususan-kompleks hosil qiluvchi metal kationlarini) farmatsevtik preparatlar (masalan, surtma dorilardagi prednizalon va prednizalon atsetat)ni aniqlash imkonini beradi.

***Ekstraksion – fotometrik tahlilda qo‘llaniladigan fotometrik reaksiyalar.***

Ekstraksion fotometrik usul uchun fotometrik reaksiyani tanlash muhim ahamiyatga ega. Tanlangan fotometrik reaksiya mahsulotining rangi yorqin, yutilish spektrining analitik to‘lqin uzunligidagi yutilish maksimumi kuchli bo‘lishi lozim. Fotometrik reaksiyalarni quyidagi ikki turi ishlatiladi:

***1. Metallarni rangli komplekslari hosil bo‘ladigan fotometrik reaksiyalar.*** Tahlil qilinuvchi modda reagent bilan rangli kompleks birikma hosil qilinadi. Hosil bo‘lgan rangli kompleksni organik erituvchi bilan ekstraksiyalanadi.

Masalan, suvli eritmada bir qator kationlar bilan birgalikda  $Pb^{2+}$  kationi ditizon bilan kuchsiz ishqoriy  $pH=8,5-11$  sharoitda qirmizi-qizil rangli qo‘rg‘oshin ditizonatini hosil qiladi.

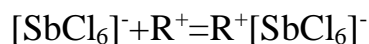


Hosil bo‘lgan rangli kompleks xloroform yoki to‘rt xlorli uglerodga ekstraksiyalanadi. Qo‘rg‘oshin (II) ditizonat eritmasini yutilish spektri  $\lambda_{max} = 520\text{ nm}$  ( $\epsilon = 7 \cdot 10^4\text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ ) bo‘lib, shu to‘lqin uzunligida ekstraktning optik zichligi o‘lchanadi. Niqoblovchi – sianid  $CN^-$  ionlari ishtirokida qo‘rg‘oshin (II) ni aniqlashga boshqa kationlar halaqit bermaydi.

***2. Rangli ion – assotsiatlar hosil bo‘ladigan fotometrik reaksiyalar.***

Aniqlanuvchi modda kislotali yoki asosli bo‘yoqlar bilan ekstraksiyalanib katta o‘lchamli kation yoki anion tutgan rangli mahsulotga aylantiriladi. Masalan: surma (V) ni avval xlorid kislotali yirik o‘lchamli kompleks  $[SbCl_6]^-$  ga bog‘lanadi. Kristallik binafsha rangli organik reagent ta’sirida, bu yirik kompleks

ionlar birlashib, yiriqroq yorqin rangli ion assotsiatini hosil qiladi.



Hosil bo'lgan ion assotsiat toluol bilan ekstraksiyalanadi va yutilish spektrida ion assotsiatiga tegishli bo'lgan 600 nm ( $\epsilon = 10^4 - 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ ) intensiv maksimum bo'lib, ayni shu to'lqin uzunlikda ekstraktni optik zichligi o'lchanadi.

### XIII.2. Lyuminessent tahlil mohiyati, tasnifi.

Moddaning turli energiyalar manbai ta'sirida shu'lalanishi **lyuminessensiya** deyiladi. Usul bilan konsentratsiyaning kichik chegarasida ( $10^{-4}$ - $10^{-7}$ ) moddalar miqdorini tahlil qilish mumkin.

#### *Tasnifi:*

1) Qo'zg'atuvchi manbaning turiga ko'ra:

**Fotolyuminessensiya** – spektrning UB va ko'rinadigan soha, nurlari ta'sirida moddani shu'lalanishi.

**Xemolyuminessensiya** – kimyoviy reaksiyaning energiyasi hisobiga, moddani shu'lalanishi.

**Rentgenolyuminessensiya** – rentgen nurlari ta'sirida moddani shu'lalanishi.

**Katodolyuminessensiya** – gaz holatida katod lampasidan chiqayotgan elektronlar oqimi ta'sirida moddani shu'lalanishi.

**Termolyuminessensiya** – qizdirib cho'g'atilgan moddani shu'lalanishi.

Shu'lalanish davomiyligiga ko'ra:

**Fluoressensiya** – qo'zg'atuvchi manba ta'siri to'xtatilgach darhol so'nuvchi shu'la ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  sek ).

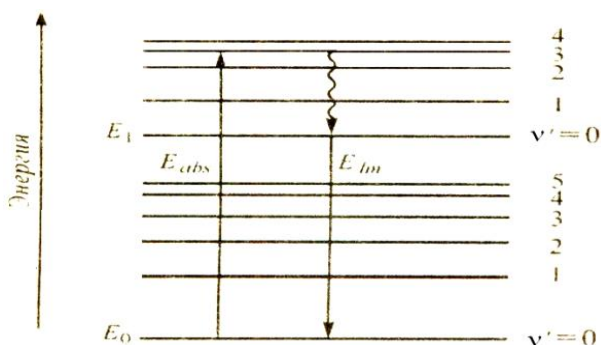
**Fosforessensiya** – qo'zg'atuvchi manba ta'siri to'xtatilgach, ma'lum vaqt davom etuvchi shu'lalanish ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  sek).

Analitik kimyoda lyuminessensiya turlaridan fluoressensiya ko'proq ishlatiladi.

### XIII.3. Fluoressent tahlil (fluorimetriya), o'tkazish sharoitlari.

**Fluoressent tahlil** (fluorimetriya) – aniqlanuvchi moddaga UB, K - nurlar ta'sir ettirilganda fluoressensiya intensivligini o'lchashga asoslangan.

**Mohiyati:** Tahlil qilinuvchi moddaga nur bilan ta'sir etganda modda elektronlari asosiy energetik **A** holatdan qo'zg'alib, energiyasi yuqori bo'lgan **V** holatga o'tadi. Bunda energiyaning bir qismi issiqlik energiyasiga aylanadi, ya'ni elektronlar **E triplet** holatiga o'tadi. Elektronlarni E triplet holatdan asosiy energetik holatga qaytganda, shu'lalanish ro'y beradi (**E<sub>lyum</sub>**).



$$E = h \cdot \nu$$

h- Plank doimiysi;

$\nu$  – tebranish soni

**Stoks qonuni:**  $E_{qo'z} > E_{lyum}$ ;  $\nu_{lyum} < \nu_{qo'z}$ ;  $\lambda_{lyum} > \lambda_{qo'z}$

Fluorensensiyani kvant unumi:

- a) qo'zg'atuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga
- b) eritilgan fluressent moddaning tabiati,
- v) eritmani konsentratsiyasi
- g) harorat
- d) eritmadagi aralashmalarga bog'liq.

Mashhur fizik-optik olim S.I.Vavilov quyidagi qonuniyatni kashf etgan:

**qo'zg'atuvchi yorug'lik to'lqin uzunligi fluorensensiya to'lqin uzunligidan kichik bo'lsa fluorensensiyani kvant unumi o'zgarmas bo'ladi.**

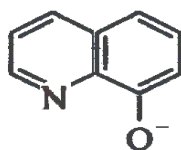
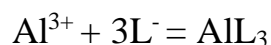
$$\lambda_{qo'z} < \lambda_{lyum} \text{ bo'lganda } \phi = \text{const}$$

**Flouressent tahlilni o'tkazish sharoitlari :**

1. qo'zg'atuvchi nur sifatida UB, K – nurlar sohasi qo'llaniladi.
2. Tahlil etiluvchi eritma juda suyultirilgan ( $s < 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) bo'lishi kerak. Konsentratsiyani ortishi lyuminessensiyani so'nishiga olib keladi.
3. Begona aralashmalar yo'qotilishi kerak.
4. Harorat.

5. Tahlil qilinuvchi modda shu'lalanmasa, lyumenissent reaksiya o'tkaziladi.

Misol:



8-oksixinolin pH=6,5-9,5;  $\lambda_{\text{lyum}}=520 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{qo'z}}=390 \text{ nm}$

#### XIII.4.Konsentratsiyani aniqlash usullari.

Fluorescent tahlilda aniqlanuvchi moddaning konsentratsiyasi fluoressensiya intensivligi asosida aniqlanadi.

1- usul: **Kalibrlash grafigi asosida**  $J_f \sim S$

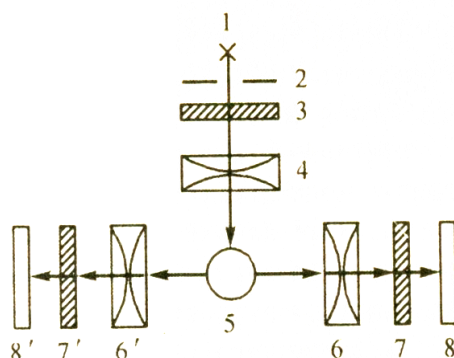
2- usul: **Bir standart usuli**- aniqlanuvchi moddani tahlil etiluvchi eritmasining konsentratsiyasi  $S_x$  ga yaqin standart eritma tayyorlanadi  $S_{st}$  va ikkalacining fluoressent intensivligi o'lchanadi.

$$J_{st} / J_x = S_{st} / S_x$$

$$C_x = J_x / C_{st} \cdot J_{st}$$

#### XIII. 5. Fluorimetrni tuzilishi, qo'llanilishi.

- 1-nur manbasi (kvars lampasi)
- 2-Diafragma,
- 3-birlamchi svetofiltr
- 4-kondensor (kvars linzasi)
- 5-aniqlovchi eritma quyilgan probirka,
- 6, 6'-kondensorlar (kvars prizmalari)
- 7, 7'-ikkilamchi nirsizgichlar
- 8, 8' –fotoelement



**Qo'llanilishi.** Fluorimetriya miqdoriy tahlilni sezgir-farmakopeya usuli bo'lib, tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi moddaning juda oz miqdorini aniqlashda qo'llaniladi. Ochish minimumi – g'oyatda kichik  $\sim 10^{-8}\%$  gacha. Bu usulda konsentratsiyasi  $10^{-12} - 10^{-15}$  g/dm<sup>3</sup> bo'lgan eritmalar aniqlanishi mumkin. Usulning uskunasi nisbatan sodda. Fluorimetrik tahlil xatoligi 2-5 % tashkil etadi.

### Testlar:

1. Tahlil etiluvchi eritmadagi aniqlanuvchi moddaning juda oz miqdorini aniqlashda qo'llaniladigan usul:

a) fluorimetriya b) potensimetriya c) polyarografiya d) lyuminessensiya

2. Qo'zg'atuvchi yorug'lik to'lqin uzunligi fluoressensiya to'lqin uzunligidan kichik bo'lsa fluoressensiyani kvant unumi o'zgarmas bo'ladi. Ushbu qonunning muallifi kim? a) Vavilov b) Alekseyev c) Plank d) Zolotov

3. Ekstraksion – fotometrik tahlilni o'tkazish shart-sharoitlaridan birida - Co<sup>+2</sup>, Fe<sup>+3</sup> aralashmasidan Co<sup>+2</sup> ni aniqlashda qanday rangga kiradi:

a) ko'k b) qizil c) och pushti d) zangori

4. Kimyoviy reaksiyaning energiyasi hisobiga, moddani shu'lalanishi – qanday ataladi?

a) fotolyuminessensiya b) xemolyuminessensiya c) rentgenolyuminessensiya d) katodolyuminessensiya

5. Suvli eritmada bir qator kationlar bilan birgalikda Pb<sup>2+</sup> kationi ditizon bilan kuchsiz ishqoriy pH=8,5-11 sharoitda .....rangli qo'rg'oshin ditizonatini hosil qiladi.  $Pb^{2+} + 2H_2Dz = Pb(HDz)_2 + 2H^+$

a) ko'k b) qizil c) qirmizi-qizil d) zangori



## Nazorat savollari

1. Lyuminessentsiya mohiyatini tushuntiring.
2. Lyuminessentsiya tasnifini keltiring.
3. Flyuoressentsiya mohiyati qanday?
4. Ekstraksion-fotometrik tahlilni tushuntiring.

## XXXII.TAHLILNI ELEKTROKIMYOVIY TURLARI. ASOSIY QONUNLARI. TASNIF. POTENSIOMETRIYA. POTENSIOMETRIK TITRLASH.

### XIV.1.Tahlilni elektrokimyoviy usullari. Asosiy qonunlari, tasnifi.

**Tahlilni elektrokimyoviy usullari** – tekshiriluvchi eritmada sodir bo‘ladigan elektrokimyoviy jarayonlarning elektrik xossalarini (tok kuchi, qarshilik, potentsiallar farqi va h.k.) o‘lchashga asoslangan. Bunday jarayonlar eritmaga tushirilgan elektrodlardan iborat, elektrokimyoviy yacheykada bajariladi.

*Asosiy qonunlari:*

**Om qonuni:**  $I = U / R$

O‘tkazgichdan o‘tayotgan tok kuchi elektrodlardagi kuchlanishga to‘g‘ri, qarshilikka esa teskari proporsionaldir.

**Faradey qonuni:**

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F$$

Elektrodda elektroliz natijasida ajralgan modda miqdori eritmada o‘tayotgan tok kuchiga to‘g‘ri proporsionaldir.

**Nernst qonuni:**

$$E_m = E^{\circ} + 0,059 / n \lg [okc] / [qayt]$$

Eritma muvozanat potentsiali oksidlangan va qaytarilgan shakl konsentratsiyalarining nisbatiga bog‘liq.

**Tasnifi:**

I. Elektr energiyasi manbai tabiatiga ko‘ra usulni ikki turi mavjud.

**a) tashqaridan potentsial ta’sir etmasdan bajariladigan usullar.**

Galvanik elementda hosil bo‘ladigan elektrodlar orasidagi potentsiallar farqi

o'lchanadi. Bunday usullarga potensiometrlik usullar kiradi.

**b) tashqaridan berilgan potensial ta'sirida bajariladigan usullar.**

Bunday usullarga:

**Konduktometriya** – elektrolit eritmasining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan elektr o'tkazuvchanlikni o'zgarishiga asoslangan.

**Voltamperometriya** - tashqaridan qo'yilgan kuchlanishga bog'liq ravishda tok kuchi o'zgarishini o'lchashga asoslangan.

**Kulonometriya** – elektroliz uchun sarflangan tok kuchini o'lchashga asoslangan.

**Elektrogravimetriya** - elektrokimyoviy reaksiya mahsuloti massasini o'lchashga asoslangan.

II. Elektrokimyoviy usullarni bajarilish uslubiga ko'ra tasnifi:

**a) bevosita usul** – eritma konsentratsiyasiga bog'liq ravishda o'zgaradigan elektrik xossa o'lchov asbobida o'lchanadi va eritmadagi aniqlanuvchi moddaning miqdori topiladi.

**b) bilvosita usul** – titrlash jarayonida eritmaning elektrik xossasi o'lchanadi. T.O.N da keskin burilish ro'y beradi va unga tegishli titrant hajmi bo'yicha modda miqdori topiladi.

**XIV.2. Potensiometriyani mohiyati, qo'llaniladigan elektrodlarni turlari.**

**Potensiometriya** tekshiriluvchi eritmaga tushirilgan ikki jinsli elektrodlar orasidagi potensiallar farqini o'lchashga asoslangan. Elektrokimyoviy yacheykaga tushirilgan ikki xil elektrodlardan biri indikator elektrod bo'lib, u o'z potensialini aniqlanuvchi ion konsentratsiyasiga bog'liq ravishda o'zgartiradi. Ikkinchi elektrod esa standart (solilishtirma) elektrod bo'lib, uning potensiali o'zgarmas bo'ladi. Indikator elektrodining potensiali solilishtirma elektrodga nisbatan o'lchanadi.

**Potensiometriyada qo'llaniladigan elektrodlarni turlari:**

1. 1 - tur elektrodlar
2. 2 - tur elektrodlar
3. Oksidlanish-qaytarilish elektrodlar

#### 4. Membranali yoki ion-selektiv elektrodlar

**1 - tur elektrodlar** – metall kationiga sezgir bo'ladi. Uning uch turi mavjud:

1. O'z tuzining eritmasiga tushirilgan metal plastinka. Masalan:



$$E_M = E^0 + 0,059 / 2 \lg [Cu^{+2}] / [Cu^0] = E^0 + 0,059 / 2 \lg [Cu^{+2}] \downarrow$$

const

2. Gaz elektrodlar:  $H^+ + e \rightarrow H$

3. Amalgama elektrodlar

**2 - tur elektrodlar** – anionga sezgir bo'ladi. Oz eruvchan tuzi bilan qoplangan metallni, o'sha tuz tarkibidagi anion bo'lgan to'yingan eritmaga tushirilgan elektrod. Masalan:



Elektroda quyidagi qaytar reaksiya sodir bo'ladi:



**Oksidlanish-qaytarilish** elektrodlar – tarkibida oksidlovchi yoki qaytaruvchi bo'lgan eritmaga tushirilgan inert material (oltin, grafit, platina va h.k.) dan iborat.

**Membranali yoki ion-selektiv elektrodlar** – elektrod potentsiali membrana sorbsiyalovchi ioning eritmadagi konsentrasiyasiga bog'liq.

### XIV.3. Potensiometrik titrlash.

Bajarilish uslubiga ko'ra potensiometriyani 2 xil usulda o'tkaziladi.

**1. Bevosita potensiometriya**

**2. Bilvosita potensiometriya**

**Potensiometrik titrlash-** potensiometriyning bilvosita usuliga kirib, titrlash jarayonida potentsiallar farqini o'lchashga asoslangan. EN nuqtada EYUK ni keskin o'zgarishi ro'y beradi. Olingan natijalar asosida ( $V \sim pH$ ) titrlash egriligi chiziladi.

### Testlar:

1. Tekshiriluvchi eritmada sodir bo'ladigan elektrokimyoviy jarayonlarning elektrik xossalarini o'lchashga asoslangan usul:  
a) tahlilni elektrokimyoviy usullari b) potensimetriya c) polyarografiya d) lyuminessentsiya
2.  $E_m = E^o + 0,059 / n \lg [okc] / [qayt]$  Ushbu formulaning muallifi kim?  
a) Nernst b) Om c) Faradey d) Ctoks
3. Elektrolit eritmasining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan elektr o'tkazuvchanlikni o'zgarishiga asoslangan usul qanday nomlanadi:  
a) konduktometriya b) voltamperometriya c) kulonometriya d) elektrogravimetriya
4. Tekshiriluvchi eritmaga tushirilgan ikki jinsli elektrodlar orasidagi potentsiallar farqini o'lchashga asoslangan usul qanday ataladi?  
a) potensimetriya b) konduktometriya c) voltamperometriya d) kulonometriya
5. Solishtirma elektrod qaysi elektrodga kiradi? a) standard b) aniqlovchi  
c) oksidlanish-qaytarilish elektrodlar d) membranali yoki ion-selektiv elektrodlar

### Nazorat savollari

1. Tahlilni elektrokimyoviy usullarining mohiyatini tushuntiring.
2. Elektrokimyoviy usullar tasnifini keltiring.
3. Faradey va Om qonunlarini ta'riflang.
4. Nernst qonuni. Potensimetriyaning mohiyatini tushuntiring.
5. Potensimetrik titrlashning mohiyatini tushuntiring.

## XXXIII. KONDUKTOMETRIYA. KONDUKTOMETRIYA TITRLASH.

### XV.1. Konduktometriyani mohiyati, tuzilishi.

**Konduktometriya** - elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan. 1885 yilda konduktometriyaga F.V.Kolraush asos solgan.

**Mohiyati:** tahlil qilinuvchi elektrolit eritmasiga 2 ta bir jinsli elektrod (platina yoki boshqa inert metall) joylashtirilsa va bu elektrodga kuchlanish farqi berilsa,

eritmadan elektr toki o'tadi. Har qanday elektr o'tkazuvchi eritma qarshilik R va unga teskari kattalik elektr o'tkazuvchanlik – L (om<sup>-1</sup>) bilan tavsiflanadi.

$$R = 1/L$$

Bevosita konduktometriyada solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi o'rganiladi. **Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik** – sirt yuzasi 1 sm<sup>2</sup> bo'lgan 2 ta bir – biridan 1 sm masofada joylashgan inert elektrodlar orasidagi elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligidir.

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

R – qarshilik

$\rho$  – solishtirma qarshilik

S – sirt yuzasi

l – elektrodlar orasidagi masofa

Solishtirma qarshilikka teskari kattalik **solishtirma elektr o'tkazuvchanlik** deyiladi ( $\aleph$ ).

$$\aleph = 1/\rho$$

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning qiymati elektrolit va erituvchining tabiati, eritma konsentratsiyasi va haroratga bog'liq.

Konduktometriyada solishtirma elektr o'tkazuvchanlikdan tashqari *ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik*  $\lambda$  va *molyar elektr o'tkazuvchanlik*  $\mu$  ishlatiladi.

**Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikni fizik ma'nosi** – 1 sm masofada joylashgan bir xil elektrodlar orasida 1 g · ekv erigan moddasi bo'lgan bir 1 sm<sup>3</sup> eritmani elektr o'tkazuvchanligidir.

Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik bilan quyidagicha bog'langan:

$$\lambda = \frac{\aleph \cdot 1000}{C} \quad ; \quad (\text{Om} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^2)$$

C-ekvivalent molyar konsentratsiya

Elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir etuvchi omillar:

Ionlarning konsentratsiyasi

Ionlarning harakatchanligi

Harorat

Erituvchining qovushqoqligi

Erituvchi dielektrik o'tkazuvchanligi.

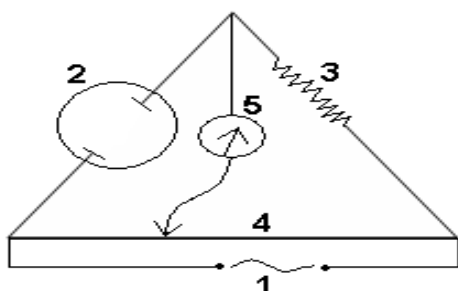
Elektrolit eritmasini molyar elektr o'tkazuvchanligi  $\mu$  uni ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi kabi hisoblanadi.

$$\mu = \frac{100\kappa}{c}; \quad (\text{Om} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^2)$$

C – eritmadagi elektrolitning molyar konsentratsiyasi

### Konduktometrning tuzilishi:

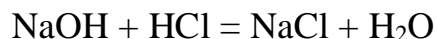
- 1- o'zgaruvchan tok manbai
- 2 – elektrodli konduktometrik yacheyka
- 3 - qarshilik.
- 4 - reoxord (o'zgaruvchan qarshilik)
- 5- galvanometr



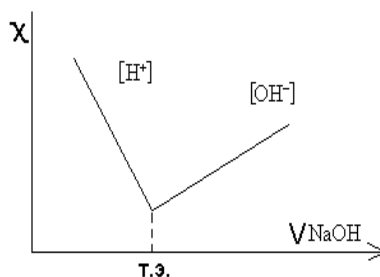
### XV.2.Konduktometrik titrlash, afzalligi va kamchiligi.

**Konduktometrik titrlash** - konduktometrik yacheykadagi ikkita inert (platina) elektrodlar orasidagi tahlil etiluvchi eritmani elektr o'tkazuvchanligini, titrlash jarayonida o'lchashga asoslangan. Olingan natijalar asosida titrlanuvchi eritma elektr o'tkazuvchanligini qo'shilgan titrant hajmidan bog'liqlik egriligi chiziladi. T.O.N. ni egrilikda keskin burilish yoki sinish chizig'i nuqtasidan topiladi. Tahlil qilinuvchi eritma va titrant ionlarining harakatchanligiga ko'ra konduktometrik titrlash egriliklari turli xil ko'rinishda bo'ladi:

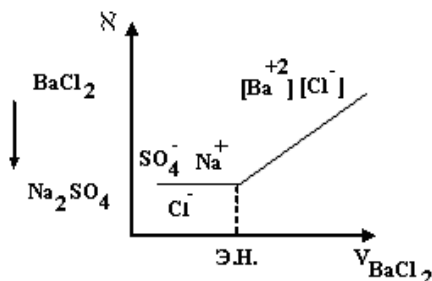
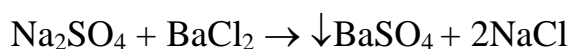
**1. Tahlil qilinuvchi eritma va titrant ionlari yuqori harakatchanlikka ega.**



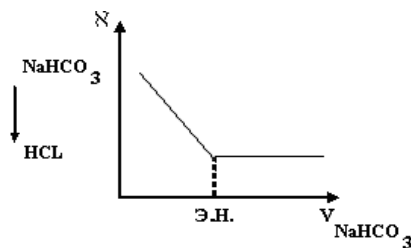
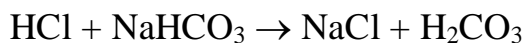
T      X



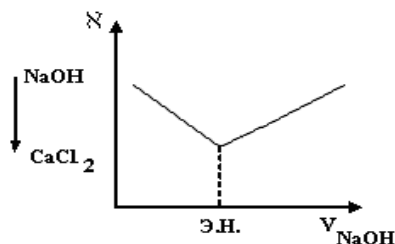
**2. Tahlil qilinuvchi eritma va titrant ionlari kam harakatchanlikka ega.**



**3. Tahlil qilinuvchi eritma ionlari yuqori harakatchanlikka ega, titrant ionlari esa kam harakatchanlikka ega.**



**4. Tahlil qilinuvchi eritma ionlari kam harakatchan, titrant esa yuqori harakatchanlikka ega.**



### **Usulning afzalligi:**

1. Titrlashni rangli, loyqa, tiniq bo'lmagan muhitlarda bajarish mumkin.
2. Usulning sezgirligi  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>
3. Usulning xatoligi 0,1dan 2% gacha
4. Tahlilni avtomatlashtirish mumkin.

### **Kamchiligi:**

1. Selektivligi kichik

### **Testlar:**

1. Sirt yuzasi 1 sm<sup>2</sup> bo'lgan 2 ta bir – biridan 1 sm masofada joylashgan inert elektrodlar orasidagi elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligidir. Tekshiriluvchi eritmada sodir bo'ladigan elektrokimyoviy jarayonlarning elektrik xossalari o'lchashga asoslangan usul:

- a) solishtirma elektr o'tkazuvchanlik
- b) ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik
- c) molyar elektr o'tkazuvchanlik
- d) molyal elektr o'tkazuvchanlik

2. Konduktometriyaga kim asos solgan?

- a) Kolraush
- b) Om
- c) Faradey
- d) Nernst

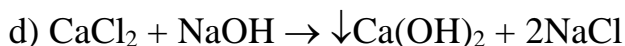
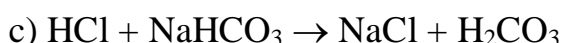
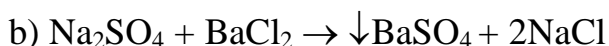
3. Elektrolit eritmasining konsentratsiyasi o'zgarishi bilan elektr o'tkazuvchanlikni o'zgarishiga asoslangan usul qanday nomlanadi?

- a) konduktometriya
- b) voltamperometriya
- c) kulonometriya
- d) elektrogravimetriya

4. Konduktometriyada inert metall sifatida qaysi metal ishlatiladi?

- a) platina
- b) kumush
- c) iridiyd)
- d) mis

5. Tahlil qilinuvchi eritma va titrant ionlarining yuqori harakatchanligiga ko'ra konduktometrik titrlash egriliklari qaysi reaksiaga asoslangan?



### **Nazorat savollari**

1. Konduktometriyaning mohiyatini tushuntiring.



2. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning mohiyati qanday?
3. Kulonometriya ning mohiyati qanday?
4. Titrant bo'yicha tasnifini keltiring.

#### XXXIV. TAHLILNI VOLTAMPEROMETRIK TURLARI.

##### POLYAROGRAFIYA, AMPEROMETRIYA. KULONOMETRIYA.

###### XVI.1. Polyarografik tahlil, o'tkazish shart-sharoitlari, afzalligi va kamchiligi.

Usul elektrokimyoviy (polyarografik) yacheykaga tashqaridan kuchlanish qo'yilishi bilan elektrik o'lchamlar va tahlil qilinuvchi modda eritmasi xossalari orasidagi bog'liqlikni o'rganishga asoslangan.

**Polyarografik sifat tahlilda** – tahlil qilinuvchi modda qaytarilishi (yoki oksidlanishi) uchun mikroelektrodlarga berilgan kuchlanish bilan modda tabiati orasidagi bog'liqlik o'rganiladi.

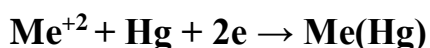
**Polyarografik miqdoriy tahlilda** – mikroelektrodlarga berilgan kuchlanishning ma'lum qiymatida polyarografik yacheykada hosil bo'lgan diffuziya elektr tokini tahlil qilinuvchi eritmadagi modda konsentratsiyasiga bog'liqligi o'rganiladi. Yacheykaga berilgan kuchlanish va diffuzion tok qiymatlari, **volt-amper egrisidan** olinadi. Demak, yacheykadan o'tayotgan tok kuchini mikroelektrodga berilgan kuchlanishga bog'liqligini ifodalovchi usul **polyarografiya** yoki **voltamperometriya** deb ataladi.

Klassik polyarografik usul, tomchi simob elektrodi bilan 1922 yilda chex olimi **YA.Geyrovskiy** tomonidan tavsiya etilgan.

**Mohiyati:** Polyarografik yacheykada katod vazifasini – **tomchi simob**, makroanod esa **suyuq simobdan** iborat yacheykaga tahlil qilinuvchi eritma solinib, mikrokatodga ortib boruvchi kuchlanish qo'yiladi. (manfiy kuchlanish).

Ko'pincha idish tubidagi makroanod – suyuq simob o'rniga kalomel elektrod qo'llaniladi. Unga nisbatan tomchi simob elektrodi potentsiali aniqlanadi. Polyarografik tahlil jarayonida, tahlil qilinuvchi eritmada **fon** elektroliti qo'shilgan bo'lib, ular elektrodga qaytarilmay tahlil qilinuvchi modda ionlari qaytarilmasidan avval eritmada tok tashuvchi sifatida ishtirok etadi.

Polyarografik yacheykadan o‘tayotgan tok (I) qiymatini tomchi simob elektrodiga berilgan kuchlanish (E) ni voltamper egrisi yoki polyarogramma quyidagi ko‘rinishga ega bo‘ladi ( $I \sim E$ ). Potensialning ma‘lum qiymatida  $Me^{+2}$  katodda qaytariladi va tok kuchining keskin ortishi kuzatiladi. Bu tokni *diffuzion toki* yoki *Faradey toki* deyiladi.



Polyarografik sifat va miqdor tahlilida 2 kattalik (o‘lcham) – yarim to‘lqin potentsiali-  $E_{1/2}$  va  $Jg$  (diffuzion tok) qo‘llaniladi. Diffuzion tok ( $Jg$ ) eritma konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘lib, Ilkovich tenglamasi asosida konsentratsiya hisoblanadi.

$$Jg = KC = 607 nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \cdot C$$

n – elektronlar soni

D – diffuziya koeffitsienti ( $cm^2 / sek$ )

m – 1 sek.ichida ajralgan Hg tomchi massasi (mg)

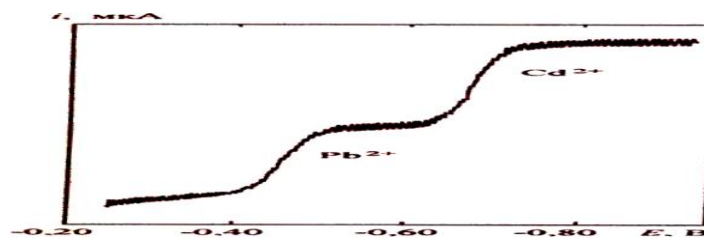
t – Hg tomchi hosil bo‘lish vaqti (sekund  $\sim 3 - 5$  )

$E_{1/2}$  - yarim to‘lqin potentsial: modda tabiatiga, tahlil qilinuvchi eritma tarkibiga; pHga, haroratga bog‘liq. Lekin modda (ion) konsentratsiyaga bog‘liq emas.

Ba‘zi kationlarni tegishli fon eritmalaridagi yarim to‘lqin potentsiallari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Elektrod reaksiyasi	$E_{1/2}$ , volt	Fon elektrolitining tarkibi
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	-0,60	0,1 mol/dm <sup>3</sup> HCl
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-1,02	1 mol/dm <sup>3</sup> KCl
$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1,54	0,5 mol/dm <sup>3</sup> $NH_3$ + 0,5 mol/dm <sup>3</sup> $NH_4Cl$

Masalan: tahlil etiluvchi eritmada bir necha qaytariluvchi ionlar mavjud bo‘lsa, polyarogrammada bir necha to‘lqin namoyon bo‘ladi, ularni har biri mikrokatodda qaytarilayotgan muayyan moddaga (ionga) xos bo‘ladi.



### **Tahlilni o'tkazish shart - sharoitlarii:**

1. Kerakli elektr o'tkazuvchanlikni ta'minlash maqsadida fon elektroliti qo'llaniladi: NaCl, KCl, NH<sub>4</sub>Cl. Fon elektrolitlar tahlil qilinuvchi moddadan ko'ra yuqori potensialda qaytarilishi kerak. Konsentratsiyasi  $S_f \geq S_x$  (100 : 1);
2. Fon elektroliti tarkibidagi O<sub>2</sub> ni yo'qotish uchun eritmadan inert gaz (N<sub>2</sub>, Ar) o'tkazish yoki Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> qo'shish kerak;
3. Termostatlash -  $t^0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;
4. Aralashma tarkibidagi moddalarning  $E_{1/2}$  si kamida 0,3–0,5 V ga farq qilishi kerak.

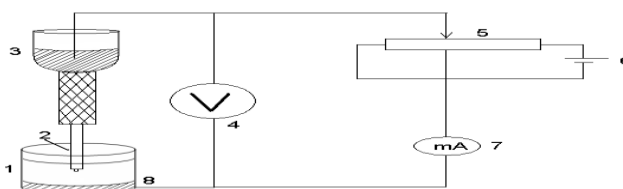
### **Usulning afzalligi:**

1. Sezgirligi yuqori ( $10^{-5}$ –  $10^{-6}$  mol/l);
2. Selektiv;
3. Takroriyliigi yuqori (~ 2%);
4. Rangli va oz hajmdagi eritmalarini tahlil qilish mumkin (1 sm<sup>3</sup>);
5. Avtomatlashtirish imkoni.

### **Usulning kamchiligi:**

Hg – zaharli, bug'lanadi.

### **2. Polyarografni tuzilishi, ish tamoiili**



- 1- polyarografik yacheyka; 2-tomchi simob (katod); 3-simobli balon; 4 – voltmetr;  
5 – reostat; 6 - batareya; 7 – mikroampermetr; 8- anod suyuq simob.

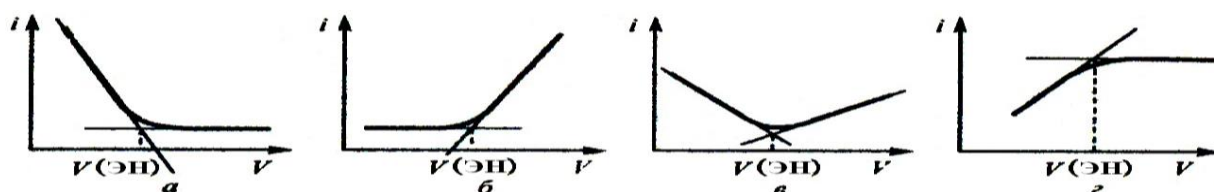
**Ish tamoyili:** polyarografik yacheyka elektrolit eritmasi solingan shisha stakancha va unga tushirilgan katod tomchi simob elektrodi hamda yacheykaning tubiga qo'yilgan simob anod elektrodidan iborat. Kapilyardan chiqayotgan diametri 1 mm simob tomchilari muntazam ravishda kapilyardan uzilib, anodga qo'shilib turadi. Bunda tomchi simob elektrodida sodir bo'ladigan qaytarilish jarayoni tufayli tok kuchi keskin ortadi. Ana shu katoddagi qaytarilish jarayoni sababli tomchi simob elektrodi potentsiali, uning muvozanat potentsalidan keskin farq qiladi. Bunday hodisa elektrodni **qutblanishi** (polyarizatsiya) deyiladi. **"Polyaro"**- qutblanish, **"grafiya"**- yozish ma'nosini anglatadi. Ya'ni elektrod qutblanishini yozuvchi asbob. Aniqlanuvchi ionni qaytarilishi natijasida hosil bo'lgan tok **Faradey toki** deyiladi. Faradey toki tomchi simob atrofida barcha ionlar qaytarilguncha ortadi. So'ng ionlar diffuziya tezligiga ko'ra to'liq qaytarilgandan keyin **to'yinish toki** hosil bo'ladi.

### XVI.3. Amperometrik titrlash.

Usul elektrokimyoviy yacheyka elektrodlariga kuchlanish (potensial) berilganda eritma konsentratsiyasiga bog'liq ravishda tok kuchi o'zgarishini o'lchashga asoslangan. Ilkovich tenglamasiga muvofiq:

$$J_g = K \cdot C$$

polyarografik yacheykadagi diffuziya toki polyarografik faol moddaning konsentratsiyasi ortgan sari orta boradi.  $J_g \sim C$ . Titrlash jarayonida modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan tok kuchi ham o'zgarib, bog'liqlik grafigidagi keskin burilish bo'yicha ekvivalent miqdordagi titrant hajmi topiladi. Titrlanuvchi modda X va titrant T tabiatiga ko'ra amperometrik titrlash egrilari turli ko'rinishda bo'lishi mumkin:



1. X-p.f

2. X-f.emas

3. X,T faol

4. X,T f.emas

T f.emas

T-faol

Qo‘llaniladigan elektrodlar:

**Indikator: Standart:**

tomchi – Hg 1. kalomel

Pt, grafit 2. AgCl

**Afzalligi:**

Yuqori aniq ~ 0,1%

Rangli loyqa eritma tahlili;

Sezgir ( $10^{-6}$  m/l gacha)

Selektiv

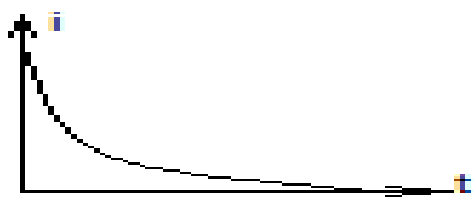
Avtomatlashtirish imkoni.

#### XVI.4.Kulonometriya.

Usul elektrokimyoviy jarayon natijasida elektrodda ajralgan modda massasi elektroliz uchun sarflangan elektr miqdoriga to‘g‘ri proporsionaldir. Faradey qonuniga ko‘ra:

$$m = MJt / nF$$

M – modda mol massasi, n – elektr soni, F- Faradey soni (kl / mol), t – elektroliz vaqti (sekund), J – elektr toki (amper)



Qonun tok miqdori 100% tahlil qilinuvchi moddaning o‘zgarishi uchun sarflanganda o‘z kuchiga ega.

**Ish tartibi:**

Elektrolit uchun kerakli potensial tanlanadi;

Tok o‘ta boshlagan vaqt belgilanadi;

Elektrokimyoviy o‘zgarish tugagan vaqt aniqlanadi.

**Afzalligi:**

Uchuvchan moddalar aniqlanishi mumkin;

Aniqligi yuqori ( $10^{-5}$  mol/l);

Selektiv

**Kamchiligi:** vaqt va mehnat talab etadi.

### **Testlar:**

1. Elektrokimyoviy yacheykaga tashqaridan kuchlanish qo'yilishi bilan elektrik o'lchamlar va tahlil qilinuvchi modda eritmasi xossalari orasidagi bog'liqlikni o'rganishga asoslangan usul:  
a) polyarografik b) amperometrik c) kulonometrik d) konduktometrik
2. Klassik polyarografik usulga kim asos solgan?  
a) YA.Geyrovskiy b) Kolraush c) Faradey d) Nernst
3. Polyarografik yacheykada katod vazifasini nima bajaradi?  
a) tomchi simob b) suyuq simob c) kalomel elektrod d) kumush-kumush xlorli
4. Elektrokimyoviy yacheyka elektrodlariga kuchlanish (potensial) berilganda eritma konsentratsiyasiga bog'liq ravishda tok kuchi o'zgarishini o'lchashga asoslangan usul qanday nomlanadi?  
a) amperometrik titrlash b) konduktometrik titrlash c) potentsiometrik titrlash d) kulonometrik titrlash
5. Elektrokimyoviy jarayon natijasida elektrodda ajralgan modda massasi elektroliz uchun sarflangan elektr miqdoriga to'g'ri proporsional bo'lgan usul qaysi?  
a) kulonometriya b) konduktometriya c) potentsiometriya d) amperometriya

### **Nazorat savollari:**

1. Polyarografiyaning mohiyatini tushuntiring.
2. Polyarografiyada sifat va miqdoriy tahlilning mohiyati qanday?
3. Amperometriyaning mohiyatini tushuntiring.
4. Kulonometriyaning tasnifini keltiring.

## **XXXV. MIQDORIY TAHLILNING XROMATOGRAFIK USULLARI. YUZAVIY VA ION ALMASHINISH XROMATOGRAFIYASI. GEL XROMATOGRAFIYASI.**

### **XVII. 1. Tahlilni xromatografik usullari. Ion almashinish xromatografiyasi .**

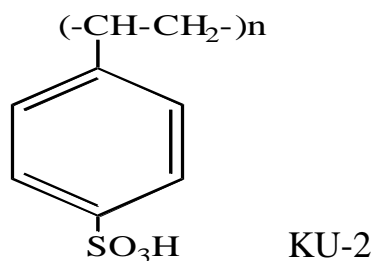
Xromatografik tahlil zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullaridan bo'lib, dorivor va biologik faol moddalarning tahlilida keng qo'llaniladi.

**Xromatografik tahlil usuli**- aralashma tarkibiy qismlarining qo'zg'almas faza – adsorbentga turlicha yutilishiga, adsorbsiyalanishiga asoslangan.

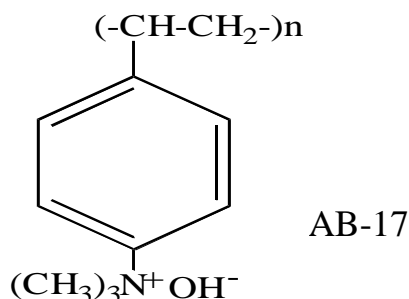
*Umumiy holda:* tahlil qilinuvchi aralashma qo'zg'aluvchan faza (suyuq yoki gaz) tarkibida qo'zg'almas faza bo'ylab harakatlanganida, aralashma tarkibiy qismlarini qo'zg'aluvchan va qo'zg'almas fazaga nisbatan moyilligiga ko'ra ajraladi.

### **Ion almashinish xromatografiyasi.**

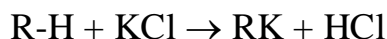
Usul tahlil qilinuvchi elektrolit va ionitning ionogen guruhlarida orasida almashinish reaksiyasiga asoslangan. **Ionitlar** yuqori molekulyar polikislota, poliasoslar bo'lib, yon zanjirida ionogen guruhlarini saqlaydi. Ionogen guruhlarining tabiatiga ko'ra ular: **Kationitlar** – elektrolit kationini protonga almashtiruvchi ionitlar.



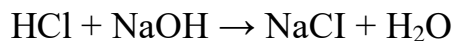
**Anionitlar** – elektrolit anionini OH<sup>-</sup> guruhiga almashtiruvchi ionitlar.



Ish boshlashdan avval kationit 0,1 n HCl ga 3 sutkaga bo'ktirilib, so'ng kolonkada neytral muhitgacha yuviladi. Keyin esa tahlil qilinuvchi elektrolit alikvot qismi solinadi. Bunda quyidagi reaksiya ketadi:



Elyuat tarkibida kislota bo'lib, uning miqdori elektrolitga ekvivalentdir. Elyuat alkalimetrik usulda titrlanadi.



**Ionitning ish layoqati**(kuchi) - solishtirma ionalmashinish sig'imi tavsiflanib, u 1 g quruq ionitni almashinaoladigan ionlarini **millimol** soni bilan ifodalanadi.

(mmol/g). Ionalmashinish sig'imi ionitdagi ionogen guruhlarning tabiatiga, ularning soniga ionlashish qobiliyatiga, haroratga va boshqa omillarga bog'liq. Solishtirma sig'imni aniqlash uchun 1 g quruq kationit 100 sm<sup>3</sup> 0,1 n CaCl<sub>2</sub> ga bo'ktirib, yaxshilab aralashtiriladi. Elyuat kolonkada neytral muhitgacha yuviladi. Elyuatning alikvot qismi ishqor eritmasi bilan titrlanadi:

$$E = N \cdot V \cdot K \cdot 1000 / Q (100 - W)$$

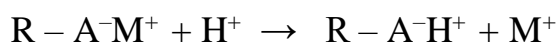
E - sig'im

N V K - NaOH normal, tuzat. koeffitsenti, hajm

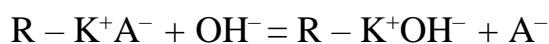
Q-quruq kationit massasi

W-kationit namligi

Ion almashinish va ionlarni ajratish jarayoni tugallangach, ionitlar *regeneratsiya* qilinadi, ya'ni ionitni ionalmashinishdan avvalgi holiga qaytarish amali bajariladi. Masalan: kationitni regeneratsiyasi kislota eritmasi bilan qu'yidagi sxema asosida yuviladi:

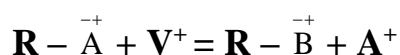


Anionitlar regeneratsiyasi ishqor eritmasi bilan amalga oshiriladi:



### **Ion almashinish muvozanati**

Ion almashinish reaksiyasini quyidagicha yozsak:



MTQ ni qo'llaymiz:

$$K_{B,A} = \frac{[\bar{B}^-][A^+]}{[\bar{A}^-][B^+]}$$

$K_{V,A}$  qiymati ionalmashinish doimiysi deb ataladi.

Ionalmashinish doimiysini qiymati sorbent, suyuq faza, almashinuvchi ionlarning tabiatlariga, ularning zaryad sonlariga bog'liq bo'lib, ayni sorbentda ion almashinish jarayonining eng muhim tavsifi hisoblanadi. Agar  $K_{V,A} = 1$  bo'lsa, A<sup>+</sup> va V<sup>+</sup> kationlarni ionitga moyilligi bir xil, ion almashinuvchi amalda sodir bo'lmaydi. Agar  $K_{V,A} > 1$  bo'lsa, ion almashinish muvozanati o'ng tomonga



siljigan,  $V^+$  ionlari  $A^+$  ionlariga almashadi, aksincha  $K_{V,A} < 1$  bo'lsa, ion almashinish muvozanati chapga siljigan.

## **XVII.2.Yupqa qavat xromatografiyasini sifat va miqdoriy tahlilda qo'llanilishi.**

Yupqa qavat xromatografiyasi (YUQX) – sorbentning yupqa qavatida bajariladi. Aralashma komponentlari eritmasining bir tomchisi kapillyar yordamida xromatografik plastinkaning start chizig'iga tomiziladi va kolonkadagi harakatlanuvchi suyuq fazaga (maxsus tanlangan erituvchilar aralashmasi) tushiriladi. Bunda aralashma komponentlari erituvchilar aralashmasida erib, finish tomon harakatlana boshlaydi. Aralashmadagi moddalar turg'un va harakatchan fazaga bo'lgan moyilliklariga ko'ra bir – biridan ajraladi va ochuvchi maxsus reagentlar bilan xromatografik plastinka purkalganda ellips shaklidagi rangli dog'lar hosil bo'ladi. Startdan dog' markazigacha bo'lgan masofa ( $a$ ) ni startdan finishgacha bo'lgan ( $v$ ) masofaga nisbati  $R_f$  deb ataladi va bu kattalik *sifat tahlil* uchun ishlatiladi.

$$R_f = a/v$$

Dog' yuzasining qiymatiga ko'ra *miqdoriy tahlil* bajariladi. Plastinkada hosil bo'luvchi dog' yuzasi bir tomchidagi modda miqdoriga to'g'ri proporsional.

Tomchidagi modda miqdorini uch xil yo'l bilan aniqlanadi.

- 1) Planimetrik usul
- 2) Densiometrik usul
- 3) Ekstraksion – fotometrik usul

*Planimetrik usul* – dog'(elips) yuzasi maxsus planimetr asbob bilan o'lchaniladi:

$$S = \pi \cdot R_1 \cdot R_2 \text{ -ellips radiuslari}$$

Standart eritmalardagi modda massasi logarifmi-lgm, dog' yuzasining kvadrat ildizi- $\sqrt{S}$  orasida bog'lanish egriligi tuziladi va nazorat eritmasi tahlil qilinadi.

Moddaning % miqdori:

$$X \% = \frac{m \cdot 10^{-6} \cdot 100}{V}$$

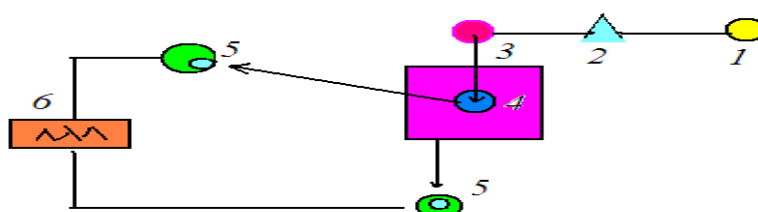
m- V hajmdagi moddaning mkg massasi

V- tahlil qilinuvchi eritma hajmi (0,01- 0,02 sm<sup>3</sup>)

10<sup>-6</sup> – mkg ni grammga o‘tkazish koeffitsienti

**Densiometrik usul** – xromatografik dog‘ning nur yutishi yoki aks ettirishiga asoslangan. Optik zichlik va modda konsentratsiyasi orasida to‘g‘ri proporsional bog‘liqlik bor. Optik zichlik densiometr bilan o‘lchanadi. Xatoligi 1-2%

Densiometrni tuzilishi



1. Nur manbai
2. Monoxromator
3. Optik (moslama) oyna
4. Skaner qiluvchi moslama
5. Fotoelement
6. Avtomatik qayd qiluvchi registrator

**Ekstraksion – fotometrik usul** – xromatografik dog‘ni organik erituvchiga ekstraksiyalab, uni fotometrik tahlil qilishga asoslangan. Olingan ekstraktlar fotometrlanadi va kalibrlash grafigi tuziladi. A~m (mkg/ml).

### Gel xromatografiyasi.

**Gel xromatografiyasi** – aralashmadagi molekulalarni o‘lchamlariga ko‘ra ajralishiga asoslangan. Bo‘ktirilgan (jelatina) geli to‘ldirilgan kolonka orqali YU.M.B.ning kichik o‘lchamdagi molekulalari gel g‘ovaklarda ushlanib, yirik molekulalar kolonkadan avvalroq chiqadi. Bu usul **molekulyar elak usuli** deb ataladi va biopolimerlarni molyar massasiga ko‘ra ajratish uchun ishlatiladi.

### Testlar:

1. Zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullaridan bo‘lib, dorivor va biologik faol moddalarning tahlilida keng qo‘llaniladigan usul: a) xromatografik tahlil b) spektroskopik tahlil c) element tahlil d) ion almashinish tahlili.

2. Tahlil qilinuvchi elektrolit va ionitning ionogen guruhlarida orasida almashinish reaksiyasiga asoslangan usul qaysi?

a) ion almashinish xromatografiya b) YUpqa qatlamli xromatografiya c) gaz xromatografiya d) gel xromatografiya

3. Aralashmadagi molekullarni o'rchamlariga ko'ra ajralishiga asoslangan usul qaysi?

a) gel xromatografiya b) YUpqa qatlamli xromatografiya c) gaz xromatografiya d) ion almashinish xromatografiya

4.  $R_f$  ning birligi qanday?

a) o'lchamsiz kattalik b) sm c) dm d) gramm

5. Kationitlar – elektrolit kationini qaysi ionga almashtiruvchi ionitlar qaysi?

a) proton b) vodorod ionini c) gidroksid ionini d) xlorid

### Nazorat savollari

1.Xromatografiyaning mohiyatini tushuntiring.

2.Xromatografiyaning tasnifini keltiring.

3.Ion almashinish xromatografiyasi haqida gapiring.

4.Kationitlar va anionitlar deganda nimani tushunasiz?

## XXXVI. GAZ VA YUQORI SAMARALI SUYUQLIK XROMATOGRAFIYASI.

### XVIII.1. Gaz xromatografiyasi mohiyati.

Zamonaviy xromatografik usullardan gaz-adsorbsion (GAX), gaz-suyuqlik xromatografiyasi (GSX) hisoblanadi. Gaz adsorbsion xromatografiyasida qo'zg'almas faza sifatida qattiq sorbent ishlatiladi. Gaz suyuqlik xromatografiyasida esa qo'zg'almas faza sorbent usti suyuqlik bilan qoplangan bo'ladi. Qo'zg'aluvchi faza tarkibida tahlil qilinuvchi moddalar aralashmasi saqlanadi. **Mohiyati:** sorbent to'ldirilgan kolonka bo'ylab, doimiy haroratda harakatchan gaz fazasining tarkibida harakatlanayotgan aralashmadagi moddalar qo'zg'almas va qo'zg'aluvchan fazalarga bo'lgan moyilliklari farqiga ko'ra ajralib, detektorda qayd etiladi.

**Detektor**- kolonkadan chiqayotgan HF tarkibidagi ayrim komponentlarni qayd etuvchi asbob. Gaz xromatograflarda detektorlarni har xil turlari ishlatiladi.

1. **Noselektiv detektorlar** – termokonduktometrik (issiqlik o'tkazuvlanlikni o'lchashga asoslangan katarometrlar), ionlashtiruvchi alangali, elektrokimyoviy (elektrokonduktometrik) detektorlar kiradi. Bu detektorlarda hosil bo'ladigan signal ajratiluvchi komponentlarni kimyoviy tabiatiga bog'liq emas.

2. **Seliktiv detektorlar**-termoionli, elektron tutuvchi, alanga – fotometrik detektorlar kiradi. Bu detektorlar esa ajratiluvchi moddalarning tabiatiga bog'liq.

Amaliyotda ko'proq noselektiv detektorlar – katarometrlar, ionlashtiruvchi alangali detektorlar ishlatiladi.

**Katarometr**- bir-biridan ajratilgan ikkita bir xil volfram yoki platina simlar bo'lib, ulardan elektr toki o'tkaziladi. Simlardan bittasi *toza tashuvchi gaz oqimiga*, ikkinchisi *HF oqimiga* o'rnatilgan. Katarometrda o'rnatilgan simlarni elektrik qarshiligi haroratga bog'liq bo'lib, toza tashuvchi gaz va HF oqimlariga qo'yilgan simlarni elektrik qarshiliklari farqi o'lchanadi.

Katarometrlarning sezgirliги tashuvchi gaz tabiatiga bog'liq: argon, ugleroddi oksidi, azot uchun  $10^{-5}$  g, vodorod yoki geliy gazlarida –  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  grammga teng.

**Ionlashtiruvchi alangali detektor**- HF tarkibidagi komponentlar ajralgach, xromatografik kolonkadan chiqib, elektrodlar orasiga o'rnatilgan vodorod lampasini alangasiga keladi. HF dagi organik moddalar alangada yonib ionlashgan mahsulotlar hosil qiladi. Natijada elektrodlar orasidagi tok ortadi. Elektr o'tkazuvchanlikni ortishi kuchaytirilib, asbobda xromatogramma ko'rinishida qayd etiladi.

Ionlashtiruvchi alangali detektorning sezgirliги  $10^{-9}$ - $10^{-10}$  g. Qayd etuvchi asbob signalini vaqt oralig'idagi grafik tasviri **xromatogramma** deb ataladi.

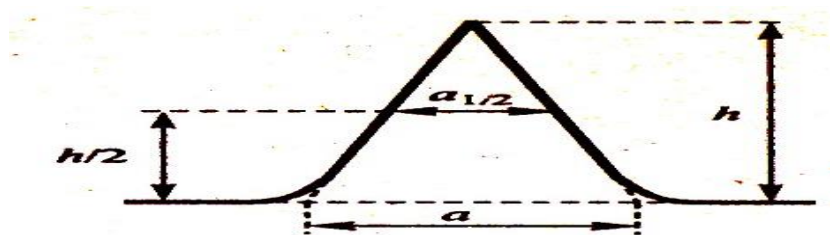
Xromatogrammada aralashmadan ajralgan har bir tarkibiy qismga tegishli cho'qqi ko'rinishidagi tasvir hosil bo'ladi. Absissa o'qiga vaqt (yoki masofa) ordinata o'qiga analitik signal qiymati qo'yiladi. Analitik signalning qiymati aralashma tarkibidagi tegishli tarkibiy qism miqdoriga to'g'ri mutanosib bo'lib, aralashmadagi moddaning miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, unga tegishli signal ham shunchalik kuchli bo'ladi. Xromatogrammadagi har bir komponentni **ushlanish**

vaqti\_asosida sifat tahlil bajariladi. Miqdoriy tahlil esa *cho‘qqisimon bandni yuzasi* bo‘yicha o‘lchanadi.

$$S = k \cdot m$$

S - xromatogrammadagi cho‘qqining yuzasi, m - namunadagi muayyan tarkibiy qismning massasi, k - proporsionallik koeffitsienti.

Xromatogrammadagi cho‘qqi yuzasi integrator bilan o‘lchanadi. Bu aniq usul bo‘lib, cho‘qqi yuzasini hisoblash xatoligi 1% dan kam.



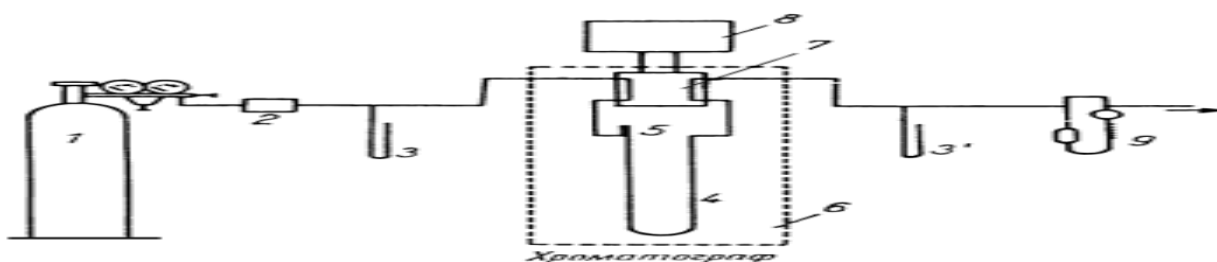
h - cho‘qqining balandligi

a - cho‘qqining ostki kengligi

a<sub>1/2</sub>- cho‘qqini yarim kengligi

## XVIII.2. Gaz xromatografiyaning ishlashi va tuzilishi.

Ma‘lum haroratgacha isitilgan gaz oqimiga mikroshprits yordamida tahlil qilinuvchi moddalar aralashmasi yuboriladi. Kolonkadagi adsorbent bilan moddalar bir necha bor adsorbsiya va desorbsiyalanish jarayonlariga uchraydi. Kolonkadan chiqishda aralashma tarkibiy qismlarga ajraladi va gaz oqimi bilan detektorga o‘tadi.



1 - tashuvchi gaz baloni, 2 - gazni tayyorlovchi bo‘lim, 3 - bug‘latgich, 4 - termostat, xromatografik kalonka, 6 - detektor, 7 - kuchaytirgich, 8 - qayd etuvchi o‘ziyozar asbob.



**Mohiyati:** Sorbent to'ldirilgan kolonka bo'ylab, doimiy haroratda harakatchan gaz fazasining tarkibida harakatlanayotgan aralashmadagi moddalar qo'zg'almas va qo'zg'aluvchan fazalarga bo'lgan moyilliklari farqiga ko'ra ajralib, detektorda qayd etiladi. Detektor kolonkadan chiqayotgan HF tarkibidagi ayrim komponentlarni qayd etuvchi asbob. Qayd etuvchi asbob signalini vaqt oralig'idagi grafik tasviri xromatogramma deb ataladi. Xromatogrammada aralashmadan ajralgan har bir tarkibiy qismga tegishli cho'qqi ko'rinishidagi tasvir hosil bo'ladi. Absissa o'qiga vaqt (yoki masofa) ordinata o'qiga analitik signal qiymati qo'yiladi. Analitik signalning qiymati aralashma tarkibidagi tegishli tarkibiy qism miqdoriga to'g'ri mutanosib bo'lib, aralashmadagi moddaning miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, unga tegishli signal ham shunchalik kuchli bo'ladi.

#### **Testlar:**

1. Gaz adsorbsion xromatografiyasida qo'zg'almas faza sifatida qaysi sorbent ishlatiladi? a) qattiq b) suyuq c) gaz d) kationit.
2. Qayd etuvchi asbob signalini vaqt oralig'idagi grafik tasviri nima deb ataladi? a) xromatogramma b) elyuent c) sorbent d) anionit

3. Adsorbent deganda nimani tushunasiz?  
a) yutuvchi modda b) yutiluvchi modda c) polimer d) kationit
4. Analitik signalning qiymati aralashma tarkibidagi tegishli tarkibiy qism miqdoriga qanday bog'liq?  
a) to'g'ri mutanosib b) teskari mutanosib c) bog'liq emas d) o'lchamsiz kattalik
5. Kationitlar – elektrolit kationini qaysi ionga almashtiruvchi ionitlar qaysi?  
a) proton b) vodorod ioni c) gidroksid ioni d) xlorid

**Nazorat savollari:**

1. Gaz xromotografiyasining mohiyatini tushuntiring.
2. Gaz xromotografiyasining ishlashi va tuzilishi qanday?
3. Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi haqida gapiring.
4. Xromatogramma nima?

### **Foydalanilgan adabiyotlar**

1. KristianG. Analiticheskayaximiya. Chast 1 ,2 pere.s angl. M. BINOM. 2009.
- 2.Отто М. Современные методы аналитической химии. I-II том. М. ТЕХНОСФЕРА 2008.
3. Haritonov Yu.Ya., Yunusxodjaev A.N., Shabilalov A.A.,Nasirdinov S.D. «Analitik kimyo. Analitika». Fan. T. 2008. 1 - jild (lotinda)
4. Haritonov Yu.Ya., Yunusxodjaev A.N., Shabilalov A.A.,Nasirdinov S.D. «Analitik kimyo. Analitika». Fan. T. 2013. 2 - jild (lotinda)
5. Fayzullaev O. «Analitik kimyo asoslari» Yangi asr avlodi, 2006.
- 6.Mirkomilova M. «Analitik kimyo». O‘zbekiston, Toshkent. 2001.
7. Toshkent farmasevtika instituti Noorganik, analitik, fizik va kolloid kimyo kafedrası “Analitik kimyo” fanidan ma`ruzalar matni. 2010 yil.