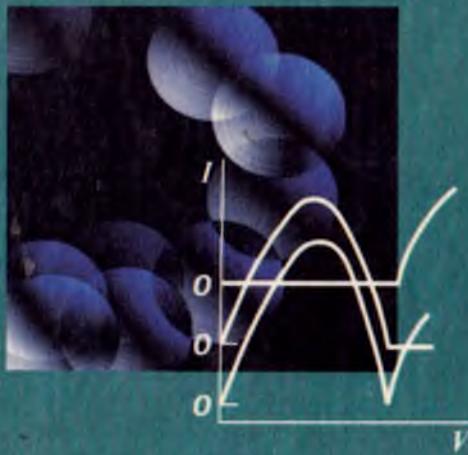


М.С.МИРКОМИЛОВА

АНАЛИТИК КИМЁ



24 49 73
М. С. МИРКОМИЛОВА

M-55

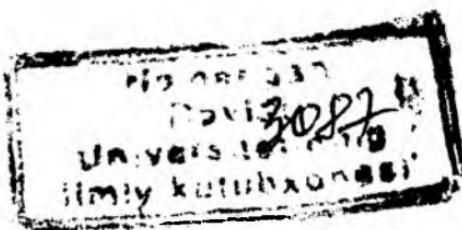
АНАЛИТИК КИМЁ

Ўзбекистон Республикаси Олий ва маҳсус ўрта таълим
вазирлиги олий ўқув юртларининг талабалари
учун дарслик сифатида тавсия этсан

Иккинчи наигри



Муҳаррир — кимё фанлари номзоди
Абдувоҳид Раҳимов



M 170700000-5 2003
0351(04)2003

ISBN 5-640-02835- 1

© “ЎЗБЕКИСТОН” нашриёти, 2003 й



СҮЗ БОШИ

Аналитик кимё бошқа фанлар қатори кимё соҳасидаги йирик фанлардан бири ҳисобланади. Шу билан бир қаторда аналитик кимё кундалик амалий ишлар билан ҳам чамбарчас боғлангандир. Анализ маълумотлари бўлмаса хом ашё ёки маҳсулот таркибидаги асосий компонентлар ва қолдиқлар миқдори ҳақида тасаввурга эга бўлиш, металлургия, кимё, доришунослик ва бошқа саноат тармоқларидағи технологик жараёнларни бошқариш ҳамда такомиллаштириш мумкин бўлмайди. Йқтисодий ва бошқа зарур масалаларни ҳал қилишда кимёвий анализ натижалари талаб қилинади.

Ушбу дарслик олий ўкув юртлари кимё-технология институтларининг аналитик кимё дастури асосида тузилган ва унда мазкур фаннинг назарий асослари ҳозирги илфор ғоялар ҳамда материалларни эътиборга олиб ёзилган.

Дарслик 3 қисмдан иборат. Унинг «Сифат анализи» қисмida кимёнинг қонунларини аналитик кимёда, турли хил материалларни анализ қилиш ва сифат таркибини аниқлашда кенг қўлланиши ҳақида тўхталиб, фаннинг назарий асослари келтирилган. Кимёвий реакциялар ёрдамида олинган аналитик сигналларга асослануб, эритмаларда катион ва анионларни топиш, уларни бир-бираидан ажратиш йўллари батафсил баён қилинган.

Реакцияларни бажаришда муҳим аҳамиятга эга бўлган буфер аралашмалар, уларнинг таркиби, турлари ва таъсир механизми яхши тушунтирилган. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига катта аҳамият берилиб, улар энг мақбул усулда ион-электрон тенгламалар билан келтирилган.

Китобда сифат анализида қўлланадиган барча усуллар — реакцияни эритмада олиб бориш, томчи реакцияси ва кристаллоскопик усуллар баён қилинган. Анализнинг тез бажарилиши унинг унумдорлигини оширади. Шунинг учун контрол ишларни бажаришда жуда сезгир ва танлаб таъсир этувчи органик реагентлардан фойдаланилган. Кўпчилик ҳолларда бўлиб-бўлиб анализ қилиш йўллари кўрсатилган.

Китобнинг иккинчи қисми миқдорий анализ усулларига бағишиланган бўлиб, унда кимёвий усуллар, гравиметрик ва титри-

метрик анализ назарияси кенг келтирилган. Гравиметрик анализда чўқмани чўқтириш ва тортиш шаклларига қўйиладиган талаблар, чўқмаларни тоза ва йирик ҳолда олиш йўллари ҳақида тушунчалар берилган. Титриметрик анализ усулларининг назарий асослари, уларда қўлланиладиган реакцияларга қўйиладиган талаблар, стандарт эритмаларни тайёрлаш усуллари кенг ёритилган.

Дарсликда титриметрик анализнинг бўлимларида, кислота-асосли титрлашда кислота ва ишқорнинг кучи ва концентрациясига қараб титрлашдаги ўзгариш график равишда келтирилган, эквивалентлик нуқтаси, титрлашнинг охирги нуқталари жуда содда қилиб тушунирилган.

«Индикаторлар назарияси» кенг ёритилган, уларнинг ранг ўзгартириш сабаблари, ранг ўзгартириш соҳаси, индикатор кўрсаткичи ҳақида тушунчалар анча батафсил баён қилинган.

Китобнинг III қисми “Миқдорий анализнинг физик-кимёвий усуллари”га бағишлиланган ва анализнинг оптик усуллари, электрокимёвий, хроматографик анализни ўз ичига олади. Айниқса потенциометрик анализ, полярография, амперометрия усуллари кенг ёритилиб, юқори частотали кондуктометрик усул ҳақида қисқача тушунча берилган.

Ҳар қайси бобнинг охирида ўз-ўзини синаб кўриш учун қўшимча саволлар берилган. Улар шу боб материалларини ўзлаштиришда ёрдам беради.

Муаллиф дарслик қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини берган ЎзФА акад. Т. М. Миркомиловга, проф. Қ. А. Ахмеровга, проф. Д. Юсуповга, проф. Г. Раҳмонбердиевга, доц. Н. Бобоевга, проф. Т. Отакўзиевга ва проф. И. Исмоиловга ташаккур изҳор қиласди.

Шунингдек, дарслик қўлёзмасини диққат-эътибор билан таҳрир қиласди мұҳаррир к.ф.н. Абдувоҳид Раҳимовга ўзининг чуқур миннатдорчилигини билдиради.

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

I б о б СИФАТ АНАЛИЗИ

1.1-§. АНАЛИТИК КИМЁ, УНИНГ ВАЗИФАЛАРИ ВА УСУЛЛАРИ

Аналитик кимё муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга. Деярли барча кимё қонунлари анализатор кимё усуллари ёрдамида топилган. Түрли материаллар, буюмлар, минераллар, Ой тупроғи, узоқ сайёра ва бошқа осмоний жисмлар ҳамда уларнинг таркиблари анализатор кимё усуллари орқали аниқланган. Даврий система-даги бир қатор элементлар (аргон, германий ва б.) ҳам аниқ анализатор усуллар орқали топилган.

Аналитик кимё умумий, анерганик, органик ва физик-кимё фанлари каби мустақил фанлар қаторида ўрганилади.

Аналитик кимё фанининг вазифаси моддаларнинг ва улар аралашмаларининг кимёвий таркибини (атом, молекула) ва уларнинг ички тузилишини аниқлашга ёрдам берадиган кимёвий анализ усулларини ишлаб чиқиш ҳамда назарий жиҳатдан асослашдан иборатdir. Анализ қилишдан аввал моддани идентификация қилиш, яъни унинг сифат таркибини аниқлаш масаласи ҳал қилинади, сўнгра модданинг миқдорий таркибини аниқлашга ўтилади.

Аналитик кимё модданинг кимёвий таркиби, миқдори ва унинг тузилишини аниқлаш усуллари ҳақидаги фандир. Унинг вазифаси кимё фанининг назарий асосларини кенг миқёсда ўрганиш асосида анализнинг янги усулларини ишлаб чиқиш ва уларни амалда татбиқ этишдан иборат.

Аналитик кимёнинг назарий асосларини табиат қонунлари, жумладан, Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни, модда массаси ва энергиянинг сақланиш қонуни, модда таркибининг доимийлиги қонуни ва массалар таъсири қонунлари ташкил этади.

Аналитик кимё физика, органик кимё, анерганик кимё, физик ва коллоид кимё, электрокимё, кимёвий термодинамика, эритма назариялари, информатика назарияси ва бошқа кўпгина фанлар билан чамбарчас боғланган.

Бирор модданинг табиатини ва уни ташкил этган элементларнинг миқдорини аниқлаш учун олдин унинг сифат таркиби, сўнгра модданинг миқдорий таркиби аниқланади. Шундай қилиб, анализатор кимё сифат ва миқдорий анализларга бўлинади.

Сифат анализининг вазифаси модда таркибида қайси элемент ёки ионлар борлигини аниқлашдан иборат.

Миқдорий анализда текширилаётган модда таркибини ташкил этган элемент ёки ионлар қандай миқдорий нисбатларда эканлиги аниқланади.

Аналитик кимё амалий жиҳатдан ниҳоятда катта аҳамиятга эга бўлган фандир. Амалда саноатдаги энг муҳим жараёнлардан ҳисобланган ишлаб чиқариш жараёнини бошқариб бориш, шунингдек тупроқ, ўғитлар, қишлоқ хўжалик маҳсулотлари, қазилма бойликлар ва бошқаларнинг таркибини текширишни кимёвий анализиз тасаввур этиб бўлмайди. У кимёга яқин бўлган фанлар — минералогия, геология, физиология, шунингдек медицина фанлари билан чамбарчас боғлиқдир.

Амалий мақсадлар учун ҳар доим ҳам кимёвий анализни тўлиқ бажариш талаб қилинмайди. Кўпинча модда таркибидаги икки, уч ёки тўрт-беш компонент аниқланиб, сўнгра уларнинг миқдорий анализига ўтилади. Текширилаётган модда таркибига кирувчи элементлар ёки ионларни хоссасига қараб аниқлаш масаласини ҳар хил усуллар: физикавий, кимёвий ва физик-кимёвий усуллар билан ҳал қилиш мумкин, демак бу усуллар сифат анализининг усуллари ҳисобланади. Энди шу усуллар билан қисқача танишиб чиқамиз.

1. *Физикавий анализ усуллари* модданинг кимёвий таркиби билан унинг айрим физик хоссалари ўртасидаги боғлиқликдан фойдаланишга асосланган. Физик анализ усулларига қўйидагилар киради:

1. Спектрал анализ аниқланаётган модда ўзига тушаётган нур спектрларини тарқатиши ва ютишига ва ўзидан нур чиқаришига асосланган. Ҳар қандай модда маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нурларни тарқатади ва бу нурнинг зичлигига қараб текширилаётган намуна таркибидаги модда миқдорини аниқлаш мумкин. Масалан, бирор моддани алангода қиздирсан, модда нур спектрларини тарқатади. Спектр маълум тўлқин узунликка эга бўлиб, изланаётган элемент учун хос чизиқ бўлишига қараб берилган моддада ўша элемент борлиги ҳақида, чизиқнинг равшанлик даражасига қараб эса унинг миқдори тўғрисида фикр юритилади. Бу усул жуда сезгири ва 10^{-6} — 10^{-8} г миқдордаги элементларни аниқлашга имкон беради, оз вақт олади ва кўп миқдор модда талаб қилмайди.

2. Люминесцент (флюоресцент) анализ, текширилаётган модда ультрабинафша нурлар таъсирида люминесцент нурланишини кузатишга асосланган.

3. Рентгенструктура анализ модда тузилишини текшириш учун рентген нурларидан фойдаланишга асосланган.

4. Масс-спектрометрик анализ электр ва магнит майдонининг қўшма таъсирида ионлашган атомлар, молекулалар ва радикалларни аниқлашга асосланган.

Физикавий усул билан анализ қилинаётганда кимёвий реакциялар ишлатилмайды, фақат моддаларнинг бирор таъсир туфайли намоён бўладиган физикавий хоссалари ўрганилади ва шулар асосида таркибида қандай бирикма ёки элементлар борлиги ҳақида хуроса чиқарилади.

Бу усулларнинг ҳаммасида мураккаб физик асбоблар ишлатилади.

II. Кимёвий анализ усуллари билан иш кўрилганда топилиши лозим бўлган элемент ёки ион ўзига хос хусусиятли бирор бирикмага айлантирилади ва айни бирикма ҳосил бўлганлиги ана шу хоссалари асосида билиб олинади. Бунда содир бўладиган кимёвий ўзгариш *аналитик реакция*, бу реакцияга сабаб бўлган модда эса *реагент* дейилади. Кимёвий усуллар кимёвий реакцияларга асосланади.

Модда кимёвий усуллар билан анализ қилинганда ташқи эффект ҳосил бўлади, яъни эритманинг ранги ўзгаради, чўкмага тушиш ҳодисаси рўй беради ёки газ ҳолидаги маҳсулот ажралиб чиқади.

Кимёвий анализ ёрдамида қуйидаги вазифаларни ҳал қилиш мумкин:

1. Модданинг келиб чиқиши (органик ва анорганик) ҳамда табиатини текшириш.

2. Таркиби ва ундаги асосий компонентлар миқдорини (қотишмадаги олтин) ва бегона аралашмаларни (мис ёки кумуш) аниqlаш.

3. Номаълум бирикманинг (минерал, реактив ва б.) кимёвий формуласини топиш.

4. Модданинг структурасини аниqlаш.

Кимёвий анализ усуллари ҳалқ хўжалигининг турли соҳаларидан: медицина, қишлоқ хўжалигига (тупроқни текшириш ва б.), атрофни муҳофаза қилиш, озиқ-овқат саноатида, металлургияда, нефть кимёсида, пластмасса, керамика, шиша, қурилиш материаллари ишлаб чиқаришда муҳим роль ўйнамоқда. Жуда тоза моддаларни ишлаб чиқариш, атом ва ядро энергетикаси, космик парвозларни уюштириш, ярим ўтказгичлар ва лазер техникасини яратиш кабиларни кимёвий анализсиз тасаввур этиб бўлмас эди. Доимий кимёвий текширувсиз нормал технологик жараённи сақлаш ва юқори сифатли маҳсулот ишлаб чиқариш мумкин эмас.

Ишлаб чиқаришда кимёвий анализ ёрдамида қуйидаги вазифалар бажарилади: ҳом ашёнинг сифати ва унинг маҳсулот ишлаб чиқаришга яроқлилигини, оптималь ҳом ашё рецептурасини аниqlаш, чала маҳсулот таркибини текшириш, тайёр маҳсулотнинг сифатини аниqlаш. Бундан ташқари, чиқиндилардан ишлаб чиқаришда яна фойдаланиш мақсадида улар кимёвий анализ қилинади. Атроф муҳитни муҳофаза (ҳаво, сув, тупроқ) қилинади.

Кимёвий анализ криминалистикада ҳам кенг қўлланилади. У археологияда, дунё океани ва атмосферасини ўрганишда, янги космик аппаратлар яратишда, қўёш системасидаги планеталарнинг атмосферасини ва тупроғининг таркибини ўрганишда муҳим аҳамият касб этади.

Курилиш материалларининг асоси ҳисобланган силикатлар ва қовуштирувчи моддалар мураккаб кимёвий тузилишга эга ва таркибида SiO_2 , Fe_2O_3 , FeO , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O ва б. бўлади. Шунинг учун уларни анализ қилишда аналитик кимёвий комплекс усуллардан фойдаланилади. Улардан қандай маҳсулот ишлаб чиқариш мўлжалланганига қараб ҳом ашё таркиби ўзгартирилади. Минерал ҳом ашё текширилганда унинг асосий компонентлар миқдори аниқланади.

Масалан, дераза ойналари ишлаб чиқаришда ҳом ашё таркибида FeO ва Fe_2O_3 нинг миқдори 0,1% дан ошмаслиги керак, акс ҳолда шиша сариқ ёки яшил рангли бўлиб қолади.

Кимёвий анализ қўлда, автоматлаштирилган (ярим автомат) ва автоматик усулларда бажарилади. Ҳозирги вақтда ишлаб чиқаришда асосан комплекс автоматлаштирилган технологияларда автоматик анализ усулидан фойдаланилмоқда.

Атроф мұхитни мұхофаза қилишда кимёвий анализнинг экспрес усулларидан фойдаланилади. Масалан, сувда ва ҳавода заҳарли аралашмалар пайдо бўлганда дарҳол уни йўқотиш ва олдини олиш талаб қилинади. Ядро реакциялари, озиқ-овқатлар ва бошқалар ўрганилаётганда тезлик билан анализ ўтказиш керак бўлади.

Кимёвий назоратни автоматик усулда бажариш инсон меҳнатини енгиллаштиради, маҳсулот таннархини арzonлаштиради, маҳсулот ишлаб чиқарилишини узлуксиз назорат қилиб турилишини ва ишлаб чиқаришнинг технологик параметрлари бир хил меъёрда сақланишини таъминлайди ёки керакли йўналишда ўзгартиради.

III. Физик-кимёвий анализ усуллари кимёвий реакциялар вақтида содир бўладиган физикавий ўзгаришларни аниқлашга асосланган.

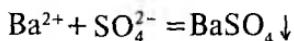
Масалан, колориметрик анализда текширилаётган модда таркибидаги ион ва молекулалар рангли эритмадан ўтганда қайси нурнинг ютилишига қараб модда таркиби ҳақида фикр юритилади. Хроматографик анализда модда таркибидаги ионлар колонкадаги адсорбентга турлича ютилиши ва ранги бир биридан ажralишига қараб, текширилаётган моддада қандай ионлар борлиги аниқланади. Анализнинг физикавий ва физик-кимёвий усуллари аниқлик даражасидан ташқари турли хил асбоблар ёрдамида бажарилиши билан ҳам кимёвий анализдан фарқ қиласди.

1.2-§. СИФАТ АНАЛИЗИННИГ АСОСЛАРИ

Анорганик моддаларни сифат анализи қилишнинг асосий вазифаси текширилётган мoddанинг кимёвий таркибини ва ундаги катион ҳамда анионларни аниқлашдан иборат. Сифат анализи ҳам кимёвий, физикавий ҳамда физик-кимёвий усувлар билан олиб борилади.

Сифат анализи кимёвий усулда олиб борилганда текширилётган мoddада борлиги тахмин қилинган компонент (атом, ион, молекула) дастлаб ҳар хил кимёвий усувлар билан бошқа бирикмага ўтказилиб, чўкмага туширилади, рангли эритма ҳосил қилинади, газ ажратиб чиқаради ва б. Сўнгра шулар таркибидан текширилётган компонент аниқланади.

Масалан: текширилётган эритмадан SO_4^{2-} ионини топиш учун уни дастлаб BaSO_4 кўринишда чўкмага ўтказилади, ҳосил бўлган чўкма $\text{BaSO}_4 \text{ HNO}_3$ да ҳам эримайди, шунинг учун текширилётган эритмага HNO_3 ва BaCl_2 қўшилади. Бунда SO_4^{2-} иони билан куйидаги реакция боради:



Агар Cu^{2+} борлиги тахмин қилинган эритмага NH_4OH эритмасидан ортиқча миқдорда қўшсак, эритма кўк рангга киради, комплекс туз ҳосил бўлади:



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

1.3-§. АНАЛИТИК РЕАКЦИЯЛАР

Эритмаларда ионларни топиш учун кузатилиши осон бўлган ташқи эфект, масалан, эритма рангининг ўзгариши, чўкма тушиши ёки эриши, газ чиқиши билан борадиган реакциялар қўлланилади. Ионларни топишга ёрдам берадиган таъсир этувчи мoddалар тегишли ионларнинг реактивлари ёки реагентлари, бунда рўй берадиган кимёвий ўзгаришлар эса аналитик реакциялар деб аталади.

Аналитик реакцияларнинг ҳақиқатда содир бўлаётганлигини кўрсатувчи ташқи эфектли реакцияларга мисоллар келтирамиз:

а) эритма рангининг ўзгариши:

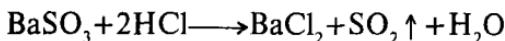


б) чўкма тушиши (ёки эриб кетиши):



Бунда оқ кристалл чўкма BaSO_4 ҳосил бўлади.

в) газ ажралиб чиқиши:



Анализни бажаришда таъсир эттириладиган модданинг миқдорига ва ишлатиладиган эритмаларнинг ҳажмига қараб, қўлланиладиган усуллар макро, яриммикро, микро, ультромикро ва субмикро усулларига бўлинади (1-жадвал).

1-жадвал

Кимёвий анализда қўлланиладиган усуллар

Усуллар	Модда миқдори, г	Эритма ҳажми, см ³ , мл
макро —	0,1—1,0	1,0—10
яриммикро —	0,01—0,1	0,1—1,0
микро —	0,001—0,01	0,01—0,1
ультромикро —	10 ⁻⁶ —10 ⁻⁹	10 ⁻³ —10 ⁻⁴
субмикро —	10 ⁻⁹ —10 ⁻¹²	10 ⁻⁴ —10 ⁻⁶

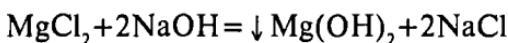
Кимёвий анализ яриммикро усулда бажарилганда реактивлар оз сарфланади, тажриба кичик ҳажмли идишларда (пробиркаларда) ўтказилади. Чўқмаларни эритмадан ажратиш учун центрифугадан фойдаланилади, қиздириш микроҳаммомда, буғлатиш эса чинни косачаларда горелка алансасида иситиш орқали ўтказилади. Бунда реактивлар тежалади ва умуман анализ ўтказиш қулай бўлади. Агар анализ тўғри бажарилса, яриммикро усул жуда аниқ натижалар беради. Шунинг учун моддаларни сифат жиҳатидан кимёвий анализ қилишда асосан яриммикро усулдан кенг фойдаланилади.

Сифат ва миқдорий анализнинг микро— ва яриммикро усулларида аналитик эффект кўз билан кузатилса, микро — ультрамикро— ва субмикро усулларда маҳсус асбоблар: лупа ёки микроскоп, микротарози, микробюреткалар ва бошқалардан фойдаланилади.

Аналитик реакцияларнинг асосий турлари

Аналитик реакциялар кимёвий жараёнлар бўлиб, элементларни ажратиш, топиш ва миқдорини аниқлаш учун фойдаланилади. Кимёвий ўзаро таъсирланиш характеристига қараб аналитик реакциялар ҳам алмашиниш, биректириб олиш, парчаланиш, ажратиш, оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига бўлинади. Анализ учун кўпинча алмашиниш реакцияларидан фойдаланилади. Мисоллар:

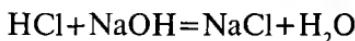
а) Чўктириш, яъни гетерофазали реакция, қаттиқ фаза — чўкма ҳосил бўлади:



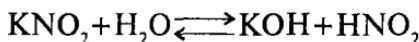
Бу реакциянинг тескариси — чўкманинг эриши:



б) Нейтраллаш реакцияси, яъни кислота ва асослар орасида борадиган реакциялар — туз ва сув ҳосил бўлади:



в) Гидролизланиш реакцияси, яъни модданинг сув билан ўзаро реакцияга киришиши:



Бириктириш реакцияларидаң аналитик кимёда кенг фойдаланиладигани комплекс ҳосил қилиш реакциясидир. Комплекс модда иккита ёки кўпроқ оддий бирикмаларнинг ассоциланиши (бирикиши) натижасида ҳосил бўлади. Шароитга қараб, комплекс бирикмани ташкил қилган моддалар алоҳида молекулалар ҳолида бўлиши ҳам мумкин:

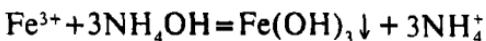


Комплекс ионларининг хоссаси уни ташкил қилган моддалар хоссаларидан кескин фарқ қиласи, шунинг учун комплекс ҳосил қилиш реакциялари аналитик аниқлашнинг ҳамма турларида кенг кўлланилади:

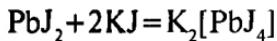
а) элементларни, яъни ионларни топишда:



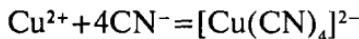
б) ионларни масалан, Fe^{3+} ва CO^{2+} ни бир-биридан ажратишда:



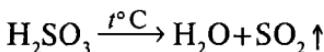
в) чўкмаларни эритишда:



г) халал берадиган қўшимча ионларни ниқоблашда, масалан, таркибида Cu^{2+} ва Cd^{2+} ионлари бор моддага H_2S таъсир эттирилганда Cu^{2+} ионни эритмада қолдириш учун CN^- иони қўшилади. У Cu^{2+} билан барқарор комплекс ионлар ҳолида боғланади:

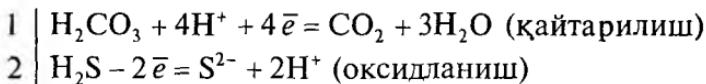
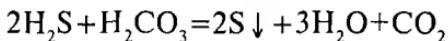


Шундан кейин Cd^{2+} ионини H_2S таъсирида топиш мумкин. Баъзи парчаланиш реакцияларида газ ажралиб чиқади:



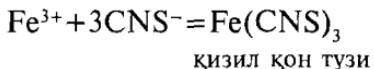
Бундай реакциялардан халал берадиган ионларни ажратишида, металл бўлмаган ионларни топишда ва миқдорий аниқлаш (волюметрия)да кенг фойдаланилади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси элементларни топиш ва миқдорий аниқлаш усулларининг асосини ташкил қилади. Бундай реакциялар бирор атом, молекула ёки ионнинг электрон қабул қилиши, иккинчи атомнинг электрон йўқотиши билан содир бўлади:



Аналитик реакцияларини бажариш усуллари

Аналитик реакциялар асосан 2 хил: «хўл» ва «куруқ» усулда олиб борилади. Агар реакциялар қаттиқ моддалар билан олиб борилса, у ҳолда бу реакциялар қуруқ усулга киради. Эритмалар билан олиб бориладиган реакциялар хўл усулга киради. Куруқ усулдаги реакцияларни бажариш учун реактивлар аралашмасини юқори температурагача қиздириш ёки аниқланаётган қаттиқ моддани иккинчи қаттиқ реагент билан ишқалаш лозим. Масалан, тиоционат CNS^- ионини аниқлаш учун KCNS олиб, уни чинни косачада $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ тузи билан ишқаланса, у ҳолда қизил қон тузи ҳосил бўлиши туфайли аралашма қизил рангга киради:

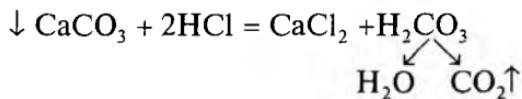
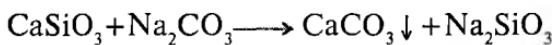


Куруқ усулдаги реакцияларга алганга бўяш реакциялари ҳам киради. Текширилаётган модда таркибидағи баъзи элементлар горелка аллангасида ёнганда аллангани шу элементга хос рангга киритади. Реакцияни бажариш учун тозаланган пластинка ёки хромланган сим текширилаётган эритма билан ҳўлланади ва рангсиз аллангага киритилади. Ҳосил бўлган алганга рангига қараб эритмада қандай ион борлиги аниқланади. Масалан, Na^+ аллангани сарик, K^+ — бинафша рангга киритади ва ҳ.к.

Куруқ усулдаги реакциялар саноатда жуда чекланган миқдорда қўлланилади, чунки айрим ионларгина ранг ҳосил қилиш хусусиятига эгадир. Бу реакциялардан, асосан лабораторияларда ва геологларнинг дала текшириш ишларида фойдаланилади.

Амалда, сифат анализида, асосан, эритмалардаги реакциялар, “хўл” усулда олиб бориладиган реакциялар қўлланилади. Бунда анализ қилинаётган намуна аввал эритувчида эритилиб, сўнгра текшириш олиб борилади. Эритувчи сифатида дистилланган сув, минерал кислота-

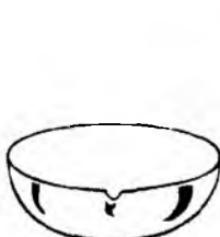
лар HCl , HNO_3 , H_2SO_4 эритмалари, ишқорлар, спиртлар ишлатылды. Агар текширилаётган модда юқорида күрсатылған эритувчиларда эримаса, у ҳолда юқори температурада эритиши усууларидан фойдаланилади. Эритиши реакциялари муфель печларда $800-1000^\circ\text{C}$ да ва мүрили шкафда олиб борилади. Анализ қилинаётган модда аввал чинни ҳовончада майдаланилади, кейин қотишма ҳосил қилувчилар (куруқ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ аралашмаси) билан аралаштирилади ва сүнгра иситгичларга қўйилади. Анализ қилинаётган модда иситгичда берилган аралашма билан бирикб, эрувчан тузларни ҳосил қиласди. Масалан: кальций силикат CaSiO_3 сувда, кислота, ишқор ва спиртларда эримайди. Лекин қотишмага ўтказиш натижасида у Na_2SiO_3 тузи ҳолига ўтади, сувда эрийди, ҳосил бўлган CaCO_3 ҳам кислотада эрийди:



Кимёвий сифат анализида яриммикроанализ усулининг кўпгина афзалликлари борлиги илгари айтиб ўтилган эди. Шу сабабли ушбу дарсликда ҳам, асосан, сифат анализининг яриммикро усули кўриб чиқилган. Бунда текширилаётган модданинг оғирлиги ёки ҳажмига қараб, реакциялар пробиркада томчи ва микрокристаллоскопик усууларда бажарилади.

Пробирка усули. Реакциялар 2—5 мл ҳажмли шиша пробиркаларда олиб борилади. Чўкмани эритмадан ажратиш учун асосан центрифугалашдан фойдаланилади. Буғлатиш эса тигелларда олиб борилади (1.1—1.2 расмлар).

Томчи анализ. Бу усул 1920 йили Н. А. Тананаев томонидан яратилган бўлиб, тажриба ўтказишда шиша ёки чинни пластинкалардан фойдаланилади. Пластинкага бир томчи текширилаётган эритма ва бир томчи реагент томизилганда реакция натижасида



1.1 расм.

Чинни косача ва тумшуқли стакан



1.2 расм.

Тигеллар



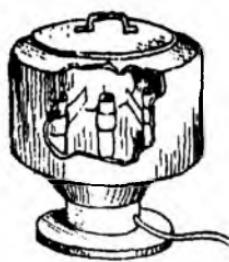
чўкма ҳосил бўлади ёки пластинкада рангли доф пайдо бўлади. Ранг ҳосил қилувчи томчи реакциялар фильтр қофозларда ҳам ўтказида-ди. Аниқланаётган ионларнинг адсорбцион хоссалари турличалиги туфайли бир йўла 2—3 хилдаги рангли ҳалқалар ҳосил бўлиши ва, демак, 2—3 хил ионларни ажратиш мумкин.

Томчи реакциялари металл ва қотишмаларни «қириндисиз усулда» анализ қилишда кенг қўлланилади. Бу усулда текширилаётган намунани майдалаш шарт эмас. Масалан, қотишма таркибида темир борлигини аниқлаш учун унга хлорид кислота HCl томизида-ди, бунда қотишманинг юзаси эрийди. Ҳосил бўлган эритма шиша пластинкага олинади ва унга бир томчи калий гексацианоферрат (ІІІ) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ қўшилади. Кўк ранг ҳосил бўлиши намунада темир (ІІ) борлигини кўрсатади.

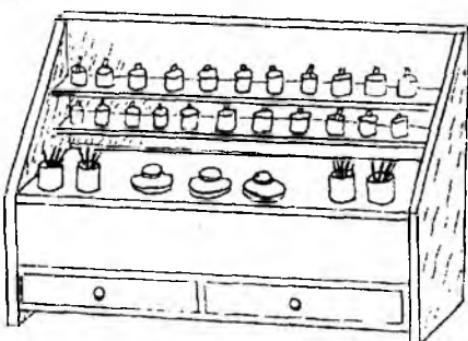
Томчи усули жуда сезилувчанлиги, танловчанлиги ва маҳсуслиги билан ажralиб туради. Томчи реакциялар орқали керакли ионни бир неча бошқа ионлар иштирокида аниқлаш мумкин.

Микрокристаллоскопик анализ. Бунда реакциялар шиша пластинкаларда ўтказилади. Пластинкага бир томчидан текширилаётган эритмадан ва аниқ реактивдан томизилади. Вақт ўтиши билан ҳосил бўлган кристалларни микроскоп остида кўриб, шакли ва рангига асосан таркибидаги катион ва анион аниқланади. Масалан, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ва бошқа катионларни микрокристаллоскопик усулда аниқлаш мумкин.

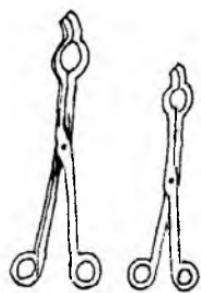
Бу усулда микроскоп ишлатилганлиги туфайли кам миқдордаги моддаларни ҳам аниқлаш мумкин. Микрокристаллоскопик реакциялар ишлаб чиқаришда ҳам қўлланилади, лекин текширилаётган эритмадаги бегона компонентлар кристаллари халақит бериши туфайли керакли ионни аниқлаш қийин бўлади. Бу усулларнинг ҳаммасида ҳам турли хил асбоблар ишлатилади. Аналитик реакцияларни бажаришда ишлатиладиган асбоблар 1.3—1.4 расмларда келтирилган.



1.3 расм.
Центрифуга



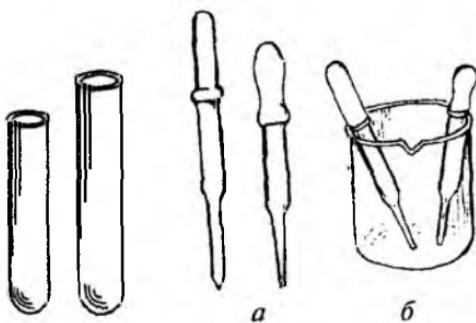
1.4 расм.
Реактивлар қўйиладиган штатив



1.5 расм.
Тигель туттич

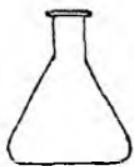


1.6 расм.
Центрифуга
пробиркаси



1.7 расм.
Пробиркалар

1.8 расм.
Томизгич пипеткалар



1.9 расм.
Стакан ва колба



1.10 расм. Ювгичлар



а

б



в

г

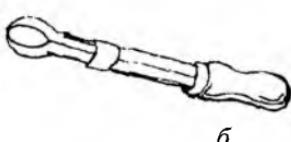
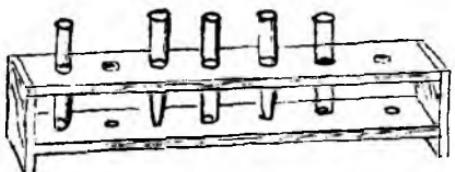
1.11 расм. Воронкалар:
а — оддий шиша воронка;
б — чинни воронка;
в — Шотта воронкаси;
г — вакуумда фильтрлаш
воронкаси



1.12 расм.
Соат ойнаси



1.13 расм.
Шиша пластинка



1.14 расм.
Пробиркалар учун штатив

Сифат анализини бажаришда ишлатиладиган реактивлар умумий ва ўзига хос реактивларга бўлинади. Агар қўшилаётган реактив эритмадаги бир неча ион билан таъсирилашса, у ҳолда бу умумий *реактив*, реакцияси эса умумий *реакция* дейилади. Бундай реакциялар асосан чўктиришда қўлланилади. Масалан, Cl^- , Br^- , Й-анионларини чўктириш учун сифат анализида Ag^+ катионидан фойдаланилади, натижада AgCl , AgBr , AgJ чўқмалари ҳосил бўлади.

Умумий реакциялар ёрдамида текширилаётган эритмада бирор группа ионлари борлиги ва уларни бошқа элементлардан ажратиш мумкинлиги ҳақида холоса қилиш мумкин. Шунинг учун умумий реакциялар ажратиш (бўлиш) реакциялари ҳам дейилади.

Эритмадаги изланнаётган ионни аниқлаш учун ишлатиладиган реактив ўзига хос реактив, реакция эса шу ионга хос ёки аниқлаш реакцияси деб аталади. Масалан: Fe^{2+} катионига хос реакция унинг калий гексацианоферрат $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ билан ўзаро реакциясидир. Бунда эритмада фақат Fe^{2+} бўлган тақдирда кўк чўкма ҳосил бўлади. Демак $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ реактиви Fe^{2+} катионига хос реактивdir.

1.4-§. СИФАТ РЕАКЦИЯСИГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Ионларни аниқлашда ва уларни бир-биридан ажратишда ҳамма кимёвий реакцияларни ҳам қўллаб бўлмайди. Сифат анализни ўтказиш учун қўлланиладиган реакциялар кўйидаги талабларга жавоб бериши зарур:

1. Реакциялар катта тезлик билан бориши;
2. Реакциялар қайтмас бўлиши,
3. Реакциялар таишкى эффект билан, яъни эритма рангининг ўзгариши, чўкмага тушиш (ёки эриш), газ ҳолидаги моддалар ажралиши ва алангана рангининг ўзгариши билан бориши лозим.
4. Реакция сезилувчанлиги ва ўзига хослиги билан ажралиб туриши керак.

Сифат реакцияларини амалга ошириш шароитлари

Сифат анализини амалга ошириш учун муайян шароит яратиш керак. Акс ҳолда реакция натижаси нотўғри бўлади.

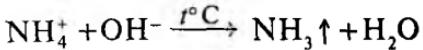
1. Эритманинг муҳити кўзланган мақсадга мос келиши керак. Масалан, кислоталарда эрийдиган чўкма ҳеч қачон кислотали муҳитда ажралмайди. Ишқорларда эрийдиган чўкма ҳеч қачон ишқорий муҳитда ажралмайди; аксинча, уни фақат нейтрал муҳитда пайқаш мукин.

2. Аниқланилаётган ион етарли концентрацияга эга бўлиши зарур. Жуда кичик концентрацияларда ионни аниқлаш реакцияси баъзан тўхтаб қолади. Маълумки, модда чўкмага тушиши учун эритмадаги концентрацияси унинг эрувчанилигидан юқори бўлиши керак.

3. Эритманинг температураси. Температура кўтарилиши билан чўкманинг эрувчанилиги ошади ва эритма қиздирилганда чўкма кам қолади. Бундай реакцияларни фақат совуқ шароитда ёки хона температурасида бажариш лозим.

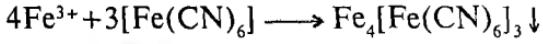
Ионларнинг ўзига хос реакциялари. Алоҳида ионларни аниқлашда уларнинг ўзига хос реакциялари муҳим аҳамиятга эга.

Ионларнинг ўзига хос реакциялари бирор ионни бошқа ионлар иштирокида ҳам аниқлашга имкон берадиган реакциялардир. Масалан, аммоний катиони NH_4^+ ни аниқлашда аммоний тузларига ўювчи ишқорлар NaOH ёки KOH қўшиб қиздирилганда газ ҳолдаги аммиак ажралиб чиқади:

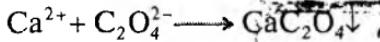


Ажралиб чиқаётган аммиакни ўткир ҳидидан, сув билан намланган қизил лакмус қофознинг кўкаришидан билиш мумкин. Кимёвий анализда ишлатиладиган ҳамма анерганик бирикмалардан фақат аммоний тузлари газ ҳолидаги аммиак $\text{NH}_3 \uparrow$ ни ажратиб чиқаради; шунинг учун ишқор билан ва температура таъсирида борадиган реакциялар аммоний NH_4^+ катионига хос реакциялардир.

Калий (II) гексацианоферрат $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ фақат Fe^{3+} катиони билан тўқ-кўқ чўкма $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ҳосил қиласи, шу сабабли бу реакция Fe^{3+} катионига хос реакция ҳисобланади:



Аналитик кимёда қўпинча бир неча ионлар билан ўхшащ натижада берадиган реакциялардан фойдаланишга тўғри келади. Камроқ сондаги ионлар билан бир хил натижада берадиган реакциялар *селектив* ёки *таниловчан* реакциялар дейилади. Масалан, Ca^{2+} катионига хос бўлган реакция унинг аммоний оксалат $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ эритмаси таъсирида кальций оксалат CaC_2O_4 ҳолида чўкмага тушишидир:



3082

Бу реакция биттагина Ca^{2+} га хос эмас, чунки $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ҳам CaC_2O_4 га ўхшаш бошқа катионлар, масалан, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ва бошқалар билан чўкма ҳосил қиласди, шу сабабли бу реакция селективдир. Шунинг учун эритма текширилаётганда Ca^{2+} ни аниқлашга халақит берадиган катионлар таъсирини йўқотиш шарт. Одатда халақит берадиган катионларни ажратиб, кейин Ca^{2+} ни топиш учун эритмага $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ таъсир эттирилади.

Халақит берадиган ионларни эритмадан ажратиш йўли билан эмас, балки уларни ниқоблаш йўли билан йўқотиш мумкин. Ниқоблаш учун ноорганик бирикмалардан цианид-, роданид-, фотонид-, фосфат-, оксалатлар эритмалари ва бошқалар ишлатилади. Халақит берадиган ионларни ниқоблашда органик бирикмалардан вино кислота, лимон кислота ва б. ишлатилади.

Масалан, Co^{2+} катионини топишида текширилаётган эритмага аммоний роданид NH_4CNS таъсир қилинса кўк ранг ҳосил бўлиши эритмада Co^{2+} катиони борлигини билдиради:



Бу реакцияга эритмадаги Fe^{3+} катиони халақит беради, чунки Fe^{3+} катиони билан таъсирилашган аммоний роданид қизил ранги $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ҳосил қиласди, Co^{2+} борлиги туфайли ҳосил бўлган кўк ранг эса билинмай қолади. Шунинг учун Fe^{3+} ни ниқоблаш мақсадида текширилаётган эритмага, масалан, натрий фотонид кўшилади. Натижада рангсиз барқарор комплекс анион $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ҳосил бўлади ва у Co^{2+} ни аниқлашга халақит бермайди:



Реакцияларнинг сезгириллиги. Аналитик кимёда фойдаланилайдиган реакциялар етарли сезгирилликка эга бўлиши керак. Реакция сезгириллиги катта деганда унинг минимал концентрацияда ҳам со-дир бўлиши тушунилади.

Изланаётган ионнинг топилиши мумкин бўлган энг кичик концентрация минимал концентрация дейилади.

Реакциянинг сезгириллиги миқдорий жиҳатдан топилиш минимуми ва суюлтириш чегараси билан ифодаланади. Топилиш минимуми модда ёки ионнинг шу шароитда топилиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Аналитик кимёда топилиш минимуми граммнинг миллиондан бир улуши билан ўлчанади. ($0,0000012$ — 1 мКг) Масалан, K^+ катионнинг натрий гексакобальтинитрит (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ билан реакциясидаги топилиш минимуми 4 мКг га teng, яъни K^+ катионини эритмада аниқлаш учун унинг миқдори 4 мКг дан кам бўлмаслиги керак. Акс ҳолда суюлтириш чегараси ошиб кетади.

Сюлтириш чегараси аниқланаётган 1 г миқдордаги ионда боралыған реакция сезиларлы бүлиши учун эритмани күпі билан қанчагача сюлтириш мүмкінligини күрсатади. Масалан, K^+ катионни аниқлаш реакциясида унга $Na_3[Co(NO_2)_6]$ таъсир эттирилгенде сариқ рангли кристалл чүкма $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ ҳосил бўлади. Бу реакцияда сюлтириш чегараси 1:50000 деб фараз қилайлик; бу шуни күрсатадики, K^+ катионини аниқлаш учун 50000 см^3 (50 л) эритмада камиде 1 г калий катиони бўлиши керак.

Реакция сезгирилигининг ортиши биринчи навбатда текширилаётган эритмада ион концентрациясининг күпайиши билан боғлиқ. Шунинг учун жуда суюлтирилган эритмалар аниқлаш реакцияси бошлангунга қадар сувли ваннада буглатилади. Реакциянинг сезгирилиги төмпературага, эритманинг мұхитига ва текширилаётган эритмада бошқа компонентлар борлигига ҳам боғлиқ.

1.5-§. АНАЛИТИК КИМЁ ЛАБОРАТОРИЯСИДА ИШЛАШ ТАРТИБИ

Лабораторияда ишлаш тартиби. Сифат ва миқдорий анализдан лаборатория ишлари ўтказган талабалар кимёвий эксперимент асосларини, техникасини ва келгусида бошқа лабораторияда ишлашни ўзлаштириб оладилар. Шунинг учун аналитик кимё лабораториясида ишни бошлашдан олдин ўқувчилар иш тартибини ўзлаштиришлари керак, бу эса ҳамма кимёвий лабораториялар учун умумийдир.

1. Лабораторияда иш бошлашдан олдин ўқувчилар тоза халат кийиб, дарслиқдан ишни бажариш услуги билан танишиб чиқишлиари керак.

2. Ишлаш вақтида хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя қилиш зарур.

3. Иш вақтида тартибни сақлаш, иш жойида ва лабораторияда тозаликка риоя қилиш шарт.

4. Иш жойини кераксиз нарсалар (сумка, идиш, кераксиз ускуналар ва б.) билан қалаштириб юбормаслик керак.

5. Реактивларни идишларда тоза ҳолда сақлаш лозим, реактивли идишлар оғзини очиқ қолдириш ман этилади. Ишлатилгандан сұнг реактивли идишларни ёпиб, штативдаги ўз жойига қўйиш керак.

6. Газ ва тутун ажралиб чиқишига алоқадор реакциялар мўрили шкафда олиб борилиши шарт.

7. Реактивларни, газ, сув ва электр энергиясини тежаб ишлатиш керак.

8. Ишлатилган ишқор, кислоталар, симоб бирикмаларини ва бошқа заҳарли моддаларни канализацияга оқизиш ман этилади. Улар алоҳида ажратилган идишга йифилади.

9. Фақат яхши созланган, күкиш аланга берадиган газ горелкаларидан фойдаланиш мумкин.

10. Имкони борича иш вақтини тежаш лозим. Агар узоққа чўзиладиган операциялар бўлса (буғлатиш, қиздириш, фильтрлаш) уларни бошқа операциялар билан бирга олиб бориш керак.

11. Иш тугаши билан идишларни ювиш, иш жойини тозалаш ва лабораторияни тартибга келтириш зарур. Электр энергиясини, газ ва сувни ўчириш керак.

Лаборатория журналини олиб бориш. Лаборатория журналини кўрсатилган шаклда тутиш, унга сифатли қисқа ёзиш керак. Ҳамма ёзувларни дарс вақтида лаборатория журналига ёзиш шарт эмас. Сифат анализини бажараётганда қуидаги формада ёзиш маслаҳат берилади:

1. Лаборатория ишининг номи.

2. Ишни бажариш тартиби.

3. Реакцияларнинг молекуляр ва ионли тенгламалари, лаборатория ишидан мақсад, бажарилиш шароити, реакциянинг ташқи эффиқти ва ҳ.

Хавфсизлик техникаси. Лаборатория ишларини бошлашдан олдин талабалар хавфсизлик техникасига доир йўл-йўриқлар билан танишган бўлишлари керак:

1. Концентрланган кислота, ишқор ва хром аралашмалари билан ишлаётганда қўлга ва кийимга тегишидан эҳтиёт бўлиш зарур.

2. Концентрланган сульфат кислотани суюлтираётганда кислотани оз-оздан сувга қутиш керак, лекин кислотани сувга қутиб бўлмайди. Чунки концентрланган сульфат кислотага сув қўшилганда катта миқдорда иссиқлик чиқади ва кислота сачраб кетиши мумкин.

3. Кўп миқдордаги концентрланган кислотани бир идишдан иккинчисига қуяётганда резина қўлқоп, фартук, этик кийиш ва ҳимоя кўзойнаги тақиши керак.

4. Концентрланган кислота, ишқорларни ва аммиак эритмасини пипетка орқали олинаётган вақтда ҳеч қачон оғиз билан сўриш мумкин эмас.

5. Қаттиқ йирик моддаларни пинцет ёки қисқичлар билан, майдаланганини эса чинни қошиқда олиш керак.

6. Заҳарли моддалар, масалан, барий, қўроғшин, мишъяқ, цианидлар билан ишлаганда улар организмга тушмаслиги учун эҳтиёт чораларини кўриш лозим.

7. Кимё лабораторияларида овқатланиш қатъийян ман этилади, ишдан кейин қўлни тозалаб ювиб, сўнгра бошқа хонада овқатланиш зарур.

8. Лабораторияда ёнувчи ва портловчи моддаларни сақлаш ва улар яқинида аланга, электр асбоблари (печ, куриши шкафлари ва б.) билан ишлаш таъқиқланади.

Лабораторияда ишлайдиган ҳар бир киши баҳтсиз ҳодисалар содир бўлганда биринчи ёрдам кўрсатишни билиши керак.

Лаборатория шароитида хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя қилмаслик турли хил баҳтсиз ҳодисаларга олиб келиши мумкин. Масалан, организм турли даражада куйиши мумкин.

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

Иккинчи даражали куйган терида пуфаклар ҳосил бўлади. Бу ҳолда терини аввало 90—95% ли этил спирт ёки 5% ли KMnO_4 билан, сўнгра мўл сув билан ювиб ташлаш керак.

Учинчى даражали куйганда тери емирилади. Бунда шикастланган жойни тоза боғлагич билан боғлаб, тиббиёт бўлимига ёки шифохонага бориш лозим.

Тери концентрланган сульфат кислотада куйган бўлса, астасекин қуруқ дока билан артилади, шундан сўнг яхшилаб сув билан ва 3% ли натрий гидрокарбонат NaHCO_3 эритмаси билан ювилади. Агар кўзга реактив тушган бўлса, дарҳол водопровод суви билан яхшилаб ювиш, сўнгра тезда тиббиёт бўлимига бориш керак. Тери суюлтирилган кислота ёки ишқордан куйганда мўл сув билан ювиш керак. Шундан кейин кислотадан куйганда 1% ли натрий гидрокарбонат эритмаси билан, ишқорда куйган бўлса сирка кислота эритмаси билан ювилади. Агар оғиз ва лаб кислотадан куйган бўлса, у ҳолда бу органларни ўсимлик мойининг сувли суспензияси ёки MgO билан чайиш керак. Оғиз ва лаб органлари ишқордан ёки аммоний гидратдан куйган бўлса, у ҳолда сирка кислота ёки лимон кислотанинг 1 % ли эритмаси билан чайиш лозим.

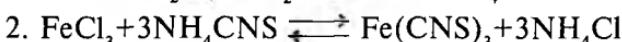
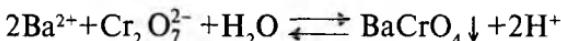
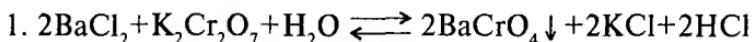
Аммиак билан заҳарланганда жабрланган кишига лимон кислота ёки сирка кислота эритмаси кўшилган кўп микдордаги сув ичириш керак. Сўнгра беморни қусишига мажбур қилиш лозим, шундан сўнг ўсимлик мойи, тухум оқсили ёки сут ичириш тавсия этилади. Агар баданинг бирор жойи тасодифан кесиб олинса, у ҳолда ўша ерни йодли спирт эритмаси ёки 5% ли водород пероксид билан ювиб, боғлаш керак. Агар жароҳат катта бўлса, у ҳолда тиббиёт бўлимига бориш зарур.

Ёнғинга қарши хавфсизлик. Агар лабораторияда ёнғин чиқса, у ҳолда тезда газли, электр ускуналарни ўчириб, хонадаги барча ёнадиган ва портловчи моддаларни олиб чиқиш керак. Оловни ўт ўчиргич билан ёки кум сепиб ёхуд асбест шолча ёпиб ўчириш лозим. Агар ёнғин катталашса тезда ўт ўчириш командасини чақириш зарур.

II бөб АСОСИЙ ҚОНУНЛАР

1.6-§. МАССАЛАР ТАЪСИРИ ҚОНУНИ

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



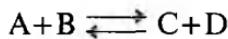
Қайтар реакциянинг чапдан ўнгга борадигани *тўғри реакция*, ўнгдан чапга борадигани эса *тескари реакция* дейилади.

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

Кимёвий мувозанат вужудга келишига сабаб реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрациялари ўзгариши натижасида тўғри ва тескари реакция тезликларининг бир-бирига тенглашиб қолишидир.

Кимёвий реакцияларнинг тезлиги реакцияга киришаётган моддалар концентрацияларининг вақт бирлиги ичida ўзгариши билан ўлчанади.

Эритмада қайтар реакция бораёттир, деб фараз қилайлик:



Бунда A, B, C, D — реакция бораётган аралашмадаги ҳар хил моддалар.

Тўғри реакциянинг тезлиги A ва B моддаларнинг концентрацияларига тўғри пропорционалдир.

Реакцияга киришадиган ва реакция натижасида ҳосил бўладиган моддаларнинг концентрациялари бир литрдаги моль миқдори билан ифодаланишини ҳамда шу модданинг формуласи ўрта қавс ичига олиб кўрсатилишини эслатиб ўтамиш.

Тўғри реакциянинг тезлигини куйидагича ёзиш мумкин.

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

Бунда V_1 — тўғри реакциянинг тезлиги;

K_1 — реакциянинг тезлик константаси деб аталувчи пропорционаллик коэффициенти.

Агар $[A]$ ва $[B]$ концентрацияларни 1 молга тенг десак, у ҳолда:

$$V_1 = K_1$$

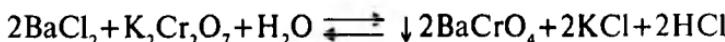
Реакцияга киришадиган моддалардан ҳар бирининг концентрацияси 1 мол/л бўлганда (ёки уларнинг кўпайтмаси бирга тенг бўлса) борадиган реакциянинг шу шароитдаги тезлиги унинг *тезлик* константаси дейилади. Худди ўхшаш, тескари реакциянинг тезлиги V_2 ни қуидагича ёзиш мумкин:

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

Реакция давомида А ва В моддаларнинг концентрациялари борган сари камайиб, С ва D моддаларнинг концентрациялари ортиб боради. Демак, вақт ўтган сари тўғри реакциянинг тезлиги камайиб, тескари реакциянинг тезлиги нолдан бошлаб ортиб боради. Нихоят иккала тезлик тенг бўлиб қолади.

Кимёвий мувозанатда вақт бирлиги ичида ҳар бир модданинг (A, B, C ва D) қанча молекуласи реакцияга киришса, қарама-қарши реакция натижасида улардан ўшанча миқдорда ҳосил бўлади. Демак, кимёвий мувозанат вужудга келганда реакция бораётган аралашмадаги ҳамма моддаларнинг концентрацияси ўзгармай қолади. Бунда реакция гўё тўхтаб қолгандек бўлади; аслида эса иккала реакция ҳам давом этаверади, бироқ уларнинг бири иккинчисининг натижасини йўққа чиқаради.

Агар ушбу:



реакцияда аралашмага ортиқча миқдорда $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ қўшилса, тўғри реакция кетади, яъни BaCrO_4 чўкмага тушади. Агар ортиқча миқдорда HCl қўшилса, тескари реакция содир бўлиб, BaCrO_4 чўкмаси эрийди ва реакция яна давом этаверади.

Шундай қилиб, кимёвий мувозанат силжувчан, яъни динамик мувозанатдир.

Мувозанат вақтида $V_1 = V_2$ бўлади. Бу тенгламага (1) ва (2) тенгламалардаги V_1 ва V_2 ларнинг қийматини қўямиз:

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

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

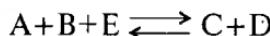
$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (3)$$

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

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

Умумий ҳолда тенглама (4) кимёнинг энг асосий қонунларидан бири бўлган *массалар таъсири қонунининг* математик ифодасидир. Бу қонун шундай таърифланади:

Мувозанат қарор топганда реакцияда ҳосил бўлган моддалар концентрациялари кўпайтмасининг реакция учун олинган моддалар концентрациясига кўпайтмасига берилган температурада шу реакция учун ўзгармас сон бўлиб, мувозанат константаси дейилади.

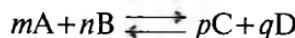


реакциянинг мувозанати реакцияга киришаётган моддаларнинг концентрацияси:

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

тенгламани қаноатлантирган вақтда вужудга келади.

Умумий ҳолда



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

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

Мувозанат константаси K нинг физикавий маъноси унинг $\frac{K_1}{K_2}$ га тенглигидан аёндир, яъни у концентрациялар бир хил (ҳар бири бир моль/л га тенг) бўлганда ва берилган температурада тўғри реакциянинг тезлиги тескари реакциянинг тезлигидан неча марта катта эканини кўрсатади. Агар K нинг қиймати 1 дан кичик бўлса, бу тескари реакция катта тезлик билан бораётганини билдиради. Бундан кўринадики, K нинг сон қийматига қараб реакциянинг қайси томонга бораётганини билиш мумкин. Агар мувозанат константаси K жуда катта бўлса, бу тўғри реакция деярли охиригача боришини, тескари реакция эса деярли бўлмаётганигини билдиради. Бошқача қилиб айтганда, бу ҳолда мувозанат ўнгга силжиган бўлади. K нинг қиймати жуда кичик бўлса асосан тескари реакция кетиб, мувозанат чапга кучли даржада силжиган бўлади. Ниҳоят, агар K нинг қиймати 1 га яқин бўлса, реакция қайтар бўлади. Бу ҳолда мувозанат реакцияда

иширик этаётган түрттала модданинг ҳам концентрацияси бирмунча катта бұлғанда вужудга келади. Күйіда системанинг мувозанат ҳолати K нинг қийматидан ташқари, реакцияға киришаётган моддаларнинг дастлабки концентрацияларига ҳам боғлиқ бўлиши кўрсатилган. Мувозанат константасининг қиймати эса моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ әмас. K нинг доимийлигини ҳам худди ана шу маънода тушунмоқ керак. Чунончи, А ва В моддаларнинг концентрациялари қандай бўлишидан қатъи назар, $\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n}$ нисбат мувозанат ҳолатида ўзгармас температурада бир хил қийматга эга бўлади. Температуранинг ҳар қандай ўзгариши K нинг қиймати ўзгаришига олиб келади. Бошқача қилиб айтганда, берилган модда ҳар бир температурада қандайдир муайяғ әрувчанликка эга бўлганидек, ҳар бир температура учун реакция мувозанат константасининг ҳам маълум қиймати тўғри келади.

Күйидаги қайтар реакцияни кўриб чиқамиз:



Массалар таъсири қонуни асосида шундай ёзиш мумкин:

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

Концентрацияларнинг бу нисбатидан тўғри реакция тезлигиги ошириш, яъни мувозанатни янги моддалар ҳосил бўладиган томонга суриш керак бўлса, у ҳолда бошланғич моддалардан бирининг — FeCl_3 , ёки KCNS нинг концентрациясини ошириш керак, деган холоса келиб чиқади.

Массалар таъсир қонунига мувофиқ, бу нисбат берилган температурада ўзгармас бўлиб қолиши лозим ва касрнинг қиймати ўзгармаслиги учун касрнинг сурати, яъни ҳосил бўлаётган моддаларнинг концентрацияси ошиши керак. Ва, аксинча $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ ёки KCl нинг концентрациясини ошириб, мувозанатни тескари томонга силжитиш мумкин.

Фараз қилайлик:



реакцияда моддаларнинг концентрацияси ўзгариши билан мувозанат константаси K ўзгармайды, яъни у концентрацияга боғлиқ әмас, масалан:



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

Мувозанат қарор топғандан кейин реакция учун олинган моддаларнинг бирортасидан, масалан $K_2Cr_2O_7$, дан яна қўшилди, деб фараз қиласилик. Эритмада Ba^{2+} ионининг концентрацияси камаяди, чунки $BaCrO_4$ кўпайди. Агар $[H^+]$ кўпайса, унда $\downarrow BaCrO_4$ чўкмасининг миқдори камаяди. Мувозанат дарҳол реакция маҳсулотлари $BaCrO_4 + KCl + 2HCl$ ҳосил бўлиши томонига силжийди. Энди мувозанат реакцияда иштирок этадиган ҳамма моддаларнинг бошқа концентрацияларida вужудга келади.

Худди шунга ўхшаш, реакция натижасида ҳосил бўладиган моддадан бирининг, яъни HCl нинг қўшилиши тескари реакциянинг тезлигини вақтинча оширади. Шундай қилиб, реакцияга киришаётган моддалардан бирининг қўшилиши кимёвий мувозанатни силжитади, яъни реакцияда иштирок этадиган ҳамма моддаларнинг концентрациясини ўзгартириб юборади, бу ўзгариш моддаларнинг концентрацияси массалар таъсири қонуни тенгламасини қаноатлантирумагунча давом этаверади. Қўшилган модда қайси реакцияда сарфланса, ҳамма вақт шу реакциянинг тезлиги ортади.

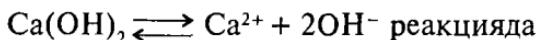
Бундан муҳим хулоса чиқариш мумкин: *қайтара реакцияларда дастлабки моддалардан бирини (масалан, $BaCl_2$) етарли даражада тўлиқ ўзгартириши учун шу ўзгаришини вужудга келтирадиган реагентдан (мазкур мисолда бундай реагент $K_2Cr_2O_7$, дир) мўлроқ таъсир эттириши керак.*

Массалар таъсири қонунининг аналитик кимёда аҳамияти жуда катта, ишлатиш соҳалари кенг. Бу қонун жумладан, қуйидаги ҳолларда қўлланилади:

1. Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш константасини ҳисоблашда;
2. Гидролиз константасини ҳисоблашда;
3. Комплекс бирикмаларнинг барқарорлигини аниқлашда;
4. Яхши эримайдиган чўкмалар ҳосил бўлишини ва уларнинг эришини аниқлашда;
5. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналишини аниқлашда.

Мувозанат константасининг тенгламасини ифодалашда эритмада эриган ҳолда бўлган ионлар ёки молекуляр бирикмаларгина ҳисобга олинади. Агар реакцияга киришаётган моддалар чўкматаркибида ёки газсимон модда кўринишида ажralиб чиқаётган бўлиб, уларнинг эритмадаги актив миқдорини аниқлаш мумкин бўлмаса, уни доимий деб қабул қилиб K билан белгиланади.

Эритувчи қисман кимёвий реакцияга киришган ҳолда ҳам унинг миқдори ўзгармас деб қабул қилинади, масалан:



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

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

1.7-§. ЭЛЕКТРОЛИТИК ДИССОЦИЛАНИШ НАЗАРИЯСИННИГ АСОСЛАРИ

Электролитик диссоциланиш назариясини 1887 йилда С. Арренius кашф этган. Бу назарияга күра ҳамма моддалар электролитлар ва ноэлектролитларга бўлинади. Электролитларнинг сувдаги эритмалари ва суюқланмалари ўзидан электр токини ўтказади. Буларга кислоталар, ишқорлар ва тузлар киради. Суюқланмалари ва эритмалари электр токини ўтказмайдиган кўпгина органик бирикмалар ноэлектролитларга киради.

Электролитларнинг молекулалари сувда эритилганда мусбат ва манфий ионларга диссоциланади. Бунда мусбат зарядли ионлар **катионлар**, манфийлари эса **анионлар** деб аталади. Металлар, водород ва баъзи комплекс ионлар мусбат зарядланганлиги учун улар катионларга киради (K^+ , H^+ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ва бошқалар). Манфий зарядларга эга бўлган гидроксил группалар, кислота қолдиқлари ва баъзи комплекс бирикмалар (OH^- , SO_4^{2-} , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ ва б.) анионларга киради.

Электролитлар эритмаларининг диссоциланиш даражаси α билан белгиланади. Диссоциланиш қайтар жараён бўлиб, у ҳеч қачон охиригача бормайди.

Электролитлар молекулаларининг қанча миқдори ионларга ажralганлигини кўрсатувчи сон электролитнинг *диссоциланиш даражаси* бўлади.

Диссоциаланиш даражаси ионларга ажralган, яъни диссоциланган молекулалар сонининг электролитнинг умумий молекулалар сонига нисбати билан ифодаланади:

$$\alpha = \frac{\text{парчаланган молекулалар сони}}{\text{умумий молекулалар сони}}, \quad \alpha = \frac{C_{\text{дис}}}{C_{\text{ум}}}$$

Электролитлар диссоциланиш даражасига қараб икки гуруҳга бўлинади: кучли ва кучсиз электролитлар.

Кучли электролитлар эритмаларда тўлиқ диссоциланади. Масалан, 1) анорганик кислоталар — HCl , HJ , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 ,

HClO_4 ва б; 2) ишқорлар — KOH , NaOH , LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ва б; 3) сувда яхши эрувчи ҳамма тузлар, бу электролитлар учун $\alpha > 30\%$.

Минерал кислота ва ишқорлар фақат жуда суюлтирилган эритмаларида кучли электролит хусусиятини, акс ҳолда (юқори концентрацияда) кучсиз электролит хоссаларини намоён қиласади. Кучсиз электролитларда модда молекулалари кам миқдорда ионларга ажралади. Уларга қыйидагилар киради:

1. Анорганик кислоталар — H_2SiO_3 , H_2SO_3 , H_2CO_3 , HNO_2 , H_3PO_4 , H_3BO_3 ва б. буларда $\alpha = 3 \div 30\%$.

2. Сувда кам эрийдиган метал гидроқсидлари, аммиакли сувва оддий сув.

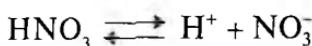
Органик кислоталар: CH_3COOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O , H_2S ва б., буларда $\alpha \leq 3\%$ бўлади.

Электролит эритмаларнинг диссоциланиши

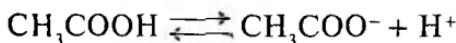
Кислоталар, ишқорлар ва тузларнинг ион назарияси электролитик диссоциланиш орқали тушунтирилади.

Кислоталарнинг диссоциланиши. Маълумки, сувдаги эритмаларда диссоциланганда фақат водород катионини ҳосил қиласадиган электролитлар кислоталар дейилади. Водород катионининг сонига қараб кислоталарнинг негизлилиги белгиланади.

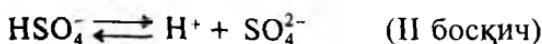
Бир негизли кислоталар диссоциланганда битта водород катиони ҳосил қилиб, диссоциланиш бир босқичда боради, масалан:



Сирка кислота CH_3COOH молекуласида тўртта водород атоми бўлишига қарамасдан фақат карбоксил группасидаги биргина водород катион ҳосил қиласади ва шу сабабли бу кислота ҳам бир негизли ҳисобланади. Диссоциланиш бир босқичда боради:



Икки ёки ундан ортиқ негизли кислоталар водород катионларини бирин-кетин ажратиб, босқичли диссоциланишга учрайди. Масалан, сульфат кислота икки босқичда диссоциланади:

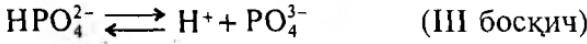
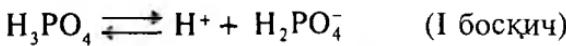


Кучсиз электролитларнинг диссоциланиш константалари

Электролит	Диссоциланиш константаси тенгламаси	К нинг 25°Cдаги қиймати
NH ₄ OH	$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$	$1,79 \times 10^{-5}$
HNO ₂	$K = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$	$4,5 \times 10^{-4}$
H ₂ SO ₃	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]}$	$1,2 \times 10^{-2}$ $6,8 \times 10^{-8}$
H ₂ S	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$	$1,08 \times 10^{-7}$ $1,0 \times 10^{-15}$
H ₂ CO ₃	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$4,3 \times 10^{-7}$ $5,6 \times 10^{-11}$
H ₃ PO ₄	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ $K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ $K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$	$1,1 \times 10^{-2}$ $2,0 \times 10^{-7}$ $0,9 \times 10^{-12}$
CH ₃ COOH	$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	$1,86 \times 10^{-5}$

Диссоциланиш биринчи босқичда күчлироқ бўлади. Юқоридаги тенгламадан кўриниб туриптики, H₂SO₄ эритмасида уч хил ион: H⁺, HSO₄⁻ ва SO₄²⁻ бўлади.

Уч негизли кислоталарнинг масалан, фосфат кислотанинг диссоциланиши уч босқичда боради:



Бу тенгламада диссоциланиш биринчи босқичда кучли боради, учинчи босқичда эса жуда кучсиз бўлади. H₃PO₄ нинг сувдаги эритмасида турли хил: яъни водород H⁺, дигидрофосфат H₂PO₄⁻ гидрофосфат HPO₄²⁻ ва фосфат PO₄³⁻ ионлар мавжуд бўлади.

Гидроксидларнинг (ишқорларнинг) диссоциланиши. Эритмалари диссоциланганда фақат гидроксил анионларига парчаланадиган