

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG'LIQNI
SAQLASH VAZIRLIGI

Yu.Ya.XARITONOV, A.N.YUNUSHO'JAYEV,
A.A.SHABILALOV, S.D.NASIRDINOV

ANALITIK KIMYO

ANALITIKA

I jild

UMUMNAZARIY ASOSLAR
SIFAT TAHLILI

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim Vazirligi
tomonidan farmatsevtika oliy o'quv yurtlari talabalari uchun
darslik sifatida tavsiya etilgan*

Toshkent
O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi
«Fan» nashriyoti
2008

Taqrizchilar:

O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiya-
sining haqiqiy a'zosi, kimyo fan-
lari doktori, professor **N.A. Parpiyev**,
Farmatsevtika fanlari doktori, professor
M.A. Tojiyev,
Kimyo fanlari nomzodi **A.F. Do'smatov**

Mazkur darslikda analitik kimyo va sifat tahlilining umumiy nazariy asoslari bayon etilgan. Geterogen (cho'kma-eritma tizimli) protolitik, oksidlanish-qaytarilish muvozanatlari, kompleks hosil bo'lish jarayonlari, organik reagentlarning analitik kimyoda qo'llanilishi, ajratish va konsentrlash usullari, ekstraksiya, ba'zi xromatografik usullar, kation va anionlarning kimyoviy sifat tahlili hamda fizik-kimyoviy sifat tahlili, fizik-kimyoviy usullarining sifat tahlilida qo'llash masalalari keltirilgan. Kation va anionlar analitik reaksiyalarining uslublari hamda ularni IQ-spektrlar asosida o'qish usullari yoritilgan. Misol va masalalar keltirilgan.

Ushbu darslik farmatsevtika oliy o'quv yurtlarida ta'lim olayotgan talabalar uchun mo'ljallangan.

ISBN 978-9943-09-565-6

© O'zbekiston Respublikasi
Fanlar Akademiyasi «Fan»
nashriyoti, 2008-y.

O'ta mehribon va rahmli Alloh ismi bilan. "Ilm talab etmoqlik har bir muslim va musulmalarga farz etildi" Rasululloh sallollohu alayhi vasallam (570—632- y.) hadislaridan

MUQADDIMA

Darslikda analitik kimyoning umumiy nazariy asoslari va sifat tahlili keltirilgan. Boblarning nomlari, ulardagi ma'lumot hajmi va maqsadiga muvofiq belgilanib, tegishli izchillikda bayon etilgan. O'rganilayotgan mavzuni batafsil, mukammal va o'ta keng ko'lamda bayon etishga samarasiz urinishdan (ichki bir cheklanish bilan) chegaralandik.

Mazkur darslik avval nashr etilgan darsliklardan bir qator afzalliklari bilan farq qiladi.

Analitik kimyoning rivojlanish tarixi ilgari chop etilgan darsliklarga nisbatan to'liqroq yozildi. A. Qodiriy aytganidek, "Moziyga qaytib ish tutmoq xayrlidir" F.Sabadvari va A.Robinsonlarning "Analitik kimyoning tarixi" (Moskva, "Mir", 1984) nomli asari bugungi kunda kitobxonlar uchun yetarli emasligini hisobga olib, undagi ma'lumotlar, optik va xromatografik tahlilga doir qo'shimcha tarixiy ma'lumotlar bilan boyitilgan holda, darslikning ikkinchi bobida keltirildi.

Kation va anionlarga xos analitik reaksiyalar farmatsevtik tahlil, farmakopeya usullarida dorilar chinligini ("faol ingredi-yenti") hamda dori shaklining tarkibiy qismlarini aniqlashda hozirgi vaqtda ham muttasil va keng qo'llanilmoqda. Shuning uchun kimyoviy sifat tahlil bo'limida ionlarning analitik reaksiyalarini bajarish uslublari batafsil bayon etildi.

Kimyoviy sifat tahlil farmatsiyada ishlab chiqarishning boshqa tarmoqlariga nisbatan ko'proq qo'llanilishini hisobga olib, mazkur sohaning bo'lajak mutaxassisleri (dorishunoslar) bu ma'lumotlarni mukammal egallashlari lozim.

Fizik va fizik-kimyoviy usullarni sifat tahlilda qo'llanishi bobida boshqa usullarga nisbatan infraqizil nurlar spektroskopiyasi quyidagi sabablarga ko'ra, kengroq bayon etildi.

Birinchidan, IQ-spektroskopiya usuli barcha mamlakatlar Farmakopeyalariga rasmiy tarzda kiritilgan va bu usul ko'pchilik dori preparatlar chinligini asoslashga imkon bermoqda.

Ikkinchidan, barcha darsliklarda usulning mohiyati va xarakteristik chastotalari bayon etilib, IQ-spektr asosida kation hamda anionlarni ochish yoki neytral modda chinligini tasdiqlash masalalari izchil bayon etilmagan. Bu esa kimyoviy sifat tahlil kursida kation yoki anionni qaysidir reaksiyada ochish mumkin deyilgan-ku, reaksiyaning o'zi bayon etilmagan holatga o'xshaydi. Bunday kamchilikni tuzatishga muvaffaq bo'ldik.

Uchinchidan, ba'zi amallar natijasida noaniq ma'lumotlar olinadi-ki, bunday amalni dori preparatlarining tahlilida qo'llash mutlaqo mumkin emas. Masalan, namunani kaliy bromid quruq tuzi bilan aralashtirib presslash (taktakachlash) amalini organik birikma xlorangidridlarga qo'llab bo'lmaydi (ular kaliy bromid emas, kaliy xlorid bilan presslanishi kerak).

Nihoyat, IQ-spektroskopiyani sifat tahlilida qo'llash bobini elektiv kurs sifatida o'tish mumkin.

Mazkur darslikda, sirtidan qaraganda munozarali ko'ringan, "Analitik kimyo" va "Analitika" atamalari ekvivalent ma'noda talqin etilgan. Bunday yondoshuvdan maqsad birinchidan, talabalarning ongiga bu ikki atama uyg'unligini singdirish bo'lsa, ikkinchidan, "analitika" boshqa qisqartmalar (organika, fizra)dan farqli o'laroq tahlil ma'nosida jiddiy qisqartma bo'lib, faqat kimyoviy emas, boshqa jarayonlarga ham taalluqli keng qamrovli atamadir. Umuman olganda, bu masala ochiq ravshan bo'lgani uchun atamaviy munozaraga hojat bo'lmasa kerak.

Analitik adabiyotlardagi fizik va koordinatsion kimyo tushunchalari: standart holat, faollik koeffitsiyenti, elektrod potentsiali va kompleks birikmalarni nomlanishiga doir ba'zi juz'iy chalkashliklarni imkon qadar tuzatishga harakat qilindi.

Adabiyotlar ro'yxati, ular ichida boshqa adabiyotlarga ko'rsatmalar borligi uchun ozroq manbalar bilan cheklanildi.

Dastlabki boblarda ko'p yillar davomida sinovdan o'tgan masala va mashqlar keltirildi.

Mazkur darslik bo'yicha bildirgan fikr va mulohazalari uchun taqrizchilarga minnatdorchilik bildiramiz.

Mualliflar

*“Terapiya, fiziologiya va patologiya sir-
larini kimyo fani ochib beradi”*

*“Kimyoning maqsadi tilla va kumush
tayyorlash emas balki dori tayyorlashdir”
Paratsels (1493—1541) — nemis shifokori
va tabiatshunos olimi.*

*“Tibbiy fanlarni takomillashtiruvchi
birinchi va eng yaxshi vosita kimyodir”
Imperatorlik Moskva Universiteti xabar-
lari 10- avgust 1758- yil.*

I BOB

ANALITIK KIMYO (ANALITIKA) VA KIMYOViy TAHLIL

1.1. Analitik kimyo(analitika)ning asosiy tushunchalari

Analitik kimyo yoki *analitika* — kimyo va fizika qonunlari asosida, moddalarning atom, molekular, fazoviy tuzilishini o‘rganuvchi sifat hamda 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.Zolotov fikriga ko‘ra “Analitik kimyo—moddalarning tarkibi va ma’lum ma’nodagi tuzilishini aniqlashga doir tamoyillar, usul va vositalar haqidagi fandir”.

1993-yil analitik kimyoga doir VIII Yevropa konferensiyasida (Edinburg, sentabr 1993-yil) analitik kimyoga quyidagicha ta’rif berilgan: “Analitik kimyo moddaning tarkibi va tabiatiga doir ma’lumotlarni to‘plovchi umumiy usullar, vositalarning takomillashtiruvchi va tatbiq etuvchi ilmiy fandir”.

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-yil 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.

Moddaning tahlili deganda, turli usullar yordamida (kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy) moddaning kimyoviy tarkibiga doir amaliy ma'lumotlarni to'plash va tahlil etish tushuniladi. Yu. A. Zolotov ta'rifiga binoan: "O'rganilayotgan obyekt kimyoviy tarkibiga doir ma'lumotlarni to'plashga qaratilgan amallar majmuasi kimyoviy tahlil deb ataladi"

Tahlil usuli va uslubi iboralarini farqlay bilish lozim.

Tahlil usulini tahlilning asosini tashkil etuvchi tamoyillar tashkil etadi.

Tahlil uslubi tahlilni barcha sharoitlari, bajarilish tartibi shu jumladan natija haqqoniyligi va takroriylikini ta'minlovchi omillar bayonidir. Tahlil natijalarining haqqoniyligi va takroriylik 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 va mashhurdir.

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 guruhlarining miqdorini aniqlashdan iborat. Miqdoriy tahlil mohiyatiga emas, natijasini ham qamrovchi quyidagi ta'rif ham to'g'ri: tahlil etiluvchi modda tarkibidagi kimyoviy element (birikma)lar miqdori(konsentratsiyasi)ni tajribada aniqlab, natijani ishonch chegarasi va standart chetlanishlari bilan ifodalash.

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

Tahlilni uskunaviy (fizik va fizik-kimyoviy) usullarida modda (eritma)ning fizik xossalarini uning sifat va miqdoriy tarkibiga bog'liqligidan foydalaniladi.

Analitik kimyo(analitika)da — moddalarning element, funksional, molekular va fazaviy holatlari tahlil etiladi.

Element ta'vilda — modda tarkibida qanaqa elementlar va qanday nisbatlar borligi aniqlanadi.

Funksional tahlil — turli funksional guruhlar masalan, amino NH_2 , nitrito NO_2 , karbonil $\text{C}=\text{O}$, karboksil COOH ,

gidroksil OH, nitril CN va boshqa guruhlar borligi ochildadi va aniqlanadi.

Molekular tahlilda — tahlil etiluvchi modda tarkibidagi molekularlar ochildadi va murakkab moddaning molekular tarkibi aniqlanadi, ya'ni tahlil etilayotgan obyekt qanaqa molekularlardan va qanday nisbatlarda tarkib topganligi aniqlanadi.

Fazaviy tahlilda — tahlil etilayotgan tizimning fazaviy tarkibi (qattiq, suyuq, gazsimon) ochildadi va aniqlanadi.

Tahlil turlarining mohiyatini aniq misolda ko'rib chiqamiz. Ammoniy rodanid (tiosionat) NH_4NCS yoki timochevina (tiokarbamid) $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ dan yoki ular aralashmasidan iborat oq kukun tahlil qilinishi kerak deb hisoblaylik. Taxmin etilayotgan ikkala moddaning element tarkibi bir xil $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$.

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

Masalan, tiokarbamid suyuqlantirilganda uning qandaydir qismi ammoniy tiosionatga aylanadi, ammoniy tiosionat suyuqlantirilsa, uning bir qismi tiokarbamidga izomerlanadi. Aynan shuning uchun oddiy usulda toza tiokarbamid yoki toza ammoniy tiosionatga 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 kristall holda uzoq muddat saqlanganda (sekin bo'lsada) izomerlanish amalga oshishini inkor etib bo'lmaydi. Shunday ekan, bu moddalarning toza emasligi haqida savol tug'ilishi tabiiy.

Avval tahlil etilayotgan obyektning sifat va miqdoriy jihatdan tahlil qilamiz. Sifat element tahlil natijasida modda tarkibida C, H, N, S elementlari borligini bilib olamiz, miqdoriy element tahlil natijasida elementlarning 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 tiosionatga yoki ular aralashmasiga ham bir xilda mansub. Binobarin tahlil etiluvchi

moddaning tabiati haqida fikr yuritish uchun faqat element tahlilining o'zi kifoya qilmas ekan, chunki natija tiokarbamid, ammoniy tiosionat yoki ularning aralashmasi uchun ham birdek bo'ladi.

Endi funksional sifat tahlil (masalan, tahlil etilayotgan moddaning $400\text{--}4000\text{ sm}^{-1}$ oralig'ida infraqizil nurlarni yutish spektri)ni o'rganamiz. Funksional tahlil, tahlil etilayotgan moddada qanaqa funksional guruhlar borligi haqida xulosa chiharishga imkon beradi. Agar modda struktura formulasi H_2NCSNH_2 tiokarbamid iborat bo'lsa, funksional tahlil natijasida tahlil etilayotgan modda namunasida $\text{S} = \text{C}$ va NH_2 guruhlar ochiladi. Agar namuna toza ammoniy tiosionatdan NH_4NCS iborat bo'lsa, funksional tahlil natijasida ammoniy kationi NH_4^+ va tiosionat anioni (rodanid anioni) NCS^- ochiladi. Agar namuna ikkala modda aralashmasidan iborat bo'lsa, unda to'rtta guruhning $\text{S} = \text{C}$, NH_2 , NH_4^+ va NCS^- hammasi ochiladi. Bu ma'lumotlar aralashmadagi ikki modda miqdoriy nisbatlari haqida fikr yuritishga imkon bermaydi.

Mazkur obyektning miqdoriy molekular tahlilini o'tkazgandan keyingina uning kimyoviy tarkibi haqida uzil-kesil xulosa chiqarish mumkin.

Analitik kimyoning tahlil usullari asosida farmatsevtik tahlil, ya'ni dorixona va sanoatda tayyorlanadigan dorilar hamda dori vositalarining sifatini aniqlash amalga oshiriladi. Farmatsevtik tahlil: dorivor preparat (modda)lar, dori xomash-yosi tahlili va dori ishlab chiharishni nazorat etish; toksikologik tahlil (ozuqadagi zaharli yohud zararli moddalar miqdorini aniqlash); sud-kimyotahlilini o'z ichiga oladi. Farmatsevtik tahlil, odatda, kimyo farmatsevtika zavodlari, fabrikalar va institutlarning nazorat tahlil laboratoriyalarida bajariladi. Dori vositalarini nazorat etish uchun tahlilni farmakopeya usullari, ya'ni davlat tomonidan tasdiqlangan **farmakopeya maqolalari** yoki dori vositalari me'yoriy sifatini belgilovchi, majburiy, Umumdavlat standartlar to'plami — Davlat Farmakopeyasiga kiritilgan usullar qo'llanadi. Rivojlangan har bir mamlakat o'z Farmakopeyasiga ega. Biror dori substansiyasiga (dori vositasi

tayyorlanadigan dastlabki farmakologik faol modda), birorta dori shakliga (kukun, tabletk, 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 Konvensiyasi) tomonidan tasdiqlangach, ishlab chiharishning turli bosqichlarida qatnashuvchi (saqllovchi, 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

Tahlil usuli	Massa, g	Hajm, ml
Makro tahlil (gramm-usuli)	1—10	10—100
Yarimmikro tahlil (santigramm usuli)	0,05 — 0,5	1—10
Makro tahlil (milligramm usuli)	10^{-3} — 10^{-6}	10^{-1} — 10^{-4}
Ultramikro tahlil (mikrogramm usuli)	10^{-6} — 10^{-9}	10^{-4} — 10
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'bas) tavsiyasiga (1955-yil) muvofiq keltirildi. Usullarni o'zaro farqlovchi tortim massalari nisbiy bo'lib, turli manbalarda turlicha keltiriladi. Masalan, Germaniyada (Leypsig, 1971 y., ruscha tarjimasida — M. Mir 1975- y.) chop etilgan "Analitik kimyodan qo'llanma" asarida quyidagicha: makro tahlil — 0,1 g ortiq, yarimmikro tahlil 10^{-2} — 10^{-1} g, mikro tahlil — 10^{-3} — 10^{-2} g, ultramikrotahlil — 10^{-6} , submikro tahlil — 10^{-9} g qiymatlar keltirilgan. Ammo bu kabi atama noaniqlik anglashilmovchilikka sabab bo'lmaydi.

Tomchi tahlilda — bir tomchi reagent eritmasining bir tomchi tahlil etiluvchi eritma bilan reaksiyasi o'rganiladi. Tomchi tahlili shisha, chinni yoki plastmassa plastinkaning sirtida, tahlil etiluvchi eritmadan bir tomchisi bilan rangli dog' hosil qiluvchi reagent shimdirilgan qog'ozda yoki mikrogaz kamerasida bajariladi.

Zamonaviy analitik kimyoning bo'limlari ko'zlangan maqsadga muvofiq ravishda tegishli boblarda yoritiladi. Bu yerda analitik kimyoning asosiy bo'limlarining 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, kislotasosli** tasniflari mavjud. Har bir tasnif kationlarning 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 anionlarning har qanday tasnifi ham cheklangan. Ionlarning keng qamrovli tasnifi topilmagan. Organik moddalarning sifat tahlili ham tegishli funksional guruhlarini ocha-digan guruh reagentlar vositasida bajariladi.

Zamonaviy sifat tahlilda noorganik, organik reagentlar, ekstraksiya usullari, xromatografiya bilan birga spektroskopiya va elektrokimyoviy tahlil usullari ham keng qo'llanadi. Kimyoviy miqdoriy tahlil **gravimetrik** (tortma) va **titrimetrik** (hajmiy) usullardan iborat. Bu usullar kimyoviy miqdoriy tahlil kursida to'liq bayon etiladi. Tahlilning **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.

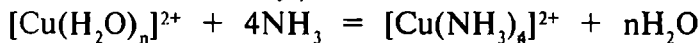
1.2. Moddalarning analitik belgilari va analitik reaksiyalari

Sifat va miqdoriy tahlilni bajarish uchun moddalarning analitik belgilari hamda **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.

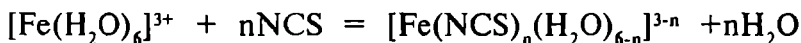
Tahlil etiluvchi moddaga analitik reagent ta'sir ettirilganda sezilarli analitik belgi namoyon bo'ladigan reaksiya — **analitik reaksiya** deyiladi. Analitik reaksiya sifatida; rangli birikma, cho'kma hosil bo'ladigan yoki cho'kma erib ketadigan, gaz ajraladigan, o'ziga xos shakldagi kristallar hosil bo'ladigan, gaz alangasi bo'yaladigan, eritmada (luminessensiya) (shu'lalanuvchi) modda hosil bo'ladigan reaksiyalar qo'llaniladi. Analitik reaksiya samarasiga harorat, konsentratsiya, muhitning pH qiymati, begona (xalaqit beruvchi, niqoblovchi, katalitik ta'sir etuvchi) moddalarning borligi ta'sir etadi. Yuqorida yozilgan tushunchalarni ayrim misollarda ko'rib chiqamiz.

Rangli birikmalarni hosil bo'lishi. Suvli eritmada Cu^{2+} ionlari, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 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:



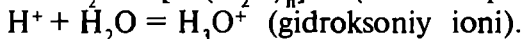
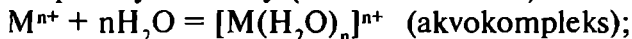
Shu reaksiya vositasida suvli eritmalarda Cu^{2+} ochiladi.

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



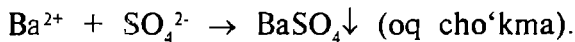
$n \leq 6$. Bunda $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ va NCS^- ionlarining eritmadagi miqdoriy nisbatlariga ko'ra $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ bo'lgan turli komplekslar aralashmasi hosil bo'ladi. Ularning hammasi ham qizil ranglidir. Bu reaksiya temir (III) ga xos sifat reaksiyasi bo'lib, uni ochish uchun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

Ma'lumki, metall kationlari masalan, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} va hokazo vodorod ionlari 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 molekulalarini yozmaymiz, masalan, tenglamalarda aslan to'g'ri H_3O^+ , $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{n+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kationlarni soddalashtirib H^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} shaklida yozamiz.

Cho'kmaning ajralishi yoki erib ketishi. Suvli eritmadagi Ba^{2+} ionlarining tarkibida SO_4^{2-} bo'lgan eritma bilan oq cho'kma holida cho'ktirish mumkin:



Kalsiy ionlari Ca^{2+} ham eruvchan karbonatlar ta'sirida oq cho'kma hosil qiladi:

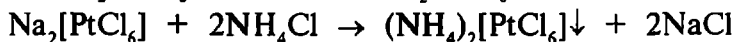
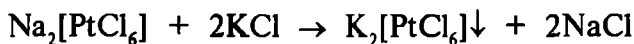


Kalsiy karbonatning oq cho'kmasi kislota ta'sirida quyida ko'rsatilganidek erib ketadi:



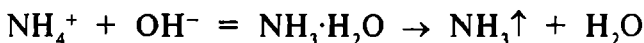
Karbonatli cho'kmaning kislotada erish jarayonida karbonat angidridi gazi ajralishi kuzatiladi.

Tajribada K^+ yoki 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 KCl yoki NH_4Cl 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):

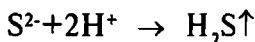


Gaz ajraluvchi reaksiyalar. Yuqorida kalsiy karbonat kislotada erib, karbonat angidridi gazi ajralishini ko'rib chiqdik, yana ba'zi gaz ajraluvchi reaksiyalarni keltiramiz.

Tarkibida ammoniy NH_4^+ kationi bo'lgan biror tuz eritmasiga ishqor ta'sir ettirilsa, ammiak gazi ajralib chiqadi. Buni ammiak hididan yoki namlangan lakmus qog'ozini ko'karihidan sezish mumkin:

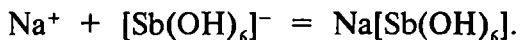


Mazkur reaksiya NH_4^+ uchun spetsifik (maxsus) reaksiya bo'lib qolmay, miqdoriy tahlilda ham qo'llaniladi. Sulfidlarga kislota ta'sir ettirilganda vodorod sulfidi gazi ajraladi:



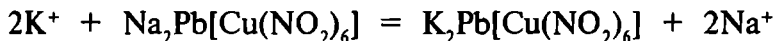
Uni ajralayotgan gazning o'ziga xos hididan bilish mumkin.

O'ziga xos shakldagi kristallar hosil bo'lishi (mikrokristalloskopik reaksiyalar). Natriy ionlari 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 Na^+ kationini ochishda qo'llaniladi.

Kaliy ionlari K^+ neytral hamda 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 qo'llaniladi.

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 metall ionining tabiatiga ko'ra alanga u yoki bu rangga bo'yaladi. Masalan, litiy ionlari alangani — qirmizi qizil, natriy — sariq, kaliy — binafsha, kalsiy — 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 metall ioniga yutilib, uni qo'zg'algan 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'algan energetik holatlar farqiga mos kelgan to'lqin uzunlikdagi (energiyali) nurlarni o'zidan tarqatadi (chiqaradi). Turli metall 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.

Alanganing bo'yalish reaksiyolari ko'rinadigan sohadagi nurlar bilan nurlanuvchi, metall ionlarining sifat tahlili (ochilishi)da qo'llanadi. 1.2-jadvalda ba'zi elementlarni alanganini bo'yashiga misollar keltirilgan.

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

1.2-jadval

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
Seziy	Pushti-binafsha	Surma	Och-ko'k
Kalsiy	G'ishtsimon-qizil	Selen	Och-ko'k
Stronsiy	Qirmizi-qizil	Tellur	Yoqut-yashil
Bariy	Sarg'ish-yashil	Mis	Yashil-havorang
Bor	Yashil	Molibden	Sarg'ish-yashil

Masalan, litiy ioni Li^+ 8-oksixinolin yoki rux uranilasetat bilan tegishlicha havo rang va yashil luminessensiya namoyon etuvchi birikmalar hosil qiladi. Natriy kationi Na^+ sirka kislotasi sharoitida rux uranilasetat bilan sarg'ish-yashil luminessensiya namoyon etadi. Bu kabi reaksiyalar ko'rib, turli

moddalar spektrning ko'rinadigan sohadagi u yoki bu rangida luminessensiyalanadi, ya'ni luminessensiya rangi selektiv (ayrim moddaga) xos bo'ladi. Luminessensiya rangiga ko'ra qanday ion borligi va intensivligi (yorqinligiga) ko'ra uning miqdori haqida xulosa chiqariladi.

Ba'zi holatlarda aksincha luminessensiyaning so'nishi — analitik belgi sifatida qo'llaniladi. Masalan, rux uranilasetat luminessensiyasi xlorid, bromid, yodid anionlari (Cl^- , Br^- , J^-) ishtirokida so'nadi. Bunday analitik belgidan galogenid anionlarini ochishda foydalanish mumkin.

Ayrim kimyoviy jarayonlar natijasida luminessensiya hodisasining kuzatilishi *xemiluminessensiya* deyiladi. Masalan, luminol (3-aminoftalgidrazid) ishqoriy muhitda vodorod peroksid H_2O_2 ta'sirida yorqin luminessensiyalanadi, katalizator (mis, marganes, temir, kobalt va boshqalar) ta'sirida yoriqligi ortadi. Xemiluminessent reaksiyalar ham kimyoviy tahlilda qo'llaniladi.

1.3. Analitik reaksiya va reagentlarning turlari

Analitik reaksiyalar va analitik reagentlar spetsifik (xos, xususiy), selektiv (tanlab ta'sir etuvchi) va guruh (ionlar guruhiga bir xilda ta'sir etuvchi) turlarga ajratilgan.

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

Masalan, agar eritmada molekular yod J_2 (aniqrog'i uchyo did ioni J_3^-) bo'lsa, unga yangi tayyorlangan kraxmal eritmasi qo'shilganda ko'k rang hosil bo'ladi. Bu jarayon qaytar bo'lib, molekular yod yo'qolishi bilan (masalan, u yodid J^- ioniga qaytarilganda) eritmaning ko'k rangi yo'qoladi. Mazkur reaksiya 1815-yil nemis olimi F.Shtromeyer tomonidan ixtiro etilgan bo'lib, xanuzgacha kimyoviy sifat va miqdoriy tahlilda qo'llanib kelinadi.

Griss—Ilshva reagenti (α -naftilamin bilan sulfanil kislota $\text{HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$) sirka kislotali sharoitda nitrit ioni bilan qizil rangdagi azobo'yoq hosil qiladi:

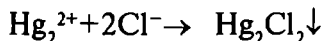
Piridilazonaftol surma (III) kationini ochish uchun spetsifik reagent sifatida taklif etilgan.

Spetsifik analitik reagent va 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.

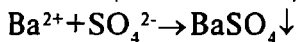
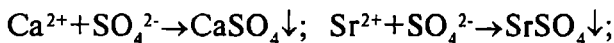
Guruh reagenti va reaksiyalari, selektiv reaksiyalarning bir turi bo'lib, bir guruh ionlarning barchasiga bir xil analitik samara berib, mazkur guruhni ochishga vosita bo'ladi.

Masalan, vodorod xlorid kislotasi va uning suvda eruvchan tuzlari (NaCl, KCl, NH₄Cl va hokazo) bir valentli kumush Aq⁺ "bir valentli" simob Hg₂²⁺ va ikki valentli qo'rg'oshin Pb²⁺ 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⁻ anioni bajaradi.



Shunga o'xshash sulfat kislota va uning suvda eruvchan tuzlari (Na₂SO₄, K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄ va hokazo) ikki valentli kationlar (kalsiy Ca²⁺, stronsiy Sr²⁺ va bariy Ba²⁺) guruhiga—guruh reagentidir.

Mazkur kationlar bilan sulfat SO₄²⁻ ioni (guruh reagenti) suvda oz eruvchan oq cho'kmalar hosil qiladi:



Kation va anionlarning boshqa guruhlari uchun ham guruh reagentlari mavjud.

1.4. Analitik reaksiyalar sezgirligining tavsifi

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'ladi), 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.

Analitik reaksiya sezgirligi eritmadagi modda (ion, molekula) larni ochish imkonini belgilaydi. Reaksiya sezgirligi **suyultirish chegarasi** V_{lim} , **chegaraviy konsentratsiya** C_{lim} (yoki C_{min}), chegaraviy suyultirilgan eritmaning **minimal hajm** V_{min} , **ochish chegarasi** (ochish minimumi) m va **sezgiriklik ko'rsatkichi** 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.

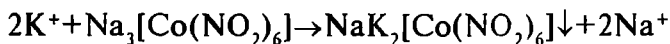
Misol. Suvli eritmadagi mis Cu^{2+} kationini ammiak bilan ochish (yorqin ko'k rangli ammiakli kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ hosil bo'lishi) sezgirligi—suyultirish chegarasi 250000 ml/g ($V_{\text{lim}}=2,5 \cdot 10^5$ ml/g) ya'ni mazkur analitik belgini kuzatilishi uchun 250000 ml suvda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

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

Masalan, suvli eritmadan kaliy K^+ ioni natriy geksanitrokobaltat $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ta'siridagi analitik reaksiya bilan ochilganda



suvda oz eruvchan sariq kristall cho'kma $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ hosil bo'ladi. Mazkur analitik reaksiyaning chegaraviy konsen-

tratsiyasi $C_{\text{lim}}=10^{-5}$ 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+} ionining ammiak bilan ochish reaksiyasi chegaraviy konsentratsiyasi $C_{\text{lim}}=4 \cdot 10^{-6}$ g/ml bo'lib, eritmada kamida $V_{\text{min}}=0,05$ ml olinishi kerak, ya'ni 0,05 ml dan kam hajmli chegaraviy suyultirilgan eritmada 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 ($1 \text{ mkg}=10^{-6}$ g) ifodalanadi. Ba'zan yunoncha γ (gamma) harfi bilan $1 \text{ mkg}=1\gamma$ belgilanadi.

Ravshanki,

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

Shunday qilib, mis (II) ionini ammiakli kompleks $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ holida aniqlashning $C_{\text{lim}}=4 \cdot 10^{-6}$ g/ml chegaraviy konsentratsiyadagi va chegaraviy suyultirilgan eritmaning $V_{\text{min}}=0,05$ ml minimal hajmdagi ochish chegarasi (ochilish minimumi)ning qiymati:

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

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

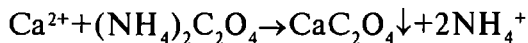
Analitik reaksiyaning sezgirlik ko'rsatkichi quyidagicha hisoblanadi:

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

Analitik reaksiyaning ochilish 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 modda 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 ml eritmadagi ochiluvchi moddaning mg yoki mkg miqdori bilan boshqacha aytganda, yuqorida keltirilgan C_{lim} ni mg/ml yoki mkg/ml ko‘rinishlarida ifodalanadi. Masalan, kalsiy Ca^{2+} ionini ammoniy oksalat bilan ochish reaksiyasining sezgirligi



“Reaksiyaning chegaraviy sezgirligi 1 ml eritmada 0,0035 mg(3,5 mkg)” ko‘rinishida ifodalanadi. Demak:

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

1.5. Namunani tahlilga tayyorlash

1.5.1. o‘rtacha namuna olish

Sifat va miqdoriy tahlil obyektlari (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 hokazo), suyuq fazalar (emulsiya) kabi holatda bo‘lishi mumkin. Tahlilni bajarish uchun tahlil etiluvchi ashyo (modda)dan 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 qismi (fazalar, qatlamlar va hokazo)ga tegishli o‘rtacha tarkibni o‘zida mujassam etgan bo‘lishi kerak.

Faqat bir xil agregat holatdagi gomogen (bir jinsli) obyektlardan 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'rtacha namuna olish me'yoriy hujjat (MH) larda belgilab qo'yiladi. Masalan, dorivor modda substansiyasi, xomashyo, turli dori shakllari (ko'zga tomiziladigan suyuq dori, inyeksiya uchun dori shakllari, kapsula, malham, damlama, qaynatma, tindirma (nastoyka, kukun, sirop, suspenziya, tabletka, granula, ekstrakt, emulsiya va hokazo)ni tahlil etish uchun ularni tahlilga tayyorlash va o'rtacha namuna olishning umumiy hamda xususiy Farmakopeya maqolalari va boshqa MH 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 xomashyosi (bargi, o'ti, guli, mevasi, urug'i, po'stlog'i, ildizi va ildizpoyasi va hokazo) 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 xomashyoning 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 (C 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, namunasini tahlilga tayyorlash uchun olingan analitik namuna teshiklarining diametri 1 mm bo'lgan elakdan o'tadigan darajada maydalanadi, elakdan o'tkazilgach kukun-ning 0,3 grammi tahlil uchun ishlatiladi.

O'rtacha namuna olishda maxsus usublardan tashqari ba'zi umumiy usublar ham qo'llaniladi, buning uchun turli taqsimlagich (dozatorlar va hokazo)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, zarralarining 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 zarralardan 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 holda 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 tola-

laridan tayyorlangan elaklar ishlatiladi. Farmatsevtik tahlilda zarra o'lchamiga ko'ra kukunlar: yirik, o'rtacha yirik, o'rtacha mayda, juda mayda, o'ta mayda kukunlarga tasniflanadi. Zarralar maydalash darajasi ko'rsatilmagan hollarda, zarraning ko'ndalang kesimi 0,150 mm dan ortmaydi 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 % 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 (an'anaviy) choraklash* usulida yoki mexanik taqsimlagich vositasida bajariladi. Namuna tayyorlashning bu jarayoni bir jinsli bo'lgan kukun namunasi tayyorlash maqsadida amalga oshiriladi.

1.3-jadval

Kukunning 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 1,0 ± 0,070 0,5 ± 0,050	Doira Doira Doira
	Kvadrat teshikli mato	1,898 ± 0,171 0,990 ± 0,089 0,472 ± 0,043	Kvadrat Kvadrat Kvadrat

O'rtacha yirik	Ipak mato	0,310 ± 0,040 0,300 ± 0,040 0,250 ± 0,035	Ko'p burchak Ko'p burchak Ko'p burchak
	Kapron tolasi	0,329 ± 0,032 0,294 ± 0,031	Kvadrat Kvadrat
O'rtacha mayda	Ipak mato	0,200 ± 0,03	Ko'p burchak
	Kapron mato	0,219 ± 0,022 0,195 ± 0,021	Kvadrat Kvadrat
Mayda	Ipak mato	0,160 ± 0,025 0,150 ± 0,025	Ko'p burchak Ko'p burchak
	Kapron mato	0,156 ± 0,016 0,143 ± 0,015	Kvadrat Kvadrat
Judamayda	Ipak mato	0,120 ± 0,02	Ko'p qirralik
	Kapron mato	0,122 ± 0,013	Kvadrat
O'tamayda	Ipak mato	0,090 ± 0,015 0,065 ± 0,015	Ko'p burchak Ko'p burchak
	Kapron mato	0,093 ± 0,009	Kvadrat

Choraklash usulida qismlarga ajratish quyidagicha bajari-ladi. Elangan kukun tekis gorizontaal yuzaga „gumbaz“ shak-lida tushirilib, keyin aylana yoki kvadrat shaklida bir tekis yoyiladi. Yoyilgan namuna kukuni to'rtta bir xil qism (ayla-naning 4 ta sektoriga yoki kvadratni diagonallari bo'yicha to'rtta uchburchak shakl)ga bo'linadi. Ikki qarama-qarshi qis-mini ajratib olib, aralashtirib yana choraklanadi.

Choraklash bosh namuna massasi analitik namuna massa-siga yetguncha takrorlanadi. Namuna olishning boshqa turla-riga nisbatan, choraklash usulida, tahlil etiluvchi ashyo zarrala-rining 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.

1.5.2. Namunani eritish

Tahlilni boshlash uchun qattiq namuna tegishli erituvchida, jumladan suv, kislotalarning 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 konsentrlangan eritmalarida eritib ko'riladi: sirka kislota CH_3COOH , xlorid kislota HCl , nitrat kislota HNO_3 , sulfat kislota H_2SO_4 va hokazo.

Agar modda kislotalarni na suyultirilgan va na konsentrlangan eritmalarida erimasa, uni „shoh arog'i“da, ya'ni konsentrlangan 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 Na_2CO_3 yoki potash K_2CO_3 eritmalarida qaynatib, chayindi to'kib yuboriladi, bu amalni 3—4 marta takrorlanadi yoki namunaning bir qismini ana shu tuzlar bilan, ishqoriy metallar gidrosulfatlari (NaHSO_4), kaliy piro-sulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, ishqor yoki boshqa moddalar bilan suyuqlantiriladi. Shu kabi ishlovlar natijasida ba'zi kationlar kislotalarning suvdagi eritmalarida erib ketuvchi karbonatlar, asosli tuzlar, gidroksid yoki oksidlarga aylanadi.

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

1.6. I bobga doir misol va masalalar

1.6.1. Misollar

1. Suvli eritmadagi kalsiy Ca^{2+} ionini sulfat ioni bilan oq mayda kristallik kalsiy sulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cho'kmasini hosil bo'lish reaksiyasi $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bo'yicha

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

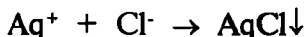
Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini V_{min} va uning chegaraviy konsentratsiyasi $C_{\text{lim}} = C_{\text{min}}$ qiymatlarini hisoblang.

Yechilishi:

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

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

2. Kumush Ag^+ kationini xlorid ionlari vositasida, oq, kumush xlorid AgCl cho'kmasi hosil qilib ochish reaksiyasida



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

Reaksiyaning chegaraviy konsentratsiyasi C_{lim} va chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi V_{min} ni hisoblang.

Yechilishi:

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

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

3. Kaliy K^+ kationini suvdagi eritmadan ochishda kaliy va qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II) $\text{K}_2\text{Pb}[(\text{Cu}(\text{NO}_2)_6)]$ hosil bo'lish mikrokrystaloskopik reaksiyasi ochish minimumi $m=0,03$ mkg= $0,03$ γ va chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi $V_{\text{min}}=0,001$ ml bo'lsa, tahlil etiluvchi eritmaning chegaraviy konsentratsiyasi va chegaraviy suyultirish qiymatlarini hisoblang.

Yechilishi:

C_{lim} ni hisoblaymiz:

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

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

4. Kumush Ag^+ kationini kumush nitrat $C(\text{AgNO}_3) = 0,0004$ 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 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$.

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^+ ion konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$C_{\text{lim}} = C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Ag}^+) / 10^3 = 0,0004 \cdot 107,868 / 10^3 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml, bu yerda } M(\text{Ag}^+) \text{ kumushning atom massasi.}$$

C_{lim} ma'lum bo'lsa m va V_{\min} qiymatlarini hisoblash mumkin $m = C_{\text{lim}} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ mkg} = 0,8 \text{ } \gamma$.

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

5. Temir (III) Fe^{3+} kationlarini tiosianat NCS^- ionlari bilan eritmani qizil rangga bo'yaydigan temir (III) ning tiosinatli kompleksi hosil bo'lish reaksiyasi bilan ochish mumkin $\text{Fe}^{3+} + n\text{NCS}^- + (6-n)\text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ (bunda $n = 1, 2$). 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, Fe^{3+} ionining ochish minimumi va suyultirish chegarasini hisoblang.

Yechilishi:

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

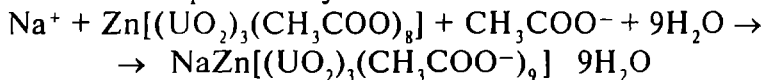
C_{lim} hisoblangach V_{lim} va m ni hisoblaymiz:

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

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

1.6.2. Masalalar

1. Natriy kationini suvdagi eritmadan ruxuranilasetat bilan mikrokristalloskopik reaksiya:

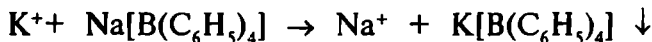


vositasida $V_{\min} = 0,05$ ml hajm eritmadan ochish minimumi $m = 0,125$ mkg = $0,125$ γ . Suyultirish chegarasini hisoblang (*Javobi*: $4 \cdot 10^5$ ml/g).

2. Kaliy K^+ kationini geksaxlorplatinat ioni bilan sariq rangli kaliy geksaxlorplatinat cho'kmasini hosil qilish $2K^+ + [PtCl_6]^{2-} \rightarrow K_2[PtCl_6] \downarrow$ reaksiyasining suyultirish chegarasi $1 \cdot 10^4$ ml/g. Agar chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi $V_{\min} = 0,05$ ml bo'lsa, shunday eritmadan kaliy kationining ochish chegarasi m ni hisoblang (*Javobi*: 5 mkg = 5 γ).

3. Kaliy K^+ kationi natriy gidrotartrat $NaHC_4H_4O_6$ bilan oq kristall kaliy gidrotartrat cho'kmasi hosil bo'lishi uchun K^+ ionining chegaraviy konsentratsiyasi $C_{\lim} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ g/ml bo'lishi kerak. Mazkur reaksiya bilan kaliy ioni ochilishi mumkin bo'lgan kaliy xlorid eritmasini eng kam molar konsentratsiyasini hisoblang (*Javobi*: $0,031$ mol/l).

4. Kaliy kationini natriy tetrafenilborat $Na[B(C_6H_5)_4]$ bilan reaksiyasi



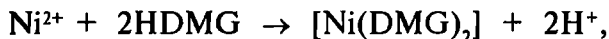
uchun kaliy kationini ochish minimumi $m = 1$ mkg, suyultirish chegarasi $V_{\lim} = 5 \cdot 10^4$ ml/g ekanligi aniqlangan. Kaliy kationlari chegaraviy konsentratsiyasi va chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini hisoblang (*Javobi*: $2 \cdot 10^{-5}$ g/ml; $0,05$ ml).

5. Kaliy kationini natriy, qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II) $Na_2Pb [Cu(NO_2)_6]$ bilan ochish reaksiyasining

$2K^+ + Na_2Pb [Cu(NO_2)_6] \rightarrow 2Na^+ + K_2Pb [Cu(NO_2)_6] \downarrow$ suyultirish chegarasi $V_{\lim} = 6,6 \cdot 10^3$ ml/g va eritmaning minimal hajmi $V_{\min} = 10^{-3}$ ml. Kaliy kationini ochish minimumi va chegaraviy konsentratsiyasi C_{\lim} ni hisoblang (*Javobi*: $0,15$ mkg = $0,15$ γ ; $1,5 \cdot 10^{-4}$ g/ml).

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

7. Suvli eritmadagi nikel Ni^{2+} kationi organik reagent dimetilglioksim (Chugayev reagenti) bilan pushti-qizil rangli nikel (II) bisdimetilglioksimati kompleksi cho‘kmasi hosil bo‘lishi belgisiga ko‘ra ochilishi mumkin



bunda 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 $m = 0,16 \text{ mkg} = 0,16 \gamma$, suyultirish chegarasi $V_{\text{lim}} = 3 \cdot 10^5 \text{ ml/g}$. Chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmini V_{min} hisoblang (*Javobi*: 0,05 ml).

8. Kalsiy kationini suvli eritmadan oksalat-ion bilan oq cho‘kma CaC_2O_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 kalsiy xlorid (CaCl_2) eritmasining molar konsentratsiyasi $C(\text{CaCl}_2) = 0,0001 \text{ mol/l}$ dan va minimal hajmi $V_{\text{min}} = 0,01 \text{ ml}$ dan kam bo‘lmasligi shart. Reaksiyaning ochish minimumi m va suyultirish chegarasini hisoblang (*Javobi*: 0,04 mkg = 0,04 γ ; $2,5 \cdot 10^5 \text{ ml/g}$).

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

10. NH_4^+ kationi Nessler reaktivi $(\text{K}_2[\text{HqJ}_4])$ kompleksini ishqordagi eritmasi ta’sirida $[\text{Hq}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O}$ tarkibli qizil-qo‘ng‘ir cho‘kma hosil bo‘lishiga ko‘ra ochilishi mumkin: $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HqJ}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{Hq}_2\text{N}]\text{J} \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 7\text{J}^- + \text{H}_2\text{O}$. Ammoniy kationlarini mazkur reaksiya bilan ochish minimumi 0,05 mkg = 0,05 γ va chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi $V_{\text{min}} = 0,05 \text{ ml}$ ga teng. Chegaraviy konsentratsiya va suyultirish chegarasini hisoblang (*Javobi*: $1 \cdot 10^{-6} \text{ g/ml}$; $1 \cdot 10^6 \text{ ml/g}$).

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



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

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

13. Sezgirligi yuqori bo'lgan ekstraksion-fotometrik usulda kupferon organik reagenti bilan Aluminiy Al^{+3} kationini aniqlash mumkin bo'lgan, konsentratsiyasi $0,4$ mkg/ml. Aluminiy kationining chegaraviy konsentratsiyasi 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 $V_{\text{lim}} = 6,25 \cdot 10^6$ ml/g. Chegaraviy suyultirilgan eritmadagi C_{lim} va nikelni molar konsentratsiyasining $C(\text{Ni}^{2+})$ 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-absorbsion usulda, organik reagent salitsil kislotasini qo'llash vositasida aniqlash mumkin. Bunda Ag^+ ionning minimal molar konsentratsiyasi $C(\text{Ag}^+) = 9,3 \cdot 10^{-8}$ 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).

Tariximizni bilmasak, yutuqlarimiz manbaini bilmaymiz va o'tmishdagi xatolarni takrorlaymiz; qayerdaligimizni bilmasak borar manzilimiz, maqsadimizni ham anglamaymiz.

*AQSh Farmakopeyasi ijroiya direktori
Jerom A. Galperin,*

*(«The Spirit of Voluntarism. A Legacy of Commitment and Contribution. The United States Pharmacopoeia 1820—1995».
By Lee Anderson and Gregory J. Higby.
USPC. 1995 kitobining muqaddimasidan)*

II BOB

ANALITIK KIMYO (ANALITIKA) RIVOJLANISHINING QISQACHA TARIXI

2.1. Kirish

Analitik kimyo (Analitika) rivojlanishining tarixi kimyo fani rivojlanishi bilan chambarchas bog'liq. Tabiiy obyektlar, ashyolar, ozuqa mahsulotlari tarkibi va ulardagi iflosliklarni aniqlashning amaliy uslublari juda qadim zamonlardan beri yig'ilib, yuz ming yillar davomida umumlashtirilib kelingan.

Qadimiy davrida. Qadim ajdodlarimiz oltin, kumush, temir, qo'rg'oshin, kaliy, mis va boshqa qator metallarni bilganlar, ulardan o'z hayotiy ehtiyojlari uchun foydalanganlar. Shu metallar va boshqa moddalardan foydalanish jarayonida o'z zamonlariga mos tahlil usullarini ishlab chiqqanlar. Feofrastning (eramizdan oldingi 342—287 y.) “Toshlar haqida” kitobida, oltinning tozaligini aniqlash, moddalarning “solishtirma og'irligi” ni aniqlash haqida ma'lumotlar keltirilgan. Arximed davridan (eramizdan oldingi 287—212 y.) ma'lum bo'lgan bu usul o'z ahamiyatini bugun ham yo'qotgani yo'q. Eramizdan oldingi I asrda Vitruviy suvning tozaligini uni haydalganda qolgan qoldiq asosida aniqlagan.

Alkimyo davrida (III—XV asrlar) tajribaviy qismga asos solindi va ko'p moddalarning xossalari o'rganildi. Alximiklar oddiy metallardan oltin olaolmagan bo'lsalarda juda ko'p kimyoviy moddalarni topganlar va ularning ishlatish yo'llarini ishlab chiqqanlar. O.Fayzullayevning "Analitik kimyo asoslari" darsligidagi ma'lumotlarga ko'ra "Vatandoshlarimiz" A.R.Beruniy (973—1048 y.) va A.R.Xaziniylar (XII asr) analitik kimyoning rivojlanishiga sezilarli hissa qo'shganlar. A.R.Beruniy va A.R.Xaziniy ko'pgina moddalarning solishtirma og'irliklarini juda katta aniqlik bilan aniqlashgan, bu qiymatlar hozirgilaridan juda kam farq qiladi. A.R.Xaziniy o'sha zamon uchun nihoyatda sezgir, uchinchi xonagacha aniqlik bilan tortishga imkon beradigan tarozi yasagan. O'zining "Tarozi va donolik haqida" degan kitobida o'lchashning aniqligiga juda katta e'tibor bergan. Abu Ali ibn Sino (980—1037) tabiiy birikmalar negizida ko'plab dori-darmonlar olgan, ularning tarkibini, ta'sir mexanizmi (farmakologiyasi)ni o'rgangan, o'simliklardan olingan dorilarning ta'siri ularning tarkibi bilan bog'liqligini va dori-darmonlarni tayyorlash hamda tahlil usullarini bayon qilgan. Simobning metall ekanligini, har qanday metallardan oltin olishga urinayotgan alximiklarni urinishlari esa behuda ekanligini bayon etgan.

Yatrokimyo davrida (tibbiyot kimyosi). (XV — XVII asrlar) moddalarni tekshirish uchun ularni eritmalarga o'tkazish usullari, bugungi kunda ham juda muhim bo'lgan ko'plab reaksiyalar ixtiro etildi. Mashhur Xakim Paratsels (1493—1541) "(Analitik) kimyo biz uchun terapiya, fiziologiya va patologiya sirlarini ochadi, kimyosiz biz qorong'ilikda daydib yurgan bo'lar edik", deb bu davr kimyosiga yuqori baho bergan. Yatroximiklar moddalarni birinchi bo'lib kislota, ishqor va tuzlarga ajratganlar.

Flogiston davrida (XVII — XVIII asrlar) sanoat rivojlanihi juda ko'p muammolarni keltirib chiqardiki, ularni faqat analitik usullar yordamida hal qilish mumkin edi.

XVII asrning ikkinchi yarmida boshlangan tahlil amallari va uslublarini tartibli, ilmiy asoslash ishlari bizning davrimizda ham davom etmoqda. XIX asr boshida kimyoviy sifat tahlilga

asos bo'lgan ko'pchilik reaksiyalar ixtiro etilgan bo'lsa, XIX asr o'rtalarida kimyoviy-miqdoriy tahlilning asoslari ishlab chiqildi. XIX asrning ikkinchi yarmidan tahlilni uskunaviy (fizik va fizik-kimyoviy) usullari shakllana boshlandi va XX asr davomida tez rivojlandi.

Fizika, umumiy va noorganik, organik, koordinatsion hamda fizik-kimyos fanlariga tamal toshi qo'yilgach, analitik kimyoning nazariy asoslari rivojlana bordi.

Rus olimi Yu.A.Zolotovning aytishicha, Lomonosovgacha ham Rossiyada tahliliy, texnologik va farmakologik yo'nalishdagi kimyoviy laboratoriyalar bo'lgan, ammo birinchi bor ilmiy tadqiqot laboratoriyasini Lomonosov barpo etgan. Kimyoviy tahlilning ayrim uslublari yuz yillardan beri qo'llanib kelinayotgan bo'lsa ham "kimyoviy tahlil" iborasi birinchi bor fanga 1654- yili ingliz R.Boyl (1627—1691) tomonidan kiritilgan. Shved olimi T.U.Bergman (1735—1784) tahlilning yangi usullarini ixtiro etish jarayonida o'zidan oldin ma'lum bo'lgan ishlar va kimyoviy tahlilga doir o'z tadqiqotlarini jamlab, tartibli tizimga keltirgach, tarqoq holdagi kimyoviy tahlil turlari — analitik kimyo faniga aylana boshladi.

Maxsus analitik kimyoga bag'ishlangan umumlashtirilgan dastlabki ishlar ancha keyin paydo bo'ldi. 1790-yilda "To'liq kimyoviy namuna palatasi" nomi ostida nemis olimi I.F.A. Gettling (1753—1809) tomonidan analitik kimyoga doir dastlabki kitob chop etilgan. Keyinroq 1796-yilda Rossiyada V.M.Severginning (1765—1826) "Ma'dan suvlarni tekshirish uchun qo'llanma", 1800-yil. — "Dorilar chinligi va tozaligini tekshirish uslublari", 1801-yil. — "Na'muna san'ati yoxud metall ma'dan va boshqa qazilmalarni kimyoviy tekshirish qo'llanmasi" nomli ishlari chiqa boshladi.

1801- yilda nemis olimi V.A.Lampadiusning "Mineral (ma'dan) moddalar kimyoviy tahlili uchun qo'llanma" asari nashr etildi. 1821- yil Germaniyada K.Pffaffning (1773—1852) o'z davri uchun to'liq va mukammal hisoblangan "Kimyogar, davlat shifokori, dorishunos, hosilotchi va ma'danshunoslar uchun analitik kimyodan qo'llanma" asari chop etildi. Shun-

dan keyin analitik kimyoga doir umumiy qo'llanmalar, ayniqsa Germaniyada muntazam chop etila bordi.

Jumladan, o'z davrida mashhur bo'lgan G.Rozening (1795—1864) “Analitik kimyodan qo'llanma” (1829), K.R.Frezenius (1818—1897) “Kimyoviy sifat tahlil uchun qo'llanma”, (1841) va “Miqdoriy tahlilga kirish” (1846), K.G.Shvarsning (1824—1890) “Miqdoriy tahlil haqida” (1850) nomli titrimetrik tahlildan birinchi qo'llanmasi, F.Morning (1806—1879) “Titrlashning kimyoviy-analitik usullari darsligi” (1 qism 1855 y. 2 qism 1856-y.), V.Ostvaldning (1853—1932) “Analitik kimyoning nazariy asoslari” (1894) kitobi va boshqalar chop etildi.

Rossiyada, V.M.Severgindan keyin, 1871- yilda N.A.Men-shutkin (1842—1907) birinchi marta “Analitik kimyo” dars-ligini chop ettirgan. Darslik “Sifat tahlil” va “Miqdoriy tahlil” bo'limlaridan iborat bo'lib, 16 marta qayta nashr etilgan (oxirgi 16 nashri 1931 yilda). Keyinchalik rus tilida juda ko'p ajoyib darslik va qo'llanmalar yozilgan bo'lib, ulardan ayrimlari: V.N. Alekseyev “Yarim mikrometod bilan qilinadigan kimyoviy sifat analiz kursi” T., “O'qituvchi” 1975; V.N. Alekseyev “Miqdoriy analiz” T., “O'qituvchi” 1976- o'zbek tilida nashr etilgan. 1996-yilda Yu.A.Zolotov tahriri ostida chop etilgan 2 jildlik “Analitik kimyo asoslari” (birinchi kitobi: “Umumiy savollar. Ajratish usullari”, ikkinchi kitobi: “Kimyoviy tahlil usullari”) kitobi zamonaviy fundamental nashr bo'lib, 2003 yil O.Fay-zullayev tomonidan nashr etilgan “Analitik kimyo asoslari” darsligi ko'p jihatlaridan o'xshash. 2003 yil M.V.Sh. nashriyo-tida Yu.Ya. Xaritonov muallifligida nashr etilgan “Ана-литическая химия. Аналитика” nomli 2 jilddan iborat darsligi farmatsiya va tibbiyot yo'nalishidagi mutaxassislarga g'oyat yuksak darajada ixtisoslashtirilgan eng zamonaviy darslik bo'lgani uchun uning asosida o'zbek tilida mazkur darslikni yozish maqsadga muvofiq deb topildi.

Analitik kimyodan birinchi ilmiy jurnalni “Zeitschrift fir Analytische Chemie” 1862- yili Germaniyada K.R.Frezenius ta'sis etgan va bugungi kungacha nashr etilmoqda. 1875- yildan

Angliyada “Analitik” (“The Analyst”) jurnali chop etila boshladi. Keyinchalik analitik kimyo jurnallari boshqa mamlakatlarda ham chiqqa boshladi. Rossiyada “Журнал аналитической химии” 1946- yildan, “Заводская лаборатория” 1932- yildan nashr etiladi. Kimyoviy farmatsevtik tahlilning ko‘p masalalari 1967- yildan chop etilayotgan “Химико-фармацевтической журнал” va 1952- yilda asos solingan “Фармация” jurnallarida yoritiladi. O‘zbekistonda “O‘zbek kimyo jurnali” va “Kimyo va farmatsiya” jurnallari chop etiladi.

Farmatsevtik preparatlar, dori xomashyosining sifat va miqdoriy tahlili rivojlangan mamlakatlarning Farmakopeya asosiy qo‘llanmalarida mufassal bayon etilgan. Rossiya Farmakopeyasining birinchi nashri 1866- yili chiqarilgan. 1968- yilgacha yana to‘qqiz nashri nashr etildi. Ohirgi 11 nashrning ikki qismi 1987- va 1990- yillarda chop etildi. Mustaqil O‘zbekiston Respublikasining Davlat Farmakopeyasi ta‘sis etish arafasida turibdi.

XX asrning o‘rtalaridan boshlab, analitik kimyo fanining nazariy va amaliy sohasining rivojiga, farmatsevtik tahlil, darslik va qo‘llanmalar yozishga mashhur rus olimlari: V.N.Alekseyev, I.P.Alimarin, A.P.Arzamassev, A.K.Babko, A.I.Busev, V.P.Vasilev, Yu.A.Zolotov va uning maktabi, A.P.Kreshkov, Yu.Yu.Lure, Yu.S.Lyalikov, N.A.Tananayev, F.M.Shemyakin, Yu.Ya.Xaritonov va boshqalar bilan bir qatorda o‘zbek olimlari: Sh.T.Tolipov, R.X.Jiyanbayeva, M.A.Azizov va uning maktabi, N.G‘aniyev, N.A.Parpiyev, N.B.Boboyev, K.Z. Raxmatullayev, O.Fayzullayev, M.Mirkomilovalar samarali hissa qo‘shganlar.

2.2. Kimyoviy sifat tahlili

Mumtoz, kimyoviy sifat tahlil anorganik kation va anionlar (va eng oddiy organik anionlar asetat-ion CH_3COO^- hamda aksalat-ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) tahlili misolida rivojlangan. Funktsional guruhlarga xos reaksiyalar asosida birikmani ochishga asoslangan organik birikmalarning sifat tahlili organik kimyoning rivojlantirishiga parallel ravishda rivojlanib, ko‘pchilik dorilar organik

tabiatga ega bo'lganligi sababli, farmatsevtik tahlilda keng qo'llana bordi.

XIX asr boshidayoq noorganik kation va anionlarga xos, ko'pgina tarqoq kimyoviy reaksiyalar ma'lum edi, faqat o'sha davrda “kation” va “anion” tushunchalari bo'lmagan va kimyoviy birikmaning bunday tarkibiy qismlarini nomlashda boshqacha atamalar qo'llanilgan.

XVIII asrning eng mashhur analitik-tahlilchi olimi T.Bergman sifat va miqdoriy tahlil usullarini ishlab chiqqach, fransiya kimyogari L.J.Tenar (1777—1857) ba'zi kationlarning metall sulfidlari xossalariga asoslangan tizimli sifat tahlilini qo'lladi.

Nemis kimyogari Genrix Roze (1795—1864) 1829- yili nashr etgan “Analitik kimyodan qo'llanma” asarida metall birikmalarining ishtirokida boradigan qator analitik reaksiyalarni ma'lum mantiqiy tizimga joylashga muvaffaq bo'lgan. U ishlab chiqqan metallar (zamonaviy tilda—metallar kationlari) ning tizimli sifat tahlilining umumiy chizmasi—kimyoviy reagentlarni (xlorid kisloata, vodorod sulfid, nitrat kisloata, ammiak eritmasi va boshqalar) tahlil etiluvchi eritmaga va shu eritmaning tarkibiy qismlaridan hosil bo'lgan birikmalarga, ma'lum izchillikda ta'sir etishiga asoslangan. G.Roze tizimidagi boshlang'ich eritmada o'sha davrda ma'lum bo'lgan ko'pchilik metallar: kumush, simob, qo'rg'oshin, oltin, surma, qalay, mishyak, kadmiy, vismut, mis, temir, nikel, kobalt, rux, marganes, aluminiy, bariy, stronsiy, kalsiy, magniy tuzlari bo'lgan. Bu yerda elementlar Roze tizimiga muvofiq ajratish yoki ochish tartibida keltirilgan.

1841- yili nemis olimi K.R.Frezenius “Kimyoviy sifat tahlil uchun qo'llanma” asarida ko'pgina elementlarning yanada mukammalroq tahlil tizimini keltirgan. Tizimli tahlil chizmasini tuzish uchun u o'z nuqtayi nazaridan eng muhim bo'lgan metallar yoki ularning birikmalarini ajratib olib, ularni oltita guruhga bo'lgan: **birinchi guruh** — kaliy, natriy, ammoniy; **ikkinchi guruh** — bariy, stronsiy, ohak, magneziya; **uchinchi guruh** — gilmoya va xrom oksidi; **to'rtinchi guruh** — rux.

marganes, nikel, kobalt va temir oksidlari; *beshinchi guruh* — kumush, simob, qo'rg'oshin, vismut, mis, kadmiy oksidlari; *oltinchi guruh* — oltin, platina, surma, qalay oksidlari, arsenit va arsenat kislotalari.

Ana shu tizim uchun undagi har bir metallni ochishga imkon beradigan tizimli sifat tahlil chizmasini ishlab chiqqan.

K.R.Frezenius chizmasida G.Roze chizmasiga nisbatan kamroq reagentlar ishlatilgan. Chizmaning o'zi juda mukammal ishlab chiqilgan. Aslida kationlarning zamonaviy tizimli kimyoviy sifat tahlil chizmasi K.R.Frezenius chizmasiga asoslangan.

G.Roze va K.R.Frezeniuslarning kationlarning tizimli tahlil chizmalari turli metallar xossalarning bir-biriga o'xshash yoki farqlarini ilg'ashga imkon beruvchi ko'p sonli tajribalarning umumlashma solishtiruviga asoslangan bo'lib, xossalardagi o'xshashlik yoki farqning tabiati hali noma'lum edi. 1869-yilda D.I.Mendeleyev (1834—1907) davriy qonunni kashf etgandan keyingina, metallarning u yoki bu analitik guruhga mansubligini chuqur ilmiy asoslangan sabablari bayon etildi, keyinroq (XX asrda) turli metallar xossalardagi o'xshashlik yoki farq ular atomlarning elektron tuzilishi asosida tushuntiriladigan bo'ldi.

XIX asrda kimyoviy tahlilda organik reagentlar qo'llana boshlandi. Yodni kraxmal bilan ko'k rang hosil qilish reaksiyasi 1815-yildayoq nemis kimyogari F.Shtromeyer (1776—1835) tomonidan ixtiro etilgan edi. Hozirgi kunda ham kraxmalning yangi tayyorlangan eritmasi erkin yod molekulasi uchun maksimum organik reagent sifatida qo'llab kelinmoqda.

1879-yilda nemis olimi P.Griss (1829—1888) α -naftilamin va sulfanil kislota aralashmasining tarkibida nitrit ionlari bo'lgan eritmalarda qizil rang hosil qilishi sababli nitritlarga o'ta xos bo'lgan organik reagent sifatida taklif etgan. Keyinchalik (1889 y.) bu reaksiya venger kimyogari L.Iloshva (1851—1936) tomonidan batafsil o'rganib, chiqilgan. Gris—Iloshva reagenti deb ataluvchi α -naftilamin va sulfanil kislota aralashmasi hozir ham nitrit ioniga o'ta xos organik reagent sifatida ishlatiladi.

1885-yil nemis jurnalida e'lon etilgan ilmiy ishda rus kimyogari M.A.Ilinskiy (1856—1941) nemis kimyogari G.Knorre bilan

hamkorlikda α -nitrozo — β -naftolni kobaltni (nikel ishtirokida ham) ochuvchi xos reagent sifatida taklif etgan.

1905-yili rus kimyogari L.A.Chugayev (1873—1922) dimetilglioksimni nikel (II) ioni uchun spetsifik organik reagent sifatida tavsiya etgan. Bu reagent Ni^{2+} ioni bilan pushti-qizil rangli cho'kma hosil qiladi.

Keyingi yillarda sintez qilinib tahlil uchun tavsiya etilgan qator organik analitik reagentlar bugungi kunda keng qo'llanib kelinmoqda.

Tekshiriluvchi eritmaning bir tomchisida o'ziga xos shakldagi kristallar hosil bo'lishini mikroskop ostida kuzatiladigan—mikrokristalloskopik reaksiyalarni ham kationlarning sifat tahlilida muhim ahamiyati bor. 1794—1798-yillarda dorishunos (Peterburgdagi dorixona sohibi) Peterburg Akademiyasining akademigi T.E.Lovits (1757—1804) birinchi bo'lib mikrokristalloskopik reaksiyani xloridlar va boshqa tuzlar chinligini aniqlash uchun qo'llagan. Bu sohadagi tadqiqotlar fransiya tabiatshunosi F.V.Raspa (1794—1878), chex ma'danshunosi E.Borisski (1840—1884), nemis kimyogari K.Xausxofer (1839—1895), gollandiyalik tadqiqotchi T.Berens (1842—1905) va boshqalar tomonidan davom ettirildi.

1871-yilda E.Boritski "Ma'dan qazilma va minerallarni yangicha kimyo-mikroskopik tahlil asoslari" nomli kitobini chop ettirdi. 1885-yilda K.Xausxofer "Mikroskopik reaksiyalar" asarini nashr ettirgan. 1894—1898-yillarda T.Berens nashr ettirgan "Mikrokimyoviy tahlil uchun qo'llanma" asarida 59 element birikmalari kristallarining shakllarini (jumladan shu kitobda cho'kmani eritmadan sentrifuga yordamida ajratilishini) birinchi bor yozgan. Mikrokristalloskopik usullar zamonaviy analitik kimyoda kimyoviy sifat tahlil uchun samarali qo'llanib kelinmoqda.

Tahlil etiluvchi eritmaning bir tomchisida bajariladigan reaksiyalarining yana bir turi tomchini filtr qog'ozda tahlil etish usullarini birinchi bor 1834-yilda, nemis kimyogari F.F. Runge (1795—1867) boshlab berdi va tahlilning tomchi usuliga asos soldi.

Shuning uchun F.F.Runge kimyoviy sifat tahlildagi qog'oz xromatografiyasi usullarini ixtirochisi sifatida e'tirof etiladi, faqat F.F.Rungening o'zi o'sha davrda "xromatografiya" atamasidan bexabar edi. Bu atama fanga, ancha keyin, 1903-yilda xromatografik tahlilni ixtiro etgan M.S. TSvet (1872—1919) tomonidan kiritilgan.

Keyinchalik tomchi usuli, 1918- yildan qator ilmiy ishlarini chop ettirgan, avstriya kimyogari F.Faygl tomonidan mukammal o'rganildi. F.Faygl o'zigacha ma'lum bo'lgan tomchi usuliga doir reaksiyalarni tartibga soldi, yangi reaksiyalarni ishlab chiqdi va ularning sezgirligini o'rgandi. N.A.Tananayev (1878—1959), bu sohadagi ishlarni umumlashtirib, jumladan 1954-yilda "Tomchi usuli. Noorganik moddalarni tomchi usulidagi sifat tahlili" kitobini nashr ettirdi. "Kasrli tahlil" tushunchasi ham birinchi bor analiz muallifi tomonidan (1950) "Kasrli tahlil" kitobida bayon etilgan.

XX asrning 30-yillarida A.Benedetti-Pixler, rus kimyogar analitiki I.P.Alimarin (1903—1989) va boshqa olimlar ishlarida, tomchi usulidagiga nisbatan yanada kam namuna bilan bajariladigan tahlil-ultramikrousul bayon etilib rivojlantirildi. Bu tadqiqotlar 1960-yil chop etilgan I.P.Alimarin va M.N.Petri kovani "Noorganik ultramikroanaliz" kitobida o'z aksini topgan.

Zamonaviy sifat tahlilda kimyoviy usullar bilan bir qatorda turli fizik va fizik-kimyoviy usullar keng qo'llanilmoqda.

2.3. Kimyoviy miqdoriy tahlil

Kimyoviy miqdoriy tahlil massalar saqlanish qonuniga asoslangan bo'lib, bu qonunga binoan kimyoviy reaksiyaga kirishayotgan moddalarning massalarini yig'indisi, reaksiya mahsulotlari massalarining yig'indisiga teng. Bu qonunni rus olimi M.V.Lomonosov (1711—1765) 1748-yilda kashf etgan va 1756- yilda tajriba yo'li bilan tasdiqlagan. Keyinroq 1789- yilda bu qonun fransiyalik mashhur olim A.L Lovuaze (1743—1794) tomonidan ham kiritilgan.

Kimyoviy miqdoriy tahlil ikki-gravimetrik(tortma) tahlil va titrimetrik (hajmiy) tahlil yoʻnalishda rivojlana bordi. Uzoq muddatgacha kimyoviy miqdoriy tahlilning maqsadi, kimyoviy sifat tahlil kabi faqat noorganik tarkibli moddalarni oʻrganishga qaratildi. Kimyoviy miqdoriy tahlilning tarixan birinchi turi boʻlgan gravimetrik tahlilning asoslari XIX asr oʻrtalarida koʻp olimlar, ayniqsa, ingliz R.Boyl, shvedlar T. Bergman (1735—1784) va Y.Ya. Bertselius (1779—1848), nemislar M.G.Klaprot (1743—1817), G. Roze, K.R. Frezenius ilmiy ishlarida ishlab chiqildi. K.R. Frezeniusning yuqorida koʻrsatilgan “Miqdoriy tahlilga kirish” (1846) kitobida bu usulning asosiy tamoyillarini tavsifigina emas balki usulning asosiy amaliyotlari, jumladan XVII asrda R. Boyl qoʻllagan, analitik tarozida tortish uslublari yozilgan. K.R. Frezenius zamonasiga kelib analitik tarozida tortish xatoligi ($\pm 0,0002$ g), bugungi kunda ishlatilayotgan analitik tarozilar tortish xatoligiga ($\pm 0,0002$ g) amalda tenglashdi. 1878- yilda amerika kimyogari P.T. Ostin kulsiz filtr qogʻoz olish uslubini ixtiro etdi. 1898-yildanoq choʻgʻlatilganda atigi 0,0001 grammga yaqin kul qoladigan (bu massa analitik tarozini aniqlik chegarasidan ortmaydi) kulsiz filtrlar choʻkmani yigʻish va choʻgʻlatish maqsadlarida qoʻllana boshlandi. 1878- yil amerika tadqiqotchisi F.Guch (1852—1929) takroriy ishlatish mumkin boʻlgan shisha filtr, ostki tomonida mayda teshikchalari boʻlgan stakanchasimon tigel ishlab chiqdi. XX asrning yigirmanchi yillarida Germaniyaning Shotta firmasi bunday filtrlarni sanoat miqyosida ishlab chiqarishni yoʻlga qoʻygach, Guch-Shotta filtrlari keng koʻlamda ishlatila boshlandi.

Gravimetrik tahlil tamoyillari va bajarilish uslubiyati (texnikasi)ni takomillashtirish, aniqligini oshirishga, venger kimyogari L. Vikler (1863—1939) salmoqli hissa qoʻshgan.

Moddaning massasi uy haroratidan berilgan haroratgacha qizdirilganda kamayishini oʻrganishga asoslangan termo-gravimetrik tahlil, yapon olimi K.Xonda (1890—1954) 1915-yilda termo-tarozi yasagandan keyin shakllana bordi. Bu usul fransiya tadqiqotchisi Sh. Dyual, rus fizik-kimyogari N.S. Kurnakov (1860—1941) va venger olimlari ishlarida rivojlantirildi. Bugungi

kunda gravimetrik tahlil anorganik, organik birikmalar hamda hayvon va o'simliklardagi tabiiy moddalarni tadqiq etishda keng ishlatilmoqda.

Titrimetrik (hajmiy) usullar kimyoviy sifat tahlilda 1860 yildan keyin muntazam qo'llana boshlandi. Bu usulning rivojlanishida fransiya olimlari eng ko'p hissa qo'shganlar, ayniqsa 1828-yilda birinchi bor "titrlash" atamasini qo'llagan J.L. Gey-Lyussak (1778—1850) ning hissasi katta. Ba'zi manbalarda J.L. Gey-Lyussakni titrimetrik tahlilning asoschisi deb atashadi, ammo bu aniq emas. Hajmiy tahlil usullarining ko'p tomonlarini Gey-Lyussakkacha ijod etgan olimlar oz-ozdan asoslab o'tishgan. K. J. Joffrua (1685—1752) taqriban birinchilar qatorida 1726-yilda neytrallash usulini qo'llagan. Kislota-asosli titrlashning to'liq va asosli tavsifi keyinroq 1806-yilda F.A.Dekruazvil (1751—1825) tomonidan berilgan. Titrlash amaliyotiga byuretk, pipetka, o'lchov kolbalarini ham shu olim birinchi bor tatbiq etgan. R.Venel (1723—1775) 1750-yilda birinchi bor standart eritma va o'simlikdan olingan binafsha guli ekstrakti indikatorini titrlashda qo'llagan. Ammo indikatorni dastlabki ixtirochisi sifatida ingliz R.Boyl 1663-yilda qo'llagan deb hisoblashadi. Lekin o'simlik moddalarini indikator xususiyatlari R.Boylgacha ham ma'lum bo'lgan. 1767-yilda ingliz U.Lyuis (1708—1781) birinchi bo'lib, lakmusni kislota-asosli titrlashda indikator sifatida ishlatgan.

Titrlashni cho'ktirish, oksidlanish-qaytarilish turlarini ba'zilar ham masalan, bo'yoqlardagi sulfatlarni cho'ktirib aniqlash, karbonatlarni kalsiy nitrat bilan cho'ktirish, xlorli suvni oksidlanish-qaytarilish usulida aniqlash ham J.L.Gey-Lyussakkacha ma'lum edi. Biroq faqat J.L.Gey-Lyussak ishlaridan keyingina titrimetrik tahlil tugal ma'no kasb etdi va uning asoslari bugungi kunda ham o'zgargan emas.

U kislota-asosli titrlash usullarini takomillashtirdi va oksidlanish-qaytarilish usuli indikatorlarini birinchilardan bo'lib joriy etdi. Kumush ionlarini cho'ktiruvchi bilan titrlashning indikatorsiz usulini ishlab chiqqani uchun bu usul uning nomi bilan ataladi. Titrimetrik tahlil aniqligini oshirishga alohida e'tibor berdi.

Titrimetrik usullarni rivojlanishi ko'p jihatdan nemis dorishunos-kimyogari F.Mor nomi bilan bog'liq. U qajmiy usullarga turli texnik yangiliklar (Mor tarozisi, Mor qisqichi, Mor byuretkasi, Mor pipetkasi va boshqalar kiritdi), qator titrimetrik usullarni takomillashtirdi yoki ishlab chiqdi. Jumladan argentometrik titrlashning mashhur Mor usuliga asos soldi, ammoniy temir(II) sulfat tuzining tahlilini birinchi bo'lib ishlab chiqdi va bu tuz Mor nomi bilan ataladi $((\text{NH}_4)_2 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$. U titrimetriya haqida birinchi bo'lib "titrlashni kimyoviy-tahlil usullari" darsligini yozgan.

Titrimetriyani bugungi kunda ham qo'llanilayotgan ko'pgina turlari XIX asr oxiri XX asr o'rtalarida ishlab chiqilgan, jumladan: oksidlanish-qaytarilish turlari — yodometriya (1826-yilda Fransiya botanigi J.J. Guton de la Biyardyer (1755—1834), 1840-yilda A. Dyu Pake, 1845-yilda nemis dorishunosi A.F.Dyuflo (1802—1889), 1853-yilda mashhur nemis kimyogari R.V.Bunzen (1811—1899) va boshqalar, permanganometriya (usulni birinchi bor 1846-yilda fransuz F.Margerit kiritgan), dixromatometriya (1851-yilda Y.Shabus va bir vaqtda shotlandiyalik kimyogar va shifokor F.Penni (1816—1869), yodatometriya (A. Berte 1846-yil), bromatometriya (Y.Dern 1893 yilda, venger kimyogari E.Shulek (1893—1964, 1934-yilda), seriyometriya (1961-yilda T.Lante), cho'ktirish-argentometriya (A.F. Dyuflo 1837-yilda), tiosianometriya (O.Sharpante 1870-yilda); kompleksometrik titrlash-merkurimetriya (chexoslovak kimyogari E.Votochek (1872—1950)), kompleksometriya (shveysar kimyogari G.Shvarsenbax (1904—1978) 1946-yilda); suvsiz muhitda titrlash (dastlab 1903-yilda nemis kimyogari D.Forlender (1867—1941) ishlab chiqib tahlilga joriy etgan). XX asrning ikkinchi yarmida amerika tahlilchi kimyogari I.M.Koltgof suvsiz muhitda titrlash usullarini ishlab chiqish ustida ish olib borgan.

1935-yilda nemis kimyogari Karl Fisher aniqlanuvchi modda tarkibidagi namlikni yod, oltingugurt to'rt oksidi va piridinlarning metanoldagi eritmasi bilan titrlash orqali aniqlashni tavsiya etgan. Bu reaktiv muallif nomi bilan "Fisher

reaktivi” deb ataladi va usul akvometriya deb nomlangan. Bu usul bugungi kunda ayniqsa farmatsevtik tahlilda keng qoʻllanadi. 1938- yilda Oʻrta Osiyo Davlat universiteti kimyo fakultetining analitik kimyo kafedrasida Sh.T.Tolipov (1908—1988) tomonidan ftor elementining aniqlash usullari ishlab chiqildi. Ftorli kompleks birikmalarning analitik xossalarini oʻrganish natijasida bir qator gravimetrik, hajmiy, vizual, potensiomertik, amperometrik usullar ishlab chiqildi. Sh.T.Tolipov va uning shogirdlari izlanishlari samarasi ila aluminiy, berilliy, temir, titan, germaniy, toriy, ishqoriy hamda ishqoriy yer elementlarini ajratish va ochishda ftoridlarni qoʻllash tamoyillari ishlab chiqildi.

2.4. Organik moddalarning element tahlili

Tahlilning bu boʻlimi analitik kimyoning mumtoz darsliklarida boʻlmagan balki organik kimyo fanida koʻrib chiqilgan. Birinchi boʻlib organik moddalar tarkibini A.L.Lavuaze, turli moylarning yonish mahsulotini oʻrganish misolida, tadqiq etishga harakat qilgan va juda aniq boʻlmasada umuman toʻgʻri natijaga erishgan. Organik moddalarning element tarkibini oʻrganish, A.L.Lavuaze taklif etgan organik birikma namunasini yondirish va yonish mahsulotlarini aniqlashga asoslangan. Usulni I.L.Berselius takomillashtirib yonish jarayonida hosil boʻladigan suv massasini bevosita tortishni joriy etgan. 1810-yillarda J.L.Gey-Lyussak va L.J.Tenarlar tahlil etiluvchi tortimni yondirish uchun maxsus moslama ixtiro etganlar.

Zamonaviy organik kimyoda ham qoʻllanilayotgan uglerod va vodorod elementlarini aniqlash tamoyillarini XIX asrning 30-yillarida nemis kimyogari Yu. Libix (1803—1873) ishlab chiqqan. Azotni aniqlash usullarini fransiya kimyogari J.B.Dyuma (1800—1884) va daniyalik kimyogar I.G.Kʻeldal (1849—1900) ishlab chiqishgan. Zamonaviy tahlilda bu usullar Dyuma usuli, Kʻeldal usuli deb mualliflar nomi bilan ataladi.

Organik mikrotahlilning asoschisi avstriyalik kimyogar F.Pregl (1869—1930) uglerod, vodorod va azotning juda oz mikromiqdorlarini aniqlash usullarini ishlab chiqdi va 1923- yili analitik

kimyo sohasida birinchi Nobel mukofoti laureati unvoniga sazovor bo'ldi. Keyinchalik 1933- yilda nemis kimyogari A.Fridrix fosforni, K. Byurger 1941- yilda oltingugurtni, avstriyalik kimyogar F.Emix (1860—1940) va XX asr boshlarida nemis kimyogari Yu.Donau galogenlarni aniqlashni mikrousullarini ishlab chiqishdi. 1950- yillarda Toshkent Davlat Universiteti kimyo fakultetini analitik kimyo kafedrasida dotsent A.T.Toshxo'jayev (1927—1999) tashabbusi bilan nodir va tarqoq elementlar tahlili uchun o'rta osiyoda o'sadigan o'simliklardan ajratib olingan tabiiy organik birikmalar qo'llana boshlandi.

Organik reagent sifatida anabazin, N-metilanabazin, N-asetilanabazin, alkaloidlardan— papaverin, izonikotin, paxikarpin, salsolin, paxtadan olingan maxsus sariq rangli gasipol moddasi va boshqalar qo'llana boshlandi. Ana shu ilmiy yo'nalishning (davomi sifatida) 40 dan ortiq azobo'yoqlarning analitik xossalari o'rganilib, ayrimlari fotokolorimetrik boshqalari esa vismut, galliy, iridiy, indiy va hokazo elementlarni kompleksometrik titrlashda metalloxrom indikator sifatida qo'llash uchun tavsiya etilgan. Professor R.X.Jiyanboyeva (1930) ishlari-da azobo'yoqlar qiziqarli analitik xossalari tufayli organik reagentlarni yangi, bebaho turlari ekanligi ko'rsatib berilgan.

2.5. Tahlilning fizikaviy va fizik-kimyoviy (uskunaviy) usullari

Sifat va miqdoriy tahlilda bu usullar XIX asrda qo'llanila boshlangan bo'lsada, ular XX asrdagina chinakamiga rivojlandi.

2.5.1. Tahlilning optik usullari

Spektrning infraqizil, ko'rinadigan, ultrabinafsha va rentgen sohadagi elektromagnit to'lqinlarni tahlil etiluvchi moddaga ta'sir etish jarayoni optik usullar asosini tashkil etadi. Infraqizil (IQ) nurlar birinchi bor 1800- yilda ingliz astronomi U.Gershel (1738—1822) tomonidan juda sodda, lekin jozibali

usulda ixtiro etilgan. 1666- yili buyuk ingliz olimi I.Nyuton (1643—1727) quyosh nuri prizmadan o'tganda 7 xil rangli nurlarga ajralish—spektr hodisasini kashf etgan edi. U.Gershel quyosh nurini prizma yordamida spektrga ajratib, turli rangdagi nurlarni termometrغا ta'sirini o'rganib, ko'rinadigan qizil nurlardan keyingi sohadagi nurlarning harorati yuqoriroq ekanini kuzatdi va qizil nurlardan keyin joylashgan, inson ko'ziga ko'rinmaydigan, nurlar borligi haqida, “bu nurlar moddaga ko'rinadigan nurlarga nisbatan ortiqroq harorat bilan ta'sir etar ekan” degan xulosaga keldi va bu sohani *issqlik nurlari* deb atadi.

Ingliz fizigi va matematigi D.G.Stoks (1819—1903) 1852-yili inson ko'ziga ko'rinadigan binafsha nurlardan qisqaroq to'liq uzunlikdagi nurlarni *ultrabinafsha nurlar* deb atagach, fransiya olimi E.Bekkeel 1869-yili ko'rinadigan qizil nurlardan uzunroq to'liq uzunlikdagi nurlarni *infra-qizil* nurlar deb atadi. Ko'rinadigan binafsha nurlarga nisbatan qisqaroq to'liq uzunlikdagi nurlar 1801- yili nemis fizigi I.V.Ritter (1776—1810) tomonidan ularni kumush tuzlariga fotokimyoviy ta'siriga ko'ra kashf etilgan edi. 1802- yili ingliz olimi U.G.Vollaston birinchi bo'lib quyosh nurlari spektrida qora chiziqlar borligini kashf etdi. Keyinchalik bu hodisani nemis fizigi Y.Fraunhofer (1787—1826) tasdiqladi.

XIX asr o'rtalarida bu tadqiqotlarda kuzatilgan qora chiziqlar ayrim kimyoviy elementlarga taalluqli ekani va ular vositasida elementlarni ochish mumkinligi isbotlandi. 1859 yili nemis kimyogar olimi R.V.Bunzen (1811—1899) va fizigi T.Kirxgof (1824—1887) birinchi bor qo'llangan spektroskop yordamida olingan dastlabki spektrlarning natijalarini chop etishlari spektroskopiya usulini tahlilda qo'llanishini boshlab berdi.

R.V.Bunzen va T.Kirxgoflar spektrlarning ixtirochilari bo'lmasalarda, o'zlaridan avvalgi tadqiqotlarni umumlashtiruvchi ilmiy asarlari chop etishgach (1859—1861-y.) spektroskopiya-tahlil usuli sifatida shakllandi va qator olimlar tomonidan rivojlantirilib, zamonaviy analitika fanidan keng o'rin oldi. Avvaliga bu usul faqat sifat tahlilda qo'llangan bo'lsa, ingliz kimyogari U.N. Xartli (1846—1913) tadqiqotlaridan so'ng

miqdoriy tahlilda ham qo'llana boshlandi, shuning uchun U.N. Xartli miqdoriy spektral tahlil asoschisi hisoblanadi.

Xadding (1923), D.Xavesh (1885—1966) va Aleksander (1932) ishlari bilan rentgenofluoessent tahlil boshlangan.

Alanga fotometriyasini tahlilda birinchi bor 1870- yili Yansen qo'llagan.

XX asrning elliginchi yillarida A.Uolsh, K.Alkemade va J.Milatslarning (1955) atom-adsorbtsion spektroskopiyaga doir ilmiy ishlari oradan o'n yil o'tgach U.Edvell va J.Gidlilar atom-absorbtsion spektrofotometriya ilmiy asari (monografiyasi) chop etildi.

Kolorimetriya usuli 1795- yili tahlil etiluvchi eritmalar rangini taqqoslagan, rus olimi V.M.Severgin ishi tufayli boshlangan. 1838-yili Lampadius oddiy kolorimetrik usulda temir va nikel miqdorini eritmalar, rangining konsentratsiyasini ma'lum standart eritmaga solishtirib aniqlagan. Kolorimetriyani keyinchalik K.Yu.Geyne 1845-yil, fransiyalik V.A.Jakelen (1802—1885) 1846- yil, nemis tadqiqotchilari V.B.Gerapat (1820—1868) 1832- yil, A.Myuller (1828—1906) 1853- yil va nihoyat kolorimetr asbobini birinchi bo'lib yasagan fransiyalik M.Dyubosk (1817—1886) rivojlantirishdi.

Dastlabki spektrofotometrlar faqat XX asrda paydo bo'lib, asrning ikkinchi choragidan tarqala boshlandi.

Spektrni qayd etish uslubiga ko'ra spektral asboblarning quyidagi nomlari qo'llanadi: *spektroskop* — spektrni (vizual) ko'z bilan kuzatish asbobi, *spektrograf* — spektrni foto-plastinkaga qayd etish asbobi, *spektrometr* — spektrni egri chiziq holida qayd etuvchi asbob (egri nuqtalar bo'yicha ham hosil qilish mumkin), *spektrofotometr* — spektrni egri chiziq yoki nuqtalar bo'yicha qayd etuvchi va ayni vaqtda spektr intensivligi (yorqinligi)ni ham o'lchaydigan asbob.

Miqdoriy fotometrik usullar (kolorimetriya, fotoelektrokolorimetriya, spektrofotometriya) Buger-Lambert-Beer nurni yutish umumlashgan qonuniga asoslangan bo'lib, bu qonun optik zichlikning eritma konsentratsiyasi va nur yutilayotgan eritmaning qatlam qalinligi orasida to'g'ri mutanosiblik borligini ifodalaydi. Qonunni umumlashgan deb atalishini sababi

shundaki, unda ikki qonun—nurni yutish miqdorini: nurni yutayotgan qatlam qalinligiga bog'lovchi Buger-Lambert va nur yutilayotgan eritma konsentratsiyasiga bog'lovchi Beer-Bernar qonunlari mujassamlashgan deb talqin etiladi. Nur yutilishini (qatlam qalinligiga ham konsentratsiyasiga ham bog'liq ekanligini ifodalovchi) asosiy qonunni 1729- yil fransuz olimi P.Buger (1689—1758) kashf etgan va 1760- yil nemis tadqiqotchisi I.G.Lambert (1728—1777) P.Buger kashfiyotini tasdiqlab, qonunni matematik formula shaklida ifodalab bergan. 1852- yil nemis shifokori A.Beer (1825—1863) ham eritmaga yutilayotgan nur uning konsentratsiyasiga miqdoran to'g'ri mutanosibligini kuzatgan. Xuddi shu qonuniyatni A.Beer bilan bir vaqtda, ya'ni 1852- yil, Beer kashfiyotidan bexabar holda, fransiyalik F.Bernar ham kuzatgan. Mashhur (analitik) tahlilchi A.T.Pilipenko iborasi bilan aytganda I.G.Lambert, A.Beerlar qonunni o'z nomlari bilan atashni da'vo etishmagan. Qonunni kashf etish tarixini o'rgangan A.T.Pilipenko fikriga ko'ra, bu qonunni “Buger qonuni” deb atalishi to'g'ri bo'ladi.

Garchand 1800- yilda kashf etilgan IQ-nurlar XIX asr oxirigacha tahlil uchun qo'llanmagan bo'lsada, zamonaviy analitik kimyoda IQ-spektroskopiya keng qo'llanilmoqda.

IQ-nurlarni tahlilda qo'llana boshlanishi, o'sha davr spektral tadqiqotlar texnik imkoniyatlari doirasida qator birikmalarni yaqin IQ sohadagi yutilish va aks etish spektrlarini o'rgangan, Abney va Festinglarni (1881) quyidagi farazi bilan bog'liq.

“Turli anorganik va organik funksional guruhlar infraqizil nurlarni yutish yoki aks etish bandlari bilan shunchalik aniq bog'langan-ki, spektrni ma'lum sohasida yutilish yoki aks etish bandlari (chiziqlar) ni namoyon bo'lishi ayni molekuladagi u yoki bu atomlar guruhi mavjudligidan dalolat beradi”.

Bu faraz, bir necha o'nlab yillardan keyin tebranma spektrlarda alohida funksional guruhlarni ochishga asos bo'lgan (xarakteristik) *tavsifiy chastota* konsepsiya (ilmiy tushuncha) sini tug'ilishiga asos bo'ladi.

Ko'pgina moddalarning IQ spektrlarini yanada jiddiy tadqiqotlarini Abney va Festingdan keyin 1906- yilda Amerika olimi V.V. Koblents olib bordi.

IQ spektroskopiyani tahlilda keng qo'llanishi XX asming 30- yillarida, ayniqsa ikkinchi jahon urushidan keyin boshlandi.

1951- yilda amerika tadqiqotchilari M.M.Stimson hamda N.O. Donnell va deyarli bir vaqtda Germaniyada U.Shaydt va X.Reynvaynlar birinchi bor moddalarni kaliy bromid bilan (presslash) taxtakachlash usulini ishlab chiqishi bilan qattiq moddalar spektrini o'rganish imkoni paydo bo'ldi. Bu uslub haqidagi dastlabki ma'lumot 1951- yilda Amerikaning Ogayyo shtati universiteti Spektroskopiya va molekular tuzilish simpoziumi tezislarida* (M.M.Stimson) chop etildi.

IQ-yutilish spektrlarini analitik kimyoda qo'llanishiga bag'ishlangan dastlabki ish F.A. Miller va K.X. Uilkins muallifligida 1952- yil "Analitik kimyo" jurnalida (Analytical Chemistry) chop etilgan.

XX asming 50- yillaridan boshlab IQ-yutilish spektrlarini o'rganishga yapon-amerika maktabi vakillari (S. Midzusima, K. Nakamoto, K. Nakanisi, F.A. Miller, K. Uilkins va shu kabilari), nemis olimlari (A. Simon, G. Zibert, V. Bek va boshqalar) va boshqa mamlakat olimlari hissa qo'shdilar. Yuzlab anorganik va koordinatsion birikmalarni IQ-yutilish spektrlari XX asming 60—80- yillarida Moskva shahridagi N.S Kurnakov nomidagi Umumiy va anorganik kimyo institutida mukammal o'rganilgan.

Turli mamlakat olimlarining ana shunday tadqiqotlari natijasida har bir moddaning IQ spektri, insonlarning barmoq izlari kabi o'ziga xos ekanligi ma'lum bo'ldi. Guruhlarning tavsifiy chastotalar oralig'larini aniqlanib, turli birikmalarning IQ-yutilish spektr atlas-to'plamlari tuzildi va IQ-spektrlar asosida miqdoriy tahlil uchun spektrofotometrik usullar ishlab chiqildi.

1960- yilda chex olimi I. Kesslerning "Kimyoviy tahlilda infraqizil spektroskopiya usullari" monografiyasi chop etildi. Bu IQ spektroskopiyani tahlilda qo'llanilishiga doir yozilgan birinchi kitob edi.

* Abstracts of Symposium on Molecular Structure and Spectroscopy. Ohio State University 1951, P.59.

1960-yilgacha IQ spektral usullarda IQ *yutilish* spektrlarining salmog'i ko'proq bo'ldi, chunki IQ-*nurlanish yoki aks etish* spektrlarini ayniqsa suvli eritmalar uchun uslubiy jihatdan olish qiyin bo'lgan edi. 1960- yilda Farenfort va N. Xarriklar bir-biridan bexabar holda to'liq ichki aks etilishi buzilgan (НПВО-нарушенного полного внутреннего отражения) spektrlarni olish usulini ixtiro etishgach, IQ-spektral tahlil imkoniyatlari kengaydi.

XX asrning 30- yillaridan boshlab ko'pgina kimyoviy birikmalar (ayniqsa organik birikmalarni ochishda "Raman samarasi" deb ataluvchi nurning kombinatsion yoyilish (KYo) usuli qo'llana boshlandi. Kombinatsion yoyilish samarasini 1928- yilda bir-birlaridan bexabar holda hind olimlari Ch.V. Raman (Ks Krishna va Venkatesvaran bilan hamkorlikda) suyuq benzolni kombinatsion yoyilish spektri misolida va G.S.Landsberg, L.I.Mandelshtamlar kristallardagi kombinatsion yoyilish spektrlar misolida kuzatishdi.

Nurni kombinatsion yoyilish (комбинационная рассеяния КР) hodisasi amalda kuzatilishidan avval nazariyotchi olimlar tomonidan asoslab berilgan edi. E. Lommel 1871—1878- yillarda angarmonik ossillyatorda nurni yoyilish matematik nazariyasini rivojlantirib, bunday spektrda angarmonik ossilyatorning o'ziga xos chastotasi (to'liq soni) namoyon bo'lish imkonini ko'rsatib bergan edi.

Keyinroq 1923- yili A. Smekal eski kvant nazariyasi ta'limotiga asoslanib, nurning kombinatsion yoyilishini bashorat etdi. Bu hodisaning nazariy jihatlari XX asrning eng mashhur fizik olimlari X. K. Kramers va V. Gayzenberg (1925), Ye. Shredinger (1926) P. A. Dirak (1927) asarlarida batafsil ko'rib chiqildi.

Rus tilidagi aksariyat adabiyotlarda bu hodisa "Yorug'likning kombinatsion yoyilishi" iborasi bilan sharhlansada, chet el adabiyotlarida birinchi muallif nomi bilan "Raman-effekt" deb ataladi.

"Raman-effekt" hodisasi kashf etilgan dastlabki yillarda uni tahlilda qo'llashga katta e'tibor berilgan bo'lsada, XX asrning 40—50- yillarida o'sha davr eksperimental nur manbayi simob

lampasi bo‘lib, u bilan rangsiz suyuqliklargina tahlil etilishi mumkin bo‘lgani sababli, bu mavzudagi ilmiy ishlar soni kamayib ketdi. Rangli suyuqlik qattiq modda va gazlar spektrlarini bu usulda o‘rganishni eksperimental qiyinchiliklari bor edi.

60-yillarda KR spektrlar nur manbayi sifatida lazer nurlari ixtiro etilgach, faqat rangsizgina emas, balki rangli suyuq, qattiq va gazlarni ham o‘rganish imkoni paydo bo‘ladi.

Tahlilning zamonaviy usullarida tebranma spektrlar (IQ, KR, NPVO, MNPVO) turli birikmalarni ochish va aniqlashda ishlatilmoqda.

Farmatsevtik tahlilda IQ-yutilish spektrlari farmakologik faol birikmalarning chinligini isbotlashda keng qo‘llanadi. Tegishli testlar barcha Farmakopeyalarga kiritilgan.

2.5.2. Tahlilning xromatografik turlari

Xromatografiyani tahlil uchun tatbiq etgan M.S.TSvet (1871—1919) rus botanik olimi ana shu usulning asoschisi hisoblanadi (M.S.TSvet Italiyada tug‘ilgan otasi — italiyalik rus bo‘lgan, ma‘lumotni Shveysariyada olgan va 1896- yildan umrining oxirigacha Rossiyada ishlagan).

M.S.TSvet adsorbsion xromatografik tahlil asoslarini 1901-yilda o‘zining magistrlik dissertatsiyasida e‘lon qilib, 1903-yilda, tabiiy bo‘yoqlarni bir-biridan ajratish misolida ko‘rsatib bergan va “Xromatografiya” atamasini fanga kiritgan.

Ba‘zilar M.S.TSvet taklif etgan “Xromatografiya” atamasi bu usulda rangli (yoki rangsiz) birikmalarning bir-biridan ajratilishini anglatib qolmay M.S.TSvet familiyasi bilan ham bog‘liq deb hisoblaydilar (lotin tilida xromatos—“rang” ma‘nosini bildirib “xromatografiya” “rangli yozuv” ma‘nosini anglatadi). Bu atamaning o‘rniga boshqa atamani qo‘llashga bo‘lgan urinishlarga qaramasdan u moddalarni sorbtsiya xususiyatining farqiga asoslangan barcha tahlil turlariga ham taalluqli bo‘lib qoldi.

Aytish lozimki “xromatografiya” so‘zi avval ham ma‘lum edi, lekin u rang haqidagi fan ma‘nosini anglatar edi. M.S.Tsvet “xromatografiya” atamasiga butunlay boshqacha ma‘no baxsh etdi.

1906- yilda xromatografik usulni tavsiflab M.S.TSvet quyidagilarni yozgan edi — “Xlorofillning petroleiy efiridagi eritmasi adsorbent to‘lg‘azilgan (kolonka) ustundan o‘tkazilganda (kolonka sifatida shisha naychaga zich qilib joylangan kalsiy karbonat suspenziyasidan foydalanganman) eritmadagi bo‘yoq (modda)lar kolonka bo‘ylab yuqoridan pastga tomon, ularning adsorbtsion xususiyatlariga ko‘ra, turlicha taqsimlandi va ularning bir-biridan ajralganini turli rangdagi (zona) sohalar hosil bo‘lishiga ko‘ra kuzatish mumkin bo‘ldi. Adsorbtsion (shimilish) xususiyati kuchli bo‘lgan moddalar bunday xossasi zaifroq moddalarni siqib chiqaradi. Eritma o‘tkazilgandan keyin kolonkadan erituvchi o‘tkazilgan moddalar yanada to‘liq ajraladi. Bo‘yoqlar aralashmasi CaCO_3 to‘ldirilgan kolonkadan o‘tkazilganda, xuddi quyosh nuri prizmadan o‘tganda tarkibiy qismlariga ajralganidek, alohida rangli qismlarga ajraladi, shuning asosida aralashmaning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlash mumkin. Hosil bo‘lgan (rangli moddalar bir-biridan ajralgan) tasvir *xromatogramma* va usul — *xromatografiya usuli* deb ataladi. Moddalar aralashmasi kolonkadan o‘tganda o‘zoro ajralishi nainki rangli balki rangsiz moddalarga ham xos bo‘lishi mumkin, shu sababdan xromatografiya usuli faqat bo‘yoqlar aralashmasi uchungina emas balki turli rangli yoki rangsiz moddalarga ham xosdir”

Keyinchalik M.S.TSvet xromatografik usulni ishlab chiqish va uni takomillashtirishga doir ishlarini davom ettirib, umumlashtirilgan natijalarini 1906- yilda “Adsorbtsion tahlil va xromatografik usul” kitobida nashr ettirdi.

M.S.TSvetgacha bu sohada qilingan ishlarga qisqa nazar tashlasak, 1834- yil nemis kimyogari F.F.Runge kapillar tahlilida filtr qog‘oz yoki gazlamaga bir tomchi eritma tomizilganda eritmaning rangli komponentlari (tarkibiy qismlarini) filtr qog‘ozda bir-biridan ajralishini kuzatgan. Shunga asosan, ayrim tadqiqotchilar F.F.Rungeni qog‘ozdagi xromatografiya usulini asoschisi deb ataydilar, ammo boshqalar kapillar tahlil qog‘ozdagi xromatografiyaning muqaddimasi bo‘lgan deb hisoblashadi.

Kapillar tahlil bilan shvetsiyalik kimyogarlar X.F.Shenbayn (1799—1868) va F.Goppelsreder (1837—1919) ko'p shug'ullanishgan. F.Goppelsreder shu mavzuga bag'ishlangan monografiya ham chop etgan.

1900- yili amerikalik kimyogar T.Dey neftni ayrim fraksiyalarga ajratish uchun neft namunalarini ohaktosh yoki gil-moya to'ldirilgan kolonkadan o'tkazish usulini taklif etdi. Shu kabi natijalarini 1900- yil Bokulik neftchi S.K.Kvitka, qora neftni g'ovak moddalardan o'tkazayotganida kuzatgan.

M.S.TSvetgacha bajarilgan ishlarni kamsitmagan holda aytish mumkinki, faqat M.S.TSvetning ishlari, ya'ni aralashmadagi tarkibiy qismlarni ajralishi ularning sorbsion xususiyatining farqiga bog'liq ekanligi ko'rsatilgach, xromatografiya tahlilning qulay usuli sifatida tanildi. Rossiyaning Voronej o'lkasida dafn etilgan M.S.TSvetning qabr toshiga "Unga molekullarni ajratish, insonlarni birlashtirish ne'mati berilgan" deb yozib qo'yilgan.

XX asrning 30- yillarigacha xromatografiya tahlilda aytarliq qo'llanmagan va 1931- yildan xromatografiyani o'simlik va hayvon bo'yoq moddalarining bir-biridan ajratishda qo'llagan R.Kun, A.Vintershtayner, Ye.Lederer ishlari bilan yana jonlanib ketdi.

Yupqa qavat xromatografiyasi birinchi bo'lib, 1938- yilda N.A.Izmaylov va M.Shrayberlarning "Tahlilning tomchi-xromatografik usuli va uni farmatsevtikada qo'llanishi" maqolasida bayon etilgan. Maqola mualliflari aluminiy oksidining yupqa yuzasida o'simlik (ekstraktleri) ajratmalaridagi qator alkaloidlarni ajratish imkoniyatlarini tadqiq etishgan. 1949- yil Meyngard va xoll maqolalarida noorganik ionlarni ajratish uchun aluminiy oksidini kraxmal bilan mustahkamlangan (yopishtirilgan) yuzasida radial (doiraviy) xromatografiyani qo'llaganliklari haqida Xabar berishgan. 1958- yildan keyin nemis olimi E.Shtal shu usulning rivojlanishiga ko'p hissa qo'shgan.

1941- yil ingliz A. J. Martin va R.L. Singlar taqsimlanish xromatografiyasini taklif etishgan. Ular bu usulni ishlab chiqqanlari uchun 1952- yili xalqaro Nobel mukofatiga sazovar

bo'lishgan. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulining amalga oshirish mumkinligini ham shular birinchilar qatorida aytib berishgan.

1944- yil R.Konsden, A.Gordon va A.J. Martin aminokislotalar aralashmasini ajratish uchun *qog'ozda bajariladigan taqsimlanish xromatografiyasini* taklif etdilar.

1948- yil Sovet ittifoqi olimlaridan T.B.Gapon va Ye.N. Gapon cho'ktiruvchi shimdirilgan qog'ozda hosil bo'ladigan *cho'kmalar eruvchanliklari farqiga asoslangan cho'ktirish xromatografiyasini* ionlar aralashmasini tahlili uchun qo'llashgan.

1949- yilda N.M.Turkeltaubning chop etgan maqolasida gaz xromatografiyasi haqida e'lon qilingan bo'lsada, bu usul 1952-yilda A.Jeyms va A.J.Martin ishlaridan keyin e'tirof etildi.

Xromatografiyaning *ion almashinish* turlari ikkinchi jahon urushi davrida, yadroviy reaksiyalar mahsulotlarini ajratishda amerikalik kimyogarlardan tomonidan ishlab chiqilgan. Ion almash-tirgich (jumladan sintetik ion almash-tirgichlar) haqidagi ma'lumotlar va ion almashinish jarayonlari avvaldan ma'lum edi. 1947- yilda T.B.Gapon, Ye.N.Gapon, F.M.Shemyakin sorbentda ion almashinish hodisasini ionlar aralashmasini ajratish uchun qo'llashgan.

Zamonaviy xromatografiya sifat va miqdoriy tahlilda keng qo'llanadi. Xromatografik usullarni yuzaviy, gaz-suyuqlik, yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi va ionalmashinish turlari farmakopeya usullaridan bo'lib, barcha mamlakat Farmakopeyalariga kiritilgan.

2.5.3. Tahlilning elektrokimyoviy usullari

Tahlilda qo'llangan elektrokimyoviy usullarning birinchisi elektrogravimetriya bo'lgan. Bu usul elektroliz vaqtida elektrodda ajratilgan modda (odatda, biror metallni) massasini o'lchashga asoslangan.

Ingliz olimi U.Kruykshank (1745—1810) 1800-yilda, mis ioni misolida, metall ionlarini elektrodda ajralishini sifat tahlilda qo'llashni taklif etgan. Keyinchalik elektrolizni sifat tahlilda

qo'llash usulini nemis kimyogari N.V.Fisher (1782—1850) va boshqa olimlar rivojlantirishdi.

Metallarni elektrokimyoviy qaytarishni (mis va nikel misolida) miqdoriy tahlilga birinchi bo'lib qo'llagan amerika ma'dan-shunos kimyogari U.Gibbs (1822—1908) bo'lsa kerak.

1938- yilda venger tadqiqotchilari L.Sebelledi va Z.Shomod'i kislota, tiosionatlar, natriy gidroksidi, gidrazin va gidroksilamin eritmalarini standartlash uchun **kulonometriya usulini** tatbiq etishdi.

Potensiometrik titrlashni kimyoviy tahlilga birinchi marta 1893- yili nemis kimyogari R.Berend (1856—1926) kiritgan. Bu yo'nalishdagi ishlar ko'pchilik olimlar tashabbusi bilan rivojlantirilgan. 1923- yilda E.Myuller (1843—1828) potensiometrik tahlilga bag'ishlangan birinchi, "Elektrokimyoviy miqdoriy tahlil" nomli monografiyani chop etgan.

1903- yilda nemis kimyogarlari F.Kyuster (1861—1917) va M.Gryuters eritmalar elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan—**konduktometriya** usulini taklif etishgan va 1923-yilga kelib amerika tahlilchi kimyogari I.M Koltgof o'z davrigacha bo'lgan konduktometrik tadqiqotlar haqidagi ma'lumotlarni jamlab konduktometriyaga oid "Konduktometrik tahlil" nomli monografiyasini chop etgan.

Yuqori chastotali konduktometrik titrlash tahlil amaliyotiga 1946- yil J.Forman va kasbdoshlari tomonidan kiritilgan.

Elektrokimyoviy usullardan eng ko'p tarqalgan **polyarografik tahlil (polyarografiya)** voltamperometrik usullariga mansubdir. Bu usul elektrokimyoviy yacheykadagi elektrodlardan biri, kapillar shisha naychadan sizib chiqayotgan suyuq simob tomchisi atrofida sodir bo'ladigan oksidlanish yoki qaytarilish jarayonini aks ettiruvchi volt-amperegrisi (polyarogramma) ni yozib olishga asoslangan. Bu usulni 1922-yil chex fizik-kimyogari Ya.Geyrovskiy (1890—1967) ixtiro etgan. 1925- yilda u yapon kimyogari M.Shakata bilan birgalikda polyarizasion egrilar (polyarogramma) ni avtomatik qayd etuvchi polyarograf asbobini yasagan va keyinchalik ossillopolyarografiya asoslarini ishlab chiqqan. 1959- yilda

Polyarografik usulini kashfiyotchisi va asoschisi Ya.Geyrovskiy xalqaro Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

Boshqa tahlil usullarini shakllanishida bo'lganidek, bu usulda ham Ya.Geyrovskiydan avval ham ma'lum ixtirolar bo'lgan. 1873 yilda Fransuz fizigi G.Lippman (1845—1921) suyuq simob tomchisining sirt tarangligini o'lchash uchun kapillar elektrometrda simobdan foydalangan. 1903- yilda chex olimi B.Kucher ham simobning sirt tarangligini o'lchash maqsadida tomchi simob kapillar elektrodidan foydalangan va simob tomchisining massasi bilan qutblanish kuchlanishi orasida bog'lanish borligini kuzatgan. Ya.Geyrovskiy 1918- yilda ana shu tadqiqotlarni davom ettirib elektrokapillar egrilikning maksimumli tabiati va sababini izohlab, bu hodisani voltamper egrisi (polyarizasion egrilik), ya'ni tok kuchini elektrodga berilgan kuchlanishga bog'liqlig'ini tahlil usuli sifatida taklif etgan.

Keyingi yillarda polyarografiyani sifat va miqdoriy tahlilda qo'llashga doir yuzlab ilmiy ishlar chop etilib, polyarografiya usuli takomillashtirildi. I.M.Koltgof polyarografiya usulini rivojlanishida katta hissa qo'shdi. Voltamperometrik usulning boshqacha turi - *amperometrik tirlash* g'oyasi ham Ya.Geyrovskiy tomonidan 1927- yili ilgari surilgan. To'liq ma'noda bu usulni chexoslovak fizik-kimyogari V.Mayer 1936- yilda ishlab chiqqan.

1955—1965- yillarda yangi, o'ta sezgir bir yoki ikkita selektiv elektrodli amperometrik usullarni ishlab chiqilishi, ularni oddiy va nodir elementlar tahliliga tatbiq etilishi Toshkent Davlat Universiteti kimyo fakultetining analitik kimyo kafedrasi dotsentlari V.A. Xadeev (1912—1995), A.K. Jdanov (1906—1995) larni amperometrik titrlash nazariyasi va amaliyotiga doir olib borgan izchil izlanishlarining samarasidir.

Zamonaviy analitikada tahlilni elektrokimyoviy usullari keng qo'llanadi, ularning ko'pchiligi farmakopeya usuli sifatida Davlat Farmakopeyasiga kiritilgan va turli dori preparatlarini tahlil qilishda qo'llanmoqda.

* * *

Yuqorida analitik kimyo (analitika) ning rivojlanish tarixini qisqacha sharhi keltirildi, ammo rivojlanish tarixini qator qizi-

qarli holatlarini ayniqsa keyingi yillardagi erishilgan yutuqlarini bayon etish imkoni bo'lmadi. Shunday bo'lsada analitika rivojlanishining qisqa tarixidan quyidagi xulosalarni chiqarish mumkin:

Birinchidan—analitik kimyo (analitika) ko'p mamlakatlar olimlarining mehnati asosida bunyod etilgan. XVII asrgacha fanning kurtagi arab mamlakatlarida (al kimyo) boshlangan bo'lsa, XVII—XVIII asrgacha Yevropa mamlakatlari Angliya, Fransiya, Germaniya, Shvetsiya, Rossiyada rivojlangan, XVIII asr oxiridan ayniqsa XX asr boshidan analitikani rivojlanish geografiyasi Avstriya, Hindiston, Yaponiya olimlarining ajoyib ishlari hisobiga kengaya bordi. Analitikani zamonaviy “binosi” turli mamlakat olimlarining hamkorligi hisobiga barpo etilmoqda. **Analitik kimyo — umum bashariy fandir.**

Ikkinchidan analitik kimyo faqat kimyogar olimlar tomonidagina emas, balki **fizik, botanik, biolog, shifokor va dori-shunos** olimlar ishtirokida rivojlantirilgan. Kimyo, tibbiyot va farmatsiya fanlari rivojlanish ibtidosida bir fan bo'lganini e'tibordan chiqarmaslik lozim. Mashhur kimyogarlarning o'z faoliyatlarini dorishunosga shogirdlikdan boshlashgan.

Ayrim misollarga murojaat etsak: fotometrik o'lchashlarga asos bo'lgan yorug'likning yutilish qonunini kashf etgan nemis shifokori A.Beer bo'lsa, boshqa nemis shifokori K.Firordt fotometriya usulining asoschisi hisoblanadi. Titrimetriyaning dixromatometrik usulini Shotlandiyalik kimyogar va shifokor F.Penni boshlab bergan.

Kimyoviy tahlil asoschilaridan biri K.R.F.Frezenius o'z faoliyatini dorishunos shogirdligidan boshlagan. Dorishunos T.E.Lovits birinchilar qatorida mikrokristalloskopik tahlilni qo'llagan. Dorishunos A.F.Dyuflo titrimetriyaning yodo- va argentometrik usullarini ishlab chiqqan. Bunday misollarni ko'plab keltirish mumkin.

Muhokama etilayotgan voqealarning sababi shundaki, **analitik kimyo ko'p qirrali va universal fandir.**

Uchinchidan, yangi tahlil usulining ixtiro etilishi va shakllanishi, hal qiluvchi hissani qo'shgan bo'lsa ham, bitta olim

mehnatining samarasi emas, balki undan avvalgililar va zamon-doshlari mehnatining mahsulidir.

Masalan, titrimetriya ixtirochilaridan biri, shubhasiz, J.L.Gey-Lyussak bo'lsada undan avval titrimetrik usullar xususida K.J.Joffrua, F.A.Dekruazvil, F.Venel, U.Lyuisslar ishlagan.

Spektral tahlil R.V.Bunzen va G.Kirxgoflar tadqiqotlari natijasida shakllandi, ammo bu kashfiyot spektrdagi chiziqlarni topishgan U.G.Vollaston va I.Fraungofer kashfiyotiga uzviy bog'liq bo'lgan.

P.Buger kashf etgan yorug'likning yutilish qonunini asoslashda I.G.Lambert va A.Beerlar katta hissa qo'shganlar, shuning uchun bu qonunni Buger-Lambert-Beer qonuni deb ataladi.

M.S.TSvet haqli ravishda xromatografik tahlil asoschisi hisoblanadi. Ayni vaqt undan avval ham T.Dey, S.K.Kvitkalar xromatografiya hodisasidan, garchand mohiyatini tushuntirib bermagan bo'lsada, o'z tajribalarida foydalanishgan.

Hind olimi G.V.Raman 1928- yilda raman-samarasi hodisasini kashf etgani uchun 1930- yilda unga Nobel mukofoti berilgan. Ayni shu hodisani bir vaqtning o'zida G.S.Landsberg, L.I.Mandelshtam kuzatgan va bu hodisaning kuzatilishi nazariy jihatdan ancha avval boshqa olimlar tomonidan aytib o'tilgan edi.

1922- yili Ya.Geyrovskiy ixtiro etgan va 1959- yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan polyarografik tahlilda polyarogrammani yozib olish uchun Ya.Geyrovskiy ishlatgan tomchi simob elektrodi o'zidan ancha avval yashab o'tgan G.Lippman va B.Kucher ishlariga asoslangan.

Qattiq moddalar IQ spektrlarini yozib olish uchun ularni kaliy bromid bilan presslash (taxtakachlash) usuli bugun dunyoda qo'llaniladi. Bunday usul 1951- yilda, bir vaqtning o'zida bir-biridan bexabar holda AQSHda M.Stimson bilan N.O. Donnel va Germaniyada U.Shaydt bilan X.Reynvaynlar tomonidan ishlab chiqilgan.

Bunday misollarni yana davom ettirish mumkin, ammo bu misollar biror usulning shakllanishiga sabab bo'lgan mashhur olimlar xizmatini kamsitmaydi. Nomi ayrim usulning nomi

bilan uyg'unlashib ketgan olimlarning xizmati ma'lum nazariy va amaliy kashfiyot, ilmiy g'oyalarni umumlashtirib, ularning tub mohiyatini anglashga tanqidiy yondoshuvdan iborat bo'lgan. Shu o'rinda I.M. Sechenov nomli Moskva tibbiyot akademiyasining professori V.G.Zilovning (26-01-1995) oltinchi Anoxinxonlik' anjumanidagi ma'ruzasidagi so'nggi so'zini keltirish joizdir "Alloh borligiga shak-shubhasiz imon keltiramiz, ammo boshqa barcha voqea hodisalarning dalili, isboti bo'lmog'i kerak"

Analitika rivojlanishdan to'xtagan emas. Darslikning muqaddimasida eslatib o'tilgan, "Analitik kimyo asoslari" nomli fundamental asarning birinchi bobida akademik Yu.A.Zolotov analitikaning zamonaviy holatini quyidagicha ta'riflagan "Analitik kimyoning bugungi holati, qator masalalarni hal etish, jumladan:

— tahlil usullarining ayniqsa yangi fizik va biologik usullarni ixtiro etish;

— tahlilning avtomatlashuvi va hisob usullarida dalolatlash;

— namunani ayrim (lokal) qismni uning uzviy tuzilishini buzmasdan, masofadan turib tahlil qiluvchi, uzluksiz tahlil usullarini ishlab chiqish;

— tahlil etiluvchi namuna tarkibiy qismlarining aralashmadagi shakllarini o'rganish muammolarini hal etish;

— tahlilni sezgirligi, aniqligi va tezkorligini oshiruvchi imkoniyatlarni izlash;

— tahlil etiladigan obyektlar doirasini kengaytirishdan iborat.

* Pyotr Kuzmich Anoxin (1896—1974) funksional tizimlar ta'limotining asoschisi, mashhur rus fiziologi

II ANALITIK KIMYO (ANALITIKA) NING UMUMIY NAZARIY ASOSLARI

*Hech bir nazariya mutloq to'g'ri
bo'la olmaydi*

Svante Avgust Arrenius

Yaxshi nazariya qulay amaliyotdir
Akademik A.P.Aleksandrov

III BOB

ELEKTROLIT ERITMALAR NAZARIYASI VA MASSALAR TA'SIRI QONUNINI ANALITIK KIMYO (ANALITIKA)DA QO'LLANADIGAN BA'ZI JIHATLARI

3.1. Elektrolitlar eritmaları nazariyasining analitik kimyo (analitika)da qo'llanadigan jihatlari

3.1.1. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar

Elektr toki o'tkazilganda zarralari harakatlanuvchi (ion o'tkazuvchanlik) va kimyoviy o'zgarish (elektrokimyoviy reaksiya) sodir bo'ladigan elektr o'tkazuvchi moddalar **elektrolitlar** deb ataladi. Ular individual modda yoki eritma bo'lishi mumkin.

Sodda ta'rifga ko'ra — eritilganda ionlarga ajraluvchi moddalar **elektrolit** deyiladi. Ammo bu jo'n ta'rif qattiq elektrolitlar va elektrolit suyuqlanmalarni qamray olmaydi.

Xossalarini uzluksiz o'zgartira oluvchi ikki yoki undan ortiq moddalar aralashmasidan tarkib topgan gomogen sistema (tizim) **eritma** deb ataladi. Eritma qattiq yoki suyuq bo'lishi mumkin. Analitikada, asosan, suyuq eritmalar ishlatiladi.

Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasini (1883—1887) shved olimi Svante Arrenius (1859—1927) ishlab chiqqan va ilmiy xizmatlari uchun 1902- yili halqaro Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan. Ana shu nazariyaga muvofiq elektrolit eritilganda, erituvchi molekulalarining ta'sirida ionlarga ajraladi (dissotsiyanadi).

Elektrolitni eritmada ionlanishi (ionlarga dissotsilanishi) miqdoran dissotsilangan molekular soni n_{dis} ni eritmadagi elektrolitning umumiy molekular soni n_{um} ga nisbati bilan ifodalanuvchi dissotsiatsiya darajasi α bilan belgilanadi:

$$\alpha = n_{dis} / n_{um}$$

Dissotsiatsiya (ionlanish) darajasi α birinchi ulushlarida yoki foizlarda ifodalanadi. Agar $\alpha = 1$ (ya'ni 100%) bo'lsa, eritmadagi barcha zarralar ionlarga ajralgan holda bo'ladi ($n_{dis} = n_{um}$); agar α birdan kichik (ya'ni 100% dan kam) bo'lsa, demak, barcha zarralar emas, balki ularning bir qismi ionlarga ajralgan ($n_{dis} < n_{um}$) bo'ladi.

Elektrolitlar dissotsilanish xususiyatiga ko'ra **kuchli** (assotsilanmagan) va kuchsiz (assotsilangan) **turlarga** bo'linadi.

Kuchli (assotsilanmagan) elektrolitlar, konsentrlanmagan (o'rtacha konsentratsiyali) eritmalarda ionlarga deyarli to'liq ajralgan bo'ladi. Ularga ko'pchilik tuzlar, kuchli kislotalar va kuchli asos (ishqor)lar kiradi. Masalan, suvli eritmalarida NaCl, HCl va NaOH ionlarga to'liq dissotsilanadi

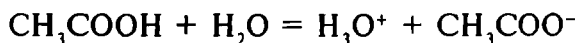


(yoki soddalashgan holda $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$; $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ va hokazo)

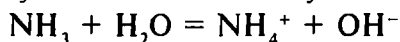
kuchli elektrolitlarda ionlanish darajasi $\alpha = 1$ (100 %).

Konsentrlangan eritmalarda kuchli elektrolitlar oz bo'lsada assotsilangan (ionlashmagan, dissotsilanmagan) holda mavjud bo'ladi.

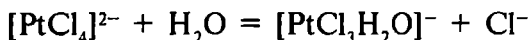
Kuchsiz (assotsilangan) elektrolitlar eritmalarda oz dissotsilanadi. Ularga kuchsiz asoslar, kompleks birikmalar (ichki sferasi), simob (II) ionining ba'zi tuzlari, HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ kiradi. Masalan, suvli eritmalarda sirka kislotasi va ammiak qisman dissotsilangan



(yoki soddasi $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$)



Shu kabi tetraxlorplatinat (II) ioni ham oz dissotsilangan.



(yoki soddasi $[\text{PtCl}_4]^- = [\text{PtCl}_3]^- + \text{Cl}^-$).

Odatda, kuchsiz elektrolitlar uchun $\alpha \ll 1$ va eritma konsentratsiyasi ortgan sayin orta boradi.

Elektrolitlarni kuchli va kuchsiz turlarga bo'linishi nisbiy tushuncha, chunki ayni bir elektrolit ba'zi erituvchida kuchli bo'lishi mumkin. Masalan, perxlorat va xlorid kislotalari suvda va suyuq ammiakda kuchli elektrolit bo'lsa, suvsiz sirka kislotada ular kuchsiz elektrolitdir. Aksincha suvda kuchsiz bo'lgan sirka kislotasi esa suyuq ammiakda to'liq dissotsilangani uchun kuchli elektrolit hisobiga o'tadi.

Arrenius bo'yicha kuchli elektrolitlar ham to'liq dissotsialanmaydi. Qat'iy qaralganda Arrenius nazariyasini kuchli elektrolit eritmalariga qo'llab bo'lmaydi. Arreniusgacha ko'pchilik olimlar ionlar faqat elektroliz vaqtidagina tashqi elektrik maydon ta'sirida hosil bo'ladi deb qarashgan. Biroq K.I.D. Grotgus (1785—1822) 1818- yilda molekulaning ionlarga ajralishi, tashqi elektr maydon ta'sirida emas, balki erish jarayonida sodir bo'ladi degan g'oyani ilgari surgan. Ammo, elektrolit erishi jarayonidayoq, tashqi elektrik maydon bo'lmasa ham, ionlarga ajraladi degan tushuncha faqat Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasidan keyingina ommalashdi.

Elektrolitik dissotsiatsiya sababining (to'liq bo'lmasa ham) **sodda tushunchasi** quyidagidan iborat.

Vakuumda kation va anionlarni bir-biriga tortilishiga hech qanday zarralar ta'sir etmaydi. Boshqa har qanday muhitda elektr zaryadlarning bir-biriga tortilish energiyasi kamayadi va bu kamayish dielektrik muhitning dielektrik doimiysi (ϵ) bilan tavsiflanadi (ϵ vakuumdagiga nisbatan elektr qarama-qarshi ishorali zaryadlarning bir-biriga tortilish energiyasi necha marta kamayishini bildiradi).

K^+ kation va A^- aniondan iborat KA elektrolit ionlarga ajralmoqda deylik



Kulon qonuniga muvofiq, elektrik zaryadlar ez^+ va ez^- ni vakuumda bir-biriga tortilish energiyasi E

$$E = - (z^+)(z^-)e^2/r,$$

bunda: e —elektrik zaryad birligi; r — kation K^{2+} va anion A^- markazlari oralig'idagi masofa. $\epsilon \neq 1$ — bo'lgan muhitda o'sha elektr zaryadlarning tortilish energiyasi ϵ marta kamayadi:

$$E = - (z^+)(z^-)e^2/ \epsilon r$$

Masalan, 18°C da suvning dielektrik doimiysi $\epsilon = 81$ ga teng. Bu esa suvda eritilganda elektr zaryadlarning o'zaro tortilish energiyasi vakuumdagiga nisbatan 81 marta kamayadi degan ma'noni bildiradi. Demak, suvli eritmalarda elektrolitning ionlanish qobiliyati ortadi.

Bunda solvatlanish hodisasi hal qiluvchi bo'ladi. Ya'ni, erituvchi molekullari, masalan suv, kation va anionni qurshab olib, solvat (suv bo'lganda — gidrat) qobig'ini hosil qiladi hamda kation va anionlarni bir-biridan ajratadi.

3.1.2. Ionlarning umumiy konsentratsiyasi va eritmadagi faolligi

Elektrolit suvda eritilganda uning dissotsilanish darajasiga muvofiq hosil bo'lgan ionlar molar konsentratsiyasi ***ionlarning umumiy konsentratsiyasi*** deyiladi.

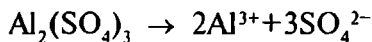
Kuchli elektrolitlarda $\alpha = 1$ bo'lgani uchun ionlarning umumiy konsentratsiyasi elektrolitning molar konsentratsiyasi va elektrolit eritmada ajralayotgan ionlar soni bilan ifodalanadi.

Masalan, kuchli elektrolit natriy xlorid NaCl ning suvda dissotsilanishida



elektrolitning dastlabki (umumiy) konsentratsiyasi $C(\text{NaCl})=0,1$ mol/l bo'lsa, ionlar konsentratsiyalari ham tegishlicha $C(\text{Na}^+)=0,1$ mol/l va $C(\text{Cl}^-)=0,1$ mol/l ga teng bo'ladi.

Murakkabroq tarkibli kuchli elektrolit aluminiy sulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ning kation va anion konsentratsiyalari dissotsilanishdagi ionlar stexiometrik koeffitsiyentlarini hisobga olgan holda oson hisoblanadi.



Agar aluminiy sulfatning dastlabki konsentratsiyasi $C_{\text{dast}} = 0,1$ mol/l bo'lsa, $C(\text{Al}^{3+}) = 2 \cdot 0,1 = 0,2$ mol/l va $C(\text{SO}_4^{2-}) = 3 \cdot 0,1 = 0,3$ mol/l bo'ladi.

Hajm birligidagi modda miqdori "*Konsentratsiya*" atamasini, 1901-yilda Nobel mukofotining birinchi laureati bo'lgan, eritmalar nazariyasining asoschilaridan biri gollandiyalik Yakob Vant-Goff (1852—1911) fanga birinchi bo'lib kiritgan.

Eritmadagi zarralar, jumladan ionlar ham o'zaro ta'sirlashadi. Bu ta'sirotlarning tabiati va kuchi har bir eritmaning xususiyatiga bog'liq. Ana shunday ta'sirotlar bo'lmagan eritmalar *ideal eritmalar* deyiladi. Aslini olganda ideal eritma nazariy, abstrakt (voqelikdan ajralgan) tushunchadir. Chunki har qanday eritmadagi zarralar ma'lum darajada ta'sirlashadi. Shunday bo'lsada ayrim real eritmalarining xossalari ba'zan ideal eritmalariga o'xshaydi. Agar eritma konsentratsiyasi nolga yaqinlashsa, erigan zarralar orasidagi masofa uzoqlashadi va ularning o'zaro ta'sirlashuv energiyasi kamayadi (nolga intiladi). Shuning uchun cheksiz suyultirilgan eritmaning xossasi ideal eritmanikiga yaqinlashadi.

Agar ideal eritmalar uchun chiqarilgan termodinamik tenglamaga real eritma konsentratsiyalari qo'yilsa, real (haqiqiy) holatdan keskin farq qiladigan natijalar olinadi. Boshqacha aytganda, konsentratsiya hisobga olingan ideal eritmalar uchun chiqarilgan termodinamik tenglamalar real eritma xossalarini ifodalashga yaramaydi. Ularning holatini to'g'ri ifodalovchi umumlashgan tenglama mavjud emas, chunki har bir real eritma uchun o'ziga xos nazariya asosida ishlab chiqilgan xususiy (spetsifik) tenglama kerak bo'ladi.

1907- yilda amerikalik kimyogar G.N.Lyuis (1875—1946) ideal tizimlar uchun chiqarilgan umumiy termodinamik tenglamalarni real eritmalariga qo'llash uchun faollik tushunchasini kiritgan. Bu tushunchaga muvofiq termodinamik tenglamadagi konsentratsiya o'rniga, konsentratsiyadan farq qiluvchi ammo tenglamaga qo'yilganda natijasi tajribadagi natijaga mos keluvchi maxsus son kiritilgan va uni "faollik" deb atagan.

Ionlarning eritmadagi faolligi "a" shunday son qiymatiki, uni termodinamik tenglamadagi konsentratsiya o'rniga qo'yilsa, real eritmaning tajribadagi holatiga mos natija olinadi.

Ba'zan "faollik" atamasining o'rniga "faol konsentratsiya" atamasini qo'llashadi, lekin buni mutloq to'g'ri deb bo'lmaydi.

Faollik rasmiy matematik amal natijasi bo'lib, har qanday (a) raqamni berilgan (s) raqamga a/s nisbatini anglatuvchi (f) koeffitsiyentga ko'paytmasi sifatida belgilash mumkin. Shunday bo'lsada eritmalar nazariyasida faollik tushunchasi keng tarqalgan.

Faollik (a) umumiy konsentratsiya (s) bilan quyidagicha bog'langan:

$$a = f \cdot c,$$

bunda (f) faollik koeffitsiyenti. "Faollik koeffitsiyenti" tushunchasi va atamasini 1908—1920-yillarda daniyalik kimyogar N. Berum (1879—1958) kiritgan. $c \rightarrow 0$ yaqinlashsa $a \rightarrow c$, va $f \rightarrow 1$ yaqinlashadi, cheksiz suyultirilgan eritmalarda faollik qiymati, umumiy konsentratsiyaga teng va faollik koeffitsiyenti birga teng.

Yuqorida bayon etilganlardan faollikning fizik ma'nosi yo'qligi ma'lum bo'ladi. Shunday bo'lsada o'rtacha konsentratsiyali eritmalarda faollikni umumiy konsentratsiyadan farqi ortgan sari faollik koeffitsiyenti (f) ning birdan, binobarin real eritma xossalarining ideal eritma xossalaridan farqi ham shunchalik orta boradi.

Faollik tushunchasining qanchalik zarurligini oddiy, $C(KCl)$ konsentratsiyalik kuchli elektrolit KCl misolida ko'rib chiqamiz. Kaliy xlorid ionlarga to'liq dissotsilanadi



Tabiiyki $C(K^+) = C(Cl^-) = C(KCl)$ faollik qiymati tegishlixa $a(KCl) = f(KCl) \cdot C(KCl)$, $a(K^+) = f(K^+) \cdot C(K^+)$ va $a(Cl^-) = f(Cl^-) \cdot C(Cl^-)$. Istalgan kuchli elektrolitning eritmadagi faolligini ana shunday ifodalash mumkin.

Moddalarning eritmadagi faolligini eritmaning kolligativ xossalarini (toza erituvchiga nisbatan — eritmaning to'yingan bug' bosimining kamayishi, muzlash haroratining kamayishi va qaynash haroratining ortishi, osmotik bosimini o'zgarishi) o'lchab aniqlanadi yoki eritmadagi galvanik element elektrod potensiallari va elektr yurituvchi kuchini o'lchab topiladi. Biroq faqat kation yoki faqat anionlardangina tarkib topgan zaryadli eritma-

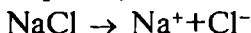
larni tayyorlash mumkin emasligi sababli eritmadagi kation va anionlar miqdori ekvivalent, ya'ni eritma elektroneytral bo'lgani uchun alohida ionning kolligativ xossasini o'lchab bo'lmaydi. Binobarin tajriba asosida eritmadagi alohida individual ionlar faolligi va faollik koeffitsiyentini aniqlash imkoni yo'q. Alohida ionlar faolligi va faollik koeffitsiyenti o'rniga o'rtacha faollik a_{\pm} va o'rtacha faollik koeffitsiyenti f_{\pm} aniqlanadi

$$a_{\pm} = f_{\pm} \cdot c_{\pm}$$

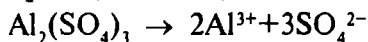
$$c_{\pm} = (c_+^{v_+} \cdot c_-^{v_-})^{1/v}$$

bunda: c_{\pm} — o'rtacha ion konsentratsiya; c_+ — kation va c_- — anion konsentratsiyalari $v = v_+ + v_-$; v_+ va v_- — kuchli elektrolit formulasidagi stexiometrik koeffitsiyentlar bo'lib, elektrolit kation K^{z+} va anion A^{z-} ga dissotsilanadi: $K_{v_+}A_{v_-} \rightarrow v_+K^{z+} + v_-A^{z-}$

Masalan, NaCl va $Al_2(SO_4)_3$ kuchli elektrolitlari uchun



$$v_+ = 1; v_- = 1; c_{\pm} = (c_+ \cdot c_-)^{1/2}; c_+ = c(Na^+); c_- = c(Cl^-)$$



$$v_+ = 2; v_- = 3; c_{\pm} = (c_+^2 \cdot c_-^3)^{1/5}; c_+ = c(Al^{3+}); c_- = c_{(SO_4^{2-})}$$

O'rtacha faollik va o'rtacha faollik koeffitsiyentini kation hamda anionlarga dissotsilanadigan kuchli elektrolit eritmasining kolligativ xossalarini o'lchab aniqlash mumkin.

Ionlarning faollik koeffitsiyenti, eritmaning konsentratsiyasi, ionlar zaryadi va eritmada begona ionlarning bo'lishiga ko'ra birdan kichik, teng yoki katta bo'lishi mumkin.

3.1.3 Eritmaning ion kuchi

Kuchli elektrolit eritmasida barcha ionlar o'zaro ta'sirlashadi va bu ta'sir tabiati ancha murakkab. Eritmadagi barcha ionlarning elektrostatik ta'siri yig'indisini ifodalash uchun amerika olimlari G.N.Lyuis va M.Rendall eritmaning ion kuchi J_c tushunchasini kiritishgan.

$$J_c = 0,5 \sum m_i z_i^2, \quad (3.1)$$

bu ifodada $m_i - i$ ionning eritmadagi molal konsentratsiyasi; $Z_i - i$ ionning zaryadi, soddaroq qilib aytganda *eritmaning ion kuchi har bir ion konsentratsiyasini uning zaryadi kvadratiga ko'paytmalari yig'indisining yarimiga teng*. Konsentratsiyani zaryad kvadratiga ko'paytmalari barcha ionlar bo'yicha qo'shiladi.

Analiitik kimyoda suvli eritmalar uchun quyidagi ifodadan foydalaniladi:

$$J_k = 0,5 \sum c_i z_i^2, \quad (3.2)$$

bu ifodada C_i eritmani i ion bo'yicha molarligi (molar konsentratsiyasi) (3.1) ifodadagi molal konsentratsiya (3.2) ifodada molarlikka almashtirilgani sababli uni mutloq to'g'ri deb bo'lmaydi, chunki birinchidan: — molalik 1000g erituvchida erigan moddaning mol miqdori bo'lsa, molarlik 1 litr eritmadagi erigan moddaning mol miqdori. Suyultirilgan eritmalar uchun konsentratsiyaning bu ikki xil birligining farqi yo'q. Ikkinchidan: barcha analitik ma'lumotnomalar (3.2) tenglik asosida tuzilgan, shuning uchun ularga qiyoslanganda farqlar tekislashib xatolik kelib chiqmaydi.

Bir zaryadli kation K^+ va anion A^- dan iborat, quyidagicha ionlarga ajraluvchi

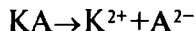


binar (ya'ni, faqat ikkita ionga dissotsiatsilanuvchi) kuchli elektrolitlarda ($NaCl$, KBr , NH_4NO_3 va hokazo) ion kuchi quyidagiga teng:

$$J_k = 0,5 [c(K^+) \cdot 1^2 + c(A^-) \cdot (-1)^2] = 0,5 [c(K^+) + c(A^-)] = 0,5 \cdot 2c = c,$$

bu tenglikda $c(K^+) = c(A^-) = c(KA) = c$; $Z_+ = 1$; $Z_- = -1$. Ayni hol uchun eritmaning ion kuchi uning konsentratsiyasiga teng $J_k = C$.

Ikki zaryadli kation K^{2+} va ikki zaryadli anion A^{2-} larga disosilanuvchi binar elektrolit uchun



$$J_k = 0,5 [c(K^{2+}) \cdot 2^2 + c(A^{2-}) \cdot (-2)^2] = 2 [c(K^{2+}) + c(A^{2-})] = 4c$$

tenglikda $c = c(K^{2+}) = c(A^{2-}) = c(KA)$ $KA_2 \rightarrow K^{2+} + 2A^-$ va $K_2A \rightarrow K^+ + A^{2-}$ turdagi elektrolitlar uchun eritmaning ion kuchi:

$J_k = 0,5(c \cdot 2^2 + 2c \cdot 1^2) = 3c$, bunda: c — KA_2 yoki K_2A ning konsentratsiyasi.

$K_3A \rightarrow 3K^+ + A^{3-}$ turdagi elektrolit uchun eritmaning ion kuchi $J_k = 0,5(3c \cdot 1^2 + c \cdot 3^2) = 6C$, bunda c — K_3A elektrolitning konsentratsiyasi.

Eritmada mavjud barcha ionlar konsentratsiyalari C_i va zaryadlari Z_i ma'lum bo'lsa, istalgan bitta yoki bir nechta elektrolit saqlagan eritmaning ion kuchi yuqorida ko'rsatilgandek, hisoblash mumkin.

Ion kuchi (J_k) ning birligi konsentratsiya birligi kabi. Ion kuchi hisoblanadigan tenglikda konsentratsiya mol/l birligida ifodalangani uchun ion kuchi ham ana shunday birlik (mol/l)da bo'lishi tabiiy bo'lib, odatda, birligi yozilmaydi. Eritmaning ion kuchi hisoblanganda tarkibidagi kuchsiz elektrolit (juda oz ionlashgani sababli) hisobga olinmaydi. Masalan, natriy sulfat Na_2SO_4 , kaliy bromid KBr va chumoli kislata $HCOOH$ aralashmasidan iborat eritmaning ion kuchi hisoblanganda, faqat kuchli elektrolitlardan $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$; $KBr \rightarrow K^+ + Br^-$ hosil bo'lgan ionlarga e'tiborga olinadi.

3.1.4. Ionlarning faollik koeffitsiyentiga eritma ion kuchining ta'siri

Nazariy va amaliy jihatdan faollik koeffitsiyenti eritmaning ion kuchiga bog'liq. G.N.Lyuis va M.Rendall empirik tarzda, o'z nomlari bilan atashgan, ion kuchi qoidasini ishlab chiqishgan. Lyuis va Rendallning ion kuchi qoidasiga muvofiq ion kuchi bir xil bo'lgan suyultirilgan eritmalarda, zaryadlari bir xil bo'lgan ionlarni faollik koeffitsiyenti ham bir xil bo'ladi. Bu qoidani konsentratsiyasi 0,01—0,02 mol/l dan ortmaydigan eritmalarga qo'llash mumkin.

Masalan zaryadlarining absolut qiymati bir xil bo'lgan: $H^+(H_3O^+)$, L_1^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Te^+ , Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- , MnO_4^- , $H_2PO_4^-$, HSO_3^- va hokazo turli bir zaryadli ionlarning faollik koeffitsiyenti bir xil. $J_k = 0,0005$ bo'lganda $f = 0,975$, $J_k = 0,001$ bo'lganda $f = 0,964—0,967$; $J_k = 0,01$

bo'lganda $f = 0,898 - 0,914$ bo'ladi ion kuchini katta qiymatlarida f farqi orta boradi. Masalan $J_k = 0,1$ bo'lganda yuqorida keltirilgan ionlarning faollik koeffitsiyenti $0,75$ dan $0,83$ gacha qiymatlarda bo'lishi mumkin. Boshqacha qilib aytganda Lyuis va Rendall qoydasi taqribiy, ya'ni aniq emas.

Ion kuchi qoidasining nazariy asosi kuchli elektrolitlar nazariyasida keltirilgan. Bu nazariyaga ko'ra ionlarning (jumladan ionning alohida turi) faollik koeffitsiyenti eritma ion kuchining funksiyasi (ion kuchidan bog'liq ravishda o'zgaruvchi son) sifatida hisoblanadi.

Gollandiya olimi P. Debay (1884—1966) nemis tadqiqotchisi E. Xyukkel (1896—1980) 1923- yili taklif etishgan kuchli elektrolitlar nazariyasiga binoan faollik koeffitsiyentini o'nli logarifmi ($\lg f$) ion kuchi (J_k) bilan quyidagicha bog'langan:

$$\lg f_i = -AZ^2 \sqrt{J_k}, \quad (3.3)$$

bu tenglikda f_i — alohida i - ionining faollik koeffitsiyenti; Z_i — shu ionning zaryadi; J_k — eritmaning ion kuchi; A — harorat va erituvchining tabiatidan (dielektrik doimiysidan) bog'liq bo'lgan koeffitsient. Harorati 25°C bo'lgan suvli eritmalar uchun $A=0,512$. Mazkur koeffitsiyent qiymatini hisobga olgan holda (3.3) tenglik quyidagicha yoziladi.

$$\lg f_i = -0,512Z_i^2 \sqrt{J_k} \quad (3.4)$$

Bu (3.3) va (3.4) tenglik Debay-Xyukkel nazariyasining birinchi yondashuvi bo'lib, uni eritmaning ion kuchi $\sim 10^{-3}$ mol/l bo'lgan hollardagina qo'llash mumkin.

Debay va Xyukkel nazariyasining ikkinchi yondashuvga birinchisiga nisbatan ancha aniqliklar kiritilgach (f) ni (J_k) ga bog'lovchi tenglik quyidagicha ifodalandi:

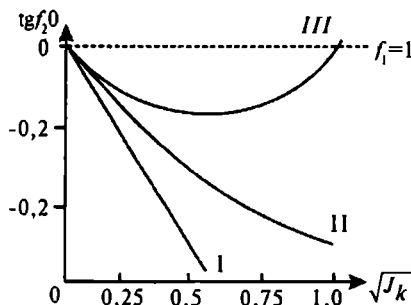
$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{J_k}}{\sqrt{J_k}} \quad (3.5)$$

tenglikdagi const — har bir tizim uchun tajriba vositasida topiladigan doimiy son. (3.5) — tenglik J_k 3—4 mol/l gacha bo'lgan eritmalarda ham qo'llanishi mumkin.

Harorat 25°C bo'lganda $A=0,512$. Debay va Xyukkel nazariyasining ikkinchi yondashuvi eritmaning $J_k \leq 10^{-2}$ mol/l bo'lganda qo'llash mumkin.

Suvli eritmalarning konsentratsiyalari yuqori bo'lganda aktivlik koeffitsiyentini hisoblash uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$\lg f_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{J_k}}{1 + \sqrt{J_k}} + \text{const } J_k. \quad (3.6)$$



3.1- rasm. Ionlarning o'rtacha faollik koeffitsiyentini $\lg f \pm$ ion kuchining kvadrat ildiziga $\sqrt{J_K}$ bog'liqlik grafigi.

(3.4) tenglama asosida — I

(3.5) tenglama asosida — II

III — egrilik ionlar o'rtacha faollik koeffitsiyentining tajribadan olingan qiymatlariga tegishli.

(3.4), (3.5) va (3.6) tenglamalar xususiy (individual) ionlar faollik koeffitsiyenti uchungina emas balki, ionlarning o'rtacha faollik koeffitsiyentini hisoblash uchun ham qo'llash natija to'g'riligini tajribadan olingan qiymatlarga taqqoslab bilish mumkin.

(3.6) tenglamani Debay va Xyukkel nazariyasining uchinchi yondoshuv tenglamasi ham deb atashadi, ammo bu fikr to'g'ri emas, chunki tenglamadagi doimiy kattalik (const) nazariy hisob asosida emas balki tajriba usulida tanlanadi.

3.1- rasmda $\lg f_z \sim (\sqrt{I_k})$

bog'lanishning grafik tasviri

ko'rsatilgan. Tasvirdan ma'lum bo'lishicha tajribda aniqlangan III bog'lanish, Debay va Xyukkel nazariyasining birinchi yondashuvi hisoblangan bog'lanish bilan faqat $I_k \leq 10^{-3}$ mol/l gacha mos keladi. Ikkinchi yondoshuv tenglamasi bo'yicha hisoblangan grafik esa tajriba natijalari bo'yicha tuzilgan egrilik bilan konsentratsiyaning ancha keng oralig'ida mos keladi.

Eritmada ionlar konsentratsiyasi ortgan sari (3.5) tenglama bilan hisoblangan va tajribada topilgan faollik koeffitsiyentlari orasidagi farq ortib boradi.

Xulosa qilib aytganda (3.5) tenglamani eritmaning ion kuchi 10^{-2} mol/l dan ortmagan hollarda qo'llash mumkin. Ko'p analitik masalalarda, ayniqsa ionlar zaryadini absolut qiymati birga teng ($z_i=1$) bo'lganda, bu tenglamani qo'llash mumkin. Ion zaryadi $z_i \geq 2$ bo'lgan hollarda (3.5) tenglamani qo'llash $z_i=1$ ionlarga qaraganda kattaroq xatolikka olib keladi.

(3.5) tenglamaga ko'ra, agar $I_k = \text{const}$ o'zgarmas bo'lsa, zaryadining absolut qiymati (z_i) bir xil bo'lgan ionlarning faollik koeffitsiyenti bir xil bo'ladi, bu esa Lyuis va Rendall empirik qoidasi to'g'riligini nazariy isbotidir.

$\lg f$ ni I_k bog'liqlik egri chizig'idan ma'lumki, avval eritmaning ion kuchi ortishi bilan faollik koeffitsiyenti kamaya boradi ($I_k=0$ bo'lganda $\lg f=0$ ya'ni $f=1$), egrilik minimumiga to'g'ri kelgan qiymatidan keyin faollik yana ortmoqda va ion kuchini juda katta qiymatida yana birga tenglashib undan ortmoqda. Demak, ionning faollik koeffitsiyenti ikki holatda birga teng bo'lishi mumkin: cheksiz suyultirilgan, xossalari ideal eritma xossaloriga o'xshash eritmalarda va juda yuqori konsentratsiyali, ya'ni ideal eritmalaridan g'oyatda farqli bo'lgan holda. Birinchi holatda ionlararo elektrostatik ta'sirlashuv deyarli mavjud emas. Ikkinchi holatda bunday elektrostatik ta'sirlar shunchali kuchlikki eritma ideal eritma holatiga aslo o'xshamaydi, lekin $f_i = 1$ va $a = c$ bo'ladi.

Analitik kimyoda ko'pincha suyultirilgan eritmalar bilan ishlanadi, bunda 3.1- rasmdagi III egri minimum holatiga yetmaydi. Shuning uchun ko'p hollarda ionlar faollik koeffitsiyenti birdan kichik yoki birga teng, faollik esa umumiy konsentratsiyadan kichik yoki unga teng deb olinadi.

Yuqorida keltirilgan (3.3)–(3.6) tenglamalardan tashqari ayrim mualliflar faollik koeffitsiyentini aniqroq hisoblash imkoniyatini beradigan tenglamalarni taklif etishgan.

3.1- jadvalda turli zaryadli (zaryad soni turlicha bo'lgan) z ionlarni suvli eritmalaridagi uy haroratida ion kuchini I_k keng

(0,05 dan 1 gacha bo'lgan) oralig'ini uchun Devis tenglamasi bilan

$$\lg f_1 = -\frac{0,511z_i^2\sqrt{I_k}}{1 + 1,5\sqrt{I_k}} + 0,2z_i^2I_k$$

hisoblangan qiymatlari keltirilgan.

3.1- jadval

Suvli eritmalarda, uy haroratida turli zaryadli (z) ionlarni turli ion kuchlari I_k uchun hisoblangan faollik koeffitsiyentlari (f)

I_k	f					
	z = 1	z = 2	z = 3	z = 4	z = 5	z = 6
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,00060
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,013	0,002
1,0	0,99	0,96	0,91	0,85	0,76	0,69

Analitik kimyoda yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, faollik tushunchasida konsentratsiyani mol/l birligi qo'llaniladi, shuning uchun ular **molar faollik** deyiladi. Eritmalar nazariyasida, asosan, ana shunday yondashiladi.

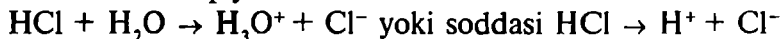
Fizik kimyoda bundan tashqari moddalarning o'lchamsiz mutloq (absolut) va nisbiy faolliklari qo'llaniladi. Moddaning mutloq faolligi λ kimyoviy potensial μ orqali quyidagi tenglik yordamida ifodalanadi $\lambda = \exp[\mu / RT]$, bunda R — universal gaz doimiysi, T — absolut harorat. Nisbiy faollik berilgan sharoitdagi mutloq faollikni ayni haroratdagi lekin standart sharoitdagi mutloq faollikka nisbatidir.

Molar faollikdan tashqari, molal va ratsional faollik tushunchalari ham ishlatiladi. Ular ham molar faollik kabi hisoblanadi faqat konsentratsiyaning molal yoki mol ulushi birliklarida ifodalangan bo'ladi. Eritmada erigan modda miqdori bir xilligidan qat'iy nazar konsentratsiya turli birliklarda ifodalangani sababli bitta eritmaning molar, molal va ratsional (molning ulushi) faollik-

larining son qiymatlari ham turlicha bo'radi. Biz esa faqat molar faollik va molar faollik koeffitsiyenti tushunchalarinigina qo'llaymiz.

3.1.5. Elektrolitlar suvli eritmalarining pH tavsifi

Biror kislotada masalan, xlorid kislotasining suvdagi dissotsiasiyasini ko'rib chiqaylik:



Eritmada gidroksoniy (oksoniy, gidroniy—sinonimlari) ioni holda mavjud bo'luvchi H_3O^+ vodorod H^+ ionlari paydo bo'ladi.

Bu ionlar faolligi pH birligida:

$$\text{pH} = -\text{lga}(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3.7)$$

ifodalanadi. $a(\text{H}_3\text{O}^+) = f(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{H}_3\text{O}^+)$ hisobga olib:

$$\text{pH} = -\text{lga}(\text{H}_3\text{O}^+) = -\text{lg}f(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

Eritmaning pH qiymati unda begona ionlar mavjudligidan bog'liq, chunki ionlarning umumiy konsentratsiyasi ion kuchi va faollik koeffitsiyentiga ta'sir etadi. Ko'pincha tenglik soddalash-tirib yoziladi:

$$\text{pH} = -\text{lga}(\text{H}^+) = -\text{lg}f(\text{H}^+) c(\text{H}^+).$$

Juda suyultirilgan eritmalar uchun, $f(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 1$ bo'lib, pH quyidagicha hisoblanadi.

$$\text{pH} = -\text{lga}(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (3.8)$$

yoki sodda qilib $\text{pH} = -\text{lga}(\text{H}^+)$.

(3.8) ifodasi (3.7) ga nisbatan soddaroq. Shunday bo'lsada, analitikada (3.7) ga nisbatan (3.8) ifodasi ko'proq qo'llaniladi. Agar bu ifoda (3.8) konsentratsiyani hisoblash uchungina qo'llanilgan bo'lsa, jiddiy xatolarga olib kelmaydi. Ammo termodinamik o'lchamlar hisoblanganda o'rta va yuqori konsentratsiyalik eritmalar uchun (3.7) ifodasi qo'llanilishi lozim.

(3.7) ifodasi o'rniga (3.8) o'rinsiz qo'llanilganda qanday xato hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz.

Umumiy konsentratsiyasi $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ eritmaning pH hisoblaylik.

Xlorid kislota, kuchli elektrolit bo'lgani uchun suvda eritilganda ionlarga to'liq ajralishini hisobga olib $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HCl}) = 0,1$ mol/l bo'lgani uchun (3.7) ga muvofiq

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg f(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{H}_3\text{O}^+).$$

$c(\text{HCl}) = 0,1$ mol/l bo'lgani uchun vodorod ionlarining faollik koeffitsiyenti $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,83$ demak, $\text{pH} = -\lg(0,83 \cdot 0,1) = 1,09$.

(3.8) tengligiga ko'ra

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg 0,1 = 1.$$

Ikki xil natijaning farqi 0,09 pH birligiga teng.

Vodorod ko'rsatkichi tushunchasi (pH)ni vodorod ionlari konsentratsiyasi orqali $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ belgilashni 1909-yilda daniyalik fizik-kimyogar, biokimyogar olim P.L. Syorensen (1869—1932) taklif etgan bo'lib, pH belgisi potentio Hydrogenii so'zlarining bosh harfidan olingan.

3.2. Massalar ta'siri qonunini analitik kimyoda qo'llanishi

3.2.1. Kimyoviy muvozanat

Ma'lumki, *muayyan tashqi sharoitlar* (o'zgarmas harorat va bosim, yoki o'zgarmas harorat va hajm) ta'minlangan reaksiya mahsulotlari konsentratsiyalarini reaksiyaga kirishuvchi dastlabki moddalar konsentratsiyalariga nisbati o'zgarmas bo'lib, o'zgarmas haroratda bu nisbat doimiy qiymatga ega. Bunday holat **barqaror kimyoviy muvozanatga** mansub bo'lib, reagentlarning konsentratsiya (yoki faollik)lari **muvozanat konsentratsiyalari** (yoki **muvozanat faolliklari**) deb ataladi. Kimyoviy muvozanat holatida reaksiyalar to'xtamaydi balki to'g'ri va teskari yo'nalishdagi reaksiyalar davom etaveradi. Ammo reaksiyani to'g'ri yo'nalishdagi mahsulot konsentratsiyalarini ortishi, teskari yo'nalishda ayni mahsulot konsentratsiyalarini kamayishiga teng bo'ladi, ya'ni harakatchan (dinamik) muvozanat o'rnatiladi. Har qanday qaytar reaksiya tezliklari tenglashgan holatda ana shunday dinamik muvozanat o'rnatiladi.

Kimyoviy muvozanat harakatchan bo'lgani sababli siljuvchan xususiyatga ega.

Kimyoviy muvozanat holatdagi tizimga dastlabki yoki reaksiya mahsuloti moddalaridan birortasi qo'shilsa muvozanat qo'shilgan moddani kamayish tomoniga siljiydi. Muvozanatning siljishi, reaksiya mahsuloti va reagentlar konsentratsiyalarining nisbati yana doimiy qiymatga kelguncha davom etadi.

Harorat o'zgaranda reagentlarni muvozanat konsentratsiyalarining nisbati o'zgaradi. Ammo dastlabki harorat boshqa turg'un haroratga o'zgartirilgan bo'lsa, tizimda yangi, siljigan, muvozanat qaror topadi, mahsulot va dastlabki reagent muvozanat konsentratsiyalarining turg'un ammo yangi nisbati vujudga keladi.

Shunday qilib, istalgan, ammo doimiy haroratda qaror topgan *kimyoviy muvozanat mahsulotlar konsentratsiyalarining dastlabki reagentlar muvozanat konsentratsiyalariga nisbati bilan tavsiflanadi*. Reagentlarning muvozanat konsentratsiyalarining muayyan *nisbatini o'zgarmasligi* o'ta muhim bo'lib, reagentlar va mahsulotlarning muvozanat konsentratsiyalari, sistemaga kiritilgan reagentlar miqdoriga ko'ra turlicha bo'lishi mumkin.

Dastlabki reagentlar miqdorlarining nisbatiga muvofiq ravishda o'zgaras haroratda kimyoviy muvozanatning qaror topish tezligi turlicha bo'lishi mumkin. Ba'zan kimyoviy muvozanat tezroq qaror topishi (o'rnatilishi) uchun sistemaga katalizator kiritiladi. Katalizator muvozanat konsentratsiyalar nisbatini o'zgartirmagan holda reaksiyaning to'g'ri va teskari yo'nalish tezliklarini barovar orttiradi.

Shunday qilib, *kimyoviy muvozanat reaksiyaning barcha mahsulotlari muvozanat konsentratsiyalarini dastlabki moddalar muvozanat konsentratsiyalariga nisbati o'zgaras haroratda doimiy-ligi, dinamik va siljuvchanligi, muvozanat holatiga faqat mahsulotlar yoki faqat reagentlarni reaksiyaga kiritish orqali erishish mumkinligi bilan tavsiflanadi*.

Muvozanat konsentratsiyalarining nisbati muvozanat doimiysi bilan ifodalanadi. Siljuvchan muvozanatni siljitish Le Shatele-Braun qoidasiga muvofiq amalga oshadi. Bu qoidaga asosan:

barqaror kimyoviy muvozanat qaror topgan tizimga, tashqi kuch (harorat, bosim, konsentratsiya) ta'sir ettirilsa muvozanat ta'sir etilayotgan tashqi kuchi kamayish tomoniga siljiydi.

Ma'lumki, harorat orttirilganda muvozanat endotermik jarayon tomoniga, sovitilganda esa ekzotermik jarayonga suriladi. Bosim oshirilganda, reaksiyon tizimda o'z-o'zidan hajmning kamayishiga sabab bo'luvchi jarayonlar kechadi va aksincha bosim kamaytirilsa, sistemaning hajmi ortadi.

Harakatdagi muvozanatning siljitish qoidasi birinchi bor 1884-yilda fransiya fizik-kimyogari Anri Lui Le Shatele (1850—1936), undan keyinroq esa 1887—1888- yillarda nemis olimi F. Braun tomonidan asoslab berildi.

Le Shatele qoidasi — barqaror kimyoviy muvozanatda turgan tizimga uning harorati, kondensirlangan holati, ya'ni bosimi, konsentratsiyasi — hajm birligidagi molekulalar sonini o'zgartiruvchi tashqi omil ta'sir ettirilsa, tizimning muvozanati ana shu tashqi ta'sirning aksi tomon siljiydi.

F. Braun ta'rifiga ko'ra, muvozanatning yangi holatiga siljishi uchun sabab bo'ladigan omillardan biri orttirilsa, kuchaytirilgan omilning absolut qiymati o'z-o'zidan kamaya boradi. Barqaror muvozanat holatida bo'lgan o'zgaruvchan sistemada yangi muvozanat holati o'z-o'zidan qaror topadi.

Muvozanatni siljishi haqidagi qoida miqdoriy hisoblar o'tkazishga imkon bermagan. Bunday hisoblarni bajarish imkoni, **massalar ta'siri qonunini** termodinamik jihatdan asoslangandan keyingina paydo bo'ldi.

3.2.2. Kimyoviy muvozanat doimiysi

1864—1867- yillarda norvegiyalik olimlar K.M. Guldberg (1836—1902) va P. Vaage (1833—1900) massalar ta'siri qonunini e'lon qilishdi. Bu qonun hozirgi zamon tilida quyidagicha* ta'riflanadi: *“Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kiruvchi mod-*

* “Ta'sirlashuvchi massalar” atamasida K.M.Guldberg va P.Vaage konsentratsiyani nazarda tutishgan. “Konsentratsiya” atamasi u davrda ma'lum bo'lmagan. “Konsentratsiya” atamasini keyinroq Vant Goff kiritgan.

dalar konsentratsiyalarini tegishli stexiometrik darajalardagi qiy-matlarining ko'paytmasiga to'g'ri mutanosib (proporsional)''.

Masalan,

$$aA + bB = dD + eE \quad (3.9)$$

reaksiya uchun to'g'ri reaksiya tezligi $V_1 = K_1 C_A^a \cdot C_B^b$ teskari

reaksiya tezligi $V_2 = K_2 C_D^d \cdot C_E^e$ bunda K_1, K_2 lar mutanosiblik koeffitsiyentlari (ya'ni, to'g'ri va teskari reaksiya tezligi doimiy-lari) ayni harorat uchun doimiy son; C_A va C_B — A va B mod-dalarning ayni vaqtdagi konsentratsiyalari; C_D va C_E — D va E reaksiya mahsulotlarining (ayni vaqtdagi) konsentratsiyalari a, b, d va e tegishli stexiometrik koeffitsiyentlar.

Keyinchalik ma'lum bo'lishicha, massalar ta'siri qonuning yuqorida keltirilgan ta'rifi faqat elementar reaksiyalar uchungi-na, ya'ni bevosita to'qnashuv hisobiga sodir bo'ladigan reaksiya-larga qo'llanishi mumkin. Elementar bo'lmagan reaksiyalarda tezlik tenglikdagi konsentratsiyalar stexiometrik darajalardagi konsentratsiyalarga teng emas, ya'ni

$$V_1 = K_1 C_A^{V_1} \cdot C_B^{V_2} \text{ va } V_2 = K_2 C_D^{V_3} \cdot C_E^{V_4} \text{ lardagi}$$

$$V_1 \neq a, V_2 \neq b, V_3 \neq d, V_4 \neq e.$$

Har qanday kimyoviy reaksiyada, doimiy haroratda to'g'ri va teskari reaksiya tezliklari tenglashganda kimyoviy muvozanat qaror topadi.

Faraz qilaylik, (3.9) reaksiya elementar reaksiya bo'lsin, unda massalar ta'siri qonuniga muvofiq $V_1 = K_1 C_A^a \cdot C_B^b$, $V_2 = K_2 C_D^d \cdot C_E^e$. Muvozanat sodir bo'lganda $V_1 = V_2$ bo'lib,

$$K_1 C_A^a \cdot C_B^b = K_2 C_D^d \cdot C_E^e \text{ ba } \frac{K_1}{K_2} = \frac{C_D^d \cdot C_E^e}{C_A^a \cdot C_B^b},$$

bu tenglikdagi hamma konsentratsiyalar muvozanat konsentra-tsiyalaridir. O'zgarmas haroratda $K_1 = \text{const}$, $K_2 = \text{const}$ bo'lgani uchun ularning nisbati ham o'zgarmas $K_1/K_2 = \text{const}$ son. Ana shu nisbatni K_s bilan belgilaymiz:

$$K_c = C_D^d \cdot C_E^e / C_A^a \cdot C_B^b. \quad (3.10)$$

O'zgarmas harorat (va o'zgarmas hajm)da reagentlarni muvozanat konsentratsiyalari nisbatan o'zgarmasligini anglatuvchi K_c kattalikni **Vant-Goff kimyoviy muvozanat doimiysi** yoki **muvozanat doimiysi** deb atagan.

Yuqorida bayon etilganlardan shu narsa ma'lum bo'ladiki, muvozanat doimiysining (3.10) ifodasi faqat elementar (sodda) reaksiyalar uchungina o'rinni. Ammo deyarli barcha analitik reaksiyalar, ancha murakkab, bir necha bosqichda kechadi, ya'ni elementar emas. Barcha reaksiyalar, jumladan analitik reaksiyalar, muvozanat doimiysini **qat'iy termodinamik** yondoshuv asosida, konsentratsiya o'rniga faollikni qo'yib chiqarilsa, (3.9) reaksiya uchun

$$K_a = a_D^d \cdot a_E^e / a_A^a \cdot a_B^b, \quad (3.11)$$

bunda: a_A , a_B , a_D va a_E — A , B , D , E moddalarning muvozanatdagi faolliklari, K_a — reagentlarni muvozanat faolliklarida ifodalangan kimyoviy muvozanat doimiysi.

K_a — **kimyoviy muvozanatni haqiqiy termodinamik doimiysi** deyiladi. Bu doimiy faqat reaksiya tabiati (reagentlar tabiati) va haroratga bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga bog'liq emas.

Kimyoviy muvozanat va kimyoviy muvozanat doimiysi tushunchalari gomogen hamda geterogen tizimlarga birdek taalluqli.

Yuqoridagilardan ma'lumki, istalgan i — moddaning eritmadagi faolligi a_i konsentratsiyasi c_i va faollik koeffitsiyenti f_i bilan $a_i = f_i \cdot c_i$ bog'langan. Ko'rilayotgan misolga tatbiq etsak $a_A = f_A c_A$, $a_B = f_B c_B$, $a_D = f_D c_D$ va $a_E = f_E c_E$. Faol konsentratsiyalarni (3.11) tenglikka qo'ysak

$$K_a = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} \cdot \frac{f_D^d \cdot f_E^e}{f_A^a \cdot f_B^b}$$

tenglikda reagentlar konsentratsiyalari faqat muvozanat konsentratsiyalardir.

Ko'payuvchi ikki hadni quyidagicha belgilab olamiz:

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b}; \quad K_f = \frac{f_D^d \cdot f_E^e}{f_A^a \cdot f_B^b}; \quad K_a = K_c \cdot K_f$$

va K_c — konsentratsiya funksiyasi K_f — faollik koeffitsiyenti funksiyasi deb ataymiz.

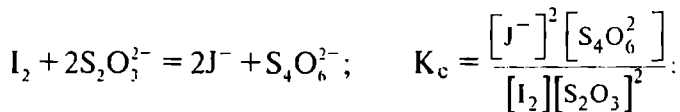
Faollik koeffitsiyentlari konsentratsiyaga bog'liq K_a esa yuqorida ko'rsatilgandek, haroratga bog'liq, shuning uchun konsentratsiya funksiyasi $K_c = K_a / K_f$ ham haroratdan ham konsentratsiyaga bog'liq. Cheksiz suyultirilgan eritmalarda $c_i \rightarrow 0$, $f_i \rightarrow 1$, $a_i \rightarrow c_i$ ya'ni, cheksiz suyultirilgan eritmada a_i son qiymati c_i ga teng. Demak, $\lim K_c = K_a$ bo'lib $c_i \rightarrow 0$ bo'lganda, (3.10) qiymat kimyoviy muvozanat doimiysi bo'ladi.

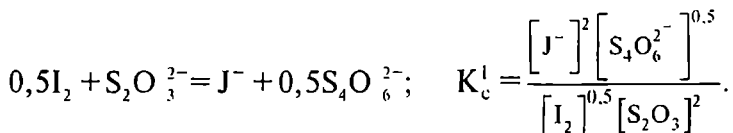
Bunday holda muvozanat doimiysi faqat kimyoviy reaksiya tabiati va haroratga bog'liq. Ammo real eritmalarda faollik koeffitsiyenti birga teng emasligini bilamiz, binobarin real eritmalarda K_c muvozanat doimiysi bo'la olmaydi va faqat harorat o'zgarishi bilan emas, konsentratsiya o'zgarganda ham ba'zan bir necha tartibga o'zgarib ketadi. Ion kuchini har bir qiymati uchun Lyuis va Rendall hamda Debay va Xyukkellarning yuqorida keltirilgan qoida hamda nazariyalariga muvofiq absolut zaryadi bir xil bo'lgan ionlarning faollik koeffitsiyenti bir xil ammo eritmaning ion kuchi o'zgarishi bilan o'zgarib boradi. Shuning uchun ion kuchining turli qiymatlarida K_c qiymatlari ham turlicha bo'ladi.

Analitik kimyoda K_c ni muvozanat doimiysi sifatida qo'llaniladi. Bayon etilgan fikrlardan ma'lum bo'ladiki, bunday hollarda faqat haroratgina emas, balki suvli eritmaning *ion kuchi ham ko'rsatilishi kerak*.

Bundan buyon molarlik birligida (mol/l) ifodalangan muvozanat konsentratsiyalarni kvadrat qavs bilan belgilaymiz $c_A = [A]$, $c_B = [B]$, $c_D = [D]$, $c_E = [E]$ va hokazo.

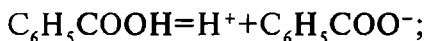
Turlicha yozilgan bir xil tenglamani muvozanat doimiysi har xil qiymatga ega bo'ladi. Masalan, yodni tiosulfat bilan reaksiyasi uchun





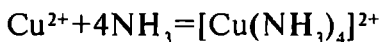
K_c va K_c^1 bitta reaksiya, ya'ni tiosulfat ionini molekular yod bilan oksidlanish reaksiyasini muvozanat doimiysi, lekin ularni son qiymatlari turlicha: $(K_c^1)^2 = K_c$. Shuning uchun *biror reaksiyani muvozanat doimiysining son qiymati berilganda albatta tegishli reaksiya ham yozib qo'yilishi shart*.

K_a — muvozanatning haqiqiy termodinamik doimiysi bo'lgani holda, K_c — muvozanatni konsentratsion doimiysi deyiladi. Ko'pchilik reaksiyalar uchun K_c va K_a juda katta yoki g'oyatda kichik sonlardan iborat bo'lgani uchun, ularni o'nli logarifmda ($\lg K_a$, $\lg K_c$ yoki ko'rsatkichlarda o'nli logarifmlarning manfiy qiymati) $pK_a = -\lg K_a$ va $pK_c = -\lg K_c$ beriladi. Masalan, benzoy kislotasini (25°C) suvda dissotsilanishi va mis(II) ionini suvli eritmada ammiakli kompleks $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ hosil bo'lish reaksiyalari uchun muvozanat doimiysi quyidagicha yoziladi:



$$K_a = \frac{a(H^+)a(C_6H_5COO^-)}{a(C_6H_5COOH)} = 6,3 \cdot 10^{-5};$$

$$pK_a = -\lg(6,3 \cdot 10^{-5}) = 4,20;$$



$$K_a = \frac{a([Cu(NH_3)_4]^{2+})}{a(Cu^{2+})a^4(NH_3)} = 10^{12,03}; \quad \lg K_a = 12,03.$$

Kimyoviy muvozanat doimiysi ma'lum bo'lsa, undan dastlabki moddalarni reaksiyaga kirishgan miqdori, reaksiya mahsulotining muvozanatdagi unimi, dastlabki moddaning dissotsiatsiya darajasi kabi juda muhim ma'lumotlarni hisoblash mumkin.

Dastlabki moddaning *mahsulotga aylanish darajasi* deganda, reaksiyaga kirishgan modda miqdori (mollar soni)ni o'sha moddaning reaksiyon aralashmaga kiritilgan dastlabki miqdoriga nisbati tushiniladi.

Mahsulotning *muvozanatdagi unumi* deganda, mahsulot miqdori (mollar sonini) moddaning umumiy miqdori (mollar soni)ga nisbatining foiz qiymati tushiniladi.

Moddani *dissotsiatsiya darajasi* ionlarga ajralishdan ko'ra kengroq ma'no — moddaning dissotsilangan qismi miqdorini uning dastlabki, umumiy miqdoriga nisbatini anglatadi.

Analitik reaksiyalarni oxirigacha borishi juda muhim: dastlabki moddaning mahsulotga aylanish darajasi qanchalik yuqori bo'lsa, tahlilning xatoligi shunchalik kam bo'ladi. Odatda, dastlabki moddani 99,99 % reaksiyaga kirishishi yetarli hisoblanadi. Bu shart analitik reaksiyaning muvozanat doimiysi qiymatini baholash imkonini beradi.

Aytalik, biror tizimda quyidagi analitik reaksiya borayotgan bo'lsin



A va B reagentlarning dastlabki konsentratsiyalarini birga teng deb olsak, yuqoridagi shartga ko'ra (3.12) reaksiyada A va B moddalar konsentratsiyalari $[A] = 10^{-4}$ va $[B] = 10^{-4}$ (ya'ni birining 0,01% qoladi 99,99% D moddaga aylangan bo'ladi).

D moddaning muvozanat konsentratsiyasi $[D]=1-10^{-4} \approx 1$.

Demak,

$$K_c = [D]/[A][B] = 1/10^{-4} \cdot 10^{-4} = 10^8.$$

Shunday qilib, (3.12) turdagi reaksiya amalda oxirigacha borishi uchun quyidagi shart bajarilishi, ya'ni muvozanatning konsentratsion doimiysi 10^8 dan katta $K_c \geq 10^8$ bo'lishi shart.

Boshqa tur kimyoviy reaksiyalarning muvozanat doimiysi qanday bo'lishi lozimligini ham reaksiyaga kirishuvchi moddalarning mahsulotga aylanish darajasi 99,99 % bo'lishi shartidan kelib chiqqan holda hisoblash mumkin.

Yuqorida ko'rsatilganidek, kimyoviy reaksiyaning haqiqiy termodinamik muvozanat doimiysi $K_a = K_c \cdot K_f$ reagentlar konsentratsiyasiga yoki faollik koeffitsiyentiga bog'liq emas. K_c o'zgarganda

K_f o'zgarishi hisobiga, harorat doimiyligida ko'paytma $K_a = K_c \cdot K_f$ o'zgarmay qoladi. Eritmaning ion kuchi o'zgarmasa, $I_k = \text{const}$, barcha ionlarning faollik koeffitsiyentlari ham o'zgarmaydi ($f = \text{const}$) va reagentlar konsentratsiyasini o'zgarishiga bog'liq bo'lmaydi, ya'ni faollik koeffitsiyenti funksiyasi ham o'zgarmasa $K_f = \text{const}$ bo'ladi. Bunday sharoitda ($f = \text{const}$ va $I_k = \text{const}$) $K_a = \text{const}$ bo'lgani uchun konsentratsion muvozanat doimiysi-ning $K_c = K_a / K_f$ qiymati (garchand eritma ion kuchining turli qiymatlarida K_c son qiymatlari turlicha bo'lsada) o'zgarmaydi.

Shunday qilib, *eritmaning ion kuchi o'zgarmaganda, muvozanatning konsentratsion doimiysi K_c reagent konsentratsiyasiga, ionlarning faollik koeffitsiyentiga bog'liq bo'lmay, reaksiyaga kirishuvchi moddalar tabiati va haroratga bog'liq bo'ladi, ya'ni muvozanatning haqiqiy doimiysi maqomida bo'ladi.*

Muvozanatning haqiqiy termodinamik doimiysi K_a ga nisbatan konsentratsion doimiy K_c ko'proq holda ma'lum bo'lgani uchun amaliy hisoblarda yuqorida keltirilgan omildan foydalani-ladi.

Eritmaning ion kuchi o'zgarmasligi uchun unga indifferent (reaksiyada ishtirok etmaydigan) elektrolitlar (kaliy xlorid KCl, kaliy nitrat va hokazo) dan ko'proq qo'shib, ion kuchi yuqori ($I_k = 1-4$) bo'lishiga erishiladi. Eritmaning ion kuchi yuqori bo'lganda reagentlar, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalarining o'zgarishi, ion kuchining qiymatiga deyarli ta'sir etmaydi va I_k amalda o'zgarmasdan qoladi.

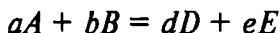
Demak, ion kuchining katta va o'zgarmasa qiymatlarida, eritmadagi ionlar faollik koeffitsiyenti birdan keskin farq qilishidan qat'iy nazar, muvozanatning konsentratsion doimiysi K_c ni reagentlarning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblash uchun (katta xatolarsiz) qo'llash mumkin.

3.2.3. Muvozanatning shartli doimiysi

Muvozanatning termodinamik va konsentratsion doimiylaridan tashqari ba'zan shartli doimiysi qo'llaniladi. Shartli doimiyni hisoblashda reagentlarning muvozanat holatidagi konsentra-

tsiyalari emas, balki ularning eritmadagi umumiy (analitik) konsentratsiyalari hisobga olinadi. Muvozanatning shartli doimiysining mohiyati quyidagicha:

(3.9) kabi ixtiyoriy kimyoviy reaksiyada



qaror topgan kimyoviy muvozanat konsentratsion konstantasi

$$K_c = \frac{c_D^d \cdot c_E^e}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

ifodasidagi barcha konsentratsiyalar muvozanat qaror topgan holatga tegishli.

Agar reaksiya borayotgan ana shu tizimda A, B, D, E (yoki ularning bittasi) ishtirokida qo'shimcha (yondosh) reaksiya kechayotgan bo'lsa, ularda ham tegishli muvozanat qaror topishi mumkin. Tabiiyki bunday holda reagentni muvozanat konsentratsiyalarining yig'indisi ayni reaksiyadagi (3.9) muvozanat konsentratsiyasidan farq etadi. Bunday hollarda kimyoviy reaksiyaning shartli muvozanat doimiysi (3.13) ifodasi bilan hisoblanadi:

$$K = \frac{\left[\frac{c_D^d}{c_A^a} \right] \cdot \left[\frac{c_E^e}{c_B^b} \right]}{\left[\frac{c_A^a}{c_B^b} \right]}, \quad (3.13)$$

bu tenglikda $[C_A], [C_B], [C_D], [C_E]$ A, B, D, E reagentlarning barcha shakllari bo'yicha muvozanat konsentratsiyalarining yig'indisi.

Muvozanatning shartli doimiysi shaklan, muvozanatning konsentratsion doimiysiga o'xshasada u turli sharoitlarga: harorat, reagentlar konsentratsiyalari, eritmaning ion kuchi, eritmada mavjud bo'lgan begona moddalar konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va hokazo omillarga bog'liq, haqiqiy termodinamik doimiy esa faqat haroratga bog'liq. Shunga qaramasdan ekstraksiya, kislota-asos va kompleks hosil bo'lish reaksiyalari muvozanat doimiylarini hisoblashda muvozanatning shartli doimiysidan foydalanish ancha qulay.

Shunday qilib, (3.9) tenglamadagi A, B, D, E konsentratsiyalari muvozanat konsentratsiyalari yig'indisining bir qismi. har

bir reagentning muvozanatdagi barcha shakllarini ayrim ulushiga teng, ya'ni $[A] = \alpha_A [C_A]$, $[B] = \alpha_B [C_B]$, $[D] = \alpha_D [C_D]$, $[E] = \alpha_E [C_E]$; α_A , α_B , α_D , α_E birga teng yoki birdan kichik bo'lgan koeffitsiyentlar (mol ulush). Moddaning qo'shimcha reaksiyalarda qatnashish darajasi ortgan sari qiymati kamaya boradi. Shuning uchun α ni (ba'zan $1/\alpha$ ni) **qo'shimcha reaksiyalar koeffitsiyenti** deb atashadi. Qo'shimcha reaksiyalar koeffitsiyentining qiymati konkret ko'rilayotgan tizim tabiati, u yoki bu yondosh reaksiya turi va unda qatnashayotgan modda konsentrat-siyasiga bog'liq.

Keltirilgan bog'lanishlarni hisobga olgan holda muvozanatning shartli doimiysini quyidagicha ifodalash mumkin:

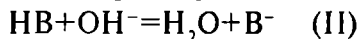
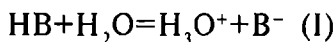
$$K_1 = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_D^d \alpha_E^e} \quad (3.14)$$

Moddaning qo'shimcha reaksiyalarda qatnashish ulushlari nisbatini α bilan belgilab, $\alpha = \alpha_A^a \alpha_B^b / \alpha_D^d \alpha_E^e$ va $[D]^d [E]^e / [A]^a [B]^b = K_c$ ekanligini hisobga olgan holda

$$K^1 = \alpha \cdot K_c \quad (3.15)$$

konsentratsion doimiyni muvozanatning shartli doimiysi bilan bog'lanish tengligi (3.15) chiqarilgan. Qo'shimcha reaksiyalar bo'lmagan holda $\alpha = 1$ va muvozanatning shartli doimiysi konsentratsion doimiyga teng bo'ladi.

Aytilganlarni amaliy misolda ko'rib chiqamiz. Quyida keltirilgan (I) va (II) reaksiyalar uchun muvozanatning shartli doimiysini hisoblash kerak bo'lsin.



(HB — aminosirka kislotasi) HB suvli eritmasiga mis (II) kationlari Cu^{2+} ishtirokida ishqor qo'shildi. Ikkala reaksiya konsentratsion muvozanat doimiylarining qiymatlari berilgan

$$K_I = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{\text{HB}} = 10^{-9.7}; \quad K_{II} = \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{OH}^-]} = 10^{4.3}$$

Suv molekulari muvozanat konsentratsiyasi suvli eritmada o'zgarishligi sababli ifodaga kiritilmagan. HB kislotasi, ishqor va mis(II) ionlarining dastlabki konsentratsiyalari o'zaro teng 0,01 mol/l bo'lsin. Shunday sharoitda reaksiyada qatnashayotgan reagentlarning ulushlari α tegishli $\alpha_{B^-} = 10^{-6,1}$, $\alpha_{OH^-} = 10^{-4,7}$, $\alpha_{HB} = 1$, $\alpha_{H_3O^+} = 1$. Sistemada (I) va (II) reaksiyalardan tashqari mis(II) ionlari gidroksil guruh OH^- va B^- anioni bilan qo'shimcha reaksiyaga kirishib, mis gidroksidi va misning kompleks birikmasini hosil qilgani sababli $[OH^-]$ va $[B^-]$ muvozanat konsentratsiyalari kamayib ketadi.

Berilgan sharoitda α - mol ulushlarining qiymatlari keltirilgandek, reagentlarni boshqa konsentratsiyalarida esa bu qiymatlar boshqacha bo'ladi.

(3.13) tenglikka ko'ra, (I) va (II) muvozanatlarning shartli doimiylari

$$K_{I}^1 = \frac{[C_{H_3O^+}][C_{B^-}]}{[C_{HB}]}; \quad K_{II}^1 = \frac{[C_{B^-}]}{[C_{HB}][C_{OH^-}]}$$

Quyidagilarni hisobga olsak:

$$[H_3O^+] = \alpha_{H_3O^+} [C_{H_3O^+}] = [C_{H_3O^+}]; \quad [B^-] = \alpha_{B^-} [C_{B^-}] = 10^{-6,1} [C_{B^-}]$$

$$[HB] = \alpha_{HB} [C_{HB}] = [C_{HB}], \quad [OH^-] = \alpha_{OH^-} [C_{OH^-}] = 10^{-4,7} [C_{OH^-}]$$

hosil bo'ladi:

$$K_{I}^1 = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]} \cdot \frac{1}{\alpha_{B^-}} = K_I \frac{1}{\alpha_{B^-}} = \frac{10^{-9,7}}{10^{-6,1}} = 10^{-3,6}$$

$$K_{II}^1 = \frac{[B^-]}{[HB][OH^-]} \cdot \frac{\alpha_{OH^-}}{\alpha_{B^-}} = K_{II} \frac{\alpha_{OH^-}}{\alpha_{B^-}} = 10^{4,3} \frac{10^{-4,7}}{10^{-6,1}} = 10^{5,7}$$

hosil bo'lgan muvozanatning shartli doimiylarini K_{I}^1 va K_{II}^1 konsentratsion K_I va K_{II} doimiylardan keskin farqi bor.

Ko'p hollarda muvozanatning shartli doimiysini hioblaganda ayrim reagentlar uchun barcha shakllar muvozanat konsentratsiyalari yig'indisi, qolganlari uchun muvozanat konsentratsiyalari qiymatlari yoziladi. Masalan, kompleks hosil bo'lish va boshqa

reaksiyalar muvozanatining o'rganishda shunday qilinadi. Muvozanatning shartli doimiysini o'ziga xos belgisi shundan iboratki, muvozanatda ishtirok etuvchi moddalardan bittasi uchun bo'lsa ham muvozanat konsentratsiyasi o'rniga uning umumiy konsentratsiyasi, ya'ni reagentning eritmadagi mavjud shakllari konsentratsiyalarining yig'indisi hisobga olinadi.

Eritmada quyidagi muvozanat qaror topgan bo'lsin:



va **B** reagent quyidagi shakllarda **B**, HB^+ , H_2B^{2+} va boshqa shakllarda mavjud bo'lsin

$$[\text{C}_B] = [\text{B}] + [\text{HB}^+] + [\text{H}_2\text{B}^{2+}] + \dots$$

Shunda $K^1 = [\text{D}]/[\text{A}][\text{C}_B]$ ham shartli doimiy bo'ladi.

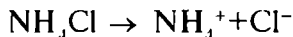
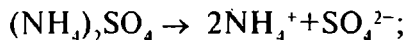
3.3. Uchinchi bobga doir misol va masalalar

Barcha misol va masalalarda eritmaning harorati uy harorati 25°C ga teng deb qabul qilingan.

3.3.1. Misollar

1. Dastlabki konsentratsiyasi 0,060 mol/l bo'lgan ammoniy sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ammoniy xlorid NH_4Cl va ammiak eritmalari ning teng hajmlari aralashtirilgan eritmani ion kuchini hisoblang.

Yechish: Ammoniy sulfat va ammoniy xlorid kuchli elektrolit bo'lgani uchun suvli eritmada ionlarga to'liq ajraladi.



Ammiak suvli eritmada kuchsiz elektrolit bo'lganligi, ionlanish darajasi kichik bo'lgani uchun ion kuchi hisoblanganda undan hosil bo'lgan ionlarni hisobga olmasa ham bo'ladi. Bino barin eritmaning ion kuchi undagi NH_4^+ , SO_4^{2-} va 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 disotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lib, uch xil eritmaning 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: $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,060/3 = 0,02 \text{ mol/l}$; $c(\text{Cl}^-) = 0,06/3 = 0,02 \text{ mol/l}$. 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 eritmadagi sulfat ionlarining faolligini hisoblang.

Yechish: Rux sulfati kuchli elektrolit bo'lganligi uchun eritmada to'liq ionlashadi.



Har qaysi ionning konsentratsiyasi tuzning umumiy konsentratsiyasiga teng $c(\text{Zn}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,050 \text{ mol/l}$. Sulfat ionining faolligi $a(\text{SO}_4^{2-}) = f(\text{SO}_4^{2-})c(\text{SO}_4^{2-})$. Sulfat ion konsentratsiyasi ma'lum bo'lib, sulfat ionining faollik koeffitsiyenti $f(\text{SO}_4^{2-})$ ni hisoblash kerak. Analitik kimyo ma'lumotnomada (spravochnik) turli ion kuchiga muvofiq ionlarni faollik koeffitsiyentini 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 $0,2 \text{ mol/l}$ $z=2$ bo'lganda ma'lumotnoma jadvalidan $f=0,41$ topiladi.

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

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

* Луре Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.Химия, 1989 г. С. 87.

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

Yechish: Uy haroratida suvli eritmalarning ion ko'paytmasi $\text{pH}+\text{pOH}=14$: bundan $\text{pH}=14-\text{pOH}$ $\text{pOH}=-\lg a(\text{OH}^-)$. Demak, gidroksil ionlari konsentratsiyasi topilsa, masala yechiladi.

a) avval ion kuchi qiymatini hisobga olmay, ya'ni ionlarning faollik koeffitsiyentini 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.

$$I_k = 0,5 [c(\text{Na}^+) \cdot 1^2 + c(\text{OH}^-) \cdot 1^2] = 0,5(0,025 + 0,025) = 0,025 \text{ mol/l}$$

Ma'lumotnomadan $z=1$ uchun $I_k=0,025$ va harorat 25°C bo'lganda $f(\text{OH}^-)=0,88$ ekanligini topamiz, demak $\text{pOH}=-\lg f(\text{OH}^-)c(\text{OH}^-) = -\lg(0,88 \cdot 0,025) = -\lg(0,022) = 1,66$

$$\text{pH}=14-1,66=12,34.$$

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

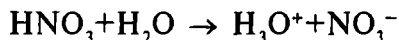
Yechish: (3.7) formulaga ko'ra $\text{pH}=a(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$a(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,3} = 10^{-6} \cdot 10^{0,7} = 5,01 \cdot 10^{-6}.$$

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

Yechish: a) faollik koeffitsiyentiga ion kuchining ta'sirini hisobga olmay, ya'ni $f=1$ deb, pH va pOH larni hisoblaymiz.

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



Shuning uchun $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{HNO}_3)$. Unda $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg c(\text{HNO}_3) = -\lg 0,01 = 2$, $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2 = 12$;

b) eritmaning ion kuchi I_k ni hisobga olish uchun uning qiymatini hisoblaymiz. $I_k = 0,5 [c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot 1^2 + c(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2] = 0,5 \times (0,01 + 0,01) = 0,01$ mol/l. Ion kuchining bu qiymati uchun bildirgich jadvalida $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,914$ keltirilgan. Demak, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg(0,914 \cdot 0,01) = -\lg(0,00914) = -(-2,039) = 2,04$;
 $\text{pOH} = 14 - 2,04 = 11,96$.

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^+ ionining faollik koeffitsiyentlari tegishlicha $f(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,967$; 0,914; 0,81; 0,84; 0,89; 0,99. Eritmadagi kislotaning turli konsentratsiyalari uchun taqribiy va aniq hisoblangan pH qiymatlarining absolut (mutloq) va nisbiy xatoliklarini hisoblang.

Yechish: a) gidroksoniy ionining faollik koeffitsiyentini birga teng deb, pH taqribiy qiymatini hisoblaymiz.

$\text{pH} = -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg f(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx -\lg c(\text{H}_3\text{O}^+)$ natijalar $\text{pH} = 3; 2; 1; 0,301; 0,155; 0$.

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

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

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

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

d) Aniq va taqribiy qiymatlar farqi ΔpH ya'ni absolut (mutloq) xatoliklarni hisoblab chiqamiz.

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

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

$$\Delta pH = -0,015; -0,039; -0,081; -0,076; -0,051; -0,004.$$

Mutlaq (ishorasiz) xatolik qiymatlari avval ortib, keyin kamaymoqda. Hamma holatlarda ham u manfiy ishorada bo'ladi. Demak, taqribiy usuldagi hisoblashlarda pH qiymati kichikroq chiqadi;

e) taqribiy hisoblarning nisbiy (foiz) xatoligini hisoblasak: $\Delta pH = [\Delta pH] \cdot 100\% / pH$ (aniq) misol. 4-holat uchun $0,076 \cdot 100 / 0,377 = 20,16\%$ $\Delta pH = 0,5; 1,92; 7,48; 20,16; 24,76; 100\%$.

Xulosa: $-pH$ ni taqribiy hisoblarining nisbiy xatoligi kislotaning konsentratsiyasi ortgan sari orta boradi.

3.3.2. Masalalar

1. Bir litr suvli eritmada: a) 0,01 mol kaliy xlorid KCl; b) 0,01 mol temir (III) xlorid FeCl₃; d) 0,01 mol aluminiy sulfat Al₂(SO₄)₃ bo'lgan eritmalar ion kuchini hisoblang (*Javobi:* 0,01; 0,06; 0,15).

2. Bir litr suvli eritmada 0,05 moldan stronsiy nitrat Sr(NO₃)₂, kaliy xlorid KCl va sirka kislotasi bo'lgan eritma ion kuchini hisoblang (*Javobi:* 0,2).

3. 0,5 l c(Na₂SO₄)=0,2 mol/l va 0,5 l c(BaCl₂)=0,02 mol/l eritmalarini aralashtirildi. Bir oz vaqt o'tgach hosil bo'lgan eritmaning ion kuchini hisoblang (*Javobi:* 0,29).

4. Eritmaning ion kuchi I_k=0,09 bo'lgan BaCl₂ eritmasining konsentratsiyasini hisoblang (*Javobi:* 0,03 mol/l).

5. Analitik ma'lumotnomadan olingan quyidagi ma'lumotlarga ko'ra 1-masaladagi kation va anionlar faolligini hisoblang: a) I_k=0,001; f(K⁺) = f(Cl⁻)= 0,899; b) I_k=0,06; f(Cl⁻)=0,795; f(Fe⁺³)=0,232, d) I_k=0,15; f(Al⁺³)=0,15; f(SO₄²⁻)=0,425 (*Javobi:* a) a(K⁺)=a(Cl⁻)=0,009; b) a(Fe³⁺)=0,002; a(Cl⁻)=0,024; d) a(Al³⁺)=0,003; a(SO₄²⁻)=0,013).

6. Dastlabki konsentratsiyalari c(NaI)=c(AqNO₃)=0,02 mol/l bo'lgan eritmalarining teng hajmlari aralashtirilgandan keyin bir oz vaqt o'tgach hosil bo'lgan eritmadagi ionlar faollik koeffitsi-

yentlarini Debay-Xyukkel nazariyasining ikkinchi yondoshuv tenglamasi asosida hisoblang. Eritmada cho'kma tarkibidagi ionlar juda kam va ularni hisobga olmagan. *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 koeffitsiyenti va faolligini Debay-Xyukkel nazariyasi ikkinchi yondoshuv tenglamasi asosida hisoblang (*Javobi:* 0,806; 0,028).

8. $\text{pH} = 4,32$ bo'lgan suvli eritmada gidroksoniy ionlari H_3O^+ konsentratsiyasini hisoblang. *Javobi:* $4,79 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

9. a) 0,36% xlorid kislota; b) 0,33% nitrat kislota suvli eritmaları. 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'zgarishini hisobga olmang (*Javobi:* Eritmaning pH qiymati 2,00 dan 12,54 gacha ortadi).

*Ba'zi tamoyillarni bilish, ba'zi dalil-
larni bilmaslik o'rnini to'ldiradi
Klod Andrian Gelvitsiy (1713—1771)
fransuz faylasufi*

IV BOB

OZ ERUVCHAN ELEKTROLITNING TO'YINGAN ERITMA-CHO'KMA TIZIMIDAGI GETEROGEN MUVOZANAT VA ULARNING ANALITIK KIMYO (ANALITIKA)DAGI AHAMIYATI

4.1. Analitik kimyodagi geterogen muvozanatlar

Massalar ta'siri qonuni gomogen (masalan, bir jinsli suyuq eritmalardagi) muvozanatga qo'llangani kabi geterogen muvozanatga ham qo'llanadi.

Faqat bir xil fazali tizimlar (suyuq, qattiq yoki faqat gazlar aralashmasi) *gomogen tizimlar* deyiladi.

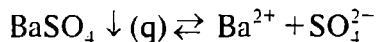
Bir necha xil faza (qatlam)dan masalan, *ikki xil o'zaro aralashmaydigan* suyuqlik, suyuq va qattiq fazadan va hokazolardan iborat tizimlar *geterogen tizimlar* deyiladi.

O'zaro ajralib turgan fazalar chegarasida qaror topadigan muvozanat *geterogen muvozanat* deyiladi.

Analitik kimyoda geterogen tizim va muvozanatlarning ikki turi uchraydi. 1. To'yingan eritmadagi cho'kma (qattiq faza) va uning eritmasi (suyuq faza) orasidagi muvozanat.

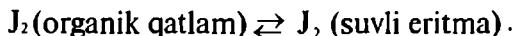
2. Muvozanatdagi o'zaro aralashmaydigan ikki xil suyuqlik orasida erigan moddaning taqsimlanish muvozanati.

Geterogen muvozanatning birinchi turiga bariy sulfat BaSO_4 to'yingan eritmasidagi cho'kma va to'yingan eritma orasidagi muvozanat misol bo'la oladi:-



Geterogen muvozanatning ikkinchi turiga suv va uning ostida tetraxlor uglerod CCl_4 suyuq qatlamidan iborat ekstraksiyon

tizim misol bo'lad. Ikkala qatlamda (suv va CCl_4) ham molekular yod J_2 erigan, ammo uning asosiy qismi organik qatlamda bo'lgani uchun u qizg'ish binafsha rangda, suv qatlami esa sariq rangda bo'lad.



O'zgarmas haroratda, geterogen tizimda ertami-kechmi muvozanat qaror topadi.

4.2. Oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanligini ifodalash usullari

Eruvchanligi $\sim 10^{-2}$ mol/l dan ortmagan kuchli elektrolitlar oz eruvchan hisoblanadi. Ularga suvda deyarli erimaydigan bariy sulfat BaSO_4 , kalsiy karbonat CaCO_3 , kumush xlorid AgCl kabi tuzlar misol bo'lad. Oz eruvchan tuzning erigan qismi ionlarga to'liq ajraladi. Eritmada ionlarga ajralmagan kuchli elektrolit molekulari qolmaydi.

Berilgan moddaning ma'lum haroratdagi to'yingan eritmasini konsentratsiyasi uning eruvchanligini anglatadi. Eruvchanlik turli birliklarda ifodalanadi. Masalan, massa eruvchanlik C_m , molar eruvchanlik S . Moddani bir litr to'yingan eritmasidagi erigan massasi uning massa eruvchanlik C_m deyiladi:

$$C_m = m / V$$

tenglikdagi m —erigan modda massasi, (g), V — to'yingan eritmaning hajmi (l). Massa eruvchanlik g/l birlikda ifodalanadi. Moddaning bir litr to'yingan eritmasidagi erigan miqdori (ya'ni, mollar soni) uning **molar eruvchanligi** S deyiladi.

$$S = m / M \quad V$$

tenglikdagi m — erigan modda massasi, g; M — erigan moddaning molar massasi, g/mol; V — to'yingan eritmaning hajmi, l. Moddaning molar eruvchanligi mol/l birlikda ifodalanadi.

Eruvchanlikni ifodalash uchun boshqa usullar va birliklar ham qo'llanadi.

Oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanligi eriyotgan modda va erituvchi tabiati, harorati, bosim (erish jarayonida gaz ajralishi yoki yutilishi kuzatilmagan hollarda eruvchanlik bosimga bog'liq emas), turli elektrolitlar mavjudligiga (oz eruvchan elektrolitga bir xil ishorali bo'lgan ion saqlagan yoki saqlamagan yoki oz eruvchan elektrolit bilan kompleks hosil qilish va boshqa tur reaksiyalarga kirishuvchi moddalar mavjudligiga) bog'liq.

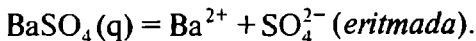
4.3. Oz eruvchan kuchli elektrolitning eruvchanlik ko'paytmasi

Berilgan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlarini muvozanat faolliklarini (yoki muvozanat konsentratsiyalarini) stexiometrik koeffitsiyentlar darajasidagi qiymatlarining ko'paytmasi oz eruvchan kuchli elektrolitning eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi. Bu ta'rifning molar eruvchanligi $S < 10^{-2}$ mol/l bo'lgan kuchli elektrolitlarga qo'llash mumkin. Eruvchanlik ko'paytmasini EK , L , K_s va hokazo kabi belgilanadi. Mazkur darslikda uni K_s deb belgilandi.

Oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanlik ko'paytmasini ko'rib chiqamiz.

a) Bariy sulfatning suvli eritmalardagi eruvchanlik ko'paytmasi

Bariy sulfat cho'kmasi va uning to'yingan eritmasidan iborat geterogen tizimda geterogen muvozanat qaror topadi:



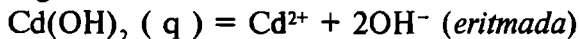
Bariy sulfat — kuchli elektrolit suvda eriganda u ionlarga to'liq ajralib ketadi. Suvli eritmada ionlarga ajralmagan BaSO_4 molekulari mavjud emas. Ta'rifga binoan

$$K_s(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]f(\text{Ba}^{2+})f(\text{SO}_4^{2-})$$

Bariy sulfatning suvdagi eruvchanligi juda kam ($\sim 10^{-5}$ mol/l) bo'lgani uchun eritmada bariy va sulfat ionlari konsentratsiyalari shunchalik ozki faollik koeffitsiyentlarini birga teng deyish mumkin. Shuni hisobga olib $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

b) Kadmiy gidroksid $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ning suvdagi eritmasi uchun eruvchanlik ko'paytmasi:

Yuqoridagidek fikrlab



$$K_s [\text{Cd}(\text{OH})_2] = a(\text{Cd}^{2+}) a(\text{OH}^-)^2 = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 \times \\ \times f(\text{Cd}^{2+}) f(\text{OH}^-)^2$$

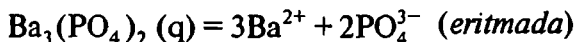
$f(\text{Cd}^{2+}) (f(\text{OH}^-))^2 f(\text{Cd}^{2+}) \sim 1$ $f(\text{OH}^-) \sim 1$ ekanligini e'tiborga olib,

$$K_s [\text{Cd}(\text{OH})_2] = [\text{Cd}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

yozamiz. Uy haroratida yangi cho'ktirilgan kadmiy gidroksidi uchun $K_s [\text{Cd}(\text{OH})_2] = 2,2 \cdot 10^{-14}$.

d) Suvli eritmadagi bariy ortofosfatning eruvchanlik ko'paytmasi.

(a) va (b) holatlardagidek fikrlar asosida



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

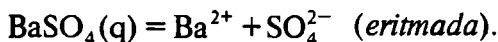
$$= [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 f(\text{Ba}^{2+})^3 f(\text{PO}_4^{3-})^2$$

To'yingan eritmadagi ionlar konsentratsiyasi juda ozligi uchun $f(\text{Ba}^{2+}) \sim 1$ va $f(\text{PO}_4^{3-}) \sim 1$. Demak, $K_s = [\text{Ba}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$ uy haroratida bu ifoda $6 \cdot 10^{-39}$ ga teng.

Shu kabi fikrlarni boshqa oz eruvchan kuchli elektrolitlarga ham qo'llash mumkin.

Endi o'zgarmas haroratda $K_s = \text{const}$ o'zgarmasligini tushuntiramiz.

Suvli eritmadagi quyidagi geterogen muvozanatni ko'rib chiqamiz:



Barcha kimyoviy muvozanatlar kabi bu muvozanat uchun ham chin termodinamik doimiysini (K) quyidagicha yozish mumkin:

$$K = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}) / a(\text{BaSO}_4) (\text{q}) \text{ yoki}$$

$$K a(\text{BaSO}_4) (\text{q}) = a(\text{Ba}^{2+}) a(\text{SO}_4^{2-}).$$

Harorat o'zgarimganda kimyoviy muvozanat doimiysi ham o'zgarimgaydi, ya'ni $K = \text{const}$. Toza qattiq jism (ayni misolda bariy sulfat) faolligi o'zgarimgas va birga teng deb qabul qilinadi $a(\text{BaSO}_4) (\text{q}) = \text{const} = 1$. Unda ikki o'zgarimgas son ko'paytmasi ham

$K_a(\text{BaSO}_4)(q) = \text{const}$ o'zgarimas. Shu ko'paytmani $K_s(\text{BaSO}_4)$ belgilab,

$$K_s(\text{BaSO}_4) = a(\text{Ba}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const}$$

hosil qilamiz.

Toza suvda bariy sulfat eruvchanligi juda oz shuning uchun faollik koeffitsiyentlari birga teng $f(\text{Ba}^{2+}) = 1$, $f(\text{SO}_4^{2-}) = 1$. Bino-barin yuqorida keltirilgan (a) misoldagidek

$$a(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]f(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}],$$

$$a(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]f(\text{SO}_4^{2-}) = [\text{SO}_4^{2-}]$$

va nihoyat

$$K_s(\text{BaSO}_4) = (\text{Ba}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = \text{const}$$

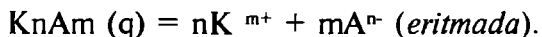
hosil bo'ladi.

Shu kabi fikrlar istalgan oz eruvchan kuchli elektrolitlar uchun joizligini e'tiborga olib, o'zgarimas haroratda eruvchanlik ko'paytmasini o'zgarimas qiymatga ega deb ta'kidlash muhimdir.

Ionlarning molar eruvchanligi orqali ifodalangan eruvchanlik ko'paytmasi molar eruvchanlik kabi o'lcham(birlik)ga ega. Ammo, odatda, eruvchanlik ko'paytmasining son qiymati keltirilganda soddalashtirib birligi yozilmaydi. Bu hol hech qanday anglashilmovchilikni yuzaga chiqarmasligi kerak, chunki elektrolit ionlarini to'yingan eritmadagi konsentratsiyalari bunday hollarda doimo ionlarni molar eruvchanligi orqali ifodalanadi.

Eruvchanlik qanday omillarga bog'liq bo'lsa, eruvchanlik ko'paytmasi ham o'sha omillarga bog'liq.

Endi eruvchanlik ko'paytmasi bilan kuchli elektrolit eruvchanligi orasidagi bog'lanishni keltirib chiqaramiz. Umumiy holatda oz eruvchan kuchli elektrolit KnAm ning to'yingan eritmasida quyidagi muvozanat qaror topadi:



K_s eruvchanlik ko'paytmasi:

$$K_s = [\text{K}^{m+}]^n [\text{A}^{n-}]^m \quad f(\text{K}^{m+})^n f(\text{A}^{n-})^m. \quad (4.1)$$

Tenglikda $[\text{K}^{m+}]$ va $[\text{A}^{n-}]$ — tegishlicha kation va anion muvozanat konsentratsiyalari; $f(\text{K}^{m+})$ va $f(\text{A}^{n-})$ ularni faollik koef-

fitsiyentlari. K_nAm elektrolitning eruvchanligi S bo'lsin. Oz eruvchan elektrolitning erigan qismi ionlarga to'liq ajralishidan ma'lumki, $[K^{m+}] = nS$, $[A^{n-}] = mS$ bo'ladi, chunki elektrolit bir molekulasida dissotsiatsiyasi natijasida n - kation va m -anion hosil bo'lmoqda. Qiymatlarni (4.1.) tenglikka qo'ysak

$$K_s = n^n S^n m^m S^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m \text{ yoki}$$

$$K_s = n^n m^m S^{m+n} f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m$$

Oxirgi tenglikdan S ni topsak

$$S = \{K_s / [n^n \cdot m^m f(K^{m+})^n f(A^{n-})^m]\}^{1/(m+n)}. \quad (4.2)$$

Suvli eritmalarda oz eruvchan kuchli elektrolit kation va anionlari konsentratsiyalari juda oz va faollik koeffitsiyentlari $f(K^{m+}) \sim 1$, $f(A^{n-}) \approx 1$ ga tengligini hisobga olib, (4.2.) tenglikni soddaroq holda

$$S = [K_s / (n^n m^m)]^{1/(m+n)} \quad (4.3)$$

yozish mumkin.

Kation va anionlarning stexiometrik nisbatlari bir xil bo'lgan elektrolitlar eruvchanligini solishtirish uchun ularni K_s qiymatlarini solishtirish mumkin.

Masalan, molekulasida kation va anion nisbatlari bir xil bo'lgan kalsiy, stronsiy, qo'rg'oshin va bariy sulfatlarining eruvchanlik ko'paytmalari uy haroratida ko'rsatilgan qatorda kalsiydan bariyga tomon kamayib boradi. Shunga mos ravishda va shunday ketma-ketlikda ularning eruvchanligi ham kamaya boradi.

Birikmalar	K_s	S mol/l
$CaSO_4$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-3}$
$SrSO_4$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$
$PbSO_4$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$

Kation va anionlarining nisbatlari har xil bo'lgan oz eruvchan kuchli elektrolitlarning nisbiy eruvchanligini, ularning K_s qiymatlari bo'yicha emas, balki bevosita S qiymatlarini taqqoslab aniqlash to'g'ri bo'ladi.

Masalan, kumush tuzlarida kumush xloriddan AgCl molibdatga Ag_2MoO_4 , sulfitga Ag_2SO_3 va ortofosfatga Ag_3PO_4 o'tgan sari eruvchanlik ko'paytmasi K_s keskin (bir necha tartibga) kamayishiga qaramasdan (4.3) tenglik asosida hisoblangan suvdagi eruvchanliklari oz o'zgaradi.

Birikmalar	K_s	S mol/l
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-5}$
Ag_2MoO_4	$2,18 \cdot 10^{-12}$	$8,88 \cdot 10^{-5}$
Ag_2SO_3	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$0,62 \cdot 10^{-5}$

Hatto $\text{AgCl} \rightarrow \text{Ag}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_3$ qatorida K_s qiymatlar kamayishiga qaramay eruvchanlik aksincha oz bo'lsada ortadi.

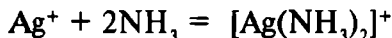
Eruvchanlik ko'paytmasi juda kichik son bo'lganligi sababli, ko'pincha K_s son qiymatini ko'rsatkichi — manfiy o'nli logarifmi $\text{p}K_s = -\lg K_s$ beriladi.

Ba'zan amaliy hisoblarda shartli eruvchanlik ko'paytmasi K_s^1 qo'llanadi. Shartli eruvchanlik ko'paytmasi doimiy qiymat bo'lmay, u tizimdagi reagent va boshqa moddalar konsentratsiyalariga bog'liq.

Shartli eruvchanlik ko'paytmasi, shaklan eruvchanlik ko'paytmasiga o'xshasa ham, formulasiga ionlarni muvozanat konsentratsiyasi emas, balki eritmadagi ayni ionning barcha shakllari muvozanat konsentratsiyalari yig'indisi qo'yilgani bilan farq qiladi, ya'ni qo'shimcha reaksiya va qo'shimcha muvozanatlar hisobga olingan.

Masalan, kumush bromidning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ bo'lib, tenglikdagi $[\text{Ag}^+][\text{Br}^-]$ tegishli eritmadagi kumush va bromid ionlarining muvozanat konsentratsiyalari hisoblanadi.

Ammiak ishtirokida ushbu tizimda eruvchan ammiakli kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ hosil bo'lishi mumkin.



ya'ni, qo'shimcha reaksiya boradi va Ag^+ kationlarining muvozanat konsentratsiyasi kamayadi. Eritmadagi kumush ionining barcha shakllarini umumiy konsentratsiyasi

$$[\text{C}_{\text{Ag}^+}] = [\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+],$$

bromid ionlarining umumiy konsentratsiyasi $[\text{C}_{\text{Br}^-}]$, bromid ionlari qo'shimcha reaksiyada qatnashmagani sababli, uning muvozanat konsentratsiyasiga teng $[\text{C}_{\text{Br}^-}] = [\text{Br}^-]$.

Demak, $K_{\text{so}'}(\text{AgBr}) = [\text{C}_{\text{Ag}^+}] [\text{C}_{\text{Br}^-}] = ([\text{Ag}^+] + [[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+]) [\text{Br}^-]$. Son jihatidan K_{so} va $K_{\text{so}'}$ qiymatlari birbiridan keskin farq qilishi mumkin.

4.1-jadvalda ba'zi moddalarning eruvchanlik ko'paytmalari keltirilgan.

4.1- jadval

Ba'zi oz eruvchan kuchli elektrolitlarning uy haroratida (25°C) suvdagi eruvchanlik ko'paytmalari K_{so} va eruvchanlik ko'rsatkichlari $\text{p}K_{\text{so}}$.

Birikma	K_{so}	$\text{p}K_{\text{so}} = -\lg \text{p}K_{\text{so}}$
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	12,28
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	15,84
AgCl	$1,78 \cdot 10^{-10}$	9,75
Ag_2CrO_4	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,95
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$1 \cdot 10^{-10}$	10
AgJ	$8,3 \cdot 10^{-17}$	16,08
Ag_3PO_4	$1,3 \cdot 10^{-20}$	19,89
Ag_2S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	49,2
AgSCN	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,57
BaCO_3	$4,0 \cdot 10^{-10}$	9,40

BaC_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-7}$	6,96
$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	$6,0 \cdot 10^{-39}$	38,22
BaSO_4	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,97
CaCO_3	$3,8 \cdot 10^{-9}$	8,42
CaC_2O_4	$2,3 \cdot 10^{-9}$	8,64
$(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	28,7
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	4,6
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	27,8
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	35,20
Cu_2S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	47,60
Hg_2Cl_2	$1,3 \cdot 10^{-18}$	17,88
$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	$2,2 \cdot 10^{-11}$	10,66
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,96
Li_2CO_3	$4,0 \cdot 10^{-3}$	2,4
Li_3PO_4	$3,2 \cdot 10^{-9}$	8,5
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$	$9 \cdot 10^{-6}$	5,05
$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$	$4 \cdot 10^{-8}$	7,4
PbJ_2	$1,1 \cdot 10^{-9}$	8,98
PbSO_4	$1,6 \cdot 10^{-8}$	7,8
$\text{Sn}(\text{OH})_4$	$1 \cdot 10^{-57}$	57
SrCO_3	$1,1 \cdot 10^{-10}$	9,96
SrSO_4	$3,2 \cdot 10^{-7}$	6,49

4.4. Oz eruvchan kuchli elektrolitlar cho'kmalarini hosil bo'lish shartlari

4.4.1. Cho'kmaning hosil bo'lish shartlari

Oz eruvchan kuchli elektrolit cho'kmasining hosil bo'lish shartlarini toza suv muhitida bariy sulfat BaSO_4 cho'kmasi hosil bo'lish misolida ko'rib chiqamiz. Bu tuzning eruvchanlik ko'paytmasi $T = \text{const}$ bo'lganda

$$K_s = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = \text{const.}$$

Eritma to'yingan yoki to'yinmagan bo'lishidan qat'iy nazar bariy sulfatni toza suvdagi eritmasida bariy va sulfat ionlarining konsentratsiyalari $c(\text{Ba}^{2+})$, $c(\text{SO}_4^{2-})$ bir xil va erigan bariy sulfat konsentratsiyasi c ga teng.

$$c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = c.$$

Ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasini *ion ko'paytma* deb ataladi.

Bariy sulfatni to'yinmagan eritmasidagi $c(\text{Ba}^{2+})$ va $c(\text{SO}_4^{2-})$ to'yingan eritmadagi molar eruvchanlikdan (S) kichik bo'ladi, shuning uchun to'yinmagan eritmada $c(\text{Ba}^{2+}) < S$, $c(\text{SO}_4^{2-}) < S$ va ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasidan kichik bo'ladi:

$$c(\text{Ba}^{2+}) c(\text{SO}_4^{2-}) = c^2 < K_s = S^2.$$

To'yinmagan eritmada bariy sulfat cho'kmasi hosil bo'lmaydi.

Ion ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasidan katta bo'lsa, bu hol *eritmada ionlar konsentratsiyasi moddaning molar eruvchanligidan kattaligini bildiradi*:

$$c(\text{Ba}^{2+}) > S \quad c(\text{SO}_4^{2-}) > S$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) > c(\text{SO}_4^{2-}) \quad K_s = S^2$$

ya'ni, eritma o'ta to'yingan bo'ladi. Eritmadagi ionlar konsentratsiyasi S qiymatiga tenglashguncha cho'kma hosil bo'laveradi, ya'ni ion ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasi qiymatiga tenglashguncha cho'kma hosil bo'lishi davom etadi.

$$c(\text{Ba}^{2+}) = S, \quad c(\text{SO}_4^{2-}) = S;$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = K_s = S^2.$$

Shunday qilib, bariy sulfat choʻkmasi hosil boʻlishining asosiy sharti

$$c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) > K_s (\text{BaSO}_4), \quad (4.4)$$

yaʼni, ion koʻpaytma eruvchanlik koʻpaytmasidan katta boʻlishi shart.

(4.4) tengsizlik asosida boshqa oz eruvchan kuchli elektrolitlar uchun choʻkma hosil boʻlish sharoitini koʻrsatish mumkin.

a) $K_s = 1,1 \cdot 10^{-12}$ boʻlgan kumush tiosionati AgSCN uchun

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NCS}^-) > K_s (\text{AgSCN}) = 1,1 \cdot 10^{-12};$$

b) $K_s = 8 \cdot 10^{-73}$ boʻlgan platina sulfidi PtS uchun

$$c(\text{Pt}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) > K_s (\text{PtS}) = 8 \cdot 10^{-73};$$

d) $K_s = 2,0 \cdot 10^{-29}$ boʻlgan kalsiy ortofosfat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ uchun

$$c(\text{Ca}^{2+})^3 \cdot c(\text{PO}_4^{3-})^2 > K_s [\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2] = 2,0 \cdot 10^{-29};$$

e) $K_s = 1 \cdot 10^{-56}$ boʻlgan marganes (IV) gidroksidi $\text{Mn}(\text{OH})_4$ uchun

$$c(\text{Mn}^{4+}) \cdot c(\text{OH}^-)^4 > K_s [\text{Mn}(\text{OH})_4] = 1 \cdot 10^{-56};$$

f) $K_s = 2,2 \cdot 10^{-11}$ boʻlgan natriy va kaliy geksanitrokobaltat (III) $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ uchun

$$c(\text{Na}^+) \cdot c(\text{K}^+)^2 \cdot c\{\text{[Co}(\text{NO}_2)_6\text{]}^{3-}\} > K_s \{\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\} =$$

$$= 2,2 \cdot 10^{-11}.$$

Umumiy holda $\text{K}^{\text{m}+}$ kation va $\text{A}^{\text{n}-}$ anionlardan tarkib topgan KnAm oz eruvchan kuchli elektrolit choʻkmasining hosil boʻlish shartini quyidagicha yozish mumkin:

$$c^{\text{n}} (\text{K}^{\text{m}+}) \cdot c^{\text{m}} (\text{A}^{\text{n}-}) > K_s (\text{KnAm}) \quad (4.5)$$

yaʼni, choʻkma hosil boʻlishi uchun ion koʻpaytma oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanlik koʻpaytmasidan katta boʻlishi shart.

Ion koʻpaytma eruvchanlik koʻpaytmasidan kichik boʻlsa, choʻkma hosil boʻlmaydi.

4.4.2. Kasrli cho'ktirish va cho'kmalarni kasrli eritish

K_s , S va cho'ktirish sharoitini (4.5) hisobga olish, kimyoviy sifat tahlilda juda keng qo'llanadigan tanlab cho'ktirish amalini oshirishga yordam beradi.

Masalan, stronsiy Sr^{2+} , qo'rg'oshin Pb^{2+} , bariy Ba^{2+} kationlarini suvli eritmasiga kalsiy sulfat $CaSO_4$. To'yingan eritmasi qo'shilganda stronsiy sulfat $SrSO_4$, qo'rg'oshin sulfat $PbSO_4$ va bariy sulfat $BaSO_4$ lar eruvchanligi kalsiy sulfat eruvchanligidan kamligi sababli, eritma loyqalanadi, ya'ni eruvchanligi kam bo'lgan sulfatlar cho'kmasi hosil bo'ladi. Ayni vaqtda bariy sulfat $BaSO_4$ to'yingan eritmasini kalsiy, stronsiy va qo'rg'oshin ionlari bor suvli eritmaga qo'shilganda, eritma loyqalanmaydi. Bu hodisani kalsiy, stronsiy, qo'rg'oshin va bariy sulfatlari eruvchanlik ko'paytmalarini solishtirib hamda (4.5) tengsizligini e'tiborga olgan holda tushuntirish mumkin.

Haqiqatan, uy haroratida ko'rsatilgan sulfatlarning eruvchanlik qiymatlari quyidagi tartibda (4.1- jadvalga qarang) kamayadi:

$$K_s(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5} > K_s(SrSO_4) = 3,2 \cdot 10^{-7} >$$

$$> K_s(PbSO_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} > K_s(BaSO_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Kalsiy sulfat to'yingan eritmasida sulfat ionlar konsentratsiyasi $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, bariy sulfat to'yingan eritmasida esa $1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/l, ya'ni ikki tartibga (~100 marta) kam. Bariyning biror tuzi eritmasiga kalsiy sulfat to'yingan eritmasidan qo'shganda (yoki aksincha) bariy sulfat cho'kmasi hosil bo'lishi uchun (4.4) shart bajarilishi, ya'ni ion ko'paytma bariy sulfat eruvchanlik ko'paytmalaridan katta

$$c(Ba^{2+}) \alpha(SO_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-10}$$

bo'lishi shart.

Lekin (eritmalar aralashtirilganda hajmning ortishi kalsiy sulfat to'yingan eritmasi konsentratsiyasiga deyarli ta'sir etmaydi deb hisoblansa) sulfat ionlarining konsentratsiyasi $\alpha(SO_4^{2-}) \sim 5 \cdot 10^{-3}$. Shundan kelib chiqqan holda bariy sulfat cho'kmasi hosil bo'lishi uchun yetarli bo'lgan bariy ionlari konsentratsiyasini quyidagicha hisoblash mumkin:

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

$$[\text{Ba}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / [\text{SO}_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} / 5 \cdot 10^{-3} = 0,22 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

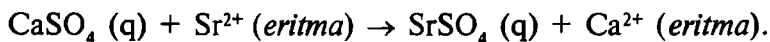
Bariy ionlarining konsentratsiyasi ana shu qiymatda bo'lsa, kalsiy sulfat to'yingan eritmasidan cho'kma hosil bo'ladi. Bu juda kichik konsentratsiya, hatto bariy sulfat to'yingan eritmasidagidan ($1,05 \cdot 10^{-5}$ mol/l) ham kichik. Shuning uchun eritmada bariy ionlarining konsentratsiyasi $c(\text{Ba}^{2+}) \geq 0,22 \cdot 10^{-2}$ mol/l bo'lganda, eritmaga kalsiy sulfat to'yingan eritmasi qo'shilsa, eritma loyqalanadi.

Ana shunday mulohazalar asosida kalsiy sulfat to'yingan eritmasini stronsiy va qo'rg'oshin tuzlari eritmasiga, stronsiy sulfat to'yingan eritmasini qo'rg'oshin va bariy tuzlari eritmasiga, qo'rg'oshin sulfat to'yingan eritmasini bariy tuzlari eritmasiga qo'shilganda loyqalanish sabablarini tushuntirish mumkin.

K_{sp} , S qiymatlarni taqqoslab va (4.5) tengsizlikni inobatga olgan holda oz eruvchan kuchli elektrolitlar cho'kmalari aralashmasidan u yoki bu oz eruvchan kuchli elektrolitni tanlab, (kasrli) eritish hodisasini ham tushuntirish mumkin.

Aytaylik, kalsiy, qo'rg'oshin va bariy sulfatlari cho'kmalarining suvdagi aralashmasi berilgan bo'lsin. Ana shu aralashmaga stronsiy Sr^{2+} tuzi eritmasidan qo'shilsa, kalsiy cho'kmadan eritmaga, stronsiy Sr^{2+} esa stronsiy sulfat holda eritmadan cho'kmaga o'tadi.

Ya'ni, tizimda quyidagi geterogen reaksiya boradi.



Stronsiy sulfatning eruvchanligi kalsiy sulfatga nisbatan oz bo'lgani uchun, u kalsiy sulfatni erishiga sabab bo'ladi. Qo'rg'oshin va bariy sulfatlari eruvchanliklari stronsiy sulfatga nisbatan kam bo'lgani uchun ular stronsiy ionlari ta'sirida erimaydi.

O'xshash turdagi oz eruvchan kuchli elektrolitlar eruvchanlik ko'paytmalarining qiymatlari qanchalik katta farq qilsa, tanlab cho'ktirish va eritish shunchalik samarali bo'ladi.

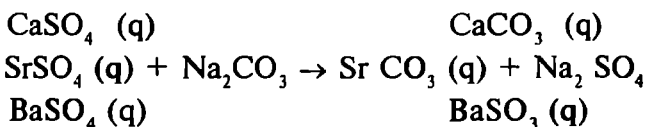
4.4.3. Oz eruvchan elektrolitning bir turini boshqasiga o'tkazish

Tahlil jarayonida ba'zan bir turdagi oz eruvchan elektrolitni boshqa turdagi oz eruvchan elektrolitga o'tkazish zarurati paydo bo'ladi.

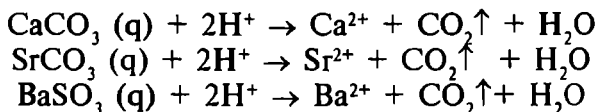
Masalan, kationlar aralashmasini tizimli tahlilida kalsiy, stronsiy, bariy kationlarini murakkab aralashmadan ajratib olish uchun ularni sulfat kislotaga yoki sulfat kislotaning eruvchan tuzlari eritmasi ta'sirida sulfatlar holida cho'ktiriladi.

Kalsiy sulfat CaSO_4 , stronsiy sulfat SrSO_4 va bariy sulfat BaSO_4 lardan iborat cho'kma eritmadan ajratib olinadi. Cho'kmadagi kalsiy, stronsiy, bariy kationlarini ochish uchun eritmadagi sulfatlar eriydigan holga o'tkazilib, hosil bo'lgan eritmadan tegishli kationlarni ochuvchi xos reaksiyalarni bajarish kerak. Ammo kalsiy, stronsiy va bariy sulfatlari suvda ham, kislotada, ishqorlarda ham erimaydi.

Kalsiy, stronsiy, bariy kationlarini ularning sulfatli cho'kmalaridan eritmaga o'tkazish uchun, sulfatli cho'kmalar aralashmasi soda Na_2CO_3 ning to'yingan eritmasi bilan isitilib aralashiriladi. Bu amal 3—4 marta takrorlanib, har gal chayindi to'kib tashlanadi. Sodali so'rim deb ataluvchi bu jarayonda qattiq sulfatlar qattiq karbonatlarga aylanadi:

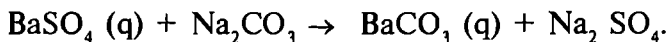


Hosil bo'lgan suvda erimas karbonatlar biror kislotada (masalan, sirka kislotada) eritiladi:



Natijada kalsiy, stronsiy, bariy kationlari eritmaga o'tadi va ular turli reaksiyalar vositasida ochiladi.

Qattiq sulfatlarni qattiq karbonatlarga o'tkazish jarayonini bariy sulfat BaSO_4 misolida ko'rib chiqamiz:



Bariy sulfat va karbonatlarning eruvchanlik ko'paytmalari tegishli $1,1 \cdot 10^{-10}$ va $4 \cdot 10^{-10}$ qiymatlarga ega. Bariy sulfat erib so'ngra bariy karbonat cho'kmasini hosil qilishi uchun (4.5) tenglikka muvofiq quyidagi shartlar bajarilishi lozim:

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) < 1,1 \cdot 10^{-10};$$

$$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-}) > 4 \cdot 10^{-10}.$$

$c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ ion ko'paytmasi bariy sulfat eruvchanlik ko'paytmasidan kichik bo'lgani sababli cho'kma eriy boshlaydi va $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ ion ko'paytmasi bariy karbonat eruvchanlik ko'paytmasidan katta bo'lganligi sababli eritmaga o'tgan bariy kationlari karbonat holdida cho'kadi. Eritmada to'planadigan sulfat ionlari vaqti-vaqti bilan yo'qotiladi.

Bariy sulfat cho'kmasi ustidagi bariy ionlarining konsentratsiyasi

$$c(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}] = (1,1 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Binobarin, bariy karbonat cho'kmasi hosil bo'lishi uchun karbonat CO_3^{2-} ionlarining konsentratsiyasi quyidagicha hisoblangan

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)/[\text{Ba}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-10}/1,05 \cdot 10^{-5} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

qiymatdan katta bo'lishi shart.

Bu qiymat karbonat (CO_3^{2-}) ionlarining juda kichik konsentratsiyasiga taalluqli bo'lib, soda eritmasi qo'shilganida karbonat ionining konsentratsiyasi hisoblangan qiymatdan bir necha marta ortiq bo'ladi. Karbonat ionining konsentratsiyasi $c(\text{CO}_3^{2-}) > 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ dan katta bo'lganida $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})$ ion ko'paytma bariy karbonat eruvchanlik ko'paytmasidan bir necha barobar ortiq bo'lganligi sababli bariy karbonat cho'kmasi hosil bo'ladi. Eritmadagi bariy ionlari bariy karbonatga aylanishi natijasida $c(\text{Ba}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-})$ ion ko'paytma bariy sulfat eruvchanlik ko'paytmasidan kichik bo'lib qoladi bu esa yana bariy sulfat erishiga olib keldi. Bu jarayon bariy sulfat, bariy karbonatga batamom o'tguncha takrorlanadi.

Kalsiy va stronsiy qattiq sulfatlarini karbonatlarga aylantirish ham ana shundek amalga oshadi.

4.5. Begona elektrolitlarning oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanligiga ta'siri

4.5.1. Bir ismli ion saqlagan elektrolit qo'shishning ta'siri

Quyidagi geterogen muvozanatni ko'rib chiqamiz: $\text{BaSO}_4 (q) = \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ (suvli eritma).

Bu muvozanat $T = \text{const}$ bo'lganda o'zgarmas qiymatli eruvchanlik ko'paytmasi $K_s = \text{const}$ bilan tavsiflanadi. Muvozanatdagi tizimga tarkibida bir ismli, ya'ni (SO_4^{2-} yoki Ba^{2+}) sulfat ionlari bo'lgan eruvchan elektrolit qo'shsak, sulfat ionlarining konsentratsiyasi muvozanat holatdagiga nisbatan ortib ketadi. Ammo uy haroratda, harorat o'zgarmaganda $T = \text{const}$, eruvchanlik ko'paytmasining qiymati o'zgarmas bo'lgani uchun

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = \text{const}.$$

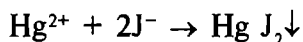
$[\text{SO}_4^{2-}]$ ning ortishi bariy ionlari konsentratsiyasini $[\text{Ba}^{2+}]$, ya'ni bariy sulfatning eruvchanligini kamayishiga olib keladi. Shunday fikrni boshqa istalgan elektrolit uchun ham keltirish mumkin.

Xulosa: geterogen muvozanatdagi to'yingan eritmaga, cho'kma tarkibidagi biror ionni o'zida tutgan va cho'kma bilan eruvchan kompleks birikma hosil qilmaydigan elektrolit qo'shilganda oz eruvchan kuchli elektrolitning eruvchanligi kamayadi, ya'ni bir ismli ion moddani to'liq cho'ktilirishiga xizmat qiladi.

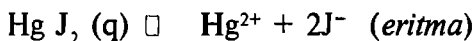
Harakatchan (siljuvchan) muvozanatni Le Shatele-Braun qoidasiga muvofiq siljishi nuqtayi nazaridan ham shunday xulosa-ga kelish mumkin. Ammo bu qoida eritmaga bir ismli ion kiritilganda muvozanat qaysi tomonga siljishi haqida sifatiy xulosa chiqarishga imkon beradi xolos. Eruvchanlik ko'paytmasi va konsentratsiyalar hisobga olingandagidek mukammal, miqdoriy xulosa chiqarishga Le Shatele-Braun qoidasi imkon bermaydi.

Ta'kidlash lozimki, qo'shilayotgan bir ismli ion cho'kma bilan eruvchan kompleks birikma hosil qilsa, bir ismli ionning yetarlicha ko'p miqdorida moddaning eruvchanligi kamaymasdan balki cho'kmani erishi kuzatiladi.

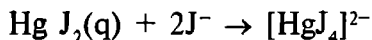
Masalan, eritmada yodid ioni J^- bo'lganida simob ionlari Hg^{2+} qizil rangli cho'kma, simob (II) yodidni hosil qiladi.



Yodid ionlarining ortiqcha (mo'l) miqdorida

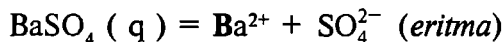


geterogen muvozanat Le Shatele-Braun qoidasida kutilganidek chap tomonga siljmaydi. Aksincha, eruvchan tetrayodomerkurat (II) $[Hg J_4]^{2-}$ kompleks ioni hosil bo'lishi natijasida cho'kma erib ketadi:



4.5.2. Begona (indifferent) elektrolitning ta'siri

Yana o'sha geterogen muvozanatga qaytamiz



Geterogen tizimga cho'kma bilan bir ismli ioni bo'lmagan qandaydir eruvchan (masalan, KCl , $NaCl$, $NaNO_3$, NH_4Br va hokazo) elektrolit qo'shilsa, eritmadagi ionlarning umumiy soni, ular orasidagi elektrostatik ta'sirlar va eritmaning ion kuchi ortadi.

$I_k = 0,5 \sum C_i Z_i^2$ (tenglikdagi hadlar avval (3.2)da tushuntirilgan).

Bunday holda $f(Ba^{2+})$ va $f(SO_4^{2-})$ faollik koeffitsiyentlari birdan keskin farq qilgani sababli, eruvchanlik ko'paytmasini ionlar muvozanat konsentratsiyalari $[Ba^{2+}]$ va $[SO_4^{2-}]$ bilan emas, balki muvozanat faolliklari $a(Ba^{2+})$ va $a(SO_4^{2-})$ bilan ifodalash kerak:

$$K_s = a(Ba^{2+}) a(SO_4^{2-}) = \text{const};$$

$a(Ba^{2+}) = f(Ba^{2+})[Ba^{2+}]$ va $a(SO_4^{2-}) = f(SO_4^{2-}) [SO_4^{2-}]$ tengliklarni hisobga olib quyidagini hosil qilamiz:

$$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] f(Ba^{2+}) f(SO_4^{2-}) = \text{const}. \quad (4.6)$$

Eritma konsentratsiyasi juda katta bo'lmagan hollarda, 3-bobda ko'rib o'tilganidek, eritmaning ion kuchi ortgan sari ionlarning faollik koeffitsiyenti Debay va Xyukkelning kuchli

elektrolitlar nazariyasining ikkinchi yondashuv (3.5) tenglamasiga muvofiq, kamaya boradi (birdan kichiklasha boradi):

$$\lg f_i = -Az_i^2 \sqrt{I_k} / (1 + \sqrt{I_k})$$

Ammo (4.6) tenglikdagi K_s qiymati harorat doimiyligida o'zgarmas saqlanishi shart. Shuning uchun $f(\text{Ba}^{2+})$ $f(\text{SO}_4^{2-})$ qanchaga kamaysa, $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ shunchaga ortishi kerak, bu esa bariy sulfat cho'kmasini eruvchanligi ortadi degan gap.

Istalgan, boshqa oz eruvchan kuchli elektrolitlar haqida ham shu fikrlarni aytish mumkin. **Xulosa: geterogen tizimga begona (indifferent) elektrolit qo'shilganda oz eruvchan elektrolit eruvchanligi, ionlarning faollik koeffitsiyenti o'zgarishi hisobiga o'zgaradi. Bu hodisa tuz samarasi deb ataladi.**

Ion kuchining juda katta bo'lmagan qiymatlarida (analitik tizimlarda ko'p kuzatiladigan hol) begona elektrolit qo'shilganda, *faollik koeffitsiyentlari kichiklashib eruvchanlik*, odatda ortadi. Ion kuchini katta qiymatlarida, aksincha, cho'kmaning eruvchanligi ortmaydi balki kamayadi, chunki 3- bobda ko'rib o'tilganidek, ion kuchining katta qiymatlarida faollik koeffitsiyenti birdan ortib ketadi. Umumiy holda eruvchanlikning o'zgarishi haqida aytish kifoya qiladi.

Tuz samarasi doimo, hatto geterogen tizimga bir ismli elektrolit kiritilganda ham kuzatiladi. Ammo tuz samarasining eruvchanlikka ta'siri (bir necha marta bo'lsa) bir ismli ionlarga nisbatan ancha (o'n yoki yuz marta) kam.

4.6. Turli omillarning to'liq cho'ktirishga va cho'kmani eritishga ta'siri

Cho'kma hosil bo'lishi bilan boradigan analitik reaksiyalarda moddaning to'liq cho'kishi o'ta muhim ahamiyat kasb etadi. Modda shunday to'liq cho'kishi kerak-ki, eritmada cho'kmay qolgan miqdori $\sim 10^{-6}$ mol/l dan ortmasligi kerak. Ana shunday holatda, molekular massasi juda katta bo'lmagan moddalar uchun modda to'liq cho'kkan hisoblanadi.

Cho'kmani to'liq cho'kishi va uning eruvchanligi (hamda tozaligi)qator omillarga bog'liq bo'lib, ulardan eng muhimlari: cho'ktiriluvchi modda, cho'ktiruvchi, erituvchining tabiati; harorat; reagentlarning konsentratsiyalari; muhitning pH qiymati; cho'kma bilan bir ismli ion saqlagan yoki saqlamagan, tashqi moddalarning mavjudligi; cho'ktirish sharoiti (cho'kmani tez yoki sekin hosil bo'lishi, suyultirilgan yoki konsentrlangan eritmalaridan, aralashtirib yoki aralashtirmasdan cho'ktirilishi va hokazo); hosil bo'layotgan cho'kmaning fazaviy holati (amorf, kristall, mayda yoki yirik zarrali, g'ovak yoki zichligi va hokazo); qo'shimcha reaksiyalarni borish yoki bormasligi; cho'kmaning to'yingan eritmasi ostida saqlanish vaqti.

Begona moddalar to'liq cho'ktirish va eritishga ta'siri yuqorida bayon etildi.

Elektrolitik dissotsiatsiya jarayonida molekula (yoki kristallni) ionlarga ajralishi uchun ma'lum energiya sarflanib, endotermik jarayon issiqlik yutilishi bilan boradi. Demak, haroratni orttirish, bu jarayonga ijobiy ta'sir etadi, ya'ni eruvchanlikni orttiradi. Ammo elektrolit molekulasining dissotsilanishidan hosil bo'lgan ionlari eritmada solvatlanadi (suvli eritmada gidratlanadi) ya'ni, atrofni erituvchi molekulari o'rab, ancha barqaror solvatokomplekslar hosil bo'ladi.

Solvatlanish ekzotermik jarayon bo'lib, issiqlik ajralishi bilan boradi. Haroratning ortishi solvatlanishni qiyinlashtiradi. Ionlarga ajralish va solvatlanish jarayonlariga harorat turlicha ta'sir etadi. Shuning uchun harorat ta'sirida eruvchanlikni ortishi solvatlanish bo'lmagan holdagiga nisbatan kamroq ortadi. Energetik jihatdan ionlanish energiyasidan solvatlanish energiyasi ortiq bo'lgan hollarda harorat ortganda eruvchanlik kamayishi ham mumkin. Analitik muhim holatlarning ko'pida harorat ortganda eruvchanlik ortadi.

Cho'ktirish va cho'kmani eritish jarayoniga, ayniqsa cho'ktirilayotgan modda kislota-asos xossasiga ega yoki kislota va asoslar bilan reaksiyaga kirishuvchan bo'lsa, muhitning pH qiymati jiddiy ta'sir etadi. Masalan, qator metallarni suvda oz eruvchan gidroksid yoki karbonatlari pH kamaytirilganda (ya'ni, kislota

qo‘shilganda) erib ketadi. Aslida bunday hollarda gap cho‘kmani qisman erishi haqida emas, yangi mahsulotlar hosil bo‘lishiga olib keladigan kislota yoki asoslar bilan reaksiyalari haqida boradi. Kompleks hosil bo‘lish reaksiyalari ham shunday oqibatlariga olib keladi. Yuqorida ko‘rib chiqilgan simob (II) yodidini HgJ_2 ortiqcha yodid J^- ionlari ta‘sirida erib ketishi bunga misol bo‘la oladi.

Odatda, xususan, miqdoriy tahlilda, analitik cho‘ktirish reaksiyalari stexiometrik tarkibli cho‘kma to‘liq cho‘kadigan, begona moddalar bilan ifloslanmaydigan, qo‘shimcha reaksiyalar bormaydigan sharoitda olib boriladi.

4.7. To‘rtinchi bob uchun misol va masalalar

Misol va masalalardagi hamma kattaliklar uy harorati (25°C) uchun keltirilgan

4.7.1. Misollar

1. Kumush xloridi $AgCl$ to‘yingan eritmasining molar konsentratsiyasi $S = 1,33 \cdot 10^{-5}$ mol/l. $AgCl$ ning eruvchanlik ko‘paytmasini hisoblang.

Yechish. Kumush xloridining eruvchanligi juda kichik bo‘lgani uchun kumush va xlorid ionlarining faollik koeffitsiyentlarini taqriban birga teng deyish mumkin $f(Ag^+) \approx 1$, $f(Cl^-) \approx 1$. Shunda kumush xloridining eruvchanlik ko‘paytmasini ionlarining konsentratsiyalari orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$K_{s.}(AgCl) = a(Ag^+) a(Cl^-) = \\ = f(Ag^+) [Ag^+] f(Cl^-) [Cl^-] = [Ag^+] [Cl^-].$$

Kumush xloridini elektrolitik dissotsiatsiyasida



Kumush xloridining bitta zarrasidan bitta kation Ag^+ va bitta anion Cl^- hosil bo‘ladi, ya‘ni

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

Demak,

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

2. Yangi cho'ktirilgan magniy gidroksid to'yingan eritmasini 500 ml hajmida $1,55 \cdot 10^{-2}$ 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 koeffitsiyentlarini taqriban birga teng $f(\text{Mg}^{2+}) \approx 1$, $f(\text{OH}^-) \approx 1$ deb hisoblab, eruvchanlik ko'paytmasini $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}][(\text{OH}^-)]^2$ tarzda yozish mumkin. Bu yerda $[\text{Mg}^{2+}]$ va $[\text{OH}^-]$ tegishlicha magniy gidroksidining to'yingan suvli eritmasidagi Mg^{2+} va OH^- ionlarining molar konsentratsiyalari. Magniy gidroksidi konsentratsiyasini S orqali belgilab $[\text{Mg}^{2+}] = S$, $[\text{OH}^-] = 2S$ (chunki $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bitta zarrasidan bitta kation Mg^{2+} va ikkita anion OH^- hosil bo'ladi) hosil qilamiz.

Demak,

$$K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = S(2S)^2 = 4S^3.$$

Magniy gidroksidining molar eruvchanligi S ni masalaning shartidan hisoblaymiz:

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

Demak,

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

3. Qo'rg'oshin yodidi PbJ_2 eruvchanlik ko'paytmasi $K_{sp}(\text{PbJ}_2) = 1,1 \cdot 10^{-9}$ bo'lgan holda, uning to'yingan eritmasidagi qo'rg'oshin kationi $[\text{Pb}^{2+}]$ va yodid anionini $[\text{J}^-]$ molar konsentratsiyalarini hisoblang.

Yechish. Suvli eritmasida qo'rg'oshin yodid quyidagicha dis-sotsilanadi:



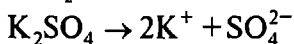
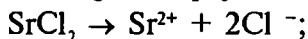
Faollik koeffitsiyentlarini birga teng deb $f(\text{Pb}^{2+}) \approx 1$, $f(\text{J}^-) \approx 1$ hamda $[\text{Pb}^{2+}] = S$ va $[\text{J}^-] = 2S$ va S^- tuzning umumiy molar konsentratsiyasi ekanligini hisobga olib, $K_{sp}(\text{PbJ}_2) = S(2S)^2 = 4S^3$ hosil qilamiz. Ana shu tenglikdan S ni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

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

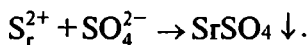
$$2S = [\text{J}^-] = 2 \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

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

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



Stronsiy xlorid va kaliy sulfat eritmalari aralashtirilganda oq rangli, kuchli elektrolit cho'kmasi hosil bo'lishi mumkin:



(4.5) shartiga ko'ra SrSO_4 cho'kmasi $c(\text{Sr}^{2+})$ $c(\text{SO}_4^{2-})$ ion ko'paytma eruvchanlik ko'paytmasidan $\text{K}_s(\text{SrSO}_4)$ katta bo'lgandagina hosil bo'ladi. Masalaning shartiga ko'ra teng hajmli eritmalar aralashtirilganda (dastlabki konsentratsiya ikki marta kamayadi):

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

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 5 \cdot 10^{-4} : 2 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

Binobarin ion ko'paytma

$$c(\text{Sr}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,625 \cdot 10^{-7} < \text{K}_s(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$$

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

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

Yechish. Kumush yodidning eruvchanlik ko'paytmasi

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

formulasidan avvalo kumush yodidning toza suvdagi eruvchanligini hisoblaymiz. Buning uchun $S = [\text{Ag}^{2+}] = [\text{J}^-] = C(\text{Ag J})$

belgilab, kumush yodidning toza suvdagi eruvchanligini hisoblaymiz.

$$K_{sp}(\text{AgJ}) = S^2 = 8,3 \cdot 10^{-17}$$

$$S = c(\text{AgJ}) = (8,3 \cdot 10^{-17})^{1/2} = 9,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

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

$$S_j = [\text{Ag}^+] = K_{sp}(\text{AgJ}) / [J^-]$$

Yodid ionining muvozanat konsentratsiyasini kaliy yodid eritmasi konsentratsiyasiga teng deyish mumkin:

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

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

6. Kalsiy oksalat to'yingan eritmasiga konsentratsiyasi $C(\text{KCl}) = 0,10 \text{ mol/l}$ bo'lguncha kaliy xlorid KCl qo'shilganda, kalsiy oksalat eruvchanligi qanday o'zgaradi? Kalsiy oksalatning eruvchanlik ko'paytmasi $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2,3 \cdot 10^{-9}$.

Yechish. Avvalo kalsiy oksalatni toza suvdagi eruvchanligini $S = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ eruvchanlik ko'paytmasi ifodasidan hisoblaymiz:

$$K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S^2 = 2,3 \cdot 10^{-9}$$

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

Kalsiy 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 kalsiy va oksalat ionlarining faollik koeffitsiyentlari birdan farqli bo'ladi. Shuning uchun eruvchanlik ko'paytmasini $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ faollik koeffitsiyentlari orqali ifodalash lozim.

$$K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = f(\text{Ca}^{2+}) [\text{Ca}^{2+}] f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}].$$

Eritmaning ion kuchi qoidasiga muvofiq zaryad soni bir xil bo'lgan ionlarning faollik koeffitsiyentlari o'zaro teng $f(\text{Ca}^{2+}) = f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = f$ shuning uchun $K_{\text{S}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = f_2(\text{Ca}^{2+})(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$. Kalsiy kationi va oksalat anionlarining konsentratsiyalari ham o'zaro teng $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = S_1$.

Binobarin

$K_{\text{S}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = f^2 S_1^2$, $S_1 = [K_{\text{S}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)/f^2]^{1/2}$
eruvchanlik S_1 ni hisoblash uchun faollik koeffitsiyenti f ni bilish kerak.

Faollik koeffitsiyentini hisoblash uchun eritmaning ion kuchini bilish lozim. Kalsiy oksalatning to'yingan eritmasidagi 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.

$$J_{\text{K}} = 0,5 [c(\text{K}^+)^2 + c(\text{Cl}^-)^2] = 0,5 (0,1 + 0,1) = 0,1.$$

Ion kuchining bunday qiymati uchun bildirgich 3.1- jadvalga muvofiq ($Z = 2$) uchun faollik koeffitsiyenti $f = 0,44$ ga teng. Bu qiymatlarni eruvchanlik S_1 ni hisoblash formulasiga qo'yib

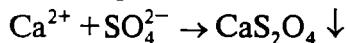
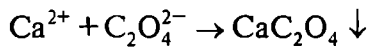
$$S_1 = [K_{\text{S}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) / f^2]^{1/2} = [2,3 \cdot 10^{-9} / 0,44^2]^{1/2} = 10,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Shunday qilib, kalsiy oksalatning to'yingan eritmasiga kaliy xlorid — indifferent elektrolit qo'shilganda uning eruvchanligi $S_1/S = 10,91 \cdot 10^{-5} / 4,8 \cdot 10^{-5} = 2,3$ marta ortishi ma'lum bo'ldi.

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

7. Suvli eritmada konsentratsiyalari bir hil bo'lgan sulfat SO_4^{2-} va oksalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ anionlari aralashmasiga sekin, tomchilab kalsiy xlorid CaCl_2 eritmasi qo'shilsa, eritmadagi sulfat va oksalat anionlari qanday ketma - ketlikda cho'kadi.

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



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

Kalsiy oksalat eruvchanlik ko'paytmasi kalsiy sulfat eruvchanlik ko'paytmasidan taqriban to'rt tartibga kichik, ya'ni kalsiy oksalatning toza suvdagi eruvchanligi kalsiy sulfatnikidan ancha kam bo'lgani uchun, bir hil sharoitda, oksalat va sulfat anionlarining konsentratsiyalari teng holatda, avval kalsiy oksalat va undan keyin kalsiy sulfat cho'kadi.

Haqiqatan kalsiy oksalat to'yingan eritmasidagi kalsiy ionlari konsentratsiyasini $[\text{Ca}^{2+}]_1$ va kalsiy sulfat to'yingan eritmasidagi kalsiy konsentratsiyasini $[\text{Ca}^{2+}]_2$ deb belgilaylik va ularning eruvchanlik ko'paytmalaridan:

$$K_{s.}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}]_1 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2,3 \cdot 10^{-9};$$

$$K_{s.}(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}]_2 [\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}]$ deyilsa, quyidagi nisbat hosil bo'ladi:

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

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

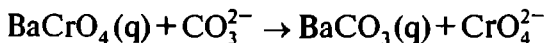
$$c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 2,3 \cdot 10^{-9}$$

kalsiy sulfat cho'kmasini hosil bo'lish sharoitiga

$$c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{SO}_4^{2-}) > 2,5 \cdot 10^{-5}$$

nisbatan kalsiy kationlarini ancha kichik konsentratsiyasida hosil 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 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]$ bariy xromat cho‘kmasi bariy karbonatga aylanadi?



Eruvchanlik ko‘paytmalari: $K_s(\text{BaCrO}_4) = 1,2 \cdot 10^{-10}$,
 $K_s(\text{BaCO}_3) = 4,0 \cdot 10^{-10}$.

Yechish. Bariy xromatning ion ko‘paytmasi $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$ uning eruvchanlik ko‘paytmasidan kichik bo‘lgan holdagina cho‘kma eriy boshlaydi. Bariy karbonat cho‘kmasi hosil bo‘lishi uchun esa aksincha uning ion ko‘paytmasi $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ eruvchanlik ko‘paytmasidan katta bo‘lishi kerak.

Shunday qilib, bariy xromatning 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 ionni 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 xromatning 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 marta ortiq bo‘lishi kifoya.

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

9. Ammiakning bir molarlik suvli eritmasida $c(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol/l}$ kumush bromidning eruvchanligi $S = 3,03 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Kumush (I) ionlarining ammiak bilan eruvchan kompleks birikma hosil qilish qo‘shimcha reaksiyasi hisobiga kumush bromidni

ammiak eritmasidagi eruvchanligi toza suvdagiga nisbatan ko'proq. Berilgan tizimda kumushning muvozanat konsentratsiyasi $[Ag^+] = 1,77 \cdot 10^{-10}$ mol/l.

Kumush bromidning eruvchanlik ko'paytmasi $K_{s'}(AgBr)$ va shartli eruvchanlik ko'paytmasi $K_{s''}(AgBr)$ larini hisoblang.

Yechish. Avvalo shartli eruvchanlik ko'paytmasini hisoblaymiz:

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

$$K_{s''}(AgBr) = (3,03 \cdot 10^{-3})^2 = 9,18 \cdot 10^{-6}.$$

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

Kumush (I) ionining muvozanat konsentratsiyasi masalaning shartida keltirilgan. Bromid ionining muvozanat konsentratsiyasi esa bromid ionlari qo'shimcha reaksiyada ishtirok etmayotgani uchun, kumush bromidning berilgan sharoitdagi eruvchanligidan $[Br^-] = S = 3,03 \cdot 10^{-3}$ mol/l ma'lum.

Binobarin:

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

4.7.2. Masalalar

1. Qo'rg'oshin xromatning $PbCrO_4$ 1 l to'yingan eritmasida $4,4 \cdot 10^{-5}$ g $PbCrO_4$ bo'ladi. Qo'rg'oshin xromatning eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang (*Javobi:* $1,8 \cdot 10^{-14}$ g).

2. Magniy ammoniy fosfatning 1 l to'yingan eritmasida $8,6 \cdot 10^{-3}$ g $MgNH_4PO_4$ erigan bo'ladi. Magniy ammoniy fosfat eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang (*Javobi:* $2,5 \cdot 10^{-13}$ g).

3. Qo'rg'oshin sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi $1,6 \cdot 10^{-8}$ ga tengligini bilgan holda 1 l to'yingan eritmasidagi qo'rg'oshin sulfat massasini (g) hisoblang (*Javobi:* $3,8 \cdot 10^{-2}$ g).

4. Kalsiy ortofosfat $Ca_3(PO_4)_2$ to'yingan eritmasidan kalsiy oksalat cho'kishini uchun oksalat ionlarini molar konsentratsiyasi

qancha bo'lishi kerak? Kalsiy oksalatning eruvchanlik ko'paytmasi $2,3 \cdot 10^{-9}$ va kalsiy ortofosfatning eruvchanlik ko'paytmasi $2,0 \cdot 10^{-29}$ (*Javobi: $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > 1,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l*).

5. Natriy oksalatning $c(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0,001$ mol/l 200 ml hajmli eritmasida necha gramm kalsiy oksalat CaC_2O_4 erishi mumkin. Ionlar faollik koeffitsiyentlarini birga teng deb hisoblang. Kalsiy oksalatning eruvchanlik ko'paytmasi $2,3 \cdot 10^{-9}$ (*Javobi: $5,9 \cdot 10^{-5}$ g*).

6. $c(\text{SrBr}_2) = 0,01$ mol/l konsentrasiyalik stronsiy 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: $2,6 \cdot 10^{-11}$ mol/l; $3,1 \cdot 10^{-11}$ mol/l*).

7. Qo'rg'oshin yodat $\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$ to'yingan eritmasiga konsentratsiyasi $c(\text{NaJO}_3) = 2,0 \cdot 10^{-4}$ 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 $c[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2] = 0,017$ mol/l bo'lguncha bariy nitrat qo'shilsa, kumush yodidning molar eruvchanligi qanday o'zgaradi? $K_s(\text{AgJ}) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ (*Javobi: 1,2 marta ortadi*).

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

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

Mezon mustahkamligi uning vositasida aniqlanuvchi fikrlardan va mezonni qo'llovchi shaxslardan bog'liq bo'lmasligi bilan belgilanadi
Jorj Soros — davrimizning buyuk metsenati, fan va maorifning homiysi
(«Mening falsafiy qarashlarim», 1996 y.)

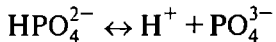
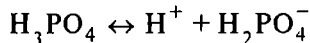
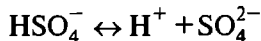
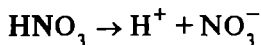
V BOB

KISLOTA-ASOSLI MUVOZANAT VA UNING ANALITIK KIMYO (ANALITIKA)DAGI AHAMIYATI

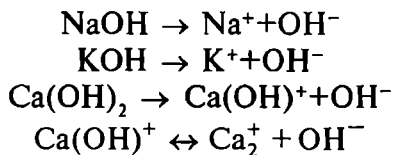
5.1. Protolitik muvozanatlar, kislota va asoslarning protolitik nazariyasi haqida tushuncha

S.A.Arreniusning elektrolitik dissotsiatsiya ta'limoti shakllangan (1883—1887) davrdan buyon *ionlanish (dissotsiatsiya) natijasida vodorod ionini (H^+) ajratuvchi moddalar — kislota, ionlanish vaqtida gidroksil ionini (OH^-) ajratuvchi moddalar asoslar* deb atalgan.

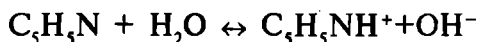
Bu tushunchalarga muvofiq mineral kislota (xlorid HCl , nitrat HNO_3 , sulfat H_2SO_4 , ortofosfat H_3PO_4 va boshqa kislota)lar organik kislotalar, masalan bir negizli karbon kislotalar $RCOOH$, bunda — R-organik radikal, barchasi tipik kislotalardir. Bularning barchasi dissotsilanganda vodorod ioni ajraladi:



Elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasi tushunchasiga ko'ra tipik asoslarga natriy gidroksidi NaOH, kaliy gidroksidi KOH, kalsiy gidroksidi Ca(OH)₂, suvli ammiak NH₃ · H₂O va hokazolar kiradi. Ular ionlanganda gidroksil ioni ajraladi:



Ammo eritmada asoslik xossasini namoyon etadigan ko'pgina moddalar bu ta'limotni asoslarga bergan ta'rifiga to'g'ri kelmas edi. Masalan, piridin molekulasida gidroksil guruhi bo'lmasa ham, suvda eritilganda gidroksil guruhini hosil qiladi:



Garchand gidroksil ionining manbai piridin molekulasida emas, u bilan reaksiyaga kirishayotgan suv bo'lsada, piridin suvli eritmada kuchsiz asos xossasini namoyon etadi.

1923- yilda daniyalik fizik-kimyogar Y.N.Brensted (1879—1947) yuqorida ko'rilgan nuqsonlardan holi bo'lgan bir muncha umumiyroq *kislota-asoslarning protolitik nazaryasini* taklif etdi. Y.N.Brensted ta'limotiga ko'ra, *kislotalar — proton beruvchi (donorlar), asoslar proton oluvchi (akseptorlar)* deb ataladi; kislota-asoslar biri boshqasiga aylanuvchi, biri ikkinchisi bilan bog'langan juftlar holida mavjud bo'ladi; suvli eritmada vodorod ioni H⁺ mavjud emas, u suv molekulasida bilan gidroksoniy H₃O⁺ ionini hosil qiladi.

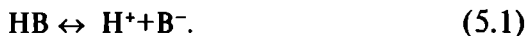
Shu kabi fikrlarni, biroz keyinroq (1928), ingliz kimyogari T.M.Louri (1874—1936) ham bayon etgan. Shuning uchun kislota-asoslar protolitik ta'limotini ba'zan Brensted, ba'zan esa Brensted-Louri ta'limoti deb atashadi.

Ta'kidlash lozimki, 1907- yildayoq, shvetsariyalik kimyogar A.Verner (1866—1919) o'z davrida kislota-asoslarning yangicha nazariyasini rivojlantirgan edi. Unga ko'ra, *suv molekulasidagi gidroksil ionlarini o'ziga bog'lab oluvchi moddalar kislotalar*,

vodorod ionini biriktiradigan moddalar **asoslar** deb atalgan. Bu fikrlar Brensted-Louri kislota-asos nazariyasiga biroz yaqinroq.

Xulosa qilsak, Brensted-Louri kislota-asos nazariyasiga muvofiq: *ionlashib, proton ajratuvchi moddalar* — **kislotalar**, *proton biriktirib oluvchi moddalar* — **asoslar** deyiladi. Bu ta'limotga asosan faqat neytral molekullargina emas, kation va anionlar ham kislota-asos xossalari namoyon etishi mumkin.

Proton tashuvchi moddalar **protolitlar** deb ataladi. Brensted-Louri protolitik nazariyasi asosida bir asosli kislota bir kislotali asosga aylanish qaytar jarayonini ko'rib chiqamiz:

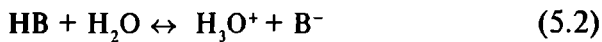


Bu yerda HB kislota va B⁻ asos deb ataladi. Ular o'zaro uzviy bog'langanligi biridan ikkinchisi hosil bo'lish tenglamasidan ko'rinib turibdi.

HB — B⁻ asos bilan uzviy bog'langan kislota,

B — HB kislota bilan uzviy bog'langan asos.

Suvli eritmalarda (5.1) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

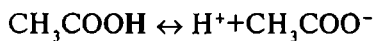


Ayni holda: HB (1-kislota) va B⁻ (1-asos),

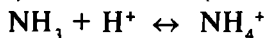
H₃O⁺ (2-kislota) va H₂O (2-asos)

o'zaro uzviy bog'langan.

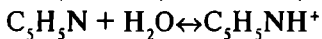
Masalan,



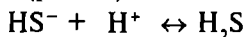
(sirka) kislota asos (asetat ion)



asos (ammiak) kislota (ammoniy ion)



asos (piridin) kislota (piridiniy ion)



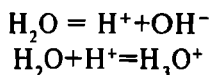
asos (gidrosulfid ion) kislota (vodorod sulfid)

Brensted-Louri nazariyasiga binoan kislota va asoslar protolitik muvozanatda bo'ladi.

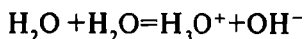
Keng ma'noda — proton, ya'ni vodorod ion H⁺ almashinuvi

sodir bo'ladigan muvozanatlarning barchasi **protolitik muvozanat** deyiladi.

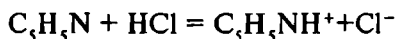
Tor ma'noda — prototrop reaksiyalardan farqli ravishda, proton beruvchi yoki proton biriktirib oluvchi suv molekulari ishtirokida boradigan reaksiyalar **protolitik muvozanat** deyiladi.



Toza, suyuq suvda ham quyidagi protolitik muvozanat mavjud:



Proton tashuvchi suv molekulasiga emas, balki boshqa modda zarralari bo'lganda bunday reaksiyalar **prototrop reaksiyalar** deyiladi. Masalan, piridin va vodorod xloridi orasidagi reaksiyada

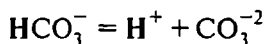


vodorod xlorid molekulasidagi vodorod ioni piridin molekulasiga suv molekulasiga vositasida emas, balki bevosita o'tadi.

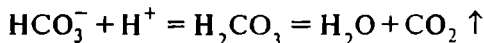
Bundan keyingi bayonlarimizda protonlar ishtirokida boradigan barcha reaksiya va muvozanatlarni **protolitik muvozanat** deb ataymiz, ya'ni protolitik muvozanatning keng ma'nosini qo'llaymiz.

Kislota yoki asosni erituvchi molekulari bilan proton almashinuvi **protoliz reaksiyalari** deyiladi.

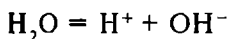
Protonni biriktirish va ajratish qobiliyati bo'lgan moddalar **amfolitlar** (yoki amfoter moddalar) deyiladi. Amfolitlarga suv, gidrokarbonat ioni HCO_3^- , gidrosulfid ioni HS^- va boshqalar kiradi. Masalan, gidrokarbonat ionini proton ajratishi:



yoki biriktirib olishi:



Suv ham yuqorida ko'rsatilganidek, protonni nafaqat berish



balki biriktirib olish

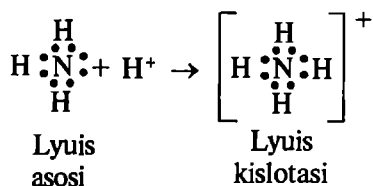
$H_2O + H^+ = H_3O^+$
 xususiyatiga ega. Gidrosulfid ham shunday:



$HS^- + H^+ = H_2S$ va hokazo.

1926 yilda Amerika olimi G.N.Lyuis bundan ham umumiyroq kislota-asos nazariyasini taklif etgan. Lyuis kislota-asos nazariyasiga binoan: *bir juft elektron birliktirib kovalent bog' hosil qiluvchi moddalar — kislota, kovalent bog' hosil bo'lishi uchun bir juft elektron beruvchi moddalar asoslar* deyiladi.

Tipik misol — ammiak molekulasiga NH_3 proton H^+ birikib, NH_4^+ kationining hosil bo'lishi:



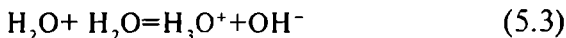
Ammiak molekulasidagi azot atomida to'rt juft elektron bo'lib, uchtasi uchta N—H kovalent bog'larini hosil qilishda qatnashadi. To'rtinchi juft esa bog'lanmagan va u juft elektroni bo'lmagan proton bilan kovalent bog' hosil qilishda qatnashishi mumkin. Natijada azot atomi atrofida to'rtinchi kovalent bog' hosil bo'lib, ammoniy ioni hosil bo'ladi. Shunday qilib, ammiakni Lyuis asosi vodorod ionini esa Lyuis kislotalari deb nomlash mumkin. Kislota va asoslarning Lyuis nazariyasi juda keng tarqalgan.

Kislota-asoslar tasnifi va tabiatiga oid boshqa tasavvurlar ham bor.

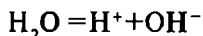
Biz esa Brensted-Louri kislota-asos nazariyasidan ko'proq foydalanamiz.

5.2. Suvdagi protolitik muvozanatlar

Zamonaviy tushunchalarga ko'ra suyuq suvda quyidagi protolitik muvozanat qaror topgan:



yoki soddasi



Ba'zi ma'lumotlarga qaraganda, H_3O^+ gidroksoniy ioni bilan muvozanatda bir vaqtning o'zida $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ ionlari ham bo'lishi mumkin, ammo ularning konsentratsiyalari ko'p bo'lmasa kerak.

Suv — kuchsiz elektrolit bo'lib, (5.3) muvozanati uchun reaksiyada qatnashuvchi moddalar muvozanat konsentratsiyalari bilan ifodalangan konsentratsion K_c dan foydalanish mumkin:

$$K_c = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/[\text{H}_2\text{O}]^2 \text{ yoki } K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-].$$

Harorat o'zgarmaganda kimyoviy muvozanat doimiysi $K_c = \text{const}$ bo'ladi. Toza suvdagi suv molekularining konsentratsiyasi ham o'zgarmas va 55,55 mol/l ga teng, ya'ni $[\text{H}_2\text{O}]^2 = 55,55^2 = \text{const}$. Ikki doimiy son ko'paytmasi ham o'zgarmas $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ va uni K_w deb belgilaymiz: $K_c[\text{H}_2\text{O}]^2 = \text{const} = K_w$.

Shunday qilib, suvning avtoprotolizi uchun

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (5.4)$$

yoki soddasi

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (5.4')$$

K_w kattalikni **suvning protoliz doimiysi** yoki **suvning ion ko'paytmasi** deb atashadi. Harorat o'zgarmasa, K_w qiymat o'zgarmaydi. Xona haroratida ($25^\circ\text{C} = 298,15\text{K}$) K_w quyidagi qiymatga ega:

$$K_w = 1,0008 \cdot 10^{-14} \approx 1 \cdot 10^{-14}.$$

Harorat ortganda suvning ionlanish darajasi ortadi va K_w qiymati ham ortadi, ana shu bog'lanish 5.1-jadvalda ko'rsatilgan.

5.1-jadval

Neytral suvli eritma ion ko'paytmasi va pH qiymatining haroratga bog'liqligi

Harorat, °C	K_w	pH
5	$0,1846 \cdot 10^{-14}$	7,37
20	$0,6809 \cdot 10^{-14}$	7,08
25	$1,008 \cdot 10^{-14}$	7,00
60	$9,614 \cdot 10^{-14}$	6,5
100	$59 \cdot 10^{-14}$	6,12

K_w — son qiymatlari kichik bo'lgani uchun uning o'rniga manfiy o'nli logarifmi, ya'ni pK_w ko'rsatkichini qo'llash tavsiya etiladi:

$$pK_w = -\lg K_w = -\lg 10^{-14} = 14. \quad (5.5)$$

(5.3) tenglamasiga muvofiq toza suyuq suvda vodorod va gidroksil ionlari konsentratsiyalari o'zaro tengligi $[H_3O^+] = [OH^-]$ va (5.4'), (5.5) tengliklarni va $K_w = 10^{-14}$ ligini hisobga olib, toza suyuq suv uchun quyidagilarni yozish mumkin:

$$\begin{aligned} [H_3O^+] &= [OH^-] = 10^{-7}; \\ pH &= -\lg[H_3O^+] = -\lg 10^{-7} = 7; \\ pH &= -\lg[OH^-] = -\lg 10^{-7} = 7; \end{aligned} \quad (5.6)$$

$$pK_w = pH + pOH = 14. \quad (5.7)$$

Xulosa qilib aytganda:

- kislotali suvli eritma muhitining $pH < 7$
- neytral suvli eritmalar muhiti $pH = 7$
- ishqorlar suvli eritmalarining muhiti $pH > 7$.

Harorat o'zgariganda suvli eritma pH qiymati biroz o'zgarishi mumkin (5.1-jadvalga qarang). Masalan, xona haroratida $pH = 7$ neytral muhitga tegishli bo'lsa, $100^\circ C$ neytral suvli eritmaga $pH = 6,12$ va $pH = 7$ esa kuchsiz ishqoriy eritmaga tegishli bo'lib qoladi. Aksincha, $5^\circ C$ da suvli eritma uchun $pH = 7,37$ bo'lganda, $pH = 7$ kuchsiz kislotali muhitni anglatadi. Bu o'zgarishlar nisbatan katta bo'lmasa ham aniq o'lchashlarda hisobga olinishi kerak.

(5.4), (5.4'), (5.6) tenglamalarga vodorod va gidroksil ionlarining muvozanat konsentratsiyalari kiritilgan. Aslida ionlarni muvozanat faolliklari orqali ifodalanishi to'g'riroq bo'ladi:

$$\begin{aligned} pH &= -\lg a(H_3O^+), \quad pOH = -\lg a(OH^-) \\ K_w &= a(H_3O^+) a(OH^-) \end{aligned}$$

yoki soddasi

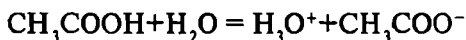
$$K_w = a(H^+) a(OH^-). \quad (5.8)$$

O'ta suyultirilgan kislota va asos eritmaları uchun (5.4), (5.4'), (5.6) formula natijalari bilan (5.8) formulasida hisoblangan natijalar farq qilmaydi. Konsentrik eritmalarda bunday hisoblarda sezilarli farq bo'lishi mumkin. Bu hollarda pH va pOH larni hisoblash uchun (5.8) formulalardan foydalanish lozim.

5.3. Kislota va asos kuchining tavsifi. Kislotalik va asoslik doimiylari va ularning ko'rsatkichlari

Kuchsiz kislota va asoslar, kuchsiz elektrolit bo'lgani (dissotsiatsiya darajasi $\alpha \ll 1$) uchun ionlarga juda oz miqdorda ajraladi. Ularning eritmalarida ionlar va dissotsilanmagan molekular orasida muvozanat qaror topadi.

Kuchsiz elektrolit, sirka kislotasining suvdagi dissotsiatsiyasini ko'rib chiqamiz:



Mazkur kimyoviy muvozanatning doimiysi:

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH}) a(\text{H}_2\text{O})}$$

ifodadagi barcha faolliklar muvozanat holati uchun. Suvning faolligi o'zgarmas $a(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ ekanligini bilgan holda $T = \text{const}$ uchun:

$$K_{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{a(\text{CH}_3\text{COOH})} = K_a = \text{const},$$

bunda K_a muvozanat faolliklarda ifodalangan bo'lib, haqiqiy termodinamik doimiy.

Kuchsiz elektrolitlarda dissotsiatsiya darajasi $\alpha \ll 1$ bo'lgani sababli, faollik koeffitsiyentlari 1 ga yaqin, shuning uchun

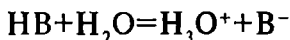
$$K_a \approx K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] a(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

bunda barcha konsentratsiyalar muvozanatdagi holatga tegishli.

Xulosa qilib aytganda, sirka kislotasining suvdagi dissotsiatsiyasi K_c -muvozanat doimiysi bilan tavsiflanadi va uni sirka kislotaning dissotsiatsiya (ionlanish) doimiysi yoki sirka kislotasining kislotalik doimiysi deb atash mumkin.

5.3.1. Kuchsiz kislotalar kislotalik doimiysi va ular eritmasining pH qiymatlari

Umumiy holda, kuchsiz bir asosli kislota Brensted-Louri nazariyasiga muvofiq (5.2) tenglama bo'yicha dissotsilanadi:



Bu tenglikning haqiqiy termodinamik doimiysi

$$K = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{B}^-)}{a(\text{HB}) a(\text{H}_2\text{O})}$$

Bu yerda faolliklar muvozanatdagi holat uchun yozilgan.

Yuqorida qo'rilganidek, bu ifodani ham quyidagicha yozamiz:

$$K_{a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})}$$

Avvalgidek, ikkita doimiy son K va $a(\text{H}_2\text{O})$ ko'paytmasini $T = \text{const}$ uchun $K_a = K \cdot a(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$ deb belgilab,

$$K_a = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+) a(\text{B}^-)}{a(\text{HB})} \quad (5.9)$$

yoki taqriban

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (5.10)$$

Bu yerda barcha konsentratsiyalar muvozanat holatga tegishli. K_a — kattaligini kislota dissotsiatsiya (ionlanish) doimiysi yoki oddiyroq qilib kislotalik doimiysi deb ataladi.

Aksariyat kuchsiz kislotalarning K_a qiymatlari juda kichik bo'lgani uchun ular ko'rsatkichlarda ifodalanadi:

$$pK_a = -\lg K_a$$

K_a qiymati qanchalik katta bo'lsa, ya'ni pK_a ko'rsatkichi qanchalik kichik bo'lsa, kislotalaning kuchi shunchalik katta bo'ladi.

Bir negizli HB kislotaning dastlabki konsentratsiyasi C_a , dissotsiatsiya darajasi α ga teng bo'lsin. Unda $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}^-] = \alpha C_a$ HB ning muvozanat konsentratsiyasi $[\text{HB}] = C_a - \alpha C_a = C_a(1 - \alpha)$ bo'lib, muvozanatdagi konsentratsiyalarni (5.10) ifodaga qo'ygach:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{\alpha^2 C_a^2}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha}$$

Agar konsentratsiya C_a o'rniga uning teskari qiymati, ya'ni $1/\text{mol}$ da ifodalangan suyultirish V , $V = 1/C_a$ qo'yilsa, K_a quyidagi ko'rinishga keladi:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V(1-\alpha)}$$

Bu nisbat va quyidagi ifoda

$$K_a = \frac{\alpha^2 Ca}{1-\alpha} \quad (5.11)$$

kuchsiz binar elektrolitlar uchun Ostvaldning suyultirish qonunini ifodalaydi. $\alpha \ll 1$ bo'lganda (aksariyat analitik tizimlarga xos):

$$K_a \approx \alpha^2 Ca, \alpha = (K_a/Ca)^{1/2}$$

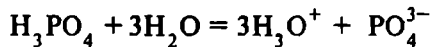
Shu kabi aytish mumkinki, umumiy holda istalgan tarkibli $K_n A_m$ kuchsiz elektrolit uchun

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-}$$

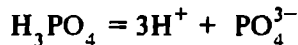
Ostvaldning suyultirish qonuni quyidagi ko'rinishda ifodalandi:

$$K = n^n \cdot m^m C^{m+n-1} \frac{\alpha^{m+n}}{1-\alpha}, \quad (5.11')$$

bunda: C – kuchsiz elektrolitning dastlabki konsentratsiyasi. Masalan, $3+1$ ionlarga ajraluvchi



ortofosfat kislota uchun ($n=3$, $m=1$), sodda holda



Quyidagini yozish mumkin

$$K = 3^3 \cdot 1^1 C^{1+3-1} \frac{\alpha^{1+3}}{1-\alpha} = \frac{27C^3 \alpha^4}{1-\alpha}$$

Binar elektrolitlar uchun (5.11') ifoda soddalashib (5.11) holiga keladi. $\alpha \ll 1$ bo'lganda

$$K \approx n^n m^m C^{m+n-1} \alpha^{m+n} \quad (5.11'')$$

Bir negizli HB kislota eritmasining pH qiymatini hisoblaydigan formulani keltirib chiqaramiz.

Vodorod ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyasi:

$$[H_3O^+] = \alpha Ca = (K_a/Ca)^{1/2} \cdot Ca = (K_a Ca)^{1/2}$$

Bundan

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg(\text{KaCa})^{1/2} = -0,5(\lg\text{Ka} + \lg\text{Ca}) = 0,5(-\lg\text{Ka} - \lg\text{Ca}). \\ -\lg\text{Ka} &= \text{pKa} \text{ va } -\lg\text{Ca} = \text{pCa} \text{ belgilashlarni qo'llab} \\ \text{pH} &= 0,5(\text{pKa} + \text{pCa}) \end{aligned} \quad (5.12)$$

ixcham ko'rinishdagi ifodani hosil qilamiz.

Demak, kuchsiz bir asosli kislota eritmasining pH muvozanat qiymatini hisoblash uchun mazkur kislotalning kislotalik doimiysi Ka va dastlabki konsentratsiyasi Ca larni bilish kifoya.

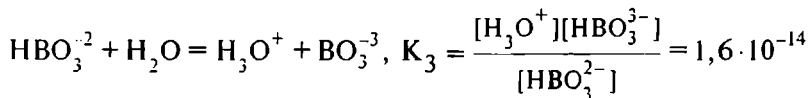
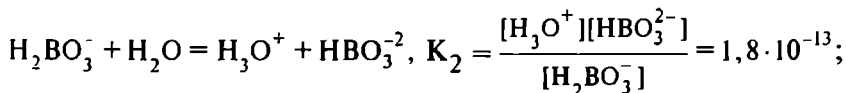
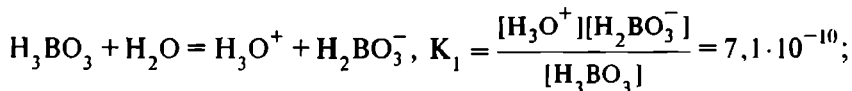
Dastlabki konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lgan sirka kislotasi eritmasining pH qiymatini hisoblaymiz. Xona haroratida sirka kislotasining $\text{Ka} = 1,75 \cdot 10^{-5}$ va $\text{pKa} = 4,76$.

(5.12) formulaga asoslanib,

$$\text{pH} = 0,5(\text{pKa} + \text{pCa}) = 0,5(4,76 - \lg 0,01) = 0,5(4,76 + 2) = 3,38$$

ana shunday mulohazalarni istalgan kuchsiz ko'p asosli kislotalarni eritmadagi muvozanatlariga tatbiq etish mumkin.

Ko'p negizli kislotalar bir necha bosqichda dissotsialanadi va har bir bosqich o'zining muvozanat doimiysi — *kislotali bosqichli dissotsiatsiya doimiysi* bilan tavsiflanadi. Masalan, ortoborat kislota H_3BO_3 eritmasida uch bosqichli muvozanat qaror topadi. Har bir bosqichning 25°C dagi muvozanat doimiysi quyidagicha:



Keyingi bosqichning dissotsiatsiya doimiysi avvalgi bosqichning dissotsiatsiya doimiysidan bir necha tartibga kichik.

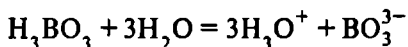
Barcha bosqichlar dissotsiatsiya doimiylarining ko'paytmasi *kislotalning to'liq dissotsiatsiya doimiysi* deyiladi:

$$K_1 \cdot K_2 \cdots K_n = K.$$

Ortoborat kislotasi uchun bu qiymat

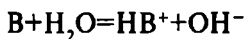
$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^3 [\text{BO}_3^{3-}]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = 2,04 \cdot 10^{-36}$$

bo'lib, quyidagi muvozanatning umumiy tavsifi bo'ladi:



5.3.2. Asoslik doimiysi va kuchsiz asos eritmalarining pH qiymati

Brensted-Louri protolitik nazariyasiga, asosan, kuchsiz bir kislotali asosning suvdagi dissotsiatsiyasini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Agar asosning dissotsiatsiya darajasi $\alpha \ll 1$ bo'lsa, muvozanatning konsentratsion doimiysidan foydalanish mumkin:

$$K = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

5.3.1- bo'limda keltirilgan amallarni bajarib, $T = \text{const}$ bo'lganda

$$K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b = \text{const}.$$

Ikki doimiy son $K = \text{const}$ va $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ ko'paytmasi doimiy bo'lgani uchun

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (5.13)$$

ifodani *kuchsiz bir kislotali asosning dissotsiatsiya (ionlanish) doimiysi* yoki soddaroq qilib, *asosning asoslik doimiysi* va

$$\text{p}K_b = -\lg K_b$$

ifodadagi $\text{p}K_b$ ni asoslik doimiysini *ko'rsatkich* deb nomlaymiz.

Quyidagi oddiy o'zgarishlardan

$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \cdot \frac{[\text{HB}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{K_a},$$

chunki, (5.4) ga muvofiq $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]=K_w$, va (5.10)ga muvofiq $[\text{HB}^+]/[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]=1/K_a$. Binobarin,

$$K_b = K_w/K_a; \quad K_w = K_a K_b \quad (5.14)$$

ko'rsatkichlarda ifodalasak,

$$pK_w = pK_a + pK_b \quad (5.14')$$

Xulosa qilib aytganda, *suvning ion ko'paytmasi K_w o'zaro uzviy bog'langan kislotaga va asoslarni kislotalik K_a va asoslik K_b doimiylarining ko'paytmasiga teng.*

Ostvaldning suyultirish qonunini mazkur misolga, (5.11) kabi tatbiq etsak,

$$K_b = \frac{\alpha^2 C_b}{1 - \alpha},$$

bu tenglikda α — bir kislotali kuchsiz asosning dissotsiatsiya darajasi, C_b - uning dastlabki konsentratsiyasi. Kuchsiz asosning $\alpha \ll 1$ bo'lgani uchun:

$$K_b \approx \alpha^2 C_b \quad \text{va} \quad \alpha = (K_b/C_b)^{1/2}.$$

Xona haroratidagi bir kislotali kuchsiz asos eritmasining pH qiymatini hisoblash formulasini keltirib chiqaramiz. (5.7) formulaga muvofiq

$$pH = pK_w - pOH = 14 - pOH;$$

pOH qiymati esa $pOH = -\lg(\text{OH}^-)$.

Demak,

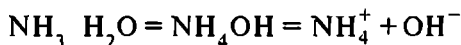
$$[\text{OH}^-] = \alpha C_b = (K_b/C_b)^{1/2} \quad C_b = (K_b C_b)^{1/2}; \\ -\lg[\text{OH}^-] = 0,5(-\lg K_b - \lg C_b).$$

ifodalarni qo'llab $pOH = -\lg[\text{OH}^-]$ $pK_b = -\lg K_b$ va $pC_b = -\lg C_b$ quyidagini hosil qilamiz: $pOH = 0,5(pK_b + pC_b)$. Ifodani yuqoridagi pH formulasiga qo'yamiz

$$pH = 14 - pOH = 14 - 0,5(pK_b + pC_b) \quad (5.15)$$

Ammiakning 0,01 mol/l eritmasi pH qiymatini hisoblaymiz. Ma'lumki, $K_b = 1,76 \cdot 10^{-5}$ va $pK_b = 4,76$.

Ammiakning suvdagi eritmasida quyidagi muvozanat haror topadi:



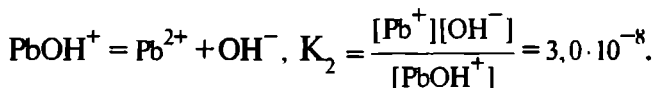
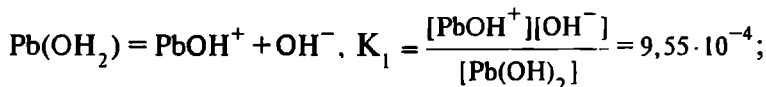
Bu muvozanat, asosan, chap tomon siljigan, shuning uchun $\alpha \ll 1$. pH ni hisoblash uchun (5.15) dan foydalanib,

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}C_b) = 14 - 0,5(4,76 - \lg 0,01) = \\ &= 14 - 0,5(4,76 + 2) = 14 - 3,38 = 10,62. \end{aligned}$$

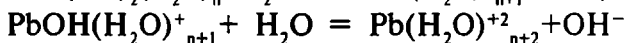
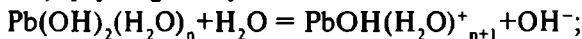
Shu kabi fikrlarni istalgan kuchsiz polikislotali asoslar uchun tatbiq etish mumkin, faqat formula murakkabroq ko‘rinishga ega bo‘ladi.

Kuchsiz polikislotali asoslar ko‘p asosli kuchsiz kislotalar kabi bir necha bosqichda dissotsialanadi va har bosqichi muvozanat doimiysining o‘ziga xos qiymati bilan tavsiflanadi.

Masalan, qo‘rg‘oshin gidroksidi $\text{Pb}(\text{OH})_2$ suvli eritmalarda ionlarga ikki bosqichda ajraladi:



Shu muvozanatlarni protolitik nazariya ta’limotiga, asosan, proton biriktirib oluvchi asos ayni holatda uni suvdan tortib olishini nazarda tutib, quyidagicha yozish mumkin:



Har bir bosqich muvozanat doimiysini

$$K_1 = \frac{[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+][\text{OH}^-]}{[\text{Pb}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_n]} = 9,55 \cdot 10^{-4};$$

$$K_2 = \frac{[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_{n+2}^{2+}][\text{OH}^-]}{[\text{PbOH}(\text{H}_2\text{O})_{n+1}^+]} = 3,0 \cdot 10^{-8}$$

Muvozanatlarni bu tarzda yozilishida suv molekulasidagi proton gidroksil ioniga birikib, suv molekulasini hosil qilishi nazarda

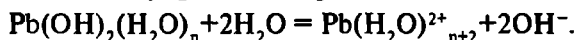
tutilgan. Natijada qo'rg'oshin (II) ioni yonidagi suv molekullarining soni bittaga ortadi va qo'rg'oshin (II)ga birikkan gidroksil guruhlarining soni har bosqichda aynan bittaga kamayadi.



To'liq dissotsiatsiya doimiyisi (K)

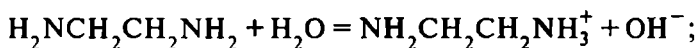
$$K_1 \cdot K_2 = K = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 / [\text{Pb}(\text{OH})_2] = 2,86 \cdot 10^{-11}$$

yoki protolitik nazariyaga muvofiq:



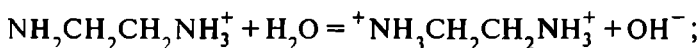
Natija ikkala holda ham bir xil.

Yana boshqa bir misol: etilendiamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ organik asos suvli eritmada ikki bosqichda ionlanadi. Birinchi bosqichda



$$K_1 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

Ikkinchi bosqich

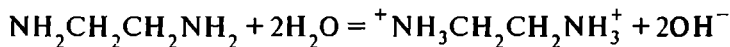


$$K_2 = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+]} = 9,8 \cdot 10^{-8}.$$

To'liq dissotsiatsiya muvozanat doimiyisi ikkala bosqich muvozanat doimiylarining ko'paytmasidir:

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]} = 11,76 \cdot 10^{-12}.$$

Doimiy quyidagi muvozanat tenglamasiga mos



Dissotsiatsiya doimiylari qiymatlari o'zgarmas xona harorati uchun keltirilgan.

Ko'p asosli kislotalarda ko'rganimiz kabi, kuchsiz polikislotali asoslarda ham keyingi bosqich dissotsiatsiya doimiyisi avvalgisidan bir necha tartibga kichik bo'ladi.

5.2- jadvalda ba'zi kuchsiz kislota hamda asoslarning kislotalik va asoslik doimiylari keltirilgan.

Ba'zi kislota va asoslarning suvli eritmadagi haqiqiy termodinamik ionlanish doimiylari. K_a — kislotalik doimiysi, K_b — asoslik doimiysi, K_1 — birinchi bosqich dissotsiatsiya doimiysi, K_2 — ikkinchi bosqich dissotsiatsiya doimiysi

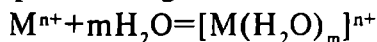
Kuchsiz kislotalarning dissotsiatsiya doimiylari		
Kislota	K_a	$pK_a = -\lg K_a$
Nitrit HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Aminosirka $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$	9,77
Benzoy $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Ortoborat H_3BO_3	$K_1=7,1 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-13}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	9,15 12,74 13,80
Tetraborat $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$K_1=1,8 \cdot 10^{-4}$ $K_2=2,0 \cdot 10^{-8}$	3,74 7,70
Chumoli HCOOH	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Arsenat H_3AsO_4	$K_1=5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2=1,7 \cdot 10^{-7}$ $K_3=2,95 \cdot 10^{-12}$	2,25 6,77 11,53
Vodorod peroksid H_2O_2	$2 \cdot 10^{-12}$	11,7
Salitsil o- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	$K_1=1,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2=2,6 \cdot 10^{-14}$	2,97 13,59
Vodorod sulfid H_2S	$K_1=1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2=2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Sianid HCN	$5 \cdot 10^{-10}$	9,3
Karbonat H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Sirka CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76

Ortofosfat H_3PO_4	$K_1=7,1 \cdot 10^{-13}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,3
Shovul $H_2C_2O_4$	$K_1=5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Kuchsiz asoslarning dissotsiatsiya doimiylari		
Asos	K_b	$pK_b = -\lg K_b$
Amimak $NH_3 \cdot H_2O$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,755
Anilin $C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Bariy gidroksid $Ba(OH)_2$	$K_2=2,3 \cdot 10^{-1}$	0,64
Geksametilentetramin (urotropin) $(CH_2)_6N_4$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	8,87
Gidrazin N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Gidroksilamin NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Dimetilamin $(CH_3)_2NH$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	3,27
Dietilamin $(C_2H_5)_2NH$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Kalsiy gidroksid $Ca(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,40
Karbamid (mochevina) $Co(NH_2)_2$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	13,82
Metilamin CH_3NH_2	$4,6 \cdot 10^{-3}$	3,34
Pirdin C_6H_5N	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Qo'rg'oshin gidroksid $Pb(OH)_2$	$K_1=9,55 \cdot 10^{-4}$ $K_2=3,0 \cdot 10^{-8}$	3,02 7,52
Kumush gidroksid $AgOH$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	2,30

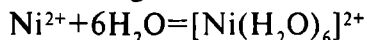
Tiokarbamid (tiomochevina) $CS(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Xinolin C_9H_7N	$7,9 \cdot 10^{-10}$	9,13
Etilamin $C_2H_5NH_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19
Etilendiamin $NH_2CH_2CH_2NH_2$	$K_1=1,2 \cdot 10^{-4}$ $K_2=9,8 \cdot 10^{-8}$	7,01 3,92

5.4. **Gidroliz. Hidroliz darajasi va doimiysi.** **Gidrolizlanuvchi tuzlar eritmalarining pH qiymatlarini hisoblash**

Eritilgan modda molekulari erituvchi (solvent) molekulari bilan turlicha ta'sirlashadi. Eritgan modda ionlarini erituvchini neytral molekulari bilan qurshalganda **solvatokomplekslar** hosil bo'lishi **solvatlanish**, suvli eritmalarda esa **gidratlanish** deb ataladi. Gidratlanishning tipik jarayoni metall ionlari M^{n+} bo'lgan suvli eritmada akvakomplekslarning hosil bo'lishidir:

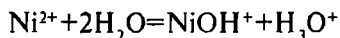


Masalan, suvli eritmadagi nikel ionlarini Ni^{2+} akvakompleksi



Gidratlanish va solvatlanishdan farqli o'laroq **gidroliz** va **solvoliz** jarayonlarining mohiyatini tushunish zarur: gidroliz va solvoliz reaksiyalarida erituvchi molekulasini erigan modda bilan reaksiyaga kirishib, kuchsiz kislota yoki asos hosil qiladi.

Suvda nikel kationlarini Ni^{2+} quyidagi tizimda suv molekulari bilan ta'sirlashuvi gidroliz reaksiyasiga misol bo'ladi:

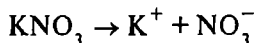


Bu tizimda soddalik uchun nikel (II) ionini qurshab turgan suv molekulari ko'rsatilmagan. Xulosa qilib aytganda, **erituvchi molekulasini ionlashuvi natijasida hosil bo'lgan ionlar bilan eritilgan moddani ta'sirlashuvi solvoliz deb ataladi.**

Gidroliz solvolizning xususiy holdir. Suv molekulari bilan eritilgan tuz ionlari reaksiyaga kirishganda, *tuz ionlarini neytral (dissotsilanmagan) suv molekularining proton yoki gidroksil guruhlari bilan birikuvi — gidroliz mohiyatini tashkil etadi.*

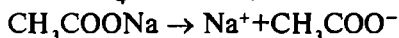
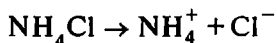
Gidrolizning lugʻaviy maʼnosi — “suv vositasida parchalash” demakdir.

Suvli eritmalarda, kuchli asos kationi va kuchli kislota anionidan hosil boʻlgan tuzlar deyarli gidrolizlanmaydi. Masalan, kuchli elektrolitlar NaCl, KNO₃ suvda Na⁺, K⁺ kationlari va Cl⁻ NO₃⁻ anionlariga ajraladi:



Natriy va kaliy ionlari — tegishli kuchli asoslar ishqorlarning NaOH, KOH kationlaridir. Ular gidrolizlanmaydi. Xuddi shunday xlorid va nitrat anionlari ham (suvli eritmada) kuchli xlorid HCl va nitrat NNO₃ kislota anionlari. Bu anionlar suvli eritmada gidrolizlanmaydi.

Aksincha, ammoniy xlorid NH₄Cl va natriy asetat CH₃COONa kuchli elektrolitlar dissotsialanganda:

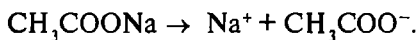


Birinchi holda kuchsiz asosning ammoniy kationi NH₄⁺ hosil boʻladi, ikkinchi holda kuchsiz kislota asetat anioni CH₃COO⁻ hosil boʻladi. Shuning uchun suvli eritmalarda ammoniy NH₄⁺ va asetat CH₃COO⁻ ionlari gidrolizlanadi.

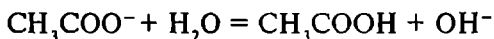
Agar tuzning tarkibida kuchsiz asos kationi va kuchsiz kislota anioni boʻlsa, kation ham, anion ham gidrolizga uchraydi. Masalan, ammoniy asetat CH₃COONH₄, ammoniy sianid NH₄CN, suvli eritmada kation va anion boʻyicha gidrolizlanadi.

Suvli eritmalarda tuzlarning gidroliz reaksiyasini koʻrib chiqamiz.

a) natriy asetat suvda eritilganda kuchli elektrolit sifatida ionlarga toʻliq ajraladi:



Natriy kationi gidrolizlanmaydi, ammo hosil bo'lgan asetat ioni gidrolizlanadi:

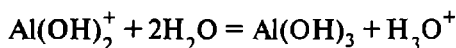
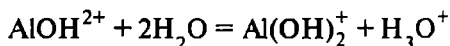
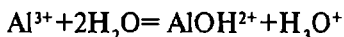


Natijada gidroksil ionlari hosil bo'ladi. Tuz anionining gidrolizi natijasida (anion bo'yicha gidroliz ketganda) muhit kuchsiz ishqoriy bo'ladi.

b) aluminiy xlorid tuzi ham suvda ionlarga to'liq ajraladi:

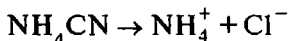


Hosil bo'lgan xlorid ionlari gidrolizlanmaydi, ammo aluminiy kationlari gidrolizlanadi:

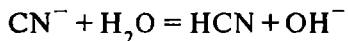
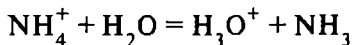


Misolda keltirilgan kationning gidrolizi natijasida gidroksoniy ionlari hosil bo'ladi. Eritmaning muhiti kislotali bo'ladi.

d) suvda kuchli elektrolit bo'lgan ammoniy sianid NH_4CN eritmasida

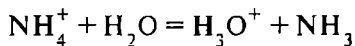
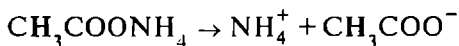


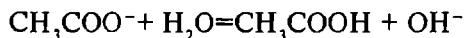
Kuchsiz asosning NH_4OH ammoniy NH_4^+ kationi va kuchsiz sianid kislotasining sianid anioni mavjud bo'lib, ikkala ion ham gidrolizlanadi:



Keltirilgan misolda tuzning kationi ham, anioni ham gidrolizlanadi.

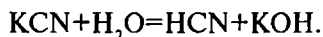
Xuddi shunday ammoniy asetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ham kation, ham anion bo'yicha gidrolizlanadi, chunki u ham kuchsiz asosning kationi ammoniydan va kuchsiz sirka kislotaaning qoldig'i asetat anionidan tarkib topgan:



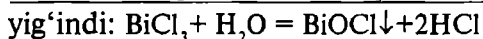
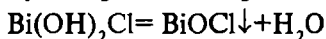
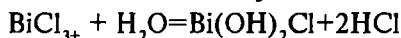


Bu kabi hollarda eritmaning pH qiymati (muhiiti) kation va anion tabiatiga ko'ra turlicha bo'lishi mumkin.

Gidroliz reaksiyasining mahsulotlari kuchli yoki kuchsiz elektrolitlar bo'lishi mumkin. Masalan, kaliy sianid gidrolizi natijasida — kuchsiz elektrolit — vodorodsianid kislotasi HCN va kuchli elektrolit — kaliy gidroksid KOH hosil bo'ladi:

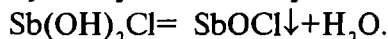
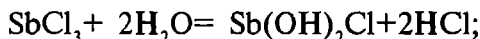


Quyidagi tizimda vismut xlorid BiCl_3 gidrolizi natijasida



BiOCl cho'kmasi bilan bir qatorda kuchli elektrolit xlorid kislotasi hosil bo'ladi.

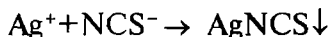
Gidroliz reaksiyalari ba'zan tahlilga xalaqit beradi. Bunday hollarda biror reagent yoki bir ismli ioni saqlagan elektrolit qo'shib yoki haroratni o'zgartirib **gidroliz** bostiriladi. Masalan, surma (III) xloridi SbCl_3 suvda oz eruvchan oksoxlorid SbOCl tuzini hosil qilib gidrolizlanadi:



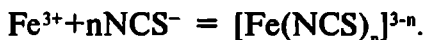
Bu gidroliz reaksiyasini bostirish (to'xtatish) uchun uning muvozanatini chapga siljitib, surma (III) oksoxlorid cho'kmasini hosil bo'lishining oldini oluvchi vodorod xlorid kislotasidan qo'shiladi. Shunday qilinsa, surma (III) ionlari eritmada eruvchan xloridli komplekslar ko'rinishida bo'ladi.

Vismut asosli nitrat tuzi (preparat tabletkasi yoki substansiyasi) tarkibidagi vismutni aniqlash uchun tahlil etiluvchi moddaning tortimi nitrat kislotasida eritiladi (nitrat kislotasi gidroliz reaksiyasining borishiga imkon bermaydi). So'ngra vismut kationlari miqdorini kompleksometrik usulda aniqlanadi.

Kumush tuzlari miqdorini tiosionat bilan cho'ktirib aniqlanganda:



indikator sifatida temir (III)ning eruvchan tuzlari ishlatiladi. Barcha kumush (I) ionlari cho‘kmaga cho‘kib tamom bo‘lgach, tiosianat ionlari temir (III) kationi bilan quyidagi reaksiyaga muvofiq qizil rangli kompleks ionini hosil qiladi:



Ayni holda temir (III) ionlari gidroliz natijasida gidroksid holida cho‘kmaga tushib qolishi sababli, gidroliz bu reaksiyaning borishiga salbiy ta‘sir etadi. Temir (III) kationlari gidrolizini bostirish maqsadida eritma muhiti pH qiymati 1 dan kichik bo‘lguncha $\text{pH} \leq 1$ kislotaga qo‘shiladi, natijada quyidagi gidrolitik muvozanat chapga siljiydi (gidroliz barham topadi, bormaydi).

Ba‘zan, aksincha, gidrolizni kuchaytirish ehtiyoji $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$ paydo bo‘ladi.

Keyinchalik gidrolitik jarayonlar bostiriladigan yoki chuqurlashtiriladigan turli reaksiyalarga to‘xtalib o‘tamiz.

Gidrolitik jarayonlar sodir bo‘ladigan tuzlarning eritmalarida *gidrolitik muvozanat* qaror topadi. Gidrolitik muvozanat doimiysi K_h *gidroliz doimiysi* deyiladi.

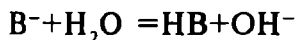
Gidrolizlangan ionlar soni n_h ni dastlabki ionlarning umumiy soniga nisbati *gidroliz darajasi* h deb ataladi: $h = n_h/n$.

Gidroliz darajasi foizlarda yoki biring ulushlarida ifodalanadi. Uning qiymati eritmaning konsentratsiyasi kamaygan va harorat ortgani sari ortadi.

Odatda, dissotsiatsiya vaqtida hosil bo‘layotgan ionlarning juda oz qismigina gidrolizlanadi, shuning uchun gidroliz darajasi $h \ll 1$ bo‘ladi.

5.4.1. Kuchsiz kislotaga anionining gidrolizi

Tarkibida kuchsiz kislotaning anioni bo‘lgan tuzning gidrolitik muvozanatiga doir oddiy misolni ko‘rib chiqamiz:



Mazkur kimyoviy muvozanatning konsentratsion doimiysi

$$K_h = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]}$$

gidroliz doimiysidir. Surat va maxrajini $[H_3O^+]$ ga ko'paytirib,

$$K_h = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]} \cdot \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = [H_3O^+][OH^-] \frac{[HB]}{[H_3O^+][B^-]}.$$

(5.4) tenglikka muvofiq $[H_3O^+][OH^-]=K_w$ ekanligini va (5.10)ga muvofiq $[HB]/[H_3O^+][B^-]=1/K_a$ ekanligini hisobga olgan holda

$$K_h = K_w/K_a. \quad (5.16)$$

Yana (5.14) ifodaga ko'ra $K_b = K_w/K_a$ asosning asoslik doimiysi ham shu kabi ko'rinishga ega edi, binobarin $K_h = K_b$.

Xulosa: gidroliz darajasi gidrolizlanayotgan anionning kislotasi bilan uzviy bog'langan asosning asoslik doimiysiga teng.

Ostvaldning suyultirish qonuniga binoan (ayni holda disso-tsiatsiya darajasi α o'rinda gidroliz darajasi h kelmoqda) $h \ll 1$ bo'lganda $h = (K_h/C_b)^{1/2}$, bu ifodada C_b — gidrolizlanuvchi anion konsentratsiyasi. Unda gidroliz natijasida hosil bo'ladigan gidroksil guruhlarning konsentratsiyasi:

$$[OH^-] = hC_b = (K_h/C_b)^{1/2} \quad C_b = (K_h \cdot C_b)^{1/2} = (K_w C_b/K_a)^{1/2}.$$

$K_h = K_w/K_a$ ekanligini (5.16) hisobga olib, K_h qiymatga K_w/K_a qo'yilgan.

Eritmaning pH muhitini hisoblaymiz: $pH = 14 - pOH$.

pOH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$pOH = -\lg(K_w C_b/K_a)^{1/2} = 0,5(14 + pC_b - pK_a) = 7 + 0,5(pC_b - pK_a).$$

Bu qiymatni pH ni hisoblash formulasiga qo'yib,

$$pH = 14 - 7 - 0,5(pC_b - pK_a) = 7 + 0,5(pK_a - pS_b)$$

hosil qilamiz.

Shunday qilib, bir asosli kuchsiz kislotaning anioni gidro-lizlangan eritmaning pH qiymati quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

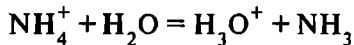
$$pH = 7 + 0,5(pK_a - pC_b), \quad (5.17)$$

bu ifodadagi pK_a — HB kislotaning kislotalik doimiysining ko'rsatkichi. C_b — B^- anionlarining dastlabki konsentratsiyasi.

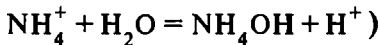
Kuchsiz ko'p asosli kislota tuzlarining K_h va pH qiymatlarini hisoblash formulalarini ham shu kabi keltirib chiqarish mumkin.

5.4.2. Kuchsiz asos kationining gidrolizi

Avval ammoniy tuzlarining gidrolizi xususiy holatini ko'rib chiqamiz:



(avvalgi kitoblarda shu reaksiya quyidagicha yozilgan



K_h ning konsentratsion doimiysi

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

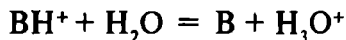
Bu ifodani surat va maxrajini $[\text{OH}^-]$ ga ko'paytirib:

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

Quyidagilarni bilgan holda $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ va ammiakning asoslik doimiysi $K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3]$,

$$K_h = K_w/K_b.$$

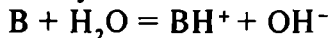
Umumiy holda, kuchsiz, bir kislotali asos B ning BH^+ kationi suvli eritmalarda (ammoniy kationi kabi) quyidagi sxema bo'yicha gidrolizlanadi)



Yuqorida keltirilgan fikrlarga o'xshash tarzda

$$K_h = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$ va $[\text{B}]/[\text{BH}^+][\text{OH}^-] = 1/K_b$ ekanligini hisobga olib, bunda K_b kuchsiz asos B ning quyidagi sxema bo'yicha ionlanish doimiysi:



Kuchsiz asos kationining gidroliz doimiysini hosil qilamiz:

$$K_h = K_w/K_b. \quad (5.18)$$

Bu formula yuqorida ammoniy kationi gidrolizi uchun chiqarilgan formulaga aynan o'xshash.

(5.14) formulaga muvofiq $K_a = K_w / K_b$ bo'lgani uchun

$$K_h = K_a. \quad (5.19)$$

Demak, kuchsiz asos kationining gidroliz doimiysi kationi gidrolizlanayotgan asos bilan uzviy bog'langan kislotaning kislotalik doimiysiga teng.

Ostvaldning suyultirish qonuniga muvofiq ($h \ll 1$) holat uchun:

$$h = (K_h C_a)^{1/2}$$

bunda: C_a — gidrolizlanayotgan kationlar konsentratsiyasi. Ko'rib chiqqan gidrolitik muvozanat qaror topgan eritmaning pH qiymatini hisoblaymiz:

$$[H_3O^+] = h C_a = (K_h C_a)^{1/2} C_a = (K_a C_a)^{1/2} = (K_w C_a / K_b)^{1/2},$$

$K_h = K_w / K_b$ ekanligini hisobga olgan holda

$$\lg[H_3O^+] = -7 + 0,5(\lg C_a - \lg K_b),$$

$$-\lg[H_3O^+] = 7 + 0,5[-\lg C_a - (-\lg K_b)].$$

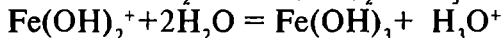
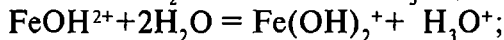
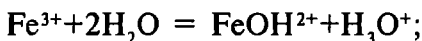
$pH = -\lg[H_3O^+]$, $pC_a = -\lg C_a$, $pK_b = -\lg K_b$ qiymatlarni o'z o'rni qo'yib, quyidagini hosil qilamiz:

$$pH = 7 - 0,5(pK_b - pC_a). \quad (5.20)$$

(5.20) ifoda kuchsiz bir kislotalik asos kationi gidrolizlangan eritmaning pH qiymatini hisoblash imkonini beradi.

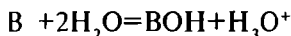
Kuchsiz polikislotali asoslar hamda tarkibida vodorod atomi bo'lmagan gidrolizlanuvchi kationlarning gidrolitik muvozanatlarini ham shu kabi tasavvurlar asosida tushuntirish mumkin.

Masalan, Fe^{3+} ioni quyidagi sxema bo'yicha gidrolizlanadi:



Bunday holat uchun ham (5.18) kabi gidroliz doimiysini keltirib chiqarish mumkin.

Haqiqatdan ham tarkibida vodorod atomi bo'lmagan kuchsiz asos BOH kationi B^+ gidrolizlanayotgan bo'lsin:



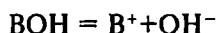
Gidroliz doimiysining ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$K_h = \frac{[H_3O^+][BOH^-]}{[B^+]}$$

Yuqoridagi hollarda ko'rsatilgani kabi amallarni bajarib,

$$K_h = \frac{[H_3O^+][BOH^-]}{[B^+]} = \frac{[H_3O^+][BOH^-]}{[B^+]} \cdot \frac{[OH^-]}{[OH^-]} = [H_3O^+][OH^-] \frac{[BOH^-]}{[B^+][OH^-]}$$

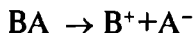
va yana $[H_3O^+][OH^-]=K_w$, $[BOH^-]/[B^+][OH^-]=1/K_b$, bunda: K_b — kuchsiz BOH asosning quyidagi sxema bo'yicha



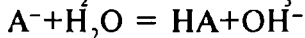
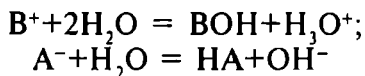
ionlanish doimiysi bo'lgani uchun $K_h = K_w/K_b$ va u (5.18) formulaning aynan o'zidir.

5.4.3. Kuchsiz asos kationi va kuchsiz kislota anionidan tarkib topgan tuzlarning gidrolizi

Suvli eritmada kuchsiz bir kislotali asos BOH ning kationi B^+ va kuchsiz bir asosli kislotalaning HA anioni A^- dan iborat BA tarkibli tuz gidrolizlanayotgan bo'lsin. Kuchli elektrolit sifatida BA tuzi suvda ionlarga to'liq ajraladi:



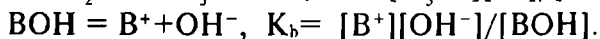
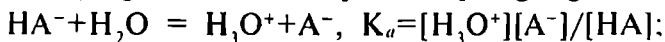
Dissotsilangan ionlar quyidagicha gidrolizlanadi:



Tengliklardan ko'rinib turibdiki, muvozanatdagi konsentratsiyalar o'zaro teng $[BOH]=[H_3O^+]$ va $[HA]=[OH^-]$. Konsentratsiya yig'indilari uchun quyidagini yozish mumkin:

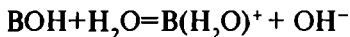
$$[H_3O^+] + [HA] = [BOH] + [OH^-].$$

Kuchsiz HA kislota va kuchsiz BOH asoslar suvda oz bo'lsa-da, ionlashib, tegishli dissotsiatsiya doimiylariga ega:



bunda: K_a — HA kuchsiz kislotalaning kislotalik doimiysi, K_b — kuchsiz BOH asosning asoslik doimiysi. Ko'rilayotgan gidrolitik

muvozanatning protolitik ta'limotga ko'ra, BOH asos, suv molekulasidagi protonni biriktirib olishini hisobga olgan holda, quyidagicha tasvirlash mumkin:



K_a va K_b tenglamalaridan $[\text{HA}]$ va $[\text{BOH}]$ muvozanat konsentratsiyalarini topish mumkin:

$$[\text{HA}] = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/K_a \text{ va } [\text{BOH}] = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/K_b.$$

Suvning ion ko'paytmasi $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ dan gidroksil ionlarining muvozanat konsentratsiyasini ifodalash mumkin: $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$. Yuqorida keltirilgan konsentratsiya yig'indilari ifodasiga $[\text{HA}]$, $[\text{BOH}]$ va $[\text{OH}^-]$ qiymatlarini qo'yib:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/K_a = [\text{B}^+][\text{OH}^-]/K_b + K_w/[\text{H}_3\text{O}^+]$$

oddiy o'zgartirishlardan keyin:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + [\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{A}^-]/K_a = [\text{B}^+][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]/K_b + K_w,$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 (1 + [\text{A}^-]/K_a) = K_w (1 + [\text{B}^+]/K_b),$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \frac{K_a + [\text{A}^-]}{K_a} = K_w \frac{K_b + [\text{B}^+]}{K_b}.$$

Bu ifodani $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ga nisbatan yozsak,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_w \frac{K_a}{K_b} \cdot \frac{K_b + [\text{B}^+]}{K_a + [\text{A}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \{K_w K_a (K_b + [\text{B}^+]) / K_b (K_a + [\text{A}^-])\}^{1/2}.$$

Doimo bo'lmada, aksariyat hollarda $K_b \ll [\text{B}^+]$, $K_a \ll [\text{A}^-]$ bo'lgani uchun quyidagi taqribiy tengliklarni joiz deb qarash mumkin:

$$K_b + [\text{B}^+] \approx [\text{B}^+], \quad K_a + [\text{A}^-] \approx [\text{A}^-] \text{ va } [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx$$

Agar B^+ kationi va A^- anioni gidroliz darajalari juda kichik bo'lsa (ko'p uchraydigan tipik holat), unda anion va kationning muvozanat konsentratsiyalari taqriban teng bo'ladi: $[\text{B}^+] \approx [\text{A}^-]$.

Bunday holat uchun

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_w \cdot K_a / K_b, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \approx (K_w \cdot K_a / K_b)^{1/2},$$

$$pH = -\lg(H_3O^+) \approx 0,5(-\lg K_w - \lg(K_a/K_b)).$$

$-\lg K_w = pK_w$ va $-\lg(K_a/K_b) = p(K_a/K_b)$ ekanligini hisobga olib, eritmaning pH qiymatini hisoblash formulasini keltirib chiqaramiz:

$$pH \approx 0,5(pK_w + p\frac{K_a}{K_b})$$

yoki shuning o'zginasi

$$pH \approx 0,5(pK_w + pK_a - pK_b).$$

Shuni ta'kidlash lozimki, bu ifodadagi K_a va K_b Brensted-Louri protolitik nazariyasi ma'nosida o'zaro uzviy bog'lanmagan kuchsiz HA kislota va kuchsiz BOH asoslarining ionlanish doimiylaridir.

Demak, kuchsiz kislota anioni va kuchsiz asos kationidan tarkib topgan gidrolizlanuvchi tuz eritmasining pH qiymati tegishli kislota, asos pK_a va pK_b kuchi ko'rsatkichlarining ikkalasiga ham bog'liq. Agar pK_a va pK_b qiymatlari o'zaro teng bo'lsa, bunday gidrolizlanuvchi tuz eritmasining muhiti neytral (ya'ni $pH \approx 7$) bo'ladi.

Murakkabroq tarkibli gidrolizlanuvchi tuzlar eritmalarini pH qiymatlarini hisoblash formulalarini ham shu kabi keltirib chiqarish mumkin.

5.5. Bufer tizim (eritma)lar. Bufer eritmalarining pH qiymatlari

Kuchli kislota yoki kuchli asosning oz miqdori qo'shilganda pH qiymati deyarli o'zgaraydigan eritmalar bufer eritma (bufer sistema)lar deb ataladi.

Bufer eritma tarkibida bitta individual (toza) modda yoki moddalar aralashmasi bo'lishi mumkin.

Individual (ayrim toza) moddalar bufer eritmalariga, masalan, kaliy gidrotartratning to'yingan eritmasi (25°C da $pH=3,567$), kaliy gidroftalatning suvdagi $0,05\text{mol/l}$ konsentratsiyali eritmasi (25°C da $pH=4,008$) natriy tetraborat (bura)ning suvdagi ($0,05\text{mol/l}$) eritmasi (25°C da $pH=9,18$ va 38°C da $pH=9,07$) va hokazo.

Moddalar aralashmasidan iborat bufer sistema (tizim)larga quyidagi aralashmalarning suvli eritmaları misol bo‘ladi:

- Vodorod xlorid va glitsin:



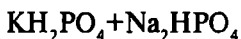
(1,10—3,50 oralig‘ida pHning berilgan qiymatini o‘zgartirmasdan saqlaydi).

- Natriy gidroksid va kaliy gidroftalat



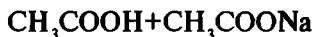
(4,0—6,20 oralig‘ida pHning berilgan qiymatini o‘zgartirmay saqlaydi).

- Kaliy digidrofosfat va natriy gidrofosfat



(4,80—8,00 oralig‘ida pHning berilgan qiymatini o‘zgartirmay saqlashi mumkin)

- Sirka kislota va natriy asetat (asetatli bufer)



(3,8—6,3 oralig‘ida pHning berilgan qiymatini o‘zgartirmay saqlay oladi).

pH qiymati keng oralig‘ida $\text{pH} = 1,81 - 11,98$ uni o‘zgartirmay saqlay oladigan universal bufer tizimini ortofosfat, sirka, borat kislotalarning natriy gidroksid bilan aralashtirib tayyorlash mumkin.

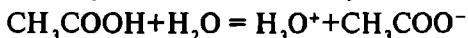
Ko‘p hollarda kuchsiz kislota va uning tuzi (masalan, chumoli kislota va natriy formiat $\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$ — formiatli bufer) yoki kuchsiz asos va uning tuzidan (masalan, ammiak va ammoniy xlorid $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$) iborat bufer eritmalar ishlatiladi.

Eritma muhitining berilgan pH qiymatida o‘zgartirmasdan saqlaydigan bufer eritmani uning tarkibiy qismlarini hisoblangan miqdorlari aralashtirilib tayyorlanadi.

Bufer tizimlarining ikki tipik turlarini ko‘rib chiqamiz: kuchsiz kislota va uning tuzidan iborat tizim hamda kuchsiz asos va uning tuzidan iborat tizim.

5.5.1. Kuchsiz kislota va uning tuzidan iborat bufer tizim

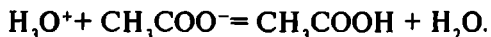
Bunday tizimga sirka kislota CH_3COOH va uning tuzi natriy asetat CH_3COONa aralashmasining suvli eritmasi — asetatli bufer misol bo‘la oladi. Natriy asetat (kuchli elektrolit bo‘lgani uchun) suvli eritmalarda ionlarga to‘liq ajralib ketadi, ammo sirka kislota (kuchsiz elektrolit bo‘lgani uchun) — kam ionlashadi:



Aralashmadagi ikkinchi muvozanat bir ismli asetat ionlari ta’sirida chap tomonga keskin siljigan.

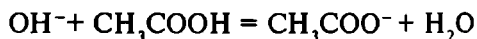
Asetatli bufer aralashmaning bufer ta’sirining mohiyati quyidagicha.

Agar bufer aralashmaga kuchli kislotaning ozroq miqdori qo‘shilsa, pH qiymatini keskin o‘zgartirishi mumkin bo‘lgan vodorod H^+ ionlari asetat ionlariga bog‘lanib deyarli dissotsialanmaydigan sirka kislotani hosil qiladi:



Natijada eritmadagi H^+ ionlar balansi (umumiy muvozanat miqdori) o‘zgarmagani uchun eritmaning pH qiymati ham o‘zgarmaydi.

Agar asetatli buferga ozroq ishqor qo‘shilsa, ishqorning gidroksid ionlari sirka kislotaga birikishi



natijasida eritmaning pH qiymati yana o‘zgarmay qoladi.

Asetatli bufer eritmaning pH qiymatini hisoblaymiz. Sirka kislotasi dissotsiatsiyasining konsentratsion doimiysi:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}, \text{ bundan } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Sirka kislotaning dissotsiatsiya darajasi $\alpha \ll 1$ bo‘lgani uchun, sirka kislotasining muvozanat konsentratsiyasi uning dastlabki konsentratsiyasi $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ ga teng, asetat ionlarining muvozanat konsentratsiyasi $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ natriy asetat umumiy konsentratsiyasi $c(\text{CH}_3\text{COONa})$ ga teng:

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c(\text{CH}_3\text{COOH}), [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c(\text{CH}_3\text{COONa}).$

Unda:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Tenglikni logarifmlab -1 ga ko'paytiramiz:

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Ko'rsatkichlarga o'tib, quyidagini hosil qilamiz:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COONa})}.$$

Umumiy holda, bir asosli kuchsiz kislota (HB) va uning tuzlari KatB (Kat — bir zaryadli kation) dan iborat bufer sistema uchun quyidagi formulani yozish mumkin:

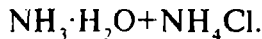
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p} \frac{C_a}{C_b} \quad (5.21)$$

tenglikdagi K_a — HB kislotaning dissotsiatsiya doimiysi, C_a va C_b tegishli HB kislota va uning KatB tuzi konsentratsiyalari.

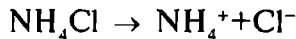
Kuchsiz ko'p asosli kislota va uning tuzidan iborat bufer sistemalar uchun ham aynan shunday fikrlar joiz.

5.5.2. Kuchsiz asos va uning tuzidan iborat bufer tizimlar

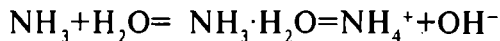
Ammiak va ammoniy xloridning suvdagi eritmasidan tarkib topgan ammiakli bufer aralashmani ko'rib chiqamiz:



Ammoniy xloridi kuchli elektrolit sifatida ionlarga to'liq ajraladi:



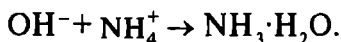
Ammiakning suvdagi eritmasi esa kuchsiz elektrolit bo'lgani sababli juda oz dissotsialanadi:



Agar ammiakli bufer aralashmaga ozgina kuchli kislota qo'shilsa, eritmaning muhitini keskin o'zgartirishi kerak bo'lgan vodorod ionlari ammiak ionlanishidan hosil bo'lgan gidroksil guruhlari bilan birikadi. Muvozanatdagi gidroksil ionlarini

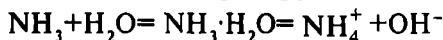
kamayishi suvli ammiakni dissotsiatsiyasini ortishi (muvozanatning o'ngga siljishi) hisobiga muvozanatning yangi holati qaror topadi. Natijada bufer aralashmaning pH qiymati deyarli o'zgarmaydi.

Agar ammiakli buferga ozgina ishqor qo'shilsa, ishqorning gidroksil guruhlari ammoniy kationi bilan birikib, ayni sharoitda deyarli ionlashmaydigan kuchsiz elektrolit $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hosil qiladi:



Shuning uchun ayni sharoitda eritmaning pH qiymati deyarli o'zgarmaydi.

Ammiakli bufer aralashma pH qiymatini hisoblaymiz:



Muvozanatning konsentratsion doimiysi:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \text{ bunda } [\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^]}.$$

Dissotsiatsiya darajasi juda kichik $\alpha \ll 1$ bo'lgani uchun ammiakning muvozanatdagi konsentratsiyasi $[\text{NH}_3]$ uning dastlabki konsentratsiyasiga $c(\text{NH}_3)$, ammoniy kationlarining muvozanatdagi konsentratsiyasi $[\text{NH}_4^+]$ esa taqriban ammoniy xlorid tuzining dastlabki konsentratsiyasiga $c(\text{NH}_4\text{Cl})$ teng:

$$[\text{NH}_3] \approx c(\text{NH}_3), \quad [\text{NH}_4^+] \approx c(\text{NH}_4\text{Cl}).$$

Unda gidroksil ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyasi

$$[\text{OH}^-] = K_b c((\text{NH}_3)/c(\text{NH}_4\text{Cl})).$$

Ifodani logarifmlab, -1 ga ko'paytirilsa

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\lg K_b - \lg \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}$$

ko'rsatkichlarda ifodalansa,

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \text{p} \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

(5.7) ifodasini hisobga olib,

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p} \frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4\text{Cl})}.$$

Umumiy holda bir asosli kuchsiz asos B va uning tuzi BAN (An^- anion) dan tarkib topgan bufer aralashma uchun quyidagi formulani

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b - \text{p}(C_b/C_a) \quad (5.22)$$

yo'zish mumkin, tenglamadagi $\text{p}K_b$ — bir kislotali kuchsiz asosning (B) asoslik doimiysi, C_b va C_a tegishli kuchsiz asos B va uning tuzi BAN dastlabki konsentratsiyasi.

5.5.3. Bufer sig'imi. Bufer tizimlarning tahlilda qo'llanilishi

Bir litr bufer eritma pH qiymatini bir birlikka o'zgartirish uchun qo'shiladigan kuchli kislota yoki kuchli asosning miqdori bufer sig'imi deb ataladi.

Davlat Farmakopeyasining XI nashrida (1 chiqarilishi 1987 y.) bufer sig'imi quyidagicha ta'riflangan:

“Bir litr eritmaga uning muhiti bir pH birligiga o'zgarguncha qo'shilgan kuchli asos (B)ning gramm ekvivalent miqdori eritmaning bufer sig'imi (β) deyiladi ($\beta = \text{dB}/\text{dpH} \approx \Delta D/\Delta \text{pH}$).

Bufer eritma tayyorlash uchun ishlatiladigan distillangan suvning $\text{pH} = 5,8 - 7,0$ oralig'da bo'lishi kerak.

Kuchsiz kislota va uning tuzi eritmalaridan tarkib topgan bufer tizimning taqribiy bufer sig'imini (suyultirilmagan eritmalarda) quyidagi formula bilan hisoblash mumkin:

$$\beta = 2,03 \frac{(C_a + C_b)K_a[\text{H}_3\text{O}^+]}{(K_a[\text{H}_3\text{O}^+])^2} \quad (5.23)$$

tenglikda C_a va C_b bufer aralashmadagi kuchsiz kislota (C_a) va uning tuzi (C_b) konsentratsiyalari; K_a — kislotaning dissotsiatsiya doimiysi, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ — kuchli asos qo'shilgunga qadar bufer aralashmadagi vodorod ioni konsentratsiyasi.

Bufer eritmalar, qon, limfa va boshqa pH qiymatlari o'zgar-masligi zarur bo'lgan suyuqliklar muhitini doimiy saqlashda, binobarin tirik organizm hayot faoliyatini muvofiqlashtirish uchun ahamiyati g'oyatda katta. Masalan, tegishli buferlar yordamida qonimizning pH qiymati doimiy 7,4 ga teng holda saqlanadi.

Sifat va miqdoriy tahlilda ham eritmaning muhiti o'zgar-masdan saqlanishi zarur bo'lgan hollarda bufer eritmalardan foydalaniladi. Masalan, ba'zi kationlarni (magniy Mg^{2+} , kalsiy Ca^{2+} , qo'rg'oshin Pb^{2+} va hokazo) kompleksometrik aniqlash usulida ammiakli bufer ishlatiladi.

Ni^{2+} kationini dimetilglioksim (Chugayev reaktivi) bilan ochishda ham xuddi shu buferdan foydalaniladi. Asetatli bufer bariy Ba^{2+} kationini kalsiy Ca^{2+} va stronsiy Sr^{2+} kationlaridan dixromat ionlari $Cr_2O_7^{2-}$ ta'sirida ajratishda ishlatiladi.

Formiatli buferda rux Zn^{2+} kationlarini vodorod sulfid bilan cho'ktirish mumkin.

5.6. Beshinchi bobga doir misol va masalalar

5.6.1. Misollar

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

Yechish. (5.4) tenglikka ko'ra $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 5,5 \cdot 10^{-14}$. Toza suvda vodorod va gidroksil ionlari konsentratsiyalari o'zaro teng bo'lgani uchun

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

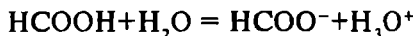
Eritmaning pH ni hisoblaymiz: $pH = -\lg(2,34 \cdot 10^{-7}) = 6,63$.

Bu qiymat $50^\circ C$ 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, $50^\circ C$ toza suvdagi vodorod ionlari konsentratsiyasi xona haroratidagi miqdoriga nisbatan $2,34 \cdot 10^{-7} / 10^{-7} = 2,34$ marta ortadi.

2. Konsentratsiyasi $c(\text{HCOOH}) = 0,05 \text{ mol/l}$ 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:



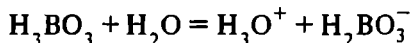
Kislotaviy dissotsiatsiya doimiysi $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]/[\text{HCOOH}]$. Dissotsiatsiya jarayonida bir molekula chumoli kislotasidan bittadan gidroksoniy va formiat ionlari hosil bo'lgani uchun $[\text{H}_3\text{O}^+]$ va $[\text{HCOO}^-]$ ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyasi o'zaro teng. Ionlanish darajasi kichik bo'lgani sababli, ionlarga ajralgach, chumoli kislota molekularining soni eritmada dissotsialanmay qolgan chumoli kislota molekulari soniga nisbatan juda kam bo'ladi, shuning uchun chumoli kislotasining $[\text{HCOOH}]$ muvozanatdagi konsentratsiyasini uning dastlabki (eritmada erigan jami) konsentratsiyasi $c(\text{HCOOH})$ ga teng deyish mumkin. Binobarin,

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

$$[\text{HCOO}^-] = (0,05 \cdot 1,84 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

3. Bir litr suvda 3 g ortoborat ($m(\text{H}_3\text{BO}_3) = 3\text{g}$) kislota eritilgan eritmaning pH qiymatini hisoblang. Bu kislotaning birinchi bosqich bo'yicha dissotsiatsiya doimiysi $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-10}$, $pK_1 = 9,15$. Ikkinchi bosqich va uchinchi bo'yicha dissotsiatsiyani hisobga olmaslik mumkin.

Yechish. Ortoborat kislota birinchi bosqich bo'yicha dissotsialanganda:



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

(5.12) tenglikka ko'ra $\text{pH} = 0,5[(pK_1 + pc(\text{H}_3\text{BO}_3))]$ yozish mumkin, bunda $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$ mol/l da ifodalangan ortoborat kislotasining dastlabki konsentratsiyasi. $c(\text{H}_3\text{BO}_3)$ ni hisoblaymiz:

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

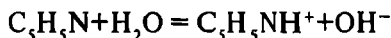
bunda $M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61,833$ — ortoborat kislotasining molar massasi.

pH qiymati quyidagicha hisoblanadi:

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

4. Konsentratsiyasi $c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})=0,2$ mol/l bo'lgan piridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ suvdagi eritmasining pH qiymatini hisoblang. Piridinning asoslik doimiysi $K_b=1,5 \cdot 10^{-9}$, $pK_b=8,82$.

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 (5.15) tenglikka muvofiq pH qiymati hisoblanadi:

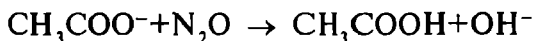
$$\text{pH} = 14 - 0,5(\text{p}K_b + \text{p}c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})) = 14 - 0,5(8,82 - \lg 0,2) = 9,2.$$

5. $c(\text{CH}_3\text{COONa})=C_b=0,100$ mol/l konsentratsiyali natriy asetat CH_3COONa ning suvli eritmasidagi asetat 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 asetat kuchli elektrolit bo'lgani uchun suvda eriganda



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



Gidrolizning konsentratsion doimiysi:

$$K_h = [\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]/[\text{CH}_3\text{COO}^-] \quad (5.16)$$

tenglamaga muvofiq 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, $K_h = 10^{-14}/(1,74 \cdot 10^{-5}) = 5,7 \cdot 10^{-11}$.

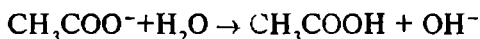
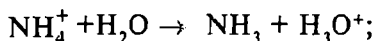
Gidroliz darajasini hisoblash uchun $h = (K_h/C_b)^{1/2}$ formulasidan foydalanamiz, bunda $C_b = c(\text{CH}_3\text{COONa})$, $h = (5,7 \cdot 10^{-11}/0,1)^{1/2} = 2,4 \cdot 10^{-5} =$ (yoki $2,4 \cdot 10^{-3} \%$).

Eritmaning pH qiymatini (5.17) tenglik asosida hisoblaymiz:

$$\text{pH} = 7 + 0,5(\text{p}K_a - \text{p}C_b) = 7 + 0,5(4,76 + \lg 0,1) = 8,9.$$

6. Konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lgan ammoniy asetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 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 asetat — kuchsiz asos (ammiak)ning ammoniy NH_4^+ kationidan va kuchsiz kislota sirka kislotasining asetat (CH_3COO^-) anionidan tarkib topgan tuz. Bunday tuzning gidrolizi ham kation, ham anion bo'yicha boradi (5.4- bo'limga qarang):



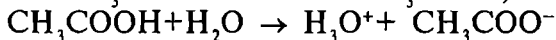
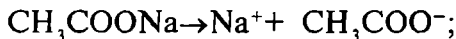
Mazkur misolda gidrolizlanuvchi kation va anionlar konsentratsiyasi tuzning dastlabki (0,01 mol/l) konsentratsiyasiga teng va sirka kislota dissotsiatsiya doimiysi $K_a=1,74 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$ hamda ammiakning asoslik doimiysi $K_b=1,76 \cdot 10^{-5} \ll 0,01$ bo'lgani sababli gidrolizlanuvchi tuz eritmasining pH qiymatini hisoblash uchun (5.4.3- bo'limda ko'rsatilganidek)

$$\text{pH} \approx 0,5(\text{p}K_w + \text{p}K_a + \text{p}K_b) = 0,5(14 + 4,76 - 4,76) = 7.$$

Demak, eritma neytral muhitga ega.

7. Bir litrda 0,1 mol sirka kislota va 0,01 mol natriy asetat bo'lgan bufer eritma pH qiymatini hisoblang. Sirka kislotasining $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_a=4,76$.

Yechish. Mazkur asetatli bufer tizimda quyidagi muvozanatlar qaror topadi:

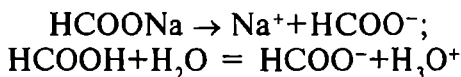


(5.21) tenglik asosida $\text{pH} = \text{p}K_a + \text{p}(C_a/C_b)$, bunda $C_a=0,1$ mol/l — sirka kislota va $C_b=0,01$ mol/l natriy asetat konsentratsiyalari. qiymatlarni o'rniga qo'yamiz:

$$\text{pH} = 4,76 - \lg(0,1/0,01) = 3,76.$$

8. $\text{pH}=3,15$ ga teng bo'lgan formiat buferi eritmada chumoli kislota konsentratsiyasini, natriy formiat tuzi konsentratsiyasiga nisbati qanday bo'lganini hisoblang. Chumoli kislotasining ionlanish doimiysi $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$, $\text{p}K_a=3,75$.

Yechish. Formiatli bufer aralashmada quyidagi muvozanat qaror topadi:



Avvalgi misolda ko'rilganidek, C_a/C_b nisbatini hisoblash uchun (5.21) tenglikdan foydalanamiz. (5.21) tenglikni $p(C_a/C_b)$ ga nisbatan yechsak, $p(C_a/C_b) = \text{pH} - \text{p}K_a$. Hadlarning qiymatlarini $\text{pH} = 3,15$ va $\text{p}K_a = 3,75$ qo'yamiz:

$$p(C_a/C_b) = -\lg(C_a/C_b) = 3,15 - 3,75 = -0,5, \quad C_a/C_b = 10^{0,5} = 3,16.$$

9. Bir litrida 0,010 mol sirka kislota va 0,010 mol natriy asetat bo'lgan eritmaning bufer sig'imi β ni hisoblang. Sirka kislotasining dissotsiatsiya doimiysi $K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $\text{p}K_a = 4,76$.

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + p(C_a/C_b) = 4,76 - \lg(0,010/0,010) = 4,76.$$

Demak, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,74 \cdot 10^{-5}$ (ya'ni $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,76} = 10^{-0,24} \cdot 10^{-5} = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Endi 5,23 tenglik asosida bufer sig'im β ni hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \beta &= 2,303(C_a + C_b)K_a[\text{H}_3\text{O}^+]/(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+])^2 = \\ &= 2,303 \cdot 0,020 \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,74 \cdot 10^{-5} / (1,74 \cdot 10^{-5} + 1,74 \cdot 10^{-5})^2 = 1,15 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

10. 9-misolda keltirilgan asetatli 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 taqqoslasak ikki xil usulda hisoblangan bufer sig'im qiymati tabiiyki, bir xilligiga ishonch hosil qilamiz.

5.6.2. Masalalar

1. Suvning 90°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 H_2O_2 3% eritmasining pH qiymatini hisoblang. Eritma zichligi $1\text{g}/\text{sm}^3$. 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 CH_3NH_2 suvdagi eritmasining pH qiymatini hisoblang. Metilaminning asoslik doimiysi $K_b=4,6 \cdot 10^{-3}$, $pK_b=2,34$ (*Javobi:* 12,37).

5. Konsentratsiyasi $8,0 \cdot 10^{-3}$ g/ml bo'lgan ammoniy nitrat NH_4NO_3 tuzini suvli eritmasidagi gidroliz darajasi h va pH qiymatini hisoblang. Ammiakning asoslik doimiysi $K_b=1,76 \cdot 10^{-5}$, $pK_b=4,76$ (*Javobi:* $7,6 \cdot 10^{-5}$, 5,14).

6. Konsentratsiyasi $c(\text{HCOONa})=0,10$ mol/l bo'lgan natriy formiat 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).

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

8. 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).

9. 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*).

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

11. $pH = 9,00$ 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*).

«Asosiy tushunchalari aslo inkor etilmaydigan fizik nazariyaning eng mukammali—termodinamika asoslaridir»

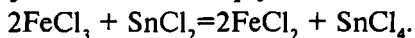
Albert Eynshteyn (1879 – 1955)

VI BOB

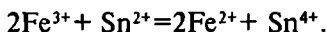
OKSIDLANISH QAYTARILISH MUVOZANATLARI VA ULARNING ANALITIK KIMYODAGI AHAMIYATI

6.1. Oksidlanish - qaytarilish tizimlari

Analitik ahamiyatga ega bo'lgan ko'pchilik reaksiyalarda oksidlanish-qaytarilish jarayonlari sodir bo'lib, ular sifat va miqdoriy tahlilda ham qo'llaniladi. Quyidagi oksidlanish qaytarilish reaksiyasini ko'rib chiqaylik:

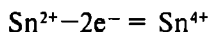
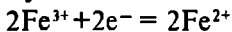


Ion ko'rinishda



Bu reaksiyada oksidlovchi sifatida uch valentlik temir Fe^{3+} va qaytaruvchi sifatida ikki valentlik qalay Sn^{2+} (aslida, temir (III) va qalay (II), eritmalarida, kompleks ionlar holida) ishtirok etadi.

Tegishli yarim reaksiyalar:



Mazkur oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ikkita elektron ishtirok etmoqda. Har qaysi elementning ikki xil oksidlanish darajasidagi ionlari eritmada mavjud bo'lishini e'tiborga olib, bu tenglamada ikki *redoks-juftlik* $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ va $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ishtirok etishi, har qaysi redoks juft oksidlangan shakl (Fe^{3+} , Sn^{4+}) va qaytarilgan shakl (Fe^{2+} , Sn^{2+})ga ega ekanligini ko'rishimiz mumkin. Yozuvda redoks juftning oksidlangan va qaytarilgan shakllari kasr chiziq bilan ajratib yoziladi.

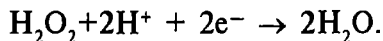
Muayyan bir moddaning oksidlangan (qaytaruvchi — elektron beruvchi) (oksidlovchi — elektron oluvchi) va qaytarilgan

shakllaridan iborat juftlik tizim **redoks-juft** deb ataladi (**redaction** — qaytarilish, **oxidation** — oksidlanish ingliz soʻzlar oʻzagidan olingan).

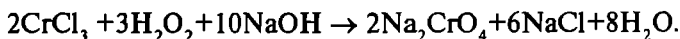
Har qanday oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida kamida ikkita redoks-juft ishtirok etadi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi borayotgan sharoit, reaksiyaga kirishuvchi reagentning tabiatiga muvofiq ravishda muayyan bir moddaning oʻzi baʼzi reaksiyada oksidlovchi, boshqa reaksiyada qaytaruvchi xossasini namoyon etishi mumkin. Bir moddada ikki xil oksidlovchi va qaytaruvchi xossalarini mujassam boʻlishi **redoks-amfoterlik** deb ataladi. Misol sifatida vodorod peroksid H_2O_2 , nitrit NO_2^- ioni va baʼzi boshqa moddalarni keltirish mumkin.

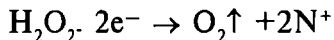
Masalan, vodorod peroksid oksidlovchi sifatida ikkita elektron qabul qiladi:



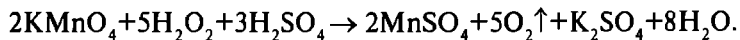
Vodorod peroksid xrom (III) xloridni (xromni oksidlanish darajasi VI boʻlgan) xromat CrO_4^{2-} ionigacha oksidlaydi:



Qaytaruvchi xossasini namoyon etganda vodorod peroksid ikkita elektron beradi:



Masalan, vodorod peroksid kaliy permanganatni, kislotali sharoitda, marganes (II) ionigacha qaytaradi:



6.2. Redoks juftlarning oksidlanish - qaytarilish potentsiallari (oksidlanish - qaytarilish elektrod potentsiallari, redoks potentsiallar)

Muayyan moddaning oksidlanish yoki qaytarilish samarasi uning tabiati, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining muhitiga bogʻliq boʻlib, **redoks-juftning elektrod potentsial** (redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potentsiali, redoks potentsial) qiymatiga

bog'liq. Bu potensial **oksidlanish-qaytarilish elektrodleri** yordamida, tajribada aniqlanadi.

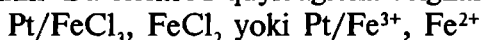
Biror inert modda (platina, oltin, volfram, titan va grafit) muayyan redoks juft mavjud bo'lgan suvli eritmaga tushirilsa **oksidlanish qaytarilish elektrodi** hosil bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish elektrodlerining ikki turi ishlatiladi:

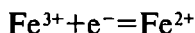
Potensialli vodorod ioni faolligiga bog'liq bo'lmagan va bog'liq bo'lgan elektrodlar.

Potensialli vodorod ioni faolligiga bog'liq bo'lmagan elektrodlar.

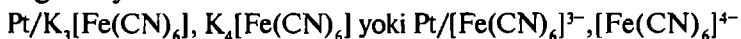
Bunday elektrodga misol sifatida temir (III) xlorid FeCl_3 (oksidlangan shakl) va temir (II) xlorid FeCl_2 (qaytarilgan shakl) suvli eritmaları aralashmasiga tushirilgan platina plastinkasini keltirish mumkin. Bu elektrod quyidagicha belgilanadi:



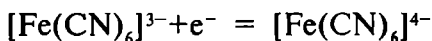
Qaytar tartibda ishlaydigan bunday elektrod sirtida quyidagi jarayon sodir bo'ladi:



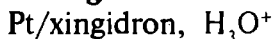
Boshqa misolda, platina plastinkasi kaliy ferrisianid $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (oksidlangan shakl Fe(III)) saqlaydi va kaliy ferrosianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (qaytarilgan shakl Fe(II)) saqlaydi suvli eritmaları aralashmasiga tushirilganda hosil bo'lgan elektrod quyidagicha yoziladi:



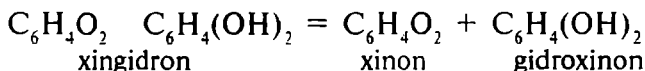
Bunday qaytar tartibda ishlaydigan elektrod sirtida quyidagi reaksiya boradi:



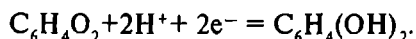
Potensialli vodorod ionlari faolligiga bog'liq bo'lgan elektrodlar. Elektrodning bu turiga xingidronning kislotadagi to'yingan eritmasiga tushirilgan platina metalli (odatda, platina simi) misol bo'ladi va u **xingidron elektrodi** deb ataladi.



Xingidron — oksidlangan shakl (xinon) va qaytarilgan shakl (gidroxinon) birikmalarining ekvimolar nisbatlaridagi aralashmasi bo'lib, bunday eritmada quyidagi muvozanat mavjud:



Kislotali sharoitda ikkita elektronni biriktirib, xinon qaytarilgan shakli gidroksinonga aylanadi:

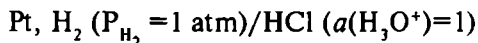


Qaytar tartibda ishlovchi elektrod sirtida ana shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi.

Boshqa elektrod potentsiallari kabi oksidlanish-qaytarilish potentsiali ham shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan (aslida albatta noldan farqli), standart vodorod elektrodiga nisbatan o'lchanadi: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Standart vodorod elektrodiga nisbatan o'lchangan potentsial *vodorod shkalasida* o'lchangan *shartli, nisbiy potentsial* deyiladi.

Biz bundan buyon faqat shunday potentsiallardan foydalanamiz va ularni indeksli yoki indekssiz *E* harf bilan belgilaymiz. Nisbiy potentsial o'lchanadigan *standart vodorod elektrodning* tuzilishi quyidagicha.

Vodorod ionlarining faolligi 1 ga teng $a(\text{H}_3\text{O}^+) = 1$ bo'lgan kislota (masalan, xlorid yoki sulfat kislotasining) suvli eritmasiga g'ovak platina bilan qoplangan faol sirtli platina (platinalashtirilgan platina) plastinka tushirilgan. Plastinkaning sirtidan $P_{\text{H}_2} = 1$ atm bosimida vodorod gazining oqimi muntazam, bir tekis, o'tkazib turiladi. Molekular vodorod g'ovak platinaga shimilgach, atomlarga dissotsialanadi. Standart vodorod elektrod quyidagicha belgilanadi:



qaytar tartibda ishlovchi shunday elektrodning sirtida quyidagi reaksiya boradi: $\text{H}^+ + \text{e}^- = 0,5\text{H}_2$. Standart vodorod elektrodining konstruktiv tuzilishi boshqacha ham bo'lishi mumkin.

Shuni aytish joizki, standart vodorod elektrodi *oksidlanish-qaytarilish elektrodi* hisoblanmaydi, balki potentsiali tegishli kationlar (ayni holda vodorod kationlari) faolligiga bog'liq bo'lgan birinchi tur elektrodlar turkumiga mansub.

Ta'rifga ko'ra, *muayyan oksidlanish-qaytarilish elektrodi va standart vodorod elektrodidan tuzilgan galvanik zanjirning elektr yurituvchi kuchi (EYuK)ga redoks-juftning shartli (nisbiy) oksidlanish-qaytarilish potentsiali deb aytiladi*. Galvanik element

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Agar oksidlangan va qaytarilgan shakllar faolliklari 1 ga teng bo'lsa, ya'ni ikkala shakl ham standart holatda* $a(\text{oksid})=1$ va $a(\text{qayt})=1$ bo'lsa, tenglikning ikkinchi hadi 0 ga aylanadi ($\ln 1=0$) va $E=E^0$ bo'ladi.

Xulosa: *oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok etayotgan barcha ion (modda)lar standart (ya'ni, faolliklari 1 ga teng) holatda bo'lgan potentsial-redoks juftning standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali E^0 deb qaraladi.*

Ko'pchilik redoks-juftlarning oksidlanish-qaytarilish potentsiallari xona haroratida aniqlangan bo'lib, tegishli bildirgichlarda keltiriladi.

Eski adabiyotlarda standart potentsial E^0 **normal potentsial** deb atalgan. Keyinchalik normal potentsial standart ma'nosida emas, balki oksidlangan va qaytarilgan shakllari o'zaro teng va bir normallik eritma, ya'ni ekvivalentning molar konsentratsiyalari (eski nomi — normallik) 1 ga teng degan ma'noda tushunilgan.

Ko'p hollarda, jumladan, analitik kimyoda ham (6.1) tenglama o'rniga faollik, oksidlangan va qaytarilgan shakl konsentratsiyalariga almashtirilgan (6.2) tenglamadan foydalaniladi:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{oksid})}{c(\text{qaytar})}. \quad (6.2)$$

(6.2) tenglikni qo'llash ikki sababga ko'ra joizdir. Birinchidan — o'ta suyultirilgan eritmalarda oksidlangan va qaytarilgan shakl faollik koeffitsiyentlari 1 ga teng, ya'ni $f(\text{oksid}) \approx f(\text{qaytar}) \approx 1$,

*Odatda, ishlatiladigan "standart holat" iborasiga nisbatan "moddalarning standart holati" iborasi to'g'riroqdir. "Standart holat" iborasi fizik-kimyoviy ma'noda noaniqdir. Odatda, qo'llaniladigan "normal sharoit" iborasi ham moddaning standart holatiga aloqasi yo'q, chunki moddaning standart holati turli harorat uchun hisoblanishi mumkin (harorat—standart holat ta'rifiga kirmaydi). Standart sharoitni tanlash ixtiyoriy. Standart holat deganda biz faollik, faollik koeffitsiyenti va konsentratsiyasi 1 ga teng deb tushunamiz. Aksariyat holda bunday holat gipotetik hol bo'lib, amalda kuzatilmasada, abstrakt-nazariy tushunchalarda qo'llaniladi.

binobarin, konsentratsiya va faollikning son qiymatlari o'zaro teng $a(\text{oksid})=c(\text{oksid})$, $a(\text{qaytar})=c(\text{qaytar})$. Ikkinchidan, moddani oksidlangan va qaytarilgan shakllarining kimyoviy tabiati yaqinligi sababli ularning faollik koeffitsiyentlari taqriban teng bo'lgan hollarda (6.2) tenglikni o'ta suyultirilmagan eritmalarga ham qo'llash mumkin. Masalan, xingidron elektrodining potentsiali uchun xinon va gidroxinon faollik koeffitsiyentlari taqriban bir xil $f(\text{oksid})\approx f(\text{qaytar})$. U holda:

$$\frac{a(\text{oksid})}{a(\text{qaytar})} = \frac{f(\text{oksid})c(\text{oksid})}{f(\text{qaytar})c(\text{qaytar})} = \frac{c(\text{oksid})}{c(\text{qaytar})}.$$

Xona harorati ($T=298,15\text{ K}$) uchun natural logarifmni o'nli logarifmga aylantirilsa, (6.1) va (6.2) tenglamalar (6.3) va (6.4) ko'rinishga keladi:

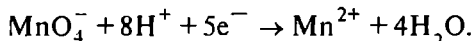
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(\text{oksid})}{a(\text{qaytar})}. \quad (6.3)$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \ln \frac{c(\text{oksid})}{c(\text{qaytar})}. \quad (6.4)$$

chunki ayni holda $2,3RT/F=0,0592 \approx 0,059$ (2,3 ko'paytma natural logarifmni o'nli logarifmga aylantirish koeffitsiyenti $\ln A=2,3\lg A$).

Amaliy tahlil hisoblarida, Nernst tenglamasi (6.4) ko'rinishda qo'llaniladi.

Agar oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida vodorod ionlari qatnashayotgan bo'lsa, redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potentsialini hisoblash formulasi vodorod ionlari faolligiga (H_3O^+) ko'paytiriladi. Misol uchun, MnO_4^-/Mn^{2+} redoks jufti oksidlanish-qaytarilish potentsialini quyidagi yarim reaksiya uchun hisoblaymiz:



Mazkur redoks-juft uchun ($n=5$) Nernst tenglamasi:

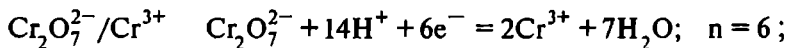
$$E = E^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a(MnO_4^-)a(H_3O^+)^8}{a(Mn^{2+})} \quad (6.5)$$

yoki xona harorati va faollik konsentratsiyasiga almashtirilsa,

$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^8}{c(\text{Mn}^{2+})}. \quad (6.5')$$

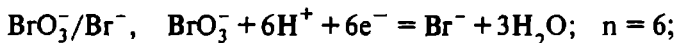
(6.5) va (6.5') kabi ifodalarni vodorod ioni qatnashadigan boshqa redoks-juftlarning oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini hisoblash uchun ham yozish mumkin.

Masalan, dixromat ioni uchun:



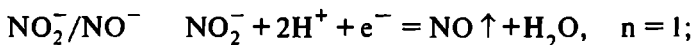
$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})c(\text{H}_3\text{O}^+)^{14}}{c(\text{Cr}^{3+})^2}; \quad E^0 = 1,33 \text{ B.}$$

Bromat ioni uchun:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(\text{BrO}_3^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^6}{c(\text{Br}^-)}; \quad E^0 = 1,45 \text{ B.}$$

Nitrit ioni uchun:



$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c(\text{NO}_2^-)c(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{c(\text{NO})}; \quad E^0 = 0,98 \text{ B.}$$

Bu yerda standart potentsiallarining qiymatlari xona harorati uchun keltirilgan.

Bu redoks-juftlarning potensialiga E vodorod ioni konsentratsiyasi jiddiy ta'sir ko'rsatadi.

Nernst tenglamasi eritmani real (haqiqiy) potentsialini ifodalaydi.

Reaksiyada qatnashayotgan reagentlar standart holati uchun emas, balki haqiqiy (real) holati uchun hisoblangan redoks-juft potentsiali -- haqiqiy (real) shartli (nisbiy) oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi.

Haqiqiy (real) potentsiallar (6.1, 6.2, 6.3, 6.4) hamda (6.5, 6.5') formulalari asosida hisoblanadi. Bir xil haroratda standart va real potentsiallar qiymati o'zaro ancha farq qilishi mumkin.

Reagentlarning rasmiy (formal) konsentratsiyalaridagi, ya'ni $c=1\text{mol/l}$ va sistemaning boshqa tarkibiy qismlarini muayyan berilgan konsentratsiyalaridagi, redoks-juftning shartli (nisbiy) potentsiali — sistemani formal oksidlanish-qaytarilish potentsiali deyiladi. Formal potentsial E' belgisi bilan belgilanadi.

Bundan keyin biz rasmiy (formal) potentsialni qo'llamaymiz, balki shartli (nisbiy) haqiqiy va standart potentsiallar bilan cheklanamiz hamda ixcham bo'lishi uchun "shartli (nisbiy)" iborasini tushirib qoldiramiz.

Redoks-juftlarni oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining qiymatlari oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan moddalar va erituvchi tabiatiga, haroratga, bosimga (reaksiya mahsulotlaridan biri gaz bo'lgan holda), begona elektrolit va boshqa moddalar mavjudligiga bog'liq.

Berilgan redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potentsiali qanchalik katta bo'lsa, uning oksidlangan shaklining *oksidlovchilik xossasi shunchalik yuqori bo'ladi.*

Berilgan redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potentsiali *qanchalik kichik bo'lsa*, uning qaytarilgan shaklining *qaytaruvchilik xossasi shunchalik kuchli bo'ladi.*

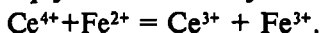
(6.1—6.5')va hokazo turdagi Nernst tenglamalarini ba'zan *Nernst-Peters* yoki *Peters tenglamalari* deb ataladi. Bu turdagi tenglamalarni, faolliklar konsentratsiyalarga almashtirilgan ko'rinishi, 1888-yilda (u vaqtda "faollik" iborasi ham ma'lum emas edi), nemis fizik-kimyogari Valter Nernst tomonidan elektrod potentsialning osmotik nazariyasi asosida taklif etilgan. Mashhur nemis fizik-kimyogari V.Ostvaldning o'quvchisi R.Peters 1889- yilda bu tenglamalarni oksidlanish-qaytarilish sistemasiga qo'llash joizligini ko'rsatdi.

Bu tenglamalarni biz Nernst tenglamasi deb ataymiz.

6.3. Reaksiyaning potentsiali (reaksiyaning elektr yurituvchi kuchi). Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo‘nalishi

6.3.1. Reaksiyaning (elektr yurituvchi kuchi) potentsiali

Xususiyl bir holni ko‘rib chiqamiz. Sistema (eritma)da quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi borayotgan bo‘lsin:



Mazkur oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashayotgan elektronlar soni $n=1$ ga teng.

Ikki $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ va $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks-juftlarning har biri (6.1) ga muvofiq quyidagicha ifodalangan o‘z oksidlanish-qaytarilish potentsialiga ega:

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})}{a(\text{Ce}^{3+})};$$

$$E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}.$$

Redoks-juftlar potentsiallarining farqi (ya‘ni elektrod potentsiallar farqi) reaksiyaning potentsiali E yoki reaksiyaning elektr yurituvchi kuchi (EYUK) deb ataladi.

$$E = E_1 - E_2 = E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})}{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}.$$

Logarifm ortidagi had surat va maxraji o‘rinlarini almashtirib, standart potentsiallar ayirmasini E^0 bilan belgilaymiz:

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0.$$

Unda reaksiyaning EYUKsi uchun quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{Ce}^{3+})a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Ce}^{4+})a(\text{Fe}^{2+})}$$

tenglikdagi E^0 — reaksiyaning standart potentsiali (reaksiyaning standart EYUKsi). Logarifm ortidagi hadning suratida reaksiya mahsulotlari faolliklari, maxrajida esa reaksiyaga kiruvchi moddalar faolliklari ko‘paytmasi yozilgan.

Reagentlar faolliklarini konsentratsiyaga almashtirilsa

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{c(\text{Ce}^{3+})c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{4+})c(\text{Fe}^{2+})}$$

xona harorati uchun

$$E = E^0 - 0,059 \lg \frac{c(\text{Ce}^{3+})c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{4+})c(\text{Fe}^{2+})}$$

Umumiy holda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun uning potentsiali (EYUK):

$$E = E_1 - E_2 \quad (6.6)$$

Bu yerdagi E_1 va E_2 ikki redoks-juft oksidlanish-qaytarilish potentsiali Nernst tenglamasi bilan (6.7) ko‘rinishida ifodalanadi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_k^{v_k}} \quad (6.7)$$

Bunda $E^0 = E_1^0 - E_2^0$ reaksiyaning standart potentsiali; n - reaksiyada qatnashayotgan elektronlar soni; a_i va a_k — tegishli mahsulot va dastlabki moddalarning faolliklari; v_i va v_k — tegishli mahsulot va dastlabki moddalarning tenglamadagi stexiometrik koeffitsiyentlari; \prod - jami mahsulot va dastlabki moddalar bo‘yicha olingan ko‘paytma.

Xona harorati uchun reaksiyaning potensial qiymati (6.7) dan (6.7') ko‘rinishiga keladi:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod a_i^{v_i}}{\prod a_k^{v_k}} \quad (6.7')$$

faollikni konsentratsiyaga almashtirsak,

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod c_i^{v_i}}{\prod c_k^{v_k}} \quad (6.8)$$

Tenglikdagi c_i va c_k — tegishli mahsulot hamda dastlabki moddalarning konsentratsiyalari.

Xona harorati uchun (6.8) tenglama (6.9) ko‘rinishiga keladi:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{\prod c_i^{v_i}}{\prod c_k^{v_k}}. \quad (6.9)$$

(6.7), (6.9) tenglamalarda logarifm ortidagi had shaklan kimyoviy muvozanat doimiysi ifodasiga o'xshaydi, faqat muvozanat doimiysida muvozanatdagi faollik yoki konsentratsiyalar ma'nosini anglatrsa, (6.7), (6.9) tenglamalarda reaksiya yo'nalishini istalgan holati uchun o'lchanayotgan yoki hisoblanayotgan potensialga tegishli konsentratsiya (faollik)lar qo'yilgan.

Masalan, umumiy holdagi n elektron ko'chishi bilan boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi $aA + bB = dD + eE$ uchun termodinamik va konsentratsion muvozanat doimiylari:

$$K = \frac{a_D^d \cdot a_E^e}{a_A^a \cdot a_B^b} \text{ yoki } K = \frac{[D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}.$$

Bu yerda barcha faollik va konsentratsiyalar faqat muvozanat holatiga tegishli.

Ana shu reaksiya potensialini (EYUK) hisoblash formulalari:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}; \quad (6.10)$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}; \quad (6.10')$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}; \quad (6.11)$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{c(D)^d c(E)^e}{c(A)^a c(B)^b}. \quad (6.12)$$

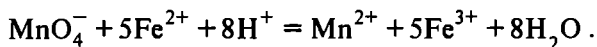
Bu tenglamalardagi barcha faollik va konsentratsiyalar muvozanatdagi holat uchun emas, balki reaksiyaning potentsiali E ga teng bo'lgan holatga tegishli.

(6.7)–(6.12) tenglamalarda reaksiyaning standart potentsiali (EYUK) E^0 ikki redoks-juft standart potentsiallar ayirmasi $E^0 = E_1^0 - E_2^0$ ga teng. Bunda E_1^0 oksidlovchi reagent redoks-juft

standart potentsiali, E_2^0 qaytaruvchi reagent redoks-juft standart potentsialiga tegishli.

Bu fikrni aniq bir misolda ko'rib chiqamiz.

a) Eritmada quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi bormoqda, deylik:



Reaksiyada ikkita, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ va $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, redoks-juft qatnashmoqda. Ularning standart oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini tegishlicha E_1^0 va E_2^0 deb belgilaymiz. Bu reaksiyada oksidlovchi permanganat ioni MnO_4^- , qaytaruvchi esa ikki valentlik temir ioni Fe^{2+}

Yuqorida ko'rsatilganidek, reaksiyaning muvozanat doimiysi K va xona haroratidagi potentsiali E quyidagicha ifodalanadi:

Haqiqiy termodinamik ifodalar:

$$K = \frac{a(\text{Mn}^{2+})a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{Fe}^{2+})^5a(\text{H}^+)^8};$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{a(\text{Mn}^{2+})a(\text{Fe}^{3+})^5}{a(\text{MnO}_4^-)a(\text{Fe}^{2+})^5a(\text{H}^+)^8}.$$

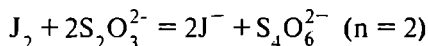
Konsentratsion ifodalar:

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8};$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{5} \lg \frac{c(\text{Mn}^{2+})c(\text{Fe}^{3+})^5}{c(\text{MnO}_4^-)c(\text{Fe}^{2+})^5c(\text{H}^+)^8}$$

tenglikdagi $E^0 = E_1^0 - E_2^0$

b) Boshqa bir oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida:



ikkita J_2/J^- va $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ redoks-juftlar qatnashmoqda. Ularni standart oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini tegishlicha E_1^0 va

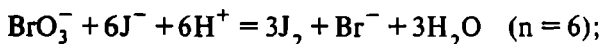
E_2^0 bilan belgilaymiz. Bu tenglamada oksidlovchi molekular yod J_2 , qaytaruvchi esa tiosulfat ioni $S_2O_3^{2-}$

Bayonni ixchamlashtirib, muvozanat doimiysi K va reaksiyaning potentsiali E ni faqat konsentratsion ifodalarini xona harorati uchun yozamiz:

$$K = \frac{[J^-]^2 [S_4O_6^{2-}]}{[J_2][S_2O_3^{2-}]^2}; E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{c(J^-)^2 c(S_4O_6^{2-})}{c(J_2)c(S_2O_3^{2-})^2}$$

ifodadagi $E^0 = E_1^0 - E_2^0$

d) Yuqoridagilarga o'xshash quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining konsentratsion muvozanat doimiysi K va xona harorati uchun reaksiyaning potentsiali E ifodalarini yozamiz:



$$K = \frac{[J_2]^3 [Br^-]}{[BrO_3^-][J^-]^6 [H^+]^6}; E = E^0 - \frac{0,059}{6} \lg \frac{c(J_2)^3 c(Br^-)}{c(BrO_3^-)c(J^-)^6 (H^+)^6}$$

ifodadagi $E^0 = E_1^0 - E_2^0$.

Aytish lozimki, (6.7)–(6.12) tenglamalar reaksiya potentsialini hisoblashning umumiy formulalari bo'lib, ular asosida istalgan elektrod potentsialining hisoblash formulasini chiqarish mumkin.

Masalan, quyidagi oksidlanish-qaytarilish jarayoni uchun
oksid + $ne^- =$ qaytar

bunda: "oksid" - moddaning oksidlangan va "qaytar" qaytarilgan shakli. Ana shu reaksiya (aniqrog'i yarim reaksiya) potentsialini (6.7) formulaga muvofiq quyidagicha yozish mumkin:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{qayt})}{a(\text{oksid})}$$

Logarifm ortidagi kasrni ag'darib (ya'ni, suratini maxrajga va maxrajni suratga) yozilsa:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{oksid})}{a(\text{qayt})}$$

bu esa redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potentsiali hisoblanadigan (6.1) formulani aynan o'zidir.

Oksidlanish-qaytarilish jarayonida vodorod ionlari qatnashayotgan reaksiyalar uchun ham shu kabi tenglamalar tuzilishi mumkin.

6.3.2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yoʻnalishi

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi potensialining (EYUK) ishorasini ($E > 0$, $E < 0$, $E = 0$) hisobga olish reaksiya yoʻnalishini aniqlash imkonini beradi.

Agar oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining potentsiali 0 dan katta ($E = E_1 - E_2 > 0$) boʻlsa, reaksiya toʻgʻri yoʻnalishda boradi (yaʼni yozilgan reaksiya chapdan oʻngga boradi). Aksincha, reaksiyaning potentsiali 0 dan kichik boʻlsa ($E = E_1 - E_2 < 0$) reaksiya teskari yoʻnalishda (oʻngdan chapga tomon) boradi. Agar reaksiyaning potentsiali 0 ga teng boʻlsa ($E = E_1 - E_2 = 0$), yaʼni $E_1 = E_2$ boʻlsa, (reaksiyada qatnashayotgan ikkala redoks-juft oksidlanish-qaytarilish potentsiallari oʻzaro teng boʻlganda) sistema barqaror muvozanat holatida boʻladi.

Bu haqiqatda ham shunday ekanligini isbotlaymiz. Elektr yurituvchi kuch va elektrod potentsiallarining termodinamik nazariyasiga binoan, reaksiyaning potentsiali E (yaʼni EYUK) ayni reaksiya davomida Gibbs energiyasini oʻzgarishiga ΔG bogʻliq:

$$\Delta G = -nFE. \quad (6.13)$$

Reaksiyaning standart potentsiali (uning standart EYUK) E^0 esa Gibbs energiyasini standart oʻzgarishi ΔG^0 ga bogʻliq:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (6.13')$$

Muvozanat jarayonlarining termodinamikasidan yana shu narsa maʼlumki, istalgan kimyoviy reaksiyada Gibbs energiyasini oʻzgarishi noldan kichik boʻlganda $\Delta G < 0$, bu reaksiya yozilishiga koʻra toʻgʻri yoʻnalishda boradi. $\Delta G > 0$ boʻlgan hollarda reaksiya teskari yoʻnalishda boradi. $\Delta G = 0$ boʻlgan hollarda sistemada barqaror kimyoviy muvozanat qaror topadi.

Har doim (6.13) ifodadagi $n > 0$ va $F > 0$ ekanligini hisobga olib:

$\Delta G < 0$ bo'lganda reaksiya potentsiali $E > 0$;
 $\Delta G > 0$ bo'lganda reaksiya potentsiali $E < 0$;
 $\Delta G = 0$ bo'lganda reaksiya potentsiali $E = 0$ bo'lishini ta'kidlash
 mumkin.

Demak, yuqorida bayon etilgan EYUK ishorasi va reaksiya yo'nalishi orasidagi bog'lanish termodinamik jihatdan ham asoslangan hamda e'tirozga o'rin yo'q.

Barcha reagent (reaksiyaga kirishuvchi modda)lar standart sharoitda bo'lgan hollarda ham, ana shunday xulosa joiz.

$\Delta G^0 < 0$ reaksiyaning standart potentsiali $E^0 > 0$

$\Delta G^0 > 0$ bo'lsa, $E^0 < 0$;

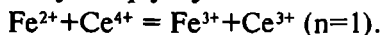
$\Delta G^0 = 0$ bo'lsa, $E^0 = 0$.

Aytish lozimki, bunday holat, ya'ni oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok etayotgan barcha moddalar bir vaqtda, baravariga standart holda bo'lishi (ya'ni faolligi, konsentrasiya va faollik koeffitsiyentlari 1 ga teng bo'lgan holat) amalda kuzatilmaydi va buni gipotetik (abstrakt) holat deb hisoblash mumkin.

Demak, reaksiya potentsiali ishorasiga qarab haqiqatda ham reaksiya qaysi yo'nalishda borishini aniqlash mumkin ekan.

Ba'zi misollarni ko'rib chiqamiz.

a) Quyidagi reaksiyani qaysi yo'nalishda borishini aniqlaymiz:



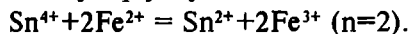
Xona haroratida barcha reagentlar standart holatda, ya'ni faolliklari 1 ga teng, $a(\text{Fe}^{2+})=1$, $a(\text{Ce}^{4+})=1$, $a(\text{Fe}^{3+})=1$, $a(\text{Ce}^{3+})=1$, standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali qiymatlari $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ uchun $E_1^0=1,775$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ uchun $E_2^0=0,77$ b.

Barcha reagentlar standart holatda bo'lganligi sababli reaksiya yo'nalishini aniqlash uchun standart potentsialini hisoblash kerak. Yuqorida yozilganidek,

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 1,77 - 0,77 = 1,00 \text{ B} > 0.$$

Demak, ayni holda reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi. Tenglamada ko'rsatilganidek, Fe^{2+} ionlari Ce^{4+} ionlari ta'sirida oksidlanadi. Boshqacha aytganda, *potentsiali katta bo'lgan redoks-juftning oksidlangan shakli potentsiali kichik bo'lgan redoks-juftning qaytarilgan shaklini oksidlaydi.*

b) Quyidagi reaksiya qaysi yo‘nalishda borishini aniqlaymiz:

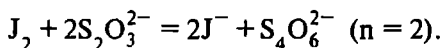


Xona haroratida, agar barcha reagentlar standart holatda bo‘lib (faolliklari 1 ga teng), ularni standart oksidlanish-qaytarilish potentsiallari $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ uchun $E_1^0 = 0,15$ va $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ uchun $E_2^0 = 0,77$ bo‘lsa, reaksiya yo‘nalishini aniqlash yuqoridagi kabi bajariladi (a-misolga qarang):

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0 = 0,15 - 0,77 = -0,62 \text{ B} < 0.$$

Standart potensial ishorasi manfiy bo‘lgani uchun ayni holda yozilishiga ko‘ra reaksiya teskari yo‘nalishda boradi, *ya’ni potentsiali katta redoks-juftning oksidlangan shakli temir (III) ion, potentsiali kichik redoks-juftning qaytarilgan shakli Sn^{2+} ionini oksidlaydi.*

d) Quyidagi reaksiya yo‘nalishini aniqlaylik:



Xona haroratida, agar faolliklari $a(\text{J}_2) = 0,01$, $a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,05$, $a(\text{J}^-) = 0,01$, $a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0,005$ va redoks-juftlarning potentsiallari J_2/J^- uchun $E_1^0 = 0,621$ va $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ uchun $E_2^0 = 0,090$ B bo‘lsa, yuqorida ko‘rsatilganidek, ayni hol uchun reaksiya potentsiali quyidagicha hisoblanadi:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(\text{J}^-)^2 a(\text{S}_4\text{O}_6^{2-})}{a(\text{J}_2) a(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2}.$$

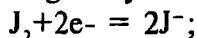
Qiymatlarini qo‘yib, quyidagini hosil qilamiz:

$$E = 0,621 - 0,090 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01^2 \cdot 0,005}{0,01 \cdot 0,005^2} = 0,522 \text{ B}.$$

$E = 0,522 \text{ B} > 0$ bo‘lgani uchun ayni holda reaksiya yozilgandek, to‘g‘ri yo‘nalishda, ya’ni chapdan o‘ngga boradi, ya’ni molekular yod tiosulfat ionini oksidlaydi.

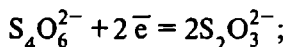
Reaksiya potensialini (6.7) tenglama asosida emas, balki real oksidlanish-qaytarilish potentsiallar E_1 va E_2 tegishli J_2/J^- va $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ farqini (6.6) formula bo‘yicha hisoblanganda ham ana shunday xulosaga kelish mumkin.

Birinchi redoks-juft yarim reaksiyasi va oksidlanish-qaytarilish potentsiali quyidagicha yoziladi:



$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(J_2)}{a(J^-)^2} = 0,621 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,01}{0,01^2} = 0,680B.$$

Ikkinchi redoks-juft uchun



$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a(S_4O_6^{2-})}{a(S_2O_3^{2-})^2} = 0,09 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,005}{0,005^2} = 0,158B.$$

Reaksiyaning potentsiali $E = E_1 - E_2 = 0,690 - 0,158 = 0,522B$ yuqorida (6.7) tenglama bo'yicha hisoblangan natijaning aynan o'zi.

6.4. Oksidlanish-qaytarilish potentsiallariga va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yo'nalishiga ta'sir etuvchi omillar

Redoks-juftining oksidlanish-qaytarilish potentsiali va binobarin, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi potentsiali quyidagilarga bog'liq:

- reaksiyaning tabiati (ya'ni reagent va erituvchining tabiati);
- reagentlar konsentratsiyalari,
- muhitning pH qiymati;
- harorat;
- eritmada begona moddalar mavjudligi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining yo'nalishi ham aynan shu sanab o'tilgan omillarga bog'liq.

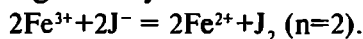
Potentsiallarni ko'rsatilgan omillarga bog'liqligini aniq bir misollarda ko'rib chiqamiz.

Reaksiyada qatnashuvchi reagentlar konsentratsiyalarining ta'siri. Konsentratsiyaning ta'siri yuqoridagi (6.1)—(6.5), (6.7)—(6.12) Nernst tenglamalaridan ko'rinib turibdi. Bu tenglamalarda real potentsialni reagentlar konsentratsiyalaridan bog'liqligi aks etgan bo'lib, ular u yoki bu reagent konsentratsiyasi o'zgarganda redoks

juft oksidlanish-qaytarilish potensialini, shuningdek, reaksiya potensialini hisoblashga imkon beradi.

Muhit pH qiymatining ta'siri. Eritma pH qiymatining reaksiya potentsiali E va oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi yo'nalishiga bevosita ta'siri faqat vodorod ionlari reaksiyada qatnashayotgan hollardagina kuzatiladi. Ayni shunday hollarda redoks-juftlar potentsiallari va ularning farqi bo'lgan reaksiya potentsiali, vodorod ioni konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

Masalan, quyidagi reaksiyada:



Vodorod ionlari ishtirok etmaydi, shuning uchun reaksiya potentsiali vodorod ionlari faolligiga bog'liq emas:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Fe}^{2+})^2 a(\text{J}_2)}{a(\text{Fe}^{3+})^2 a(\text{J}^-)^2}.$$

Binobarin, muhitning pH qiymati ayni reaksiya yo'nalishiga ta'sir etmaydi.

Aksincha, quyidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida:



Vodorod ionlari reaksiyada bevosita ishtirok etmoqda, shuning uchun bu reaksiyaning potentsiali:

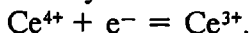
$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{AsO}_2^-) a(\text{J}_2)}{a(\text{HAsO}_4^{2-}) a(\text{J}^-)^2 a(\text{H}^+)^3}$$

muhitning pH qiymatidan sezilarli darajada bog'liq, suv faolligi doimiy bo'lgani sababli bu tenglikda u ko'rsatilmagan.

Bunday reaksiyalarda pH muhiti o'zgartirilsa, potentsial ham o'zgaradi, binobarin, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining yo'nalishi ham o'zgarishi mumkin.

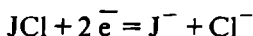
Ba'zi hollarda vodorod ionlari reaksiyada bevosita ishtirok etmasada, muhit pH qiymatining o'zgarishi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining yo'nalishiga ta'sir etadi. Muhitning pH qiymati berilgan reaksiyaga bevosita ta'sir etmasa ham, yonaki jarayonlar borishiga ta'sir etganda ana shunday hol kuzatiladi (ya'ni pH oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi yo'nalishiga bevosita emas, bilvosita ta'sir etadi).

Masalan, seriyometriya usuliga asos bo'lgan yarim reaksiyada vodorod ionlari ishtirok etmaydi:

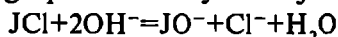


Ammo qaytaruvchilarning miqdoriy tahlili sulfat kislotali sharoitda olib boriladi, chunki aynan shu sharoitda seriy (IV) barqaror sulfatli kompleks holdida mavjud bo'ladi.

Yana bir misol. Xloriyodometriya quyidagi reaksiyaga asoslangan:



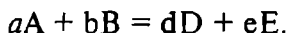
Bunda yod xloridi, ikkita elektronni biriktirib ikkita yodid va xlorid anionlarini hosil qiladi. Vodorod ionlari bu yarim reaksiyada bevosita qatnashmaydi. Ammo xloriyodometriya ishqoriy sharoitda olib borilsa, quyidagi qo'shimcha yonaki jarayon



boradi, bu esa yodxloridni ortiqcha sarflanishiga, binobarin, sezilarli xatoga sabab bo'ladi.

Qo'shimcha (indifferent) ionlar qo'shilishining ta'siri. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali va reaksiya potentsialini hisoblash Nernst tenglamasiga reaksiyada qatnashayotgan ionlarning faolliklari kirgan. Ionning faolligi faollik koeffitsiyentiga, u esa o'z navbatida eritmaning ion kuchiga bog'liq. Ion kuchi J_k (3.2) formula $J_k = 0,5 \sum c_i z_i^2$ asosida hisoblanadi. Ion kuchi esa reaksiyada qatnashayotgan va bevosita ishtirok etmayotgan barcha ionlar zaryadlari z_i va konsentratsiyalari c_i ga bog'liq. Binobarin, begona (indifferent) ionlar qo'shilganda, eritmaning ion kuchi o'zgaradi, bu esa o'z navbatida ionlar faolligining o'zgarishiga olib keladi, natijada potentsial qiymati ham tegishli o'zgaradi. Har bir konkret holatda Nernst tenglamasidan foydalanib, redoks-juftning oksidlanish-qaytarilish potentsiali yoki reaksiya potentsiali qanchalik o'zgarishini hisoblash mumkin.

Haroratning ta'siri. Umumiy holdagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga Nernst tenglamasini tatbiq etamiz:



(6.10) tenglamaga muvofiq reaksiya potentsiali uchun

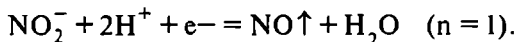
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(D)^d a(E)^e}{a(A)^a a(B)^b}.$$

Bu tenglamada standart potentsiali E^0 va RT/nF ko'paytma haroratga sezilarli darajada bog'liq, ammo faollik haroratning o'zgarishiga unchalik bog'liq emas.

Binobarin, reaksiya potentsiali E ham haroratga bog'liq. Agar standart potentsialni haroratga bog'liqligi ma'lum bo'lsa, $E=f(T)$ istalgan harorat uchun (reagentlar faolligi ma'lum bo'lgan holda) reaksiya potentsialini (6.10) tenglama asosida hisoblash mumkin.

Bosimning ta'siri. Agar oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida gaz yutilishi yoki gaz ajralishi sodir bo'lmasa, unday oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining potentsiali tashqi bosimga deyarli bog'liq bo'lmaydi. Agar oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida gazsimon moddalar qatnashsa, bunday reaksiyaning potentsiali bosimga sezilarli bog'liq bo'ladi va bunday holda Nernst tenglamasidagi reagent faolligi o'rniga uning parsial bosimi yoziladi.

Masalan, nitrimetriya usuli quyidagi redoks juft NO_2^-/NO yarim reaksiyasiga asoslangan:



Bu reaksiyada gazsimon azot (II) oksidi hosil bo'ladi.

Bu reaksiyaning xona haroratida oksidlanish-qaytarilish potentsiali:

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{a(\text{NO}_2^-)a(\text{H}^+)^2}{a(\text{NO})}.$$

Ma'lum bo'lishicha, bunday sistemada azot oksidining faolligi uning parsial bosimiga teng $a(\text{NO})=p(\text{NO})$ ekan.

$$E = E^0 + 0,059 \lg \frac{a(\text{NO}_2^-)a(\text{H}^+)^2}{p(\text{NO})}.$$

Ya'ni, azot oksidining parsial bosimi tashqi bosimga bog'liq bo'lgani uchun reaksiyaning potentsiali azot oksidining parsial bosimiga va binobarin, tashqi bosimga bog'liq.

6.5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining oxirigacha borish ehtimolligi

Ma'lumki, (3 bobga qarang), har qanday reaksiya o'zgarish haroratda sistemada barqaror kimyoviy muvozanat hosil bo'lguncha to'g'ri yo'nalishda davom etadi. Bu qonun oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari uchun ham taalluqli. Barqaror kimyoviy muvozanat holati reaksiyaning standart potentsiali E^0 bilan bog'langan muvozanat doimiysi bilan ifodalanadi:

$$\ln K = \frac{nF}{RT} E^0 \quad (6.14)$$

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K. \quad (6.14')$$

Xona haroratida (6.14) va (6.14') tenglamalar (6.14'') shaklida yoziladi:

$$\lg K = \frac{n}{0,059} E^0 \quad \text{va} \quad E^0 = \frac{0,059}{n} \lg K. \quad (6.14'')$$

6.3.2-bo'limda ko'rsatilganidek, haqiqatan ham elektr yurituvchi kuch va elektrod potentsiallar termodinamika nazariyasiga binoan reaksiyaning Gibbs energiyasini standart o'zgarishi ΔG^0 , o'sha reaksiya standart potentsiali E_0 bilan quyidagicha bog'langan (6.13')

$$\Delta G^0 = - nFE^0.$$

Boshqa tomondan, kimyoviy termodinamikadan ma'lumki, Vant-Goffning kimyoviy reaksiya izotermasiga muvofiq, reaksiyaning Gibbs energiyasini standart o'zgarishi ΔG^0 shu reaksiya muvozanat doimiysi bilan (6.15) tenglik asosida bog'langan:

$$\Delta G^0 = - RT \ln K. \quad (6.15)$$

(6.13') va (6.15) tengliklarning chap tomonlari bir xil bo'lgani uchun o'ng tomonlari ham teng deyish joiz:

$$- nFE^0 = - RT \ln K.$$

O'z navbatida (6.14) va (6.14') tengliklar shu tenglikdan kelib chiqqan.

Xulosa: Reaksiyaning standart potentsiali qanchalik katta bo'lsa, uning muvozanat potentsiali shunchalik katta va reaksiyaning oxirigacha borish ehtimolligi (yoki reaksiya unumi) ham katta bo'ladi. Boshqacha aytganda, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining oxirigacha borish ehtimolligi reaksiyada qatnashayotgan oksidlanish-qaytarilish redoks-juftlari standart potentsiallarining ayirmasiga $E^0 = E_1^0 - E_2^0$ bog'liq.

Dastlabki moddalarning kamida 99,99% mahsulotga aylansa, reaksiya amalda oxirigacha borgan hisoblanadi. $A+B=D$ kabi birikish reaksiyasi uchun (3.2.2) bo'limida ko'rsatilganidek, muvozanat doimiysi $K \geq 10^8$ dan katta bo'ladi. Binobarin, bunday holda (6.14') tenglamasiga muvofiq:

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0 = (RT/nF)\ln K \geq (RT/nF)\ln 10^8.$$

Xona harorati uchun bu tenglik quyidagi ko'rinishga keladi:

$$E^0 = E_1^0 - E_2^0 \geq 0,5/n,$$

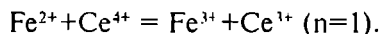
chunki $(2,3RT/nF)\lg 10^8 = (0,059/n)\lg 10^8 \approx 0,5/n$.

(6.16) tenglama asosida reaksiyaning standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali va reaksiyada ishtirok etayotgan elektronlar soni ma'lum bo'lganda, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini amalda oxirigacha borishi ehtimolligini miqdoran hisoblash mumkin.

(6.14) va (6.14') tenglamalar reaksiyaning standart potentsiali yoki redoks-juftlarning standart potentsiali ma'lum bo'lsa, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining muvozanat doimiysini hisoblashga imkon beradi. Aksincha, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining muvozanat doimiysi ma'lum bo'lsa, undan reaksiyaning standart potentsialini hisoblash mumkin.

Konkret misollar keltiramiz.

a) Quyidagi reaksiyaning muvozanat doimiysini hisoblaymiz:



Xona haroratida reaksiyaning potentsiali 1,00B ekanligi ma'lum. (6.14') tenglamaga muvofiq:

$$\lg K = (n/0,059)E^0 = 1,0/0,059 = 16,95; \quad K = 10^{16,95} = 8,9 \cdot 10^{16}.$$

Ya'ni, muvozanat batamom reaksiya maqsuloti hosil bo'lish tomoniga siljigan.

b) Quyidagi reaksiyaning muvozanat doimiysini hisoblaymiz:



Xona haroratida reaksiyaning potentsiali $-0,62\text{B}$. Yuqoridagi kabi (6.14") tenglamaga muvofiq:

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

Ya'ni, muvozanat batamom dastlabki moddalar tomonga (chapga) siljigan.

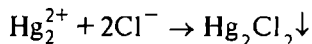
6.6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining kimyoviy tahlilda qo'llanishi

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ham sifat, ham miqdoriy tahlilda keng qo'llaniladi. Qator farmakopeya tahlil usullari ham ana shunday reaksiyalarga asoslangan.

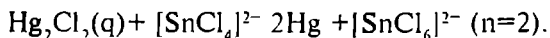
6.6.1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining sifat tahlilida qo'llanishi

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yordamida sifat tahlilida kation, anion va neytral moddalar ochiladi. Ba'zi misollardan keltiramiz.

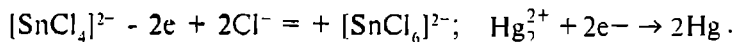
Bir valentli simob (I) Hg_2^{2+} kationini, xlorid kislotada eritmasida qalay (II) xloridli komplekslari $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ bo'lgan eritma ta'sir etib ochiladi. Bunda avval oq rangli kalomel Hg_2Cl_2 cho'kmasi hosil bo'ladi:



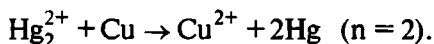
Oq cho'kma oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi tufayli mayin dispersli simob metalli hosil bo'lishi sababli qorayadi:



Bu reaksiyada simob (I) qalay (II)ni qalay (IV) gacha oksidlaydi:



Mis plastinkasini "bir valentli" simob (I) tuzlari eritmasiga tushirilganda ham metall holdagi simob ajraladi:

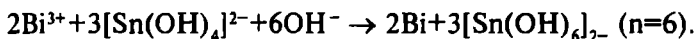


Tegishli yarim reaksiyalari

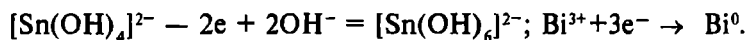


Mis plastinkasini sirti kulrang mis amalgamasi bilan qoplanadi. Plastinka sirti artilganda, uni yaltiroq tusga kirishi, mis plastinka tushirilgan dastlabki eritmada simob (I) ionlari borligidan dalolat beradi.

Qalay (II) birikmalari ishqoriy sharoitda vismut (III) birikmalari bilan reaksiyaga kirishib, vismut (III) ni metallik vismutgacha qaytaradi va qalay (II) qalay (IV) gacha oksidlanadi:



Tegishli yarim reaksiyalar:

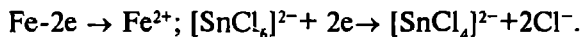


Bu reaksiya natijasida qora cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra qalay (II) yoki vismut (III) ionlari ochiladi.

Qalay (IV)ni ochishda uni qalay (II) gacha metallik temir bilan qaytarib ochiladi:

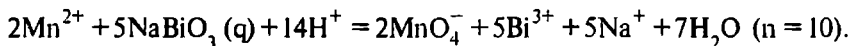


Yarim reaksiyalar:

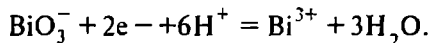
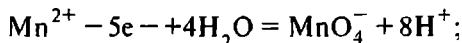


Shundan keyin qalay (II) ochiladi.

Ikki valentlik marganes ionlarini Mn^{2+} ochish uchun uni permanganat MnO_4^- ionigacha oksidlanadi, bu anion eritmada qizil-binafsha rang paydo qiladi. Masalan, Mn^{2+} kationlari bo'lgan eritmaga quruq natriy vismutat tuzidan qo'shilsa:

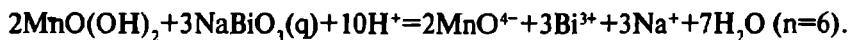


Yarim reaksiyalar:



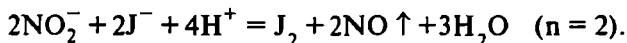
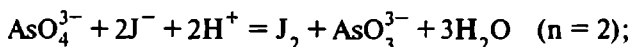
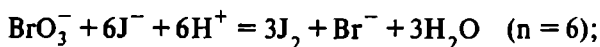
Reaksiya oxirida eritmada qizil-binafsha rang paydo bo'lishiga ko'ra dastlabki eritmada Mn^{2+} ionlari bo'lganligi haqida xulosa chiqariladi.

Shuningdek, yangi cho'ktirilgan marganes (IV) gidroksidi $MnO(OH)_2$ quruq natriy vismutat bilan oksidlanganda ham permanganat ioni hosil bo'ladi.:



Bunda ham tajriba oxirida eritmada qizil-binafsha rang paydo bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari anionlarni ochishda ham ishlatiladi. Anionlarni oksidlanish-qaytarilish xossalari ko'ra uchta guruhga bo'lingan. Masalan, bromat BrO_3^- , arsenat AsO_4^{3-} , nitrit NO_2^- anionlari kaliy yodid bilan reaksiyaga kirishib, J^- ionini erkin (molekular) yod J_2 gacha oksidlaydi:



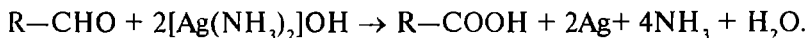
Erkin (molekular) yod paydo bo'lishiga (uni kraxmalni ko'karishiga qarab bilish mumkin) ko'ra, tahlil etilayotgan eritmada oksidlovchi anionlar borligi haqida xulosa qilinadi.

Sezilarli darajada qaytaruvchi xossasi bo'lgan anionlar (masalan, S^{2-} ; SO_3^{2-} ; $S_2O_3^{2-}$; $As_2O_3^{3-}$) molekular yod J_2 ta'sirida oksidlanadi. Ana shu anionlar, oksalat anioni (isitilganda) xlorid Cl^- anioni (sekinroq) Br^- , J^- , CN^- , SCN^- anionlari sulfat kislotali sharoitda kaliy permanganat ta'sirida oksidlanadi.

Farmatsevtik tahlilda dorivor moddalar chinligini aniqlash uchun, reaksiya mahsuloti o'ziga xos rang yoki boshqa analitik belgi hosil qiluvchi, turli guruh oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Faqat ayrim misollar keltirish bilan cheklanamiz.

Aldegid guruhi borligini isbotlash uchun aldegidlar kumush, simob, mis birikmalari bilan ishqoriy muhitda oksidlanadi. Bunday reaksiyalarda metall kationlari erkin metallgacha qaytariladi. "Kumush ko'zgu hosil bo'lishi" farmakopeya reaksiyasi

so‘zimizning isbotidir. Tarkibida $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ kompleks bo‘lgan kumush (I)ning ammiakli eritmasini aldegid eritmasiga ta’sir ettirilganda shisha idishning toza sirtida kumush metallidan iborat yupqa yaltiroq (plyonka) parda hosil bo‘ladi (“kumush ko‘zgu” deb atalishining sababi ham shunda) aldegidlar esa tegishli kislotalargacha oksidlanadi:



Bu reaksiya, masalan, formalin (formaldegid NCHO eritmasi), xloralhidrat $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ va boshqa dori moddalar chinligini isbotlashda qo‘llaniladi.

Birikmada fenol gidroksidi mavjudligini tahlil etilayotgan birikma — xloraminni ammiakli eritmasi bilan oksidlab, rangli birikma hosil bo‘lishi bilan isbotlanadi. Bunda xinoidli tuzilishga ega bo‘lgan rangli birikmalar hosil bo‘ladi. Masalan, fenol xloramin bilan ammiakli eritmada oksidlanib, ko‘k rangli indofenolni hosil qiladi.

Organik birikmada birlamchi aminoguruh borligini ularga turli oksidlovchilar bilan (xloramin, dixromat yoki permanganat kaliy, vodorod peroksid, temir (III) xloridi ishtirokida vodorod peroksid) ta’sir etib, rangli mahulot hosil qilib isbotlanadi. Shunday usulda anestezin, fenasetin, paratsetamol, novokain va boshqa dori moddalar chinligi aniqlanadi.

Alkaloidlar chinligini aniqlash uchun ular konsentrlangan nitrat kislota bilan o‘ziga xos rangli birikma hosil qilguncha oksidlanadi.

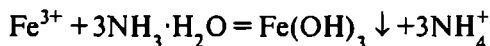
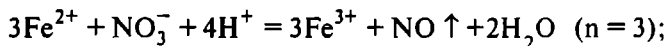
Askorbin kislota (vitamin C) chinligini aniqlash uchun bu kislota kumush nitrat, 2,6-dixlorfenolindofenol, kaliy ferrisianid va boshqa oksidlovchilar bilan oksidlanadi. Kumush nitrat bilan oksidlanganda kumush metallini qoramtir cho‘kmasi hosil bo‘ladi. Rangli oksidlovchilar ta’sir ettirilganda ular rangsizlanadi; kaliy ferrosianid bilan esa ko‘k rang hosil bo‘ladi.

Farmakopeyada yozilgan yana boshqa ko‘p usullarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari dori moddadagi farmakologik faol bo‘lgan tarkibiy qismini ochish uchun qo‘llangan.

6.6.2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini miqdoriy tahlilda qo'llanilishi

Miqdoriy gravimetrik (tortma) tahlil usullarining ba'zilari, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini qo'llashga asoslangan.

Masalan, temir (II)ni gravimetrik usulda aniqlashda avval konsentrik nitrat kislotaga qo'shib temir (III) gacha oksidlanadi, so'ngra ammiak eritmasi bilan temir (III) gidroksidi holida cho'ktiriladi, cho'kma Fe_2O_3 oksidiga batamom aylanguncha chayqatiladi va tortiladi. Bunda quyidagi reaksiyalar boradi:



Ba'zan nikel (II) ham gravimetrik usulda ana shunday aniqlanadi. Nikel (II) bromli suv bilan nikel (III) gacha oksidlanadi, nikel (III) gidroksidi holida cho'ktiriladi va Ni_2O_3 oksidiga o'tguncha cho'g'latiladi va tortiladi.

Miqdoriy titrimetrik (hajmiy) tahlil usullaridan biri to'la-ligicha oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan. Bu titrlashni oksidlanish-qaytarilish (oksidimetriya, redoks-metriya) usullaridir. Redoks-metriyani ko'p tarqalgan usullariga permanganometriya, yodimetriya va yodometriya, xloriyodometriya, yodatometriya, bromometriya, bromometriya, nitritometriya, dixromometriya, seriyometriya kiradi. Ularning barchasi farmakopeya usullari sifatida turli dori moddalari tahlilida qo'llanadi.

Organik birikmalardagi galogen, oltingugurt, fosfor miqdorini aniqlash uchun kislorod atmosferasida yoqish usulidan foydalaniladi. Bunda qator oksidlanish-qaytarilish jarayonlari kechadi. Yonish (oksidlanish) natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar tegishli (yutuvchi) suyuqliklarda eritiladi, so'ngra hosil bo'lgan eritma tahlil qilinadi.

Dorivor o'simlik xomashyosi tahlilida, maydalangan namuna kulga aylantiriladi, ya'ni fosfor, kvarts yoki platinadan yasalgan kosacha (tigel) da kuydirib oksidlanadi, cho'g'latiladi va mineral qoldiq kul holida ajratib olinadi, so'ngra kulni biror usul vositasida

tahlil etiladi. Namunani kulga aylanishida ham chuqur oksidlanish-qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yana boshqa ko'pgina hollarda ham qo'llaniladi.

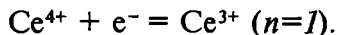
6.7. Oltinchi bobga doir misol va masalalar

Bu bo'limda "oksidlanish-qaytarilish" atamasi qisqartirilib, "OQ" tarzida yoziladi.

6.7.1. Misollar

1. Konsentratsiyasi $c'(Ce^{4+})=0,150$ mol/l 80 ml eritmaga konsentratsiyasi $c'(Se^{3+})=0,050$ mol/l 20 ml eritma qo'shilgan. Hosil bo'lgan eritmaning OQ potensialini Ce^{4+} va Ce^{3+} ionlari faolliklarini 1 ga teng deb hisoblang. Ce^{4+}/Ce^{3+} redoks-juftining standart, xona haroratidagi OQ potentsiali $E^0 = 1,77B$.

Yechish: Berilgan redoks-juft OQ jarayoni quyidagi yarim reaksiya bilan ifodalanadi:



Redoks-juftning xona haroratidagi OQ potentsiali quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg [a(Ce^{4+})/a(Ce^{3+})] = 1,77 + 0,059 \lg [a(Ce^{4+})/a(Ce^{3+})].$$

Ayni holda $E^0 = 1,77B$, $n=1$, ionlar faolliklari

$$a(Ce^{4+}) = f(Ce^{4+})c(Ce^{4+}) = c(Ce^{4+});$$

$$a(Ce^{3+}) = f(Ce^{3+})c(Ce^{3+}) = c(Ce^{3+}).$$

Eritmadagi $c(Ce^{4+})/c(Ce^{3+})$ konsentratsiyalar nisbatini dastlabki olingan eritmalar c' konsentratsiyalari va hajmlari asosida quyidagicha hisoblanadi:

$$c(Ce^{4+}) = c'(Ce^{4+})B(Ce^{4+})/[B(Ce^{4+}) + B(Ce^{3+})];$$

$$c(Ce^{3+}) = c'(Ce^{3+})B(Ce^{3+})/[B(Ce^{4+}) + B(Ce^{3+})].$$

Bu yerda dastlabki eritmalar hajmlari $B(Ce^{4+})=80$ ml, $B(Ce^{3+})=20$ ml.

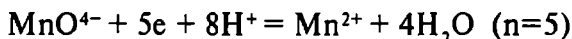
Demak,

$$\begin{aligned}c(\text{Ce}^{4+})/c(\text{Ce}^{3+}) &= c'(\text{Ce}^{4+})B(\text{Ce}^{4+})/c'(\text{Ce}^{3+})B(\text{Ce}^{3+})= \\ &= 0,150 \cdot 80/0,05 \cdot 20 = 12; \\ E &= 1,77 + 0,059 \lg 12 = 1,83 \text{ B.}\end{aligned}$$

2. MnO_4^- va Mn^{2+} ionlar faolliklari bir xil va $\text{pH}=1$ bo'lgan eritmaga tushirilgan elektrodning haqiqiy (real) OQ potensialini hisoblang. Xona haroratida $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ redoks-juftning standart OQ potentsiali $E^0=1,51 \text{ B}$.

Yechish:

Avvalgi misoldan farqli ravishda mazkur OQ jarayoni (yarim reaksiyasi)da



vodorod ionlari ishtirok etmoqda. Shuning uchun real (haqiqiy) OQ potentsialining qiymati ayni misolda vodorod ionlarining faolligiga bog'liq:

$$E = E_0 + (0,059/n) \lg [a(\text{MnO}_4^-) a(\text{H}^+)^8 / a(\text{Mn}^{2+})].$$

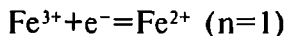
Masalada berilgan $a(\text{MnO}_4^-) = a(\text{Mn}^{2+})$, $n=5$, $a(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-1}$ shartiga ko'ra:

$$E = 1,51 + (0,059/5) \lg (10^{-1})^8 = 1,42 \text{ B.}$$

3. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks-juftning standart OQ potentsiali $0,77 \text{ B}$. Mazkur redoks-juftning suvli eritmasida oksidlangan Fe^{3+} va qaytarilgan Fe^{2+} shakllari faolliklarini qanday nisbatda haqiqiy (real) potentsiali $0,71 \text{ B}$ ga teng bo'ladi?

Yechish:

Berilgan redoks-juft yarim reaksiyasi:



va xona haroratidagi haqiqiy OQ potentsiali

$$E = E^0 + (0,059/n) \lg [a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})].$$

Binobarin,

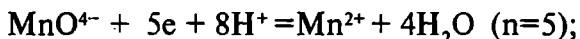
$\lg [a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})] = n(E - E^0)/0,059 = 1 \cdot (0,71 - 0,77)/0,059 = -1$, bundan:

$$a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1.$$

4. Konsentratsiyasi $c'(\text{KMnO}_4)=0,10 \text{ mol/l}$ va $c'(\text{MnSO}_4) = 0,40 \text{ mol/l}$ sulfat kislotali eritmalarini 4:1 hajmiy nisbatlari aralashtirildi. Agar MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ redoks-juftining standart $E^0=1,51$ va haqiqiy $E=1,17$ OQ potentsiallari ma'lum bo'lsa, eritmaning pH qiymatini, ionlar faollik koeffitsiyentlarini 1 ga teng deb hisoblang.

Yechish:

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, $\text{pH} = -\lg a(\text{H}_3\text{O}^+) = -\lg a(\text{H}^+)$, yuqoridagi formuladan $\lg a(\text{H}^+)$ ni topamiz.

$$5(E - E^0) / 0,059 = \lg [a(\text{MnO}_4^-) / a(\text{Mn}^{2+})] + \lg a(\text{H}^+)^8;$$

$$8 \lg a(\text{H}^+) = 5(E - E^0) / 0,059 - \lg [a(\text{MnO}_4^-) / a(\text{Mn}^{2+})];$$

$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}^+) = -\lg [a(\text{MnO}_4^-) / a(\text{Mn}^{2+})] - 5(E - E^0) / 0,059 / 8.$$

Bu tenglamadan pH qiymatni hisoblash uchun faolliklar $a(\text{MnO}_4^-) / a(\text{Mn}^{2+})$ nisbatini bilish kerak. Masalaning shartiga ko'ra ionlar faollik koeffitsiyentlari 1 ga teng bo'lgani uchun ionlar faolliklari konsentratsiyalariga teng:

$$a(\text{MnO}_4^-) = c(\text{MnO}_4^-), \quad a(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{Mn}^{2+}).$$

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 KMnO_4 va MnSO_4 dastlabki eritmaları 4:1 hajmiy nisbatda aralashtirilgan ekan, demak,

$$c(\text{MnO}_4^-) = c(\text{KMnO}_4) = 4c'(\text{KMnO}_4) / (4+1) = 0,8c'$$

$$(\text{KMnO}_4) = 0,080 \text{ mol/l};$$

$$c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnSO}_4) = c'(\text{MnSO}_4) / (4+1) = 0,8c'(\text{MnSO}_4) = 0,08 \text{ mol/l}; \quad c(\text{MnO}_4^-) / c(\text{Mn}^{2+}) = 1.$$

Demak,

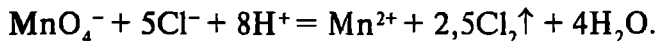
$$\text{pH} = [\lg 1 - 5(1,17 - 1,51) / 0,059] / 8 = 3,60.$$

5. Moddalarning standart holatida xlorid ionini Cl^- permanganat ioni MnO_4^- bilan oksidlash mumkinmi? MnO_4^- ,

N^+ / Mn^{2+} va Cl_2 / Cl^- redoks-juftlarning standart OQ potentsiallari tegishlicha 1,51 va 1,36B.

Yechish:

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. (6.6) tenglamaga muvofiq mazkur reaksiyaning standart potentsiali uchun $E^0 = E_1^0 - E_2^0$, bunda E_1^0 va E_2^0 tegishlicha $MnO_4^- / H^+ / Mn^{2+}$ va Cl_2 / Cl^- redoks-juftlarining standart potentsiallari. Ikkala redoks-juft standart potentsial qiymatlarini tenglamaga qo'yib quyidagini hosil qilamiz:

$$E_0 = 1,51 - 1,36 = 0,15B > 0.$$

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 hollardagi kabi mazkur misolda ham, ikki redoks-juftning qaysi birining oksidlangan shakli to'g'ri yo'nalishda oksidlovchi sifatida qatnashayotgan bo'lsa, o'sha (yoki E_1) shaklida belgilanadi. Qaytarilgan shakli to'g'ri yo'nalish reaksiyasida qaytaruvchi rolda 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 $c(HAsO_4^{2-}) = c(AsO_2^-) = c(J^-) = c(J_2) = 0,10$ mol/l, eritmaning $pH = 2$ ($c(N^+) = 10^{-2}$ mol/l). Redoks juftlarning xona haroratidagi OQ potentsiallari $HAsO_4^{2-} / H^+ / AsO_2^-$ va J_2 / J^- ($O_3^- + 2e = 3J^-$) uchun tegishlicha 0,56

va 0,55 B, ya'ni bir-biriga yaqin. Faollik koeffitsiyentlari teng deb qabul qilingan.

Yechish.

Reaksiya yo'nalishini aniqlash uchun uning (EYUK) potentsiali ishorasini aniqlash kerak. Masalaning shartiga ko'ra reagentlarni faollik koeffitsiyentlari 1 ga teng bo'lgani uchun reaksiya potentsialini (6.8) tenglama bo'yicha konsentratsiyalar orqali quyidagicha yozish mumkin:

$$E = E^0 - (0,059/2) \lg [c(\text{AsO}_2^-)c(\text{J}_2)/c(\text{HAsO}_4^{2-})c(\text{J}^-)^2c(\text{N}^+)^3].$$

(6.4- bo'limga qarang) bu yerda reaksiyaning standart EYUK $E^0 = 0,56 - 0,55 = 0,01\text{B}$. Son qiymatlarini qo'ygach, quyidagini hosil qilamiz:

$$E = 0,01 - (0,059)/2 \lg [0,10 \cdot 0,10 / 0,10 \cdot 0,10 \cdot 2 \cdot (10^{-2})^3] = -0,20 \text{ B} < 0.$$

Demak, masalada ko'rsatilgan sharoitda reaksiya potentsiali 0 dan kichik bo'lgani uchun J teskari yo'nalishda boradi.

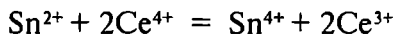
7. Yuqoridagi (6-misol) reaksiya, agar reagentlar konsentratsiyasi, $c(\text{HAsO}_4^{2-}) = c(\text{J}^-) = 0,1 \text{ mol/l}$; $c(\text{AsO}_2^-) = c(\text{J}_2) = 10^{-4} \text{ mol/l}$ va $\text{pH} = 1$ ($c(\text{H}^+) = 0,1 \text{ mol/l}$) ga o'zgartirilsa, qaysi yo'nalishda borishini aniqlang.

Yechish: Yuqoridagi misol kabi quyidagilarni hisoblaymiz.

$$E = 0,01 - (0,059/2) \lg [10^{-4} \cdot 10^{-4} / 10^{-1} \cdot (10^{-1})^2 \cdot (10^{-1})^3] = 0,069 > 0.$$

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 tegishli 1,77 va 0,15B.

Yechish: (6.14'') tenglamaga muvofiq muvozanat doimiysining o'nli logarifmi: $\lg K = nE^0/0,059$, bunda n —OQ reaksiyasida qatnashayotgan elektronlar soni, E^0 — reaksiyaning standart EYUK $E^0 = 1,77 - 0,15 = 1,62\text{B}$.

E^0 ning bu qiymatini $\lg K$ ifodasiga qo'yib, $n=2$ ni hisobga olsak, quyidagiga ega bo'lamiz:

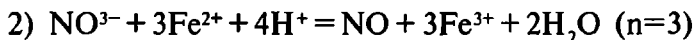
$$\lg K = 2 \cdot 1,62 / 0,059 = 54,915, K = 8,2 \cdot 10^{54}.$$

9. Temir (II) ioni xona haroratida qaysi oksidlovchi, seriy (IV) sulfat yoki nitrat kislotasi HNO_3 , ta'sirida to'liqroq oksidlanadi.

Redoks-juftlarining $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{NO}_3^-/\text{H}^+/\text{NO}$ xona haroratida standart OQ potentsiallari tegishli 1,77; 0,77 va 0,96B.

Yechish.

Ikki reaksiyadan qaysi birida Fe(II)ni qanchalik to'liq oksidlanishini



bu reaksiyalar muvozanat doimiylari K_1 va K_2 taqqoslab aytish mumkin.

(6.14'') tenglamaga muvofiq bu doimiylar:

$$\lg K_1 = 1 \cdot (1,77 - 0,77) / 0,059 = 16,95; K_1 = 8,9 \cdot 10^{16};$$

$$\lg K_2 = 3 \cdot (0,96 - 0,77) / 0,059 = 9,66; K_2 = 4,6 \cdot 10^9;$$

$$K_1/K_2 \text{ nisbati } K_1/K_2 = 8,9 \cdot 10^{16} / 4,6 \cdot 10^9 = 1,9 \cdot 10^7.$$

Demak, seriy (VI) sulfat 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.

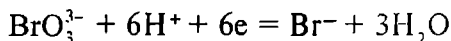
a) oksidlangan va qaytarilgan shakldagi ionlar faolligi o'zaro teng $a(\text{Fe}^{3+}) = a(\text{Fe}^{2+})$;

b) faolliklar nisbati $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) = 10$;

d) faolliklar nisbati $a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) = 0,1$.

Mazkur redoks-juftining xona haroratidagi standart OQ potentsiali $E^0 = 0,771\text{B}$ (*Javobi:* 0,771; 0,830; 0,712B).

2. Konsentratsiyalari $c(\text{BrO}_3^{3-}) = c(\text{Br}^-) = c(\text{H}^+) = 0,01 \text{ mol/l}$, standart OQ potentsiali xona haroratida $E^0 = 1,45\text{B}$ va yarim reaksiyasi:



bo'lgan BrO_3^- , H^+/Br^- redoks-juftining OQ potensialini hisoblang. Faollik koeffitsiyentlari 1 ga teng (*Javobi*: 1,33B).

3. Eritmaning $\text{pH}=2$, oksidlangan va qaytarilgan shakldagi ionlar faolliklari mos ravishda $1 \cdot 10^{-4}$ va $1 \cdot 10^{-2}$ bo'lgan JO_3^- , H^+/J^- redoks-juftining OQ potensialini hisoblang. Mazkur redoks-juftining xona haroratidagi standart OQ potentsiali 1,08B. OQ jarayonida qatnashayotgan elektronlar soni $n=6$ (*Javobi*: 0,94).

4. Xlorat ClO_3^- va xlorid Cl^- ionlari faolliklari bir xil bo'lgan eritmaning pH 5 dan 1 ga o'zgartirilganda eritmaga tushirilgan elektrodning OQ potentsiali qanday o'zgaradi? Xona haroratida ClO_3^- , H^+/Cl^- redoks-juftning standart OQ potentsiali $E^0=1,45\text{B}$, $n=6$ (*Javobi*: potentsiali 0,24 B 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 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 koeffitsiyentlari 1 ga teng bo'lib, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$ redoks-juft standart OQ potentsiali $E^0 = 1,33 \text{ B}$ va $n=6$ ma'lum bo'lsa, eritmaning haqiqiy OQ potensialini hisoblang (*Javobi*: 1,2 B).

6. 0,028 mol/l konsentratsiyali sulfat kislotaning 200 ml eritmasiga 0,400 g temir (III) sulfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ va 0,304 g temir (II) sulfat FeSO_4 qo'shib eritildi. Ionlar faollik koeffitsiyenti 1 dan farqli bo'lgan hol uchun eritmaning ion kuchini hisobga olib, hosil bo'lgan eritmadagi $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redoks-juftining OQ potensialini hisoblang. Mazkur redoks-juftning xona haroratidagi standart OQ potentsiali 0,771 B (*Javobi*: 0,74B).

7. $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ redoks-juftning xona haroratidagi haqiqiy OQ potentsiali 0,20 B. Mazkur eritmadagi oksidlangan va qaytarilgan shakl faolliklari nisbatini hisoblang. Xona haroratida mazkur juftning standart OQ potentsiali $E^0 = 0,15 \text{ B}$ (*Javobi*: 50).

8. Oksidlangan va qaytarilgan shakldagi ionlar faolliklari o'zaro teng $a(\text{BrO}_3^-) = a(\text{Br}^-)$, xona haroratida BrO_3^- , H^+/Br^- redoks-

juft standart potentsiali $E^0 = 1,45\text{B}$, $n=6$ bo'lgan eritmaning haqiqiy potentsiali $E = 1,28\text{B}$ bo'lsa, bu eritmaning pH qiymati nechaga teng bo'ladi? (*Javobi: 2,88*).

9. Standart holatda, xona haroratida, xlorid ionlarini Cl^- seriy (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 Cl_2/Cl^- redoks juftlarining xona haroratida standart potentsiallari tegishlicha $E_1^0 = 1,77\text{B}$ va $E_2^0 = 1,36\text{B}$ (*Javobi: mumkin, chunki reaksiyaning EYUK musbat 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, mos ravishda 0,77 va 1,77B (*Javobi: $[a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})]:[a(\text{Ce}^{4+})/a(\text{Ce}^{3+})] > 10^{17}$*).

11. $\text{MnO}_4^- + 5\text{Br}^- + 8\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + 2,5\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ reaksiyasining muvozanat doimiysini hisoblang. MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ va Br_2/Br^- redoks-juftlarining xona haroratidagi standart OQ potentsiallari tegishlicha 1,51 va 1,078B, $n = 5$ (*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 hisoblang. J_2/J^- va H_2O_2 , $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ redoks-juftlarning xona haroratidagi standart OQ potentsiallari mos ravishda 0,621 va 1,77B (*Javobi: 10^{39}*).

«Atrof, ilohiy olam
bokira edi va ko'rkam»
M. Yu. Lermontov (1814—1841)
«Demon» asaridan

VII BOB

KOMPLEKS HOSIL BO'LISH MUVOZANATLARINING ANALITIK KIMYODAGI AHAMIYATI

7.1. Kirish

Kompleks (koordinatsion) birikmalar jonli, jonsiz tabiatda keng tarqalganligi sababli sanoat, qishloq xo'jaligi, fan va tibbiyotda ko'p qo'llanadi. Masalan, xlorofill — magniyning porfirin bilan hosil qilgan kompleksi, gemoglobin — temir (II)ni porfirin halqasi bilan hosil qilgan kompleksi, ko'pchilik ma'dan (mineral)lar odatda kompleks birikmalardir, ko'pgina dori moddalar farmakologik faol modda sifatida metallar kompleks birikmalarini saqlaydi. Masalan, insulin (ruxning kompleks), B₁₂ vitamini (kobaltning kompleksi), platinol (platinaning kompleksi) va hokazo. Keng ma'noda deyarli barcha metallarning birikmalarini **kompleks birikmalar** deb atash mumkin.

Aksariyat hollarda farmakologik faol kompleks birikma asosida dori vositasi olinganda metall ionini ham va unga bog'lanib kompleks birikma hosil qilgan ligandni ham zaharli xususiyatlarini kamaytirish va biologik faolligini istalgan yo'nalishda o'zgartirish mumkin. Masalan, o'ta zaharli kaliy sianid kaliy ferrosianidga (sariq qon tuzi) yoki kaliy ferrisianid (qizil qon tuzi)ga aylantirilsa, uning zaharli xossasi qolmaydi.

Koordinatsion (kompleks) birikmalarni, tarkibida metall ioni bo'lmagan, neytral molekullardan hosil bo'lgan **molekular komplekslardan** farqlay bilish lozim. Masalan, yodning benzol bilan, xinonning gidroxinon bilan hosil qilgan birikmalari va hokazo.

Kompleks birikmalarning koordinatsion nazariyasiga shvet-sariyalik kimyogar Alfred Verner (1866—1919) asos solgan bo'lib,

mazkur yo'nalishdagi ishlari uchun 1913-yilda unga Nobel mukofoti berilgan. "Kompleks birikma" iborasini nemis kimyogari V.Ostvald (1853—1932) birinchi bor qo'llagan.

7.2. Metallarni kompleks (koordinatsion) birikmalarining umumiy tavsifi

Juda ko'p urinishlar, harakatlar bo'lganiga qaramasdan, bugungi kunda ham kompleks birikma uchun benuqson va mukammal ta'rif keltirish qiyin. Koordinatsion kimyo sohasidagi ishlari bilan mashhur bo'lgan rus olimi Yu.N.Kukushkin ta'rifiga ko'ra, kompleks (koordinatsion) birikmalarni serqirra xususiyatlarini mukammal qamray olmasa-da, eng ixcham ta'rif - "Mustaqil ravishda mavjud bo'la oladigan moddalardan hosil bo'lgan birikmalar" — kompleks birikmalar deyiladi.

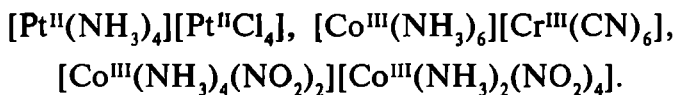
Kompleks birikmalar (qisqacha — komplekslar) **kompleks hosil qiluvchi metall** M va unga bog'langan **ligand** (avvalgi nomi addend)lardan L tarkib topgan. Metall atomi M va ligand L kompleksning **ichki sferasini** (yoki ichki koordinatsion sferasini) tashkil qiladi. Kompleks birikmaning formulasi yozilganda kompleksning ichki sferasi kvadrat qavsga olinadi. Ligand sifatida neytral molekula (odatda, asos xossali) yoki manfiy zaryadlangan anionlar (**asidoguruhlar**) bo'lishi mumkin. Oddiy musbat zaryadli kationlar ligandlik xususiyatini namoyon etmaydi. Agar kompleksning ichki sferasining musbat yoki manfiy zaryadi bo'lsa, ana shu zaryadni neytrallash uchun, (oddiy sharoitda barcha sof birikmalar — elektroneytral bo'ladi) tashqi sferani hosil qiluvchi ionlar kerak bo'ladi. Tashqi sferada faqatgina ionlar emas, balki neytral molekular ham, ko'pincha suv molekulari (jumladan, kristallizatsion suv) bo'lishi mumkin.

a) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ tarkibli kompleksni ko'rib chiqaylik. Uning nomi kaliy geksasianoferrat (II) uchgidrati (kaliy ferrosianid, sariq qon tuzi) bo'lib, unda kompleks hosil qiluvchi metall temir (II), ligandlari esa — sianid anionlari CN^- Temir (II) va oltita sianid guruhlari kompleksning ichki koordinatsion

sferasini tashkil etadi. U yuqorida berilgan formulada, kvadrat qavs bilan ajratib qo'yilgan. Mazkur kompleksning tashqi sferasida (ichki sferani $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ neytrallovchi) to'rtta kaliy kationi K^+ va yana uchta suv molekulasini bor.

b) Platina (II) komplekslaridan: *trans* — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ va $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ birinchisida ichki sfera elektroneytral bo'lgani uchun tashqi sfera ionlari yo'q. Ikkinchi kompleksda ichki sferaning $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ikkita manfiy zaryadi bo'lgani uchun tashqi sferasida ikkita kaliy kationi K^+ bor. Uchinchi kompleksda ichki sferaning $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ zaryadi musbat ikki bo'lgani uchun tashqi sferasida ikkita xlorid ionini Cl^- bor.

Ba'zan bir kompleksning tashqi sferasi o'rnida, boshqa kompleksning ichki sferasi kelishi mumkin, masalan, tarkibi quyidagicha bo'lgan komplekslarda



Tashqi sferadagi neytral molekularlar (ionlar emas!), suv va boshqa erituvchi molekularlari bundan mustasno, klatrat molekularlar, bunday birikmalar esa klatrat birikmalar deyiladi. Masalan, $\text{NiJ}_2 \cdot 10\text{A}$, tarkibli nikel (II) kompleksida bunda A — karbamid $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ molekulasini, 10 ta karbamid molekulasini bo'lib, ulardan faqat oltitasi ichki sferada joylashgan. Qolgan 4 ta karbamid molekulasini va ikki yodid-ionini tashqi sferada o'rin olgan. Ana shu tashqi sferadagi 4 ta karbamid molekulasini klatrat molekularlar deyiladi. Kompleksning tarkibini quyidagicha tasvirlash mumkin: $[\text{NiA}_4]\text{J}_2 \cdot 4\text{A}$. Mazkur kompleks *klatrat birikmalar* turkumiga kiradi. Aytish lozimki, ba'zan klatrat birikmalar boshqacha talqin qilinadi.

L — ligand kompleks hosil qiluvchi metall M bilan tabiatiga ko'ra turlicha (ion, kovalent, qutbli; kelib chiqishiga ko'ra — donor-akseptor, dativ) kimyoviy bog' hosil qilishi mumkin. Koordinatsion bog' bir, qo'sh yoki uch bog' ko'rinishida bo'lishi mumkin.

Ichki sferasida ikkita markaziy kompleks hosil qiluvchi metall-ionini bo'lgan hollarda to'rt bog' bo'lishi ham mumkin (bitta

σ -bogʻ, ikkita π -bogʻ va yana bir δ -“delta bogʻ” Masalan, $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ kompleksida ikkita reniy atomi orasidagi $[\text{Cl}_4\text{Re} \equiv \text{ReCl}_4]^{2-}$ toʻrt bogʻ (uglerod atomlari orasida boʻladigan bir, qoʻsh va uch bogʻdan farqli oʻlaroq) metallni d-va hatto f-elektronlarining kimyoviy bogʻ hosil qilishida ishtirok etishi bilan tushuntiriladi.

Bundan buyon metallning neytral ligand bilan hosil qilgan koordinatsion bogʻini liganddan metallga yoʻnalgan strelka bilan belgilaymiz: $\text{M} \leftarrow \text{L}$. Masalan, $\text{Ag} \leftarrow \text{NH}_3$, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}$, $\text{Pt} \rightarrow \text{P}(\text{CH}_3)_3$ va hokazo.

Metallni asidoguruh (yaʼni kislota anioni) bilan hosil qilgan koordinatsion bogʻini (metallning zaryadi koʻrsatilgan yoki koʻrsatilmagan holda) oddiy chiziqcha bilan belgilaymiz: $\text{M} - \text{L}$. Masalan, $\text{Fe} - \text{CN}$, $\text{Ag} - \text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Sb}^{\text{V}} - \text{Cl}$ va hokazo.

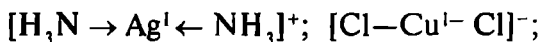
Aytish lozimki, baʼzan koordinatsion bogʻ deganda faqat donor-akseptor bogʻ anglanadi: $\text{M} \leftarrow \text{L}$. Bunday atamaviy rangbaranglik odatiy hol boʻlib, mohiyati maʼlum boʻlgach hech bir anglashilmovchilikni keltirib chiqarmaydi.

Kompleks hosil qiluvchi metall atomini ligandlar bilan hosil qilgan koordinatsion bogʻlar soni — markaziy metall atomining **koordinatsion soni** deb ataladi. Koordinatsion son 2, 3, 4, 5, 6 va hokazo, baʼzi nodir metallarda 12 gacha boʻlishi mumkin. Koʻpchilik hollarda koordinatsion son 2, 4, 6 boʻlib, 8 dan ortiq koordinatsion bogʻlar kam uchraydi.

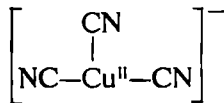
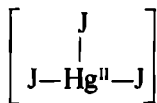
Odatda, metallning koordinatsion soni uning oksidlanish darajasiga mos kelmaydi, balki metallning koordinatsion bogʻlar soni oksidlanish darajasidan katta boʻladi.

Turli koordinatsion sonli metall komplekslaridan namunalar:

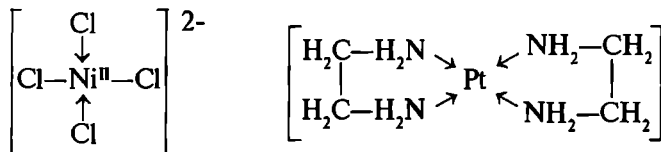
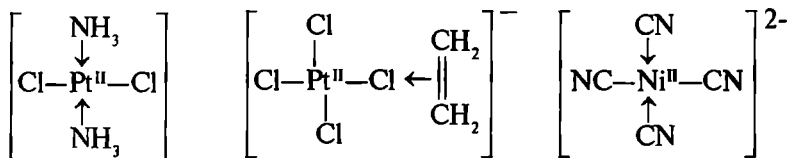
a) koordinatsion soni 2:



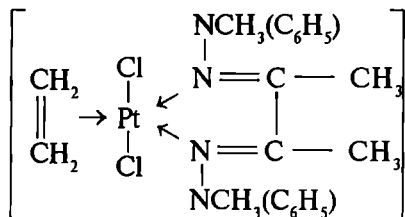
b) koordinatsion soni 3:



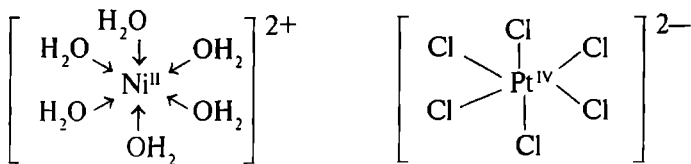
d) koordinatsion soni 4:



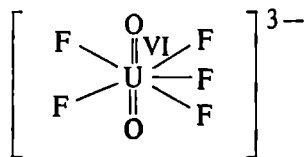
e) koordinatsion soni 5:



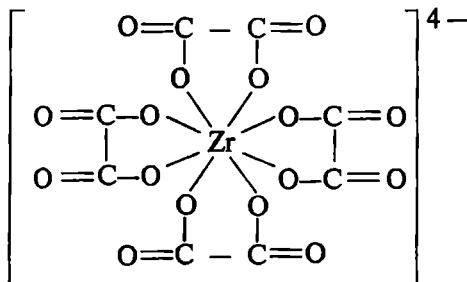
f) koordinatsion soni 6:



g) koordinatsion soni 7: $\text{K}_3[\text{UO}_2\text{F}_5]$ tarkibli uranil (ya'ni uranil UO_2^{2+} guruhi saqlovchi) kompleksda uran (VI) — 5 ta fluorid ioni va uranil guruhidan ikkita kislorod atomi hisobiga yet-tita koordinatsion bog'ga ega:

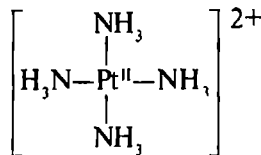
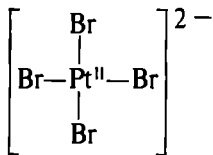


h) koordinatsion soni 8: $[\text{Zr}^{\text{IV}}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$ kompleks anionida sirkoniy (IV) kationi to'rtta oksalat anionidagi sakkizta kislorod atomi bilan o'ralgan bo'lib, uni quyidagicha ifodalash mumkin:

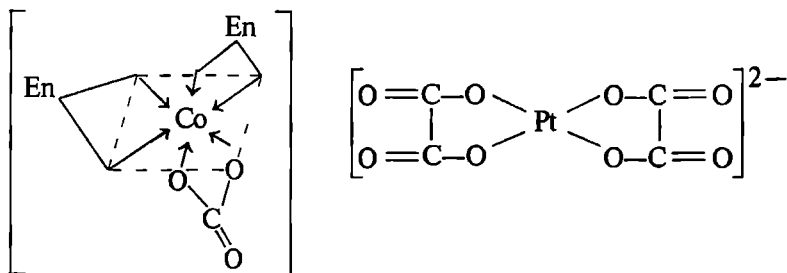


Biror ligandning bitta kompleks hosil qiluvchi metall atomiga bog'lovchi koordinatsion bog'lar soni ligandning dentatligi (eski atama bo'yicha — *koordinatsion siqim*) deb ataladi. Ligandlar mono yoki poli (bi, tri, tetro, penta, geksa) dentatli bo'lishi mumkin.

Monodentatli ligandlarga F^- , Cl^- , Br^- , I^- , H^- , CN^- , NO_2^- , SCN^- va hokazo, faqat bitta donor atomi bo'lgan neytral molekullar: ammiak NH_3 , aminlar, masalan, birlamchi aminlar RNH_2 (R — organik radikal) suv molekulasi va hokazo. Ular, odatda, (ikkita metall atomi orasida ko'priki bog' hosil qila olishini hisobga olmaganda) faqat bitta koordinatsion bog' hosil qiladi. Kvadrat tuzilishdagi quyidagi kompleks ionlarda monodentat ligandlar quyidagicha bog'langan:

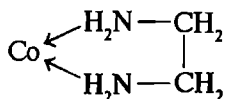


Oktaedrik tuzilishga ega bo'lgan kobalt (III)ning $[\text{CoEn}_2\text{CO}_3]^+$, kvadrat shaklida tuzilgan $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ platina (II) komplekslarida) ligandlar — bidentat

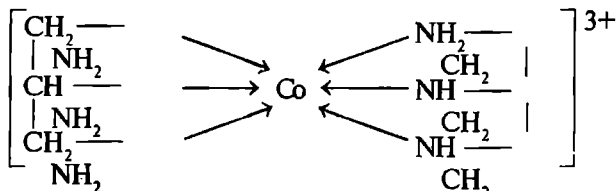


Etilendiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ molekulasida tasvirda yoy shaklida ko'rsatilgan.

Bu tasvirda ikkita etilendiamin molekulasidan har biri metallik halqada bidentatlikni namoyon etadi:



Tridentatli ligand misolida triaminopropanni Co (III) kompleksida keltirish mumkin:



Dietilentriamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (uchta donor azot atomi orqali) iminodisirka kislotali anioni — $\text{OCCN}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{COO}^-$ (azot atomi va har bir karboksil guruhdagi manfiy zaryadli kislorod atomlari orqali) tridentatlikni namoyon etadi.

Triitentetramin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (barcha azot atomlari orqali koordinatlanadi) nitritotrisirka kislotalining anioni $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3$ (azot atomi va har bir karboksil guruhdagi bittadan ja'mi uchta manfiy zaryadli kislorod atomlari bilan koordinatlanadi), triaminotrietilamin $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$

(barcha azot atomlari orqali koordinatlanadi) va boshqa organik molekula yoki anionlar *tetra dentatlikni* namoyon etadi.

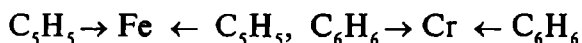
Etilendiamin trisirka kislota $\text{OOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ *pentadentatlik koordinasiyani* — ikkita azot va uchta karboksil guruhining manfiy zaryadli kislorod atomlari hisobiga namoyon etadi.

Geksadentatlik ligand sifatida etilendiamintetrasirka kislalani misol tariqasida keltirish mumkin.

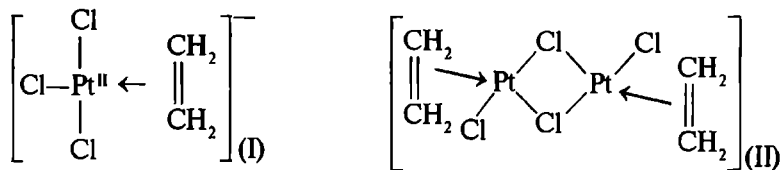
Bu ligand, (EDTA — etilendiamintetra asetat) $(-\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ ikkita azot atomi va to'rtta karboksil guruhidagi manfiy zaryadli kislorod atomlari orqali koordinatlanadi.

Polidentat ligand o'zining yuqori dentatligini amalga oshirmasdan undan kamroq koordinatsion o'rinni egallashi ham mumkin.

Ba'zan markaziy metall atomining M koordinatsion soni yoki ligandning dentatligi rasman noaniq bo'lib qoladi, masalan, ferrosen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ — temir-di- π -siklopentadiyenil (C_5H_5 — siklopentadiyenil, ya'ni siklopentadiyenning C_5H_6 bitta protoni ajralgan radikali) yoki dibenzolxromda $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$



metall atomlari (temir yoki xrom) ligandning birorta donor atomi bilan emas, balki ligandning butun molekulasi, siklopentadiyenil C_5H_5 yoki benzol bilan bog'langan. Komplekslarning bunday turini *sendvich birikma* yoki *metallarning aromatik komplekslari* (ligand — aromatik birikma bo'lgani uchun) deyiladi. Ular π -komplekslarning xususiy holdir. Metallarning donor vazifasini bajaruvchi to'yinmagan qo'sh va uch bog'li bo'lgan ligandlar bilan hosil qilgan komplekslari π -komplekslar deyiladi. Mumtoz misol sifatida $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ tarkibli Tseyze tuzini keltirish mumkin. Uning ichki sferasida to'yinmagan qo'shbog'li etilen C_2H_4 molekulasi platina (II) ioni bilan $\text{C}=\text{C}$ qo'sh bog'ining π -elektron buluti hisobiga (I) formulada ko'rsatilganidek bog'langan (π -kompleks):



(II) formula qo'sh yadroli π -kompleksga misol bo'ladi.

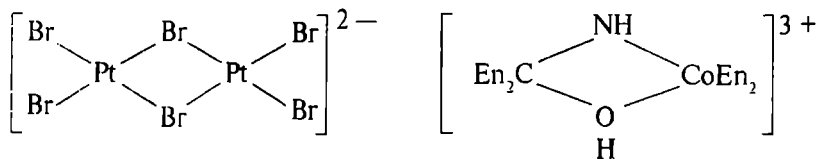
Kompleks birikmalarni kation, anion va noelektrolit (aniqrog'i — kuchsiz elektrolit) turlari mavjud. *Kation komplekslarining* ichki sferasining zaryadi musbat bo'ladi. Masalan, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{PtEn}_2]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NCS})_2\text{En}_2]^+$.

Anion turidagi komplekslar ichki sferasining zaryadi manfiy bo'ladi, masalan $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, $[\text{HgJ}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ va hokazo.

Noelektrolit komplekslarning ichki sferasida hech qanday elektirik zaryad bo'lmaydi. Masalan, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{DMG})_2]$, bunda NDMG — dimetilglioksim molekulasini ($\text{H}_3\text{CC}=\text{NOH}$)₂, $[\text{ZnL}_2]$, bu yerda HL — 8-oksixinolin molekulasini va hokazo.

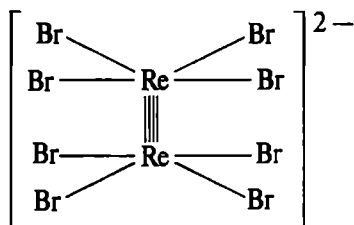
Agar kompleksda faqat bitta kompleks hosil qiluvchi metall bo'lsa, bunday kompleks bir yadrolik (monoyadrolik) kompleks deyiladi. Masalan, tarkibida faqat bitta palladiy (II) atomi bo'lgan $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ kompleksi — bir yadrolik, ikkita platina (II) atomi bo'lgan $[\text{Pt}_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^-$ — ikki yadrolik (biyadrolik) kompleks deyiladi. Ko'p yadrolik (poliyadrolik) komplekslar ham mavjud.

Quyida ularning ayrim namunalari ko'rsatilgan: anion turidagi platina (II) va kation turidagi kobalt (III) komplekslari:

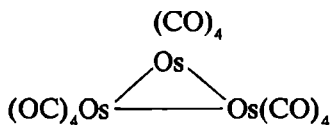


bunda: E_n — etilendiamin molekulasini.

Anion turidagi reniyning biyadrolik kompleksi:

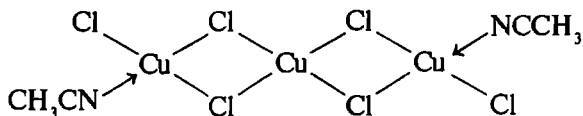


Osmiyning uch yadrolik neytral karbonillik kompleksida

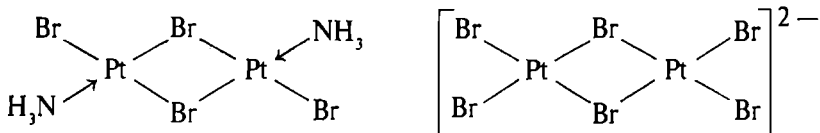


uchta osmiy atomi o'zaro birikkan.

Uch yadrolik neytral mis (II) kompleksi quyidagi tuzilishga ega:



Agar poliyadrolik kompleksdagi metall atomlarining kimyoviy tabiati bir xil bo'lsa, ular **gomometallik komplekslar** deb ataladi. Agar poliyadrolik kompleksdagi metall atomlarining kimyoviy tabiati har xil bo'lsa, bunday komplekslar geterometallik komplekslar deyiladi. Masalan, quyida keltirilgan ikki kompleksdan



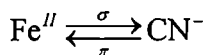
birinchisida ikkala metall ham platina (II) bo'lgani uchun u — gomometallik, ikkinchisida esa biri platina, ikkinchisi palladiy atomi bo'lgani uchun — geterometallik kompleksga mansub.

Poliyadrolik kompleksda bir vaqtning o'zida ikki yoki uchta metall atomlari bilan bog'langan ligand *ko'priqli ligand* deyiladi. Masalan, yuqoridagi misollarda ko'rsatilganidek, ikkita xloroligand va ikkita bromoligandlar ko'priq vazifasini o'tamoqda. Ko'p yadrolik komplekslarda ham metall-metall bog'lanish mavjud bo'la oladi.

Metall-metall bog'lar, odatda, uchtadan ortiq bo'lgan hollarda ularni *klasterli birikmalar* yoki *klasterlar* ("klaster" o'zbekcha shingil, gujum ma'nosini anglatadi) deyiladi.

Metall-ligand bog'i, ta'kidlab o'tilganidek, bir, qo'sh, uch (ba'zi komplekslarda metall-metall bog'lanishi hatto to'rt) bog'li bo'lishi mumkin. Masalan, mis (II)ning tetraaminlik kompleksida $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ to'rtta oddiy qutbli kovalent koordinatsion, donor-akseptor bog'lanish CuNH_3 bor. Cu(II) — ammiak koordinatsion bog'larining har biri ammiak molekulasidagi "erkin" elektron juftini ammiak molekulasidan mis (II)ning bo'sh orbitalariga tortilishi hisobiga hosil bo'ladi va yozuvda donordan akseptorga yo'nalgan strelka bilan belgilanadi. Shunday qilib, elektron juft (beruvchi) donor — ammiak molekulasi, elektron juftining (qabul qilib oluvchi) akseptor — mis (II) ionidir. Elektron juftlarni umumlashuvi hisobiga to'rtta (mis (II) ammiak) koordinatsion bog' hosil bo'ladi.

Ferrosianid kompleks ionida $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, oltita temir (II) -sianoguruh, koordinatsion bog'i mavjud bo'lib, ularni shartli ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:



Bu kovalent bog'lar — qo'sh kovalent (qutbli) bog'lardan iborat bo'lib, biri donor-akseptor σ -tabiatli, ikkinchisi dativ σ -tabiatga ega. Dativ bog'lanish mexanizmini taqriban quyidagicha tasvirlash mumkin.

Sianid ionida CN^- "erkin" elektron jufti bo'lib, kompleks hosil bo'lish jarayonida u temir (II) atomiga tortiladi, natijada liganddan metallga yo'nalgan σ -donor-akseptor bog'i hosil bo'ladi. Bundan tashqari, $3d^6$ elektron konfiguratsiyali temir (II) atomi o'z

d-elektronlarini sianoguruhning bo'sh (kovaklashtiruvchi) molekulyar π -orbitaliga o'tkazishi mumkin, natijada π -dativ (metall dan ligandga yo'nalgan) koordinatsion bog' hosil bo'ladi. Ligand (sianoguruh)ni ham metall (temir (II)) atomining elektronlarini umumlashuvi hisobiga temir (II)-sianoguruh kovalent (qutbli) koordinatsion qo'sh bog'i hosil bo'ladi. Elektron bulutini oltita koordinatsion bog' bo'ylab ana shunday bir tekis taqsimoti natijasida temir atomidagi musbat zaryad ikkiga va sianoguruh zaryadi manfiy birga teng bo'lmay qoladi. Boshqacha aytganda, ferrosianid ioni $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tarkibida haqiqiy Fe^{2+} kationi va CN^- anionlari mavjud bo'lmay kompleks hosil qiluvchi metallning ligandlar bilan hosil qilgan mustahkam kompleks ion mavjud bo'ladi.

Ana shunday manzara boshqa metall komplekslariga ham xos bo'lib, ularda ko'p zaryadli metall kationlari aslida mavjud emas, chunki kompleks "alohida" ionlardan emas, balki markaziy metall atomi va elektronlarini umumlashtirib yuborgan ligandlarni mustahkam birikmasidan iborat. Shuning uchun metallarning koordinatsion birikmalari haqida so'z yuritilganda, kompleks hosil qiluvchi metallni ion deb atash joiz emas, balki uning holatini (oksidlanish darajasini) ko'rsatish to'g'ri bo'ladi, masalan, temir (II), lekin Fe^{2+} ioni emas; kumush (I), lekin Ag^+ kationi emas; qalay (IV), lekin Sn^{4+} ioni emas, vismut (III), lekin Bi^{3+} ioni emas va hokazo.

Shuningdek, kompleksning ichki sferasidagi rasman manfiy zaryadli ligandlarni anion deb atash noto'g'ri bo'ladi, masalan, sianoguruh, sianid ioni CN^- emas; nitroguruh, nitrit ioni NO_2^- emas; xloroligand xlorid ioni Cl^- emas va hokazo.

Umuman olganda, kompleks hosil qiluvchi markaziy metall atomidagi samarali musbat zaryad uning oksidlanish darajasining qiymatidan kichikroq (kamroq) bo'ladi.

Shuni ta'kidlash lozimki, bu aytilgan fikrlar ichki koordinatsion sferadagi zarralarga tegishli. Tashqi sferada esa zaryadlari ion holatlariga mos bo'lgan kation va anionlar bo'ladi. Masalan, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kompleksining tashqi sferasida to'rtta kaliy kationi K^+ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ kompleksining tashqi sferasida xlorid ioni Cl^- mavjud va hokazo.

Koordinatsion bog‘ tabiatini yuqorida keltirilgan bayoni qisqa va soddalashtirilgan bo‘lib, unda haqiqiy manzarani faqat sifatii shakli ochilgan, holos. Metallarning koordinatsion birikmalari-dagi kimyoviy bog‘ tabiati uch xil yondashuv: kristallik maydon nazariyasi, valent bog‘lar usuli va molekular orbitallar nazariyalari asosida tushuntiriladi.

Metall komplekslarida markaziy metallni “oddiy” birikmalarida kuzatilmaydigan g‘ayri oddiy valent holatlar kuzatiladi: nol, yuqori, past, musbat oksidlanish darajalari va hatto manfiy *oksidlanish darajasi* (metall anioni) bo‘lishi mumkin.

Metallarning g‘ayri oddiy valent holatlari karbonillik (ligand-uglerod oksidi CO), sianidlik (ligand — sianoguruh), ftoroguruhli (ligand — F^-) anioni va ba’zi boshqa, elektron bulutini beruvchi va ayni holda o‘ziga tortuvchi ligandlari bo‘lgan komplekslarda kuzatiladi. Masalan, $[Cr(CO)_5]^{2-}$, $[Mo(CO)_5]^{2-}$, $[W(CO)_5]^{2-}$, $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Co(CO)_4]^-$ karbonil komplekslarda markaziy metallining valent holati mos ravshda xrom (2-), molibden (2-), volfram (2-), temir (2-), kobalt (1-). $[PtF_6]^-$, $[NiF_6]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{4-}$, $[CuF_6]^{3-}$, $[AgF_4]^-$ komplekslarida ham g‘ayri oddiy oksidlanish darajalar: platina (V), nikel (IV), nikel (I), nikel (0), mis (III), kumush (III) namoyon bo‘lmoqda. Ba’zi kristall kompleks birikmalarda, masalan, ishqoriy metallarning kraun efirli komplekslarda ishqoriy metall anionlari, masalan, natriy anioni Na^- topilgan.

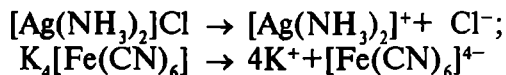
Markaziy metall atomi g‘ayri oddiy oksidlanish holatida bo‘lgan boshqa komplekslar misollarini ko‘plab keltirish mumkin. Bunday komplekslarda markaziy metall atomini g‘ayri oddiy oksidlanish darajasi va barqarorlik sababini molekular orbitallar nuqtayi nazaridan tushuntiriladi.

Komplekslarning ichki sferasining geometrik konfiguratsiyasi (fazoviy tuzilishi) markaziy metall atomi, ligand tabiati hamda tashqi sferasiga ko‘ra turlicha: chiziqli, uchburchak, kvadrat, tetraedr, oktaedr, piramida, bipiramida va hokazo shakllarda bo‘lishi mumkin. Kompleks strukturasi (tuzilishi) rentgenostruktura va spektral usullar vositasida aniqlanadi.

7.3. Kompleks birikmalar eritmasidagi muvozanat. Barqarorlik va qarorsizlik doimiylari

Kation va anion komplekslar, odatda, suvda oson eriydi. Ularning suvli eritmalarida kimyoviy muvozanat qaror topadi, ba'zan bunday muvozanat ancha murakkab bo'ladi. Noelektrolit komplekslar, odatda, suvda oz eriydi, erigan qismi kuchsiz elektrolit sifatida namoyon bo'ladi.

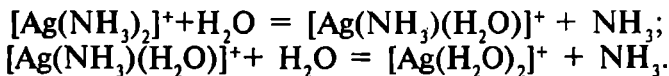
Masalan, kumushning ammiakli kompleksi $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ yoki kaliy ferrosianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ suvda eritilganda avval birlamchi elektrolitik dissotsiatsiya boradi, bunda kompleksning tashqi sfera ionlari ajralib ketadi:



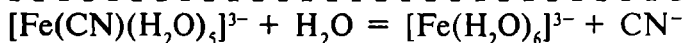
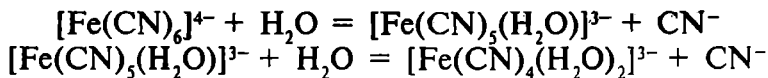
Tashqi sferasida ioni bo'lgan kompleksning birlamchi dissotsiatsiyasida kompleks kuchli elektrolit sifatida ionlarga to'liq dissotsilanadi.

So'ngra kompleksning ikkilamchi dissotsiatsiyasi sodir bo'lib, bunda kuchsiz elektrolit sifatida ichki sfera ligandlari ajraladi.

Masalan, kumushning ammiakli kompleks ioni dissosilanganda ichki sferadagi ammiak molekulari bosqichli ravishda suv molekulariga almashadi:



Shunga o'xshash ferrosianid ioni ham:

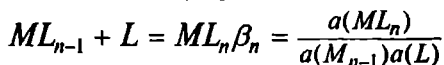
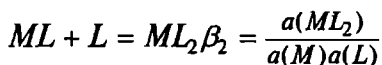
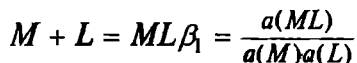


Kompleks ichki sferasi dissotsiatsiyasining har bir bosqichi o'zining kimyoviy muvozanat doimiysi bilan tavsiflanadi.

Yuqorida keltirilgan kimyoviy tenglamalarda kompleksning ichki sferasidan ajralib chiqayotgan ligand o'rni suv molekulari bilan egallanishi ko'rsatilgan. Amalda kompleks ion dissotsiatsiya-

si yozilgan tenglamada ixchamlik ma'nosida suv ko'rsatilmaydi. Biz ham keyingi boblarda ana shu odatga amal qilamiz.

Umumiy holda kompleks hosil bo'lish muvozanatini ko'rib chiqamiz. Aytaylik, M — metall ioni L ligand molekulalarini bosqichma-bosqich biriktirib, qator komplekslar hosil qilmoqda (soddalashtirish maqsadida quyidagi reaksiyalarda zaryadlar ko'rsatilmadi):dissotsiatsiyasi



Bu formulalarda barcha faolliklar muvozanat holati uchun, $\beta_1, \beta_2 \dots \beta_n$ — muvozanatning haqiqiy termodinamik doimiylari, ya'ni kompleks hosil bo'lishning alohida bosqichi muvozanat doimiylaridir. Kompleks hosil bo'lishi bosqichli muvozanat doimiylarining ko'paytmasi kompleks hosil bo'lish to'liq muvozanat doimiysiga teng:

$$M+nL = ML_n; \quad (7.1)$$

$$\beta = \frac{a(ML_n)}{a(M)a(L)^n}; \quad (7.2)$$

$$\beta = \beta_1 \cdot \beta_2 \dots \cdot \beta_n. \quad (7.3)$$

Agar (o'ta suyultirilgan eritmalar kabi) reagentlarning faollik koeffitsiyentlari 1 ga teng bo'lsa, muvozanat faolliklari muvozanat konsentratsiyalariga teng. U holda kompleksning barqarorlik doimiysi uning konsentratsion barqarorlik doimiysiga teng bo'ladi:

$$\beta = \frac{|ML_n|}{[M][L]^n}, \quad (7.4)$$

bunda barcha konsentratsiyalar muvozanat konsentratsiyalaridir.

Ion kuchining katta ($J_k = 1-4$) va doimiy qiymatida faollik koeffitsiyenti 1 dan keskin farq qilsa ham, eritma o'ta suyultirilgan bo'lmasa ham, barqarorlikning konsentratsion doimiysi o'zgarmas bo'ladi.

Barqarorlik doimiysi qancha katta bo'lsa, kompleksning eritmadagi barqarorligi shuncha katta bo'ladi va metall ionlari M kompleksga to'liqroq bog'lanadi.

Umumiy holda kompleksning dissotsiatsiyasi (zaryadlari ko'rsatilmagan):



quyidagi to'liq, haqiqiy termodinamik muvozanat doimiysi (qarorsizlik doimiysi, beqarorlik doimiysi, kompleksning dissotsiatsiya doimiysi) bilan tavsiflanadi K_q :

$$K_q = \frac{a(M)a(L)^n}{a(ML_n)} \quad (7.5)$$

Yuqoridagi kabi *bosqichli qarorsizlik doimiylari*:

$$ML_n = ML_{n-1} + L \quad K_{q,n} = \frac{1}{\beta_n} = \frac{a(ML_{n-1})a(L)}{a(ML_n)}$$

$$ML_{n-1} = ML_{n-2} + L \quad K_{q,n-1} = \frac{1}{\beta_{n-1}} = \frac{a(ML_{n-2})a(L)}{a(ML_{n-1})}$$

$$ML = M + L \quad K_q = \frac{1}{\beta} = \frac{a(M)a(L)}{a(ML)}$$

Tabiiyki (to'liq yoki bosqich) barqarorlik doimiylari, qarorsizlik (beqarorlik) doimiysining teskari qiymatiga teng:

$$\beta = 1/K_q \quad (7.6)$$

Barcha bosqichlar qarorsizlik doimiylarini ko'paytmasi kompleksning to'liq qarorsizlik doimiysiga tengligini ko'rsatish qiyin emas:

$$K_{q,1} K_{q,2} \dots K_{q,n} = K_q$$

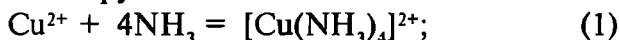
Komplekslarning barqarorlik doimiylari, odatda, juda katta son bo'lgani sababli ularning asl qiymatlarini o'rniga o'nli logarifmlari keltiriladi $\lg\beta$. Qarorsizlik konstantalarini ko'rsatkichlarda ifodalash qabul qilingan:

$$pK_q = -\lg K_q$$

Aytish lozimki, adabiyotlarda turli mualliflar barqarorlik doimiysi va qarorsizlik doimiysini turlicha belgilaganlar. Biz esa barqarorlik doimiysini β harfi orqali (indeksli yoki indeksiz), qarorsizlik doimiysini K_q kabi (tegishli indeks bilan yoki indeksiz) belgilab boramiz.

Haqiqiy termodinamik barqarorlik va qarorsizlik doimiylari (agar ular muvozanat faolliklari orqali ifodalangan bo'lsa) faqat reagentlar, erituvchi tabiati va haroratgagina bog'liq bo'lib, konsentratsiyaga bog'liq emas. Konsentratsion barqarorlik va qarorsizlik doimiylari (ya'ni muvozanat konsentratsiyalari orqali ifodalangan doimiylik) yuqorida keltirilgan omillardan tashqari eritmaning konsentratsiyasi va ion kuchiga ham bog'liq bo'ladi. Shuning uchun kompleksning barqarorlik yoki qarorsizlik doimiysining son qiymati keltirilganda muvozanatning tegishli tenglamasidan tashqari faqat haroratnigina emas, balki ion kuchini J_x ham ko'rsatish kerak.

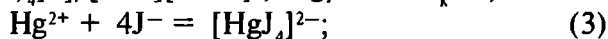
Bayon etilgan fikrlarni tushuntirish maqsadida ba'zi komplekslarning 20—30°C haroratda suvli eritmalarda to'liq barqarorlik konstantalari logarifmni qiymatlarini keltiramiz:



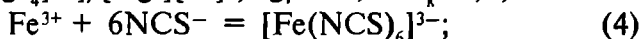
$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}; \lg\beta = 12,03 \quad J_k = 0;$$



$$\beta = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^-}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}; \lg\beta = 33 \quad J_k = 0;$$

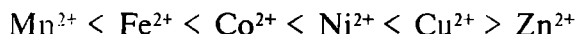


$$\beta = \frac{[\text{HgJ}_4]^{2-}}{[\text{Hg}^{2+}][\text{J}^-]^4}; \lg\beta = 29,83 \quad J_k = 0,5;$$



$$\beta = \frac{[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}}{[\text{Fe}^{3+}][\text{NCS}^-]^6}; \lg\beta = 3,23 \quad J_k = 0.$$

Tarkibi va tuzilishi bir xil va ligandlari kislorod yoki azot donor atomi orqali markaziy atomga koordinatlangan turli metall komplekslarining barqarorlik doimiylari quyidagi tartibda o'zgarishi



tajriba asosida aniqlangan. Bu tartib *Irving—Uilyams qatori* deb ataladi va uning nazariy asosi ham mavjud.

Fikrimiz isboti sifatida 7.1- jadvalda ko'rsatilgan metallar qatorini $[M(NH_3)_2]^{2+}$ va $[M(NH_3)_4]^{2+}$ tarkibli ammiakli komplekslarining xona haroratidagi, (ion kuchi $J_k=0$, marganes (II) uchun $J_k=2$) barqarorlik doimiylari keltirilgan.

7.1 -jadval

**Metallar ammiakli komplekslari
barqarorlik doimiylarining logarifmlari**

Kompleks	lgβ					
	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
$[M(NH_3)_2]^{2+}$	1,3	2,2	3,5	4,79	7,35	4,43
$[M(NH_3)_4]^{2+}$	—	3,7	5,07	7,47	12,03	9,08

Komplekslarning barqarorlik doimiylari eritmadagi zarralarning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblash va komplekslarning nisbiy barqarorligini baholash imkonini beradi. Agar, masalan, organizm biror metall birikmalari bilan o'ta to'yingan bo'lsa, bu odatda turli darajadagi zaharlanishga olib keladi, organizmga turli antidot — zaharsiz ligandlar (ba'zi kompleksonlar, unitiol va boshqalar) kiritiladi. Ular tanani zaharlovchi metallar bilan barqaror, eruvchan komplekslar hosil qilib, ularni organizmdan tabiiy yo'l bilan chiqarib yuboradi. Agar aksincha, organizmda qaysi bir metall yetishmayotgan bo'lsa (masalan, kamqonlikda temir moddasining yetishmasligi), unda organizmga shu metallning o'rtacha barqarorlikdagi kompleks birikmalari yuboriladi.

7.4. Komplekslarning shartli barqarorlik doimiylari

Kompleks birikmaning eritmasida ligandlar turli shakllarda mavjud bo'lib, kompleks hosil bo'lish muvozanatidan tashqari boshqa, qo'shimcha muvozanatlarda ham ishtirok etishi mumkin. Agar, masalan, erkin ligand sezilarli asosli xossaga ega bo'lsa (ko'p uchraydigan tipik holat) u kislotalar bilan ta'sirlashib,

ularning protonini biriktirib oladi. Bunday yonaki jarayonlarning turlari ko'p. Eritmadagi ligandning barcha shakllarini hisobga olish maqsadida, shaklan konsentratsion barqarorlik va qarorsizlik doimiylariga o'xshash kompleksning **shartli konsentratsion barqarorlik doimiysi** yoki **shartli konsentratsion qarorsizlik doimiysi** tushunchalari kiritilgan.

Eritmada (7.1) muvozanati mavjud bo'lib, uning konsentratsion barqarorlik doimiysi (7.4) bo'lsin. Unda shartli konsentratsion barqarorlik doimiysi β' (7.7) formulasi bilan ifodalanadi (soddalik uchun zarralar zaryadlari ko'rsatilmagan):

$$\beta' = \frac{[ML_n]}{[M][C_L]^n}. \quad (7.7)$$

Bu tenglamada $[ML_n]$ va $[M]$ tegishlicha kompleks va kompleks hosil qiluvchi metallning muvozanat konsentratsiyalari, $[C_L]$ — ichki sfera tarkibidagi bog'langan liganddan tashqari eritmadagi uning barcha shakllari konsentratsiyalarining yig'indisi.

Shartli qarorsizlik doimiysi uchun ham shunga o'xshash ifodani (zarralar zaryadlari ko'rsatilmagan) yozish mumkin:

$$K'_q = \frac{[M] \cdot [C_L]^n}{[ML_n]}. \quad (7.7')$$

$[L]/[C_L]$ **nisbati ligandning faol ulushi** deb ataladi (α - ulush, raqobatdosh reaksiyalar koeffitsiyenti). U eritmada, kompleksga bog'lanmagan, erkin holda mavjud ligandlarning molyar ulushini anglatadi:

$$\alpha = [L]/[C_L] \text{ va } [L] = \alpha [C_L] \quad (7.8)$$

Aytish lozimki, ba'zan raqobatdosh reaksiyalar koeffitsiyenti deganda α emas, balki uning teskari qiymati ($1/\alpha$) tushuniladi.

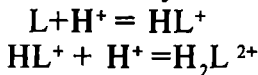
Kompleksning konsentratsion barqarorlik doimiysi β bilan uning shartli konsentratsion barqarorlik doimiysi β' orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$\beta = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M][C_L]^n} \frac{1}{\alpha^n} = \frac{\beta'}{\alpha^n}. \quad (7.9)$$

(7.9) formuladan β va β' orasida quyidagi bog'lanish: $\beta = \beta' / \alpha^n$ borligi ko'rinib turibdi.

Shartli barqarorlik va beqarorlik doimiylari aslini olganda biror kimyoviy muvozanatning haqiqiy termodinamik doimiysi bo'la olmaydi. Ularning son qiymatlari reaksiya sharoiti o'zgarishi bilan o'zgarib ketadi. Shunday bo'lsada, ulardan, ligandlar ishtirok etayotgan raqobatdosh yonaki reaksiyalarni hisobga olish maqsadida, amaliy hisoblarda foydalaniladi.

Masalan, Brensted-Louri bo'yicha asos bo'lgan L ligand (7.1) kompleks hosil bo'lish reaksiyasidan tashqari raqobatdosh:



reaksiyalarda qatnashayotgan bo'lsin.

HL^+ va H_2L^{2+} kislotalarning kislotali dissotsiatsiya doimiylari K_1 va K_2 mos ravishda

$$K_1 = \frac{[H^+][L]}{[HL^+]} \quad \text{va} \quad K_2 = \frac{[H^+][HL^+]}{[H_2L^{2+}]}$$

Ana shu tenglamalardan foydalanib, $[HL^+]$ va $[H_2L^{2+}]$ muvozanat konsentratsiyalarini topamiz:

$$[HL^+] = [H^+][L]/K_1; \quad [H_2L^{2+}] = [H^+][HL^+]/K_2 = [H^+]^2[L]/K_1K_2.$$

Ayni holda ligandning (kompleksga bog'langanidan tashqari) barcha shakl konsentratsiyalarini yig'indisi:

$$\begin{aligned} [C_L] &= [L] + [HL^+] + [H_2L^{2+}] = [L] + [H^+][L]/K_1 + [H^+]^2[L]/K_1 \cdot K_2 = \\ &= [L](1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2). \end{aligned}$$

α deb belgilangan ligandning α -ulushi tushunchasini kiritib:

$$[L]/[C_L] = 1/(1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2) = \alpha_L.$$

Endi (7.8) tenglamaga muvofiq:

$$\frac{1}{\alpha_L} = \frac{[C_L]}{[L]} = 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2}$$

Ko'rilayotgan misol uchun (7.7), (7.9) tengliklarga muvofiq:

$$\beta' = \frac{[ML_n]\alpha_L^n}{[M][L]^n} = \beta\alpha_L^n = \frac{\beta}{1 + [H^+]/K_1 + [H^+]^2/K_1K_2}$$

Xulosa: kompleksning shartli barqarorlik doimiysi β' eritmaning pH qiymati, ya'ni undagi vodorod ionlari konsentratsiyasiga bog'liq.

Boshqa turdagi raqobatdosh yonaki reaksiya (muvozanat)lar bo'lgan hollar uchun ham kompleksning shartli barqarorlik doimiysini hisoblash tenglamasini chiqarish mumkin.

Uqdirish lozimki, kiritilgan shartli barqarorlik doimiysi tushunchasi nisbatan sodda (7.1) muvozanat uchungina o'rinli. Boshqa hollarda, konkret holga qarab shartli barqarorlik doimiysining ma'nosi o'zgaradi. Masalan, metallar kompleksonatlarning (metallni to'rt asosli etilendiamin tetrasirka kislotaga H_4Y bilan komplekslarining) shartli barqarorlik doimiysi deganda

$$\beta' = \frac{[M_{MY}]}{[C_M][C_Y]},$$

bunda $[C_{MY}]$ — ayni metallni eritmadagi barcha shakl kompleksonatlari muvozanat konsentratsiyalarining yig'indisi ($[MY]$, $[MHY]$, $[MOHY]$ va boshqalar; kompleks zaryadlari ko'rsatilmagan); $[C_M]$ — metall ionining kompleksonatga kirmagan barcha shakl muvozanat konsentratsiyalarining yig'indisi ($[M]$, $[MOH]$ va boshqalar; zaryadlari ko'rsatilmagan); $[C_Y] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y]$.

Shartli barqarorlik doimiylarining boshqa formulalari ham mavjud. Umumiy holda shartli barqarorlik doimiysi tushunchasi kiritilgan hamma hollarda ham reaksiya ishtirokchilarining muvozanatdagi konsentratsiyalari o'rniga barcha shakllari umumiy (ba'zan — analitik) konsentratsiyalari yoziladi.

Eritmada kompleks hosil bo'lish jarayonini tavsiflashda qo'llaniladigan boshqa ba'zi tushunchalar

Kompleks hosil bo'lishini tushuntirishda barqarorlik, qarorsizlik doimiylari, raqobatdosh reaksiyalar koeffitsiyentidan tashqari komplekslanish funksiyasi $F(L)$, taqsimlanish funksiyasi α_i va hosil bo'lish funksiyasi tushunchalari ham qo'llaniladi.

Komplekslanish funksiyasi $F(L)$ quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$F(L) = \frac{[C_M]}{[M]} = \frac{1}{\alpha_M},$$

bunda $[C_M] = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$ metall ionini analitik konsentratsiyasi, ya'ni eritmadagi metall ionining barcha mavjud shakllari konsentratsiyalarining yig'indisi, $[M]$ — komplekslanmagan erkin metall ionlarining muvozanat konsentratsiyasi. Shunday qilib, komplekslanish funksiyasi $F(L)$ metall ionlarining umumiy yig'indi konsentratsiyasining uning komplekslanmagan shakli muvozanat konsentratsiyasiga nisbatidir.

Taqsimlanish funksiyasi α_i quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\alpha_i = [ML_i] / [C_M],$$

bunda $[ML_i]$ — i - kompleksni, $i=1,2,3\dots$ eritmadagi muvozanat konsentratsiyasi. Binobarin, taqsimlanish funksiyasining ma'nosi eritmadagi i - kompleksning $[ML_i]$ molar ulushini (α -ulushi) anglatadi.

Hosil bo'lish funksiyasi \bar{n} quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$\bar{n} = [C_L'] - [L] / [C_M],$$

bunda

$$[C_L'] = [L] + [ML] + 2[ML_2] + 3[ML_3] + \dots + n[ML_n]$$

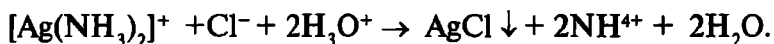
— ligandning analitik konsentratsiyasi.

Boshqacha aytganda, hosil bo'lish funksiyasi bu o'rtacha koordinatsion son (*ligandlarning o'rtacha soni*) bo'lib, bitta markaziy kompleks hosil qiluvchi metall atomiga bog'langan ligandlar sonini anglatadi.

7.5. Eritmada kompleks hosil bo'lish jarayoniga ta'sir etuvchi omillar

Muhit pH qiymatining ta'siri. Kompleks hosil bo'lish jarayoni yoki ligandlarni yonaki, raqobatdosh reaksiyalarida vodorod ionlari ishtirok etgan hollarda, eritma pH muhitini o'zgarishi kompleks hosil bo'lish jarayoniga sezilarli ta'sir etadi.

Masalan, kumushning ammiakli kompleksi $[Ag(NH_3)_2]^+$ neytral va kuchsiz ishqoriy sharoitda mavjud bo'lib, kislotali sharoitda bu kompleks, kumush xlorid oq cho'masini hosil qilib, parchalanadi:



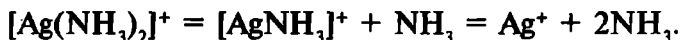
Ko‘pincha, metall ionlarini kompleksga to‘liq bog‘lash maqsadida, kompleks hosil bo‘lish reaksiyasi kuchsiz ishqoriy sharoitda olib boriladi.

Bunday sharoitda vodorod ionlarining ligandga birikish ehtimoli kamayib, ligandning muvozanat konsentratsiyasi ortadi, (7.1) muvozanat o‘ng tomonga siljiydi, ya’ni metall ionlarini kompleksga bog‘lanish darajasi ortadi. Ammo metall ionlari gidrolizlanib, gidroksidlar hosil qilmasligi uchun kuchli ishqoriy sharoitda kompleks hosil bo‘lish reaksiyasi, odatda, olib borilmaydi.

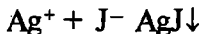
Ligand konsentratsiyasini ta’siri. Ligandning konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo‘lsa metall ionlari kompleksga shunchalik to‘liq bog‘lanadi. Haqiqatan, ligand L konsentratsiyasi ortganda (7.1) muvozanat o‘ngga siljiydi va “erkin” metall ionlarining konsentratsiyasi kamayadi.

Kompleks hosil qiluvchi metall bilan oz eruvchan birikma hosil qiluvchi begona ionlarning ta’siri. Eritmaga begona ionlarni qo‘shilishi ba’zan kompleksni parchalanishiga olib keladi.

Misol uchun, kumushning ammiakli kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ eritmasidagi muvozanatini (ichki sferadagi ammiak molekulari o‘mini oluvchi suv molekularini ko‘rsatmagan holda) ko‘rib chiqamiz:



Bu kompleks ancha barqaror bo‘lgani (xona haroratida barqarorlik doimiysi β ning logarifmi $\lg\beta=7,21$) uchun oddiy sharoitda bu muvozanat chapga $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks hosil bo‘lish tomoniga siljigan bo‘ladi. Eritmaga yodid J^- ionlari kiritilsa, kumush yodidni eruvchanlik ko‘paytmasi $K_s^0(\text{AgJ})=8 \cdot 10^{-17}$, kumush xloridnikidan $K_s^0(\text{AgCl})=1,78 \cdot 10^{-10}$ bir necha tartibga kichik bo‘lgani sababli



reaksiyasi boradi va kumush AgJ yodid cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Eritmaning ion kuchi ta’siri. Eritmani ion kuchi o‘zgariganda ionlarning muvozanat faolliklari, binobarin, reagentlarning muvozanat konsentratsiyalarning nisbati o‘zgarishi sababli eritma ion kuchining o‘zgarishi ham kompleks hosil bo‘lish muvozanati jarayoniga ta’sir etadi.

Haroratning ta'siri. Barqarorlik va beqarorlik doimiylari ham boshqa har qanday kimyoviy muvozanat doimiysi kabi haroratga bog'liq, shuning uchun harorat o'zgarganda kompleks hosil bo'lish muvozanati u yoki bu tomonga siljishi muqarrar.

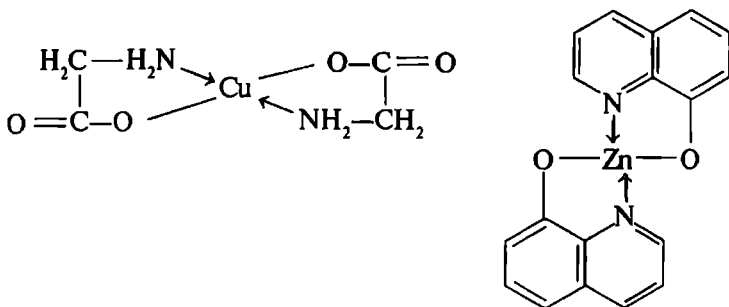
7.6. Tahlilda qo'llaniladigan kompleks birikma turlari

Kimyoviy tahlilda kompleks birikmalarning barcha turlari: kationli, anionli, noelektrolit komplekslar, noorganik va organik ligandli komplekslar, mono va poliyadrolik komplekslar va hokazolar, qo'llaniladi. Kimyoviy tahlilda ko'proq qo'llaniladigan komplekslarni ba'zi eng muhim turlarini ko'rib chiqamiz.

Ichki kompleks birikmalar (IKB)

Bir xil yoki turli bidentat (odatda organik) asidogligandlarning bitta kompleks hosil qiluvchi metall atomiga bir manfiy zaryadli va bir neytral donor guruhi orqali bog'lanib, bir xil yoki turli ichki metallik halqa (xelat halqasi) hosil qiluvchi tashqi sferasida ion saqlamagan noelektrolit komplekslar *ichki kompleks birikmalar (IKB)* deb ataladi.

IKB ga misol sifatida mis (II) glitsinati va rux oksixinolinatni keltirish mumkin:

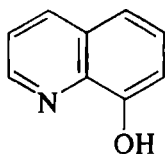


Mis (II) glitsinati mis (II) ni α -aminosirka kislota (glitsin) anioni bilan hosil qilgan IKB bo'lsa, rux oksixinolinati ruxning 8-oksixinolin qoldig'i bilan hosil qilgan suvda oz eruvchan kompleks birikmasi bo'lib, rux kationini ochishda ishlatiladi.

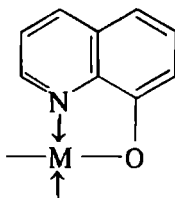
IKB turkumiga amaliy ahamiyati katta bo'lgan MLn tarkibli (L—8-oksixinolinning fenol gidroksilidagi protoni ajralgan qoldig'i,

n- metallning oksidlanish darajasi) metall oksixinolinatlari, kabi metallarning oksioksimlar, nitrozogidroksilamin, nitrozofenol va turli aminokislotalar bilan hosil qilgan komplekslari ham kiradi.

IKB xelat kompleks birikmalarni xususiy holidir. Bir xil yoki turli manfiy zaryadli yoki neytral polidentat (organik yoki noorganik) ligandlar bilan bir yoki bir necha, bir xildagi yoki har xil xelat halqalar hosil qiluvchi komplekslar xelat kompleks birikmalar (XKB) deyiladi. "Xelat" (chelate — ombursimon) atamasi 1920-y. Morgan va Dryu tomonidan kiritilgan. IKB dan farqli ravishda xelat komplekslar kation, anion yoki noelektrolit ko'rinishida bo'lishi, bir vaqtning o'zida bitta yoki bir necha polidentat va monodentat ligand bo'lib, tashqi sfera ionlari bo'lishi yoki bo'lmasligi ham mumkin. Ba'zan (har doim emas) IKB va XKB farqlanmaydi; bitta xelat halqasi bo'lgan komplekslar ham ba'zan IKB deb ataladi. Shuning uchun keng ma'noda hamma IKBni keyingi vaqtlarda (maxsus adabiyotlarda har doim emas) XKB deb ataladi. XKB larda ayni bir polidentat ligand bir yoki bir necha xelat halqalarini hosil qilishi mumkin va ligand bi, tri, tetra, penta, geksadentat bo'lishi mumkin. Masalan, 8-oksixinolinlik (oksinlik) komplekslarda besh a'zolik metall halqasi hosil bo'ladi:



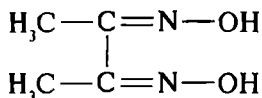
8-oksixinolin



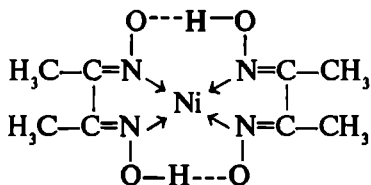
protoni ajralgan 8-oksixinolin qoldig'i bilan hosil bo'lgan metallik halqa

Bunga misol sifatida yuqorida keltirilgan rux va magniy oksixinolinatlarni ML_2 (HL — bilan 8-oksixinolin molekulasini belgilangan) eslash kifoya. Magniy oksixinolinatni to'q yashil rangli cho'kma holida cho'kishi magniy kationini ochishda ishlatiladi.

Metallarning dimetilglioksim bilan hosil qilgan

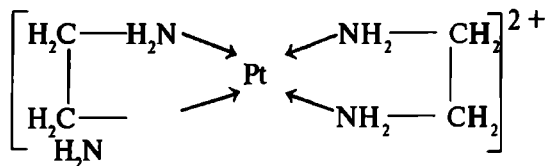


komplekslarida yana murakkabroq metallik halqalar hosil bo‘ladi. Masalan, nikel (II) kompleksida

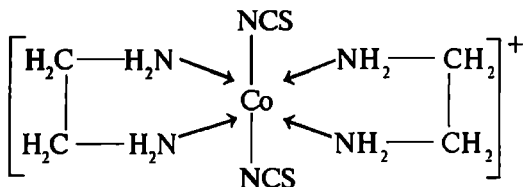


Bu yerda nuqtalar bilan ichki molekular vodorod bog‘lar tasvirlangan. Bu neytral kompleks (nikeldimetilglioksim) suvda oz eruvchan qizil rangli birikma nikel (II) ni aniqlashda qo‘llanadi. Bu kompleks birikma lola rangli va suvda deyarli erimasligi, zaharsizligi sababli ayollar lab ziynati (pomadalarini) tayyorlashda ham ishlatiladi.

Xelat komplekslarini katta guruhini besh a‘zolik metallik halqa hosil qiluvchi etilendiamin $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (odatda, qisqacha En yoki en deb belgilanuvchi) tashkil etadi, masalan, platina (II) kompleksida:



Kobalt (III) etilendiaminli kompleksda ikkita besh a‘zolik metallik halqa bilan bir qatorda hosil bo‘ladi ikkita monodentatli tiosianat guruhleri mavjud:



Bu kompleks kumush (I), vismut (III)larni $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2]$ $[\text{Ag}(\text{NCS})_2]$ va $[\text{CoEn}_2(\text{NCS})_2][\text{Bi}_4]$ holda aniqlashda qo‘llanadi.

Amaliy jihatdan o‘ta ahamiyatli bo‘lgan metallarni Schiff asoslari bilan birikmalari, kompleksnatlar, metallarning ftalosianinlari

porfirinlar, xlorofill, gemogloblin, B₁₂-vitamini, insulin, ferritin va boshqa ko‘p moddalar XKBga mansub.

Polidentat ligandlar, odatda, to‘rt (nisbatan kamroq), besh, olti, yetti a‘zolik metallik halqalar hosil qiladi. Uch a‘zolik yoki ularning soni ettidan katta metallik halqalar juda kam uchraydi. IKB va XKB ko‘proq metall tuzlarini tegishli neytral ligandlar yoki ularning tuzlari eritmaları bilan qulay sharoitda reaksiya olib borilganda hamda ichki sferadagi ligand almashuvi va ichki sferadagi ligand o‘zgartirish reaksiyalarida hosil bo‘ladi. IKB — odatda suvda oz eriydi, ko‘pincha — rangli birikma, suv bilan aralashmaydigan organik erituvchilarda ekstraksiyalanadi (ba‘zan — tarlab ekstraksiyalanish xossasiga ega). XKBlarning ranglari va eruvchanligi metall hamda ligand tabiatiga ko‘ra turlicha bo‘ladi. Bir xil metallarning monodentatli ligandlar bilan hosil qilgan komplekslariga nisbatan IKB va XKB eritmada juda oz (7.2-jadvalga qarang) dissotsilanadi. Besh va olti a‘zolik metall halqali komplekslar barqarorligining yuqori bo‘lishi Chugayevning halqalar qoidasi sifatida ma‘lum.

7.2-jadval

Halqasiz ammiakli va halqali etilendiaminli nikel (II) komplekslari barqarorlik doimiylari β ni solishtirish

Reaksiyalar*	$\lg\beta$
$Ni^{2+} + 2NH_3 = [Ni(NH_3)_2]^{2+}$	5,0
$Ni^{2+} + 4H_3 = [Ni(NH_3)_4]^{2+}$	7,87
$Ni^{2+} + 6H_3 = [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	8,61
$Ni^{2+} + En = [NiEn]^{2+}$	7,51
$Ni^{2+} + 2En = [NiEn_2]^{2+}$	13,86
$Ni^{2+} + 3En = [NiEn_3]^{2+}$	18,28

* Keltirilgan holatlarni hammasida ham nikelni koordinatsion soni 6 ga teng. Koordinatsion sonini 6 gacha to‘ldiruvchi suv molekullari ko‘rsatilmagan.

Olti a'zolik xelat halqali komplekslarga nisbatan besh a'zolik xelat halqali komplekslarning barqarorligi yuqori (7.3-jadvalga qarang).

7.3-jadval

Bir turdagi koordinatsion bog'li 5 va 6 a'zolik metall-halqali mis (II) xelat komplekslarining barqarorlik doimiylari (lgβ)

Reaksiyalar**	Metallik halqa	lgβ
$Cu^{2+} + En = [CuEn]^{2+}$	Besh a'zolik	10,72
$Cu^{2+} + 2En = [CuEn_2]^{2+}$	Besh a'zolik	20,03
$Cu^{2+} + tn = [Cu tn]^{2+}$	Olti a'zolik	9,98
$Cu^{2+} + tn = [Cu tn_2]^{2+}$	Olti a'zolik	17,17

Uch, to'rt va oltidan yuqori a'zolik metall halqali komplekslar 6 a'zolik xelat komplekslarga nisbatan qarorsiz bo'ladi.

IKB va XKB barqarorligi kompleks tarkibida metallik halqalar soni ortgan sari orta boradi, xelat halqali tuzilishda, ayniqsa, besh qirrali xelat halqalarida barqarorlikning ortishi (xelat samarasi) Shvarsenbax (1952) bo'yicha, qulay sterik (fazoviy) joylashuv, elektron samara va ko'p jihatdan statistik entropiya samarasi — halqasiz tuzilishdan halqali tuzilishga o'tganda sistema entropiyasining ortishi va kinetik samara bilan izohlanadi.

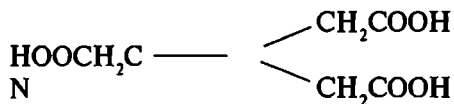
IKB va XKB analitik kimyoda nihoyatda ko'p qo'llaniladi: metallarni aniqlash, cho'ktirish, ajratishda, katalizator sifatida, bo'yoq, farmakologik faol moddalar asosi, vinoning achimasligi uchun antioksidant sifatida, suvni yumshatishda va hokazolar. Analitik kimyoga doir chop etilgan ilmiy ishlarning taqriban uchdan birida IKB yoki XKB ishlatilgan.

Metallar kompleksonatlari — XKB xususiy holi, miqdoriy tahlilda turli metallar kationlarining miqdorini aniqlashda ishlatiladi.

Kompleksonlar — ko‘p asosli polikarbon yoki aminofosforli kislotalar bilan hosil qilgan komplekslari *kompleksonatlar* deyiladi. Komplekson anionlari, odatda, polidentat ligand vazifasini bajaradi.

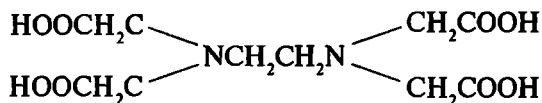
Kompleksonlarga misollar:

a) Komplekson 1 yoki nitrilotrisirka kislota



uch asosli kislota bo‘lib, kompleks hosil qiluvchi metall atomi bilan koordinatsion bog‘ hosil qilishida uning 1 ta azot atomi va 3 ta deprotonlashgan karboksil guruhlarini ishtirok etadi hamda xelat metall halqa hosil bo‘ladi.

b) Komplekson II yoki (etilendiamintetrasirka kislota (EDTSK) — to‘rt asosli organik kislota



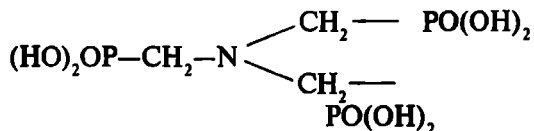
Odatda, H_4Y holda qisqartirib yoziladi.

d) Komplekson III yoki “Trilon B” EDTSKning ikkita vodorod atomi natriyga almashilgan dinatriyli tuzi ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Kristall holda, ikki molekula suv tutgan digidrat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ holda mavjud bo‘ladi. Bu kompleksni juda keng tarqalgan qisqa nomi — EDTA (etilendiamintetraasetat).

EDTA va EDTSK to‘liq deprotonlashgan (protonlari ajralgan) holdagi maksimal dentatligi, 7.1-bo‘limda ko‘rsatilganidek, 6 ga teng, ya‘ni bu ligand ikkala azot atomi va 4 ta, protonlaridan ajralgan, karboksil guruhlarini orqali markaziy metall ioniga koordinatsion bog‘lanib ichki sferada 6 ta koordinatsion o‘rinni egallaydi. Markaziy metall ioni atrofida bir necha xelat halqalari hosil bo‘lishi natijasida hosil bo‘lgan kompleksionatlar yuqori barqarorlikka ega bo‘ladi.

** ligand tn—trimetilendiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

e) nitriлотrimetilenfosфон kisлотasi



polidentat ligandlar turkumiga mansub. Kompleks hosil qiluvchi metall atomi bilan azot atomi va deprotonlashgan fosфон kisлota qoldig'idagi kisлorod atomlari orqali koordinatsion bog'lar hosil qiladi.

Amminlar, yoki amminokomplekslar yoki ammiakatlar yoki metallarni ammiak komplekslari — ichki sferasi markaziy kompleks hosil qiluvchi metall atomiga koordinatsiyalangan ammiak molekularidan tarkib topgan koordinatsion birikmalar. Monodentat ligand vazifasini o'tayotgan ammiak molekulasi **ammin** deb ataladi. Ammiak molekulasi metall atomiga donor-akseptor, koordinatsion bog' vositasida $\text{M} \leftarrow \text{NH}_3$ sxemasiga ko'ra bog'langan. Azot atomi — elektron juft donori, metall atomi esa — juft elektron akseptoridir. Sxemadagi donor akseptor bog'ning belgisidagi nayzaning yo'nalishi, odatda, juft elektronlarini donordan akseptorga yo'nalishini ko'rsatadi. Amminlar kation komplekslardir (masalan, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$). Ko'p hollarda ammiak bilan birga boshqa ligandlari bo'lgan komplekslarni ham amminli komplekslar deb atashadi (masalan, $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$), ammo bunday komplekslarni amminlar deb atab bo'lmaydi. Amminlar kimyoviy tahlilda keng qo'llaniladi.

Aminokomplekslar — metallarning neytral ligandli koordinatsion birikmalari. Ularga, ko'pincha organik ligandli kation turidagi komplekslar kiradi, masalan $[\text{PtPy}_4]\text{Cl}_2$, bunda Py — piridin molekulasi; $[\text{PtEn}_2]\text{Cl}_2$, bu yerda En — odatdagidek, etilendiamin molekulasi va boshqalar.

Asidokomplekslar. Ichki sferasida faqat asidoguruhi, ya'ni manfiy zaryadli ligand vazifasini bajaruvchi kisлota anionlari bo'lgan koordinatsion birikmalar. Asidokomplekslar anion turidagi elektrolit komplekslar turkumiga mansub, masalan $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ va hokazolar. Asidokomplekslar uchun markaziy metall atomi va asidoguruh tabiatiga hamda

tashqi sharoitga muvofiq, ichki sfera ligandlarini boshqa ligandlarga yoki erituvchi molekulasiga almashinish, gidroliz (salvoliz) reaksiyasi, tashqi sfera ionlarini almashinishi va boshqa reaksiyalar xosdir. Asidokomplekslar sifat va miqdoriy tahlilda juda keng qo'llaniladi.

Asidokomplekslarning tipik vakili — **gidroksokomplekslar** ichki sferasida, markaziy atom bilan bog'langan gidroksil OH⁻ guruhi tutgan koordinatsion birikmalardir. Ko'prik vazifasini o'tayotgan, ya'ni ikkita metallga birikkgan OH⁻ guruhi bo'lgan komplekslar *ol*-birikmalar, ko'prik vazifasini o'tayotgan gidrokoguruhlar esa *ol*-guruhleri deb ataladi. Gidroksokomplekslar kation turida (masalan, [Al(H₂O)₄(OH)₂]⁺, [Be(H₂O)OH]⁺ va boshqalar), anion turida (masalan, [Cu(OH)₄]²⁻, [Zn(OH)₄]²⁻, [Sn(H₂O)(OH)Cl₄]⁻, [Pb(OH)₆]⁴⁻ va boshqalar) hamda neytral noelektrolit kompleks holida (masalan, [Sn(H₂O)₂Cl₃(OH)], [CrPy(H₂O)(OH)₃], bunda P_y — piridin molekulasini va boshqalar) mavjud bo'lishi mumkin.

Ba'zan kation va anion turidagi gidroksokomplekslarni gidrokotuzlar yoki asosli tuzlar deb atashadi. Bu turdagi birikmalar uchun oksolyasiya (masalan, [W(OH)F₅] = [WOF₅]⁻ + H⁺), protonlanish (masalan, [Cr(H₂O)₅(OH)]²⁺ + H₃O⁺ = [Cr(H₂O)₆]³⁺ + H₂O), ichki sferadagi gidrokoguruhni boshqa ligandlar yoki erituvchi molekulasiga almashinish, *ol*- va okso-birikmalar hosil qilib polimerlanish reaksiyalari xosdir.

Asidoaminokomplekslar — ichki sferasida neytral ligand bilan bir qatorda asidoguruh tutgan koordinatsion birikmalar (masalan, [Co(NH₃)₅NO₃]²⁺ — fosfatlarni mikromiqdorini aniqlashda ishlatiladi; [CoEn₂(NCS)₂]⁺ — vismutni [CoEn₂(NCS)₂][BiI₄] shaklida aniqlash uchun ishlatiladi va hokazo).

Shartli ravishda izopolikislota va geteropolikislotalar ham kompleks birikmalar sinfiga mansub.

Izopolikislota tuzlariga misol sifatida kaliy dixromat K₂Cr₂O₇ va kaliy trixromat K₂Cr₃O₁₀ tuzlarini keltirish mumkin.

Geteropolikislotalarga fosforomolibden kislotasi H₃[PO₄ × (MoO₃)₁₂] · nH₂O, fosforovolfraam kislotasi H₃[PO₄(WO₃)₁₂] · nH₂O, mishyakomolibden kislotasi H₃[AsO₄(MoO₃)₁₂] · nH₂O va hoka-

zolar kiradi. Ular fosfor va mishyakni ochish va aniqlashda ishlatiladi.

7.7. Kompleks birikmalarning kimyoviy tahlilda qo'llanilishi

Kompleks birikmalar sifat va miqdoriy tahlilda keng qo'llaniladi. Tahlilda qo'llanilishining asosiy yo'nalishlariga doir misollar keltiramiz.

Eritmadagi kation va anionlarni cho'ktirish

Kaliy kationlarini K^+ natriy geksaxlorplatinat $Na_2[PtCl_6]$ yoki platina vodorod xlorid kislotasi eritmasi bilan cho'ktirish:

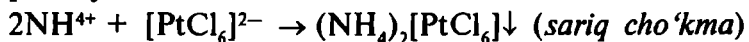


Kaliy kationlarini natriy geksanitrokobaltat (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ bilan ham cho'ktirish mumkin:



Kaliy va kumush (I) geksanitrokobaltat (III) holida $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ cho'ktirilsa, yanada oz eruvchan to'q sariq cho'kma hosil bo'ladi.

Ammoniy kationlarini NH_4^+ ham K^+ kationlari kabi natriy geksaxlorplatinat $Na_2[PtCl_6]$ yoki platina vodorod xlorid kislotasi $H_2[PtCl_6]$ eritmasi bilan cho'ktirish mumkin:



Vismut (III) ionini suvli eritmalaridan $[Cr(NH_3)_6][BiCl_6]$ kompleks birikma holida cho'ktiriladi.

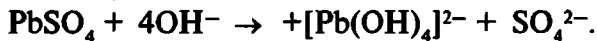
Shu kabi suvli eritmada surma (V) ni barqaror, juda kam eruvchan $[CrEn_3][SbS_4]$ (En — etilendiamin molekulasini) kompleks birikma holida cho'ktirish mumkin. Surmani yarim-mikromiqdorini aniqlash uchun bu juda tez va qulay hisoblanadi.

Cho'kmalarni eritish

Kumush xlorid $AgCl$ cho'kmasini eritish uchun kompleks hosil bo'lish reaksiyasidan foydalaniladi:

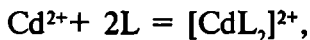


Qo'rg'oshin sulfat PbSO_4 cho'kmasiga ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ kompleks hosil bo'lishi hisobiga erib ketadi:

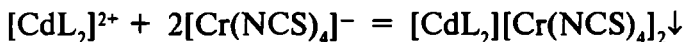


Kasrli cho'ktirish yoki kasrli eritish usulida ionlarni bir-biridan ajratish

Kossalari o'xshash bo'lgan Cd^{2+} va Zn^{2+} ionlarini kasrli cho'ktirib ochish mumkin. Buning uchun kadmiy va rux ionlari bo'lgan aralashmaga tiokarbamid $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, so'ngra xrom (III) ning $[\text{Cr}(\text{NCS})_4]^-$ kompleksi qo'shiladi. Dastlab kadmiyni tiokarbamidli eruvchan kompleksi,



bunda: L — tiokarbamid molekulasini hosil bo'lib, so'ng oz eruvchan qizil rangli $[\text{CdL}_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4]_2$ kompleks birikma holida cho'kadi:



Cho'kma eritmada ajratib olinsa, eritmada rux kationlari qoladi.

Yana bir misol — kumushni kumush va simob (I) xloridlar cho'kmalari $\text{AgCl} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$ aralashmasidan ajratish uchun mazkur aralashmadan iborat cho'kmaga ammiak eritmasi ta'sir etiladi. Kumush ionlari eruvchan kompleks hosil bo'lishi natijasida eritmaga o'tib ketadi:

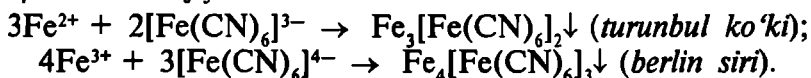


Simob (I) xloridi Hg_2Cl_2 cho'kmada qoladi va ammiak ta'sirida metall holidagi simob ajralishi natijasida oq cho'kma sekin qoraya boshlaydi:

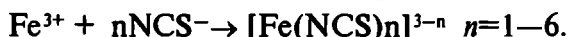
Shu kabi Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} ionlarini gidroksidlar cho'kmasidan eritmaga suvda eruvchan ammiakli komplekslar holida o'tkazish mumkin va ayni aralashmadagi magniy, marganes, temir, surma, vismut gidroksidlari eruvchan ammiakli komplekslar hosil qilmasligi sababli cho'kmada qoladi.

Rangli kompleks hosil bo'lishi hisobiga eritmaning rangini o'zgarishi asosida ionlarni ochish

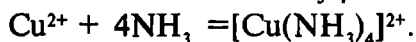
Ko'pchilik kompleks birikmalar o'ziga xos rangga ega bo'lib, undan eritmadagi ionlarni ochishda foydalanish mumkin. Masalan, Fe^{2+} yoki Fe^{3+} kationlarini ferrisianid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ va ferrosianid $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionlari ta'sirida to'q-ko'k rangli cho'kmalar "turunbul ko'ki" $\text{Fe}_3^{II}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_2$ va "berlin siri" $\text{Fe}_4^{II}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6]_3$ hosil qilishga ko'ra ochish mumkin:



Fe^{3+} ionlarini eritmada qizil rangli temir (III) tiosionat kompleksini hosil bo'lishi asosida ham aniqlash mumkin:

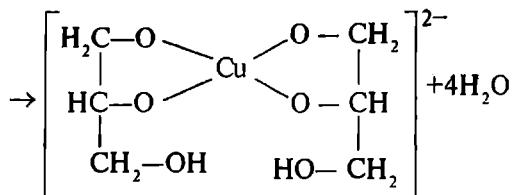


Mis (II) kationlarini, Cu^{2+} ionlari bo'lgan eritmaga ammiak eritmasidan qo'shib ochiladi. Bunda misni yorqin ko'k rangli eruvchan ammiakli kompleksi $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ hosil bo'ladi:



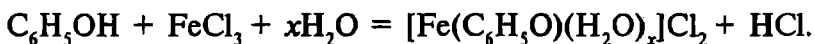
Dori preparati chinligini undagi funksional guruhga ko'ra aniqlash

Ko'p atomli spirtlarni ochish uchun mis (II) gidroksidi qo'shiladi. Ishqoriy sharojtda mis (II) gidroksidi ko'p atomli spirtlarda erib ketib, yorqin ko'k rangli kompleks birikma hosil qiladi:



Bu reaksiyadan glukoza, glitserin yoki boshqa ko'p atomli spirtlarni ochishda foydalanish mumkin.

Fenol va uning hosilalarini ochish temir (III) xlorid FeCl_3 suvli (yoki spirt-suvli) eritmasi bilan ularning o'ziga xos rangli kompleks birikma hosil qilishiga asoslangan:



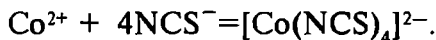
Ishqoriy sharoitda bu kompleks parchalanib ketadi. Temir (III) xlorid ta'sirida shu kabi rangli komplekslar fenol gidroksili bo'lgan juda ko'p birikmalarda hosil bo'ladi. Masalan, rezorsin, natriy salitsilat, fenilsalitsilat, salitsilamid, mezaton, xinozol, piridoksin, ftivazid, salsozin gidroxlorid yoki xlortetratsiklin, rutin, adrenalin gidrotartrat, xiniofon va boshqa dorivor moddalar.

Kompleks birikma hosil bo'lishi yana boshqa ko'pgina dorilar: vitamin va antivitaminlar (masalan, askorbin kislota, retinolasetat), antibiotiklar (penitsillin, streptomitsin, tetratsiklin), alkaloidlar (morfin, kodein, papaverin) va hokazolarning chinligini aniqlashda ishlatiladi.

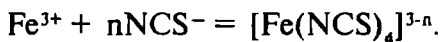
Eritma ionlarini boshqa ionni ochishga xalaqit bermasligi uchun niqoblash

Boshqa ionlarning ochilishiga xalaqit beruvchi ionlarni ak-sariyat hollarda tegishli ligandlar bilan barqaror kompleksga bog'langanda ochiladigan ionga xalaqit beruvchi ion akvokomplekslari konsentratsiyasi keskin kamayib, xalaqit beruvchi ta'siri yo'qoladi.

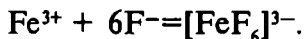
Masalan, tiosionat ioni ta'sirida Co^{2+} va Fe^{3+} ionlari aralashmasidan kobalt (II) ionlarini ochishni ko'rib chiqamiz. Kobalt (II) Co^{2+} tiosionat ioni bilan ko'k rangli kompleks $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ hosil qiladi:



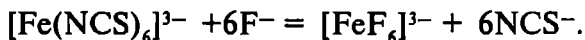
Kobaltning tetratsionatli kompleksi unchalik barqaror emas ($\lg\beta=2,20$, ya'ni $\beta=1,6 \cdot 10^2$) va o'ta suyultirilgan eritmada muvozanat chap tomonga siljigan bo'ladi. Fe^{3+} ionlari ham tiosionat ioni bilan qizil rangli tiosionatli kompleks hosil qiladi:



$n=6$ bo'lgan temir (III) kompleksining barqarorlik doimiysi $\beta=1,7 \cdot 10^3$ ($\lg\beta=3,23$), ya'ni bu kompleks kobalt (II) ning tiosionatli kompleksiga nisbatan biroz barqaror. Temir (III) kompleksining qizil rangi ostida kobalt (II) kompleksining ko'k rangi sezilmaydi. Temir (III) ionlarini kobalt (II) ionini ochilishiga xalaqit beruvchi xususiyatini yo'qotish uchun eritmaga florid ionlari F^- kiritiladi. Ftorid anionlari ta'sirida temir (III) juda barqaror, rangsiz $[FeF_6]^{3-}$ kompleksiga bog'lanadi (niqoblanadi):



$[FeF_6]^{3-}$ kompleksining barqarorlik doimiysi $\beta=7 \cdot 10^{11}$ ($\lg\beta=11,86$), temir (III) tiosionatli kompleks barqarorligidan bir necha tartibga yuqori. Shu sababli temir (III) tiosionatli kompleksini florid ionlari ta'sirida parchalanib, temir (III) floridli kompleksga aylanadi:



Haqiqatdan ham, bu muvozanatni konsentratsion doimiysi

$$K = \frac{[FeF_6]^{3-} [NCS^-]^6}{[Fe(NCS)_6]^{3-} [F^-]^6}.$$

Tenglikni o'ng tomoni surat va maxrajini $[Fe^{3+}]$ ga ko'paytirilib, tegishli qiymatlar qo'yilsa:

$$K = \frac{[FeF_6]^{3-} [Fe^{3+}] [NCS^-]^6}{[Fe^{3+}] [F^-]^6 [Fe(NCS)_6]^{3-}} = \frac{\beta([FeF_6]^{3-})}{\beta([Fe(NCS)_6]^{3-})} = \frac{7 \cdot 10^{11}}{1,7 \cdot 10^3} = 4,1 \cdot 10^8.$$

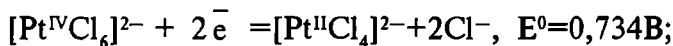
Muvozanat doimiysining qiymati ($4,1 \cdot 10^8$) yetarli darajada katta, shuning uchun muvozanat amalda to'liq o'ng tomonga, temir (III) floridli kompleksning hosil bo'lishi tomonga, siljigan, ya'ni tiosionatli kompleksning to'liq parchalanishi muqarrar.

Kobalt Co^{2+} ioni esa bunday sharoitda barqaror floridli kompleks hosil qilmaydi.

Ionlarning xalaqit beruvchi ta'sirini yo'qotish (niqoblash) uchun xalaqit beruvchi ionni xloridli, tiosulfatli, ammiakli komplekslarga yoki kompleksonatlarga bog'lanadi. Niqoblash reaksiyasining asosiy sharti shundan iboratki, xalaqit beruvchi ionni niqoblovchi reagent bilan juda barqaror (muvozanat doimiysi β katta) kompleks hosil qilishi, ochilayotgan ion esa niqoblovchi agent bilan barqaror kompleks hosil qilmasligi kerak.

Redoks tizimning oksidlanish-qaytarilish potensialini o'zgartirish

Turli komplekslarni hosil bo'lishi redoks-juftlarning OQ potensialiga ta'sir etadi. $Pt^{4+} + 2e^- = Pt^{2+}$ yarim reaksiyasiga tegishli Pt^{4+}/Pt^{2+} redoks-juftni ko'rib chiqaylik. Pt^{4+} va Pt^{2+} ionlari eritmada mavjud emas. Ular eritmada faqat kompleks ion holida mavjud bo'ladi va ligandning tabiati hamda kompleksning tarkibi OQ potentsiali qiymatiga ta'sir etadi:



Standart OQ potentsiali qiymatlari 0,1 mol/l HClning suvli eritmasi va xona harorati uchun keltirilgan.

Yana bir misol. $Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$ yarim reaksiyaga tegishli Fe^{3+}/Fe^{2+} redoks juftning potentsiali komplekslarda ligandning tabiatiga ko'ra butunlay o'zgacha:



(bunda L — 1,10 fenantrolin molekulasi $C_{12}H_8N_2$).

Kompleksdagi ligandni markaziy ion OQ potensialiga qanchalik keskin ta'sir etishi keltirilgan misolda yaqqol ko'rinib turibdi.

Moddalarni konsentrlash

Moddalarni konsentrlash maqsadida ba'zan kompleks hosil qilish reaksiyasidan foydalaniladi. Hosil bo'lgan kompleksni katta hajmdagi suvli eritmada kichik hajmli organik erituvchi qatlama o'tkazib konsentrlanadi.

Masalan, kadmiy kationini Cd^{2+} oksixinolinatli kompleks holida suvli eritmada 8-oksixinolinning xloroformli eritmasi vositasida ekstraksiyalanadi.

Luminissent usulda metall kationlarni ochish

Luminissent tahlilda ochiluvchi ionni luminissent nurlanuvchi kompleksga aylantirish uchun kompleks hosil bo'lishi reaksiyasidan foydalaniladi. Masalan, rux kationi Zn^{2+} benzoin $C_6H_5CHOHCOC_6H_5$ bilan yorqin fluorissensiyalanuvchi kompleks hosil qiladi.

Berilliy Be^{2+} , aluminiy Al^{3+} , galliy Ga^{3+} , indiy In^{3+} , skandiy Sc^{3+} kationlarini bu kationlar bilan kompleks hosil qiluvchi morin ishtirokida: berilliy ionini 1-amino-4-oksiantroxinon ta'sirida luminissent usulida ochish mumkin va hokazo.

Titrimetrik tahlilda ekvivalent nuqtani aniqlash

Kompleks hosil bo'lish yoki uni parchalanish reaksiyalari titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash maqsadida ishlatiladi. Tegishli misollar titrimetrik tahlil kursida keltiriladi.

7.8. Kompleks birikmalarning nomlanishi

Kompleks birikmalarni nomlashda uch xil yondashuv mavjud:

1) An'anaviy, spetsifik nomlar — turli komplekslar maxsus nomlar bilan atalgan;

2) Koordinatsion nazariyaning asoschisi shveysariyalik kimyogar Alfred Verner (1866—1919) tomonidan taklif etilgan va uning izdoshlari takomillashtirgan nomlash;

3) Sof va amaliy kimyo halqaro ittifoqi (IYUPAK—IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry)ning noorganik birikmalarni nomlash hay'ati tomonidan 1960- yilda taklif etilgan nomlash.

Hozirgi zamon ilmiy-texnik va o'quv adabiyotlarida, turli mamlakatlar farmakopeyalarida, garchand mantiqan asoslangan IYUPAK taklif etgan nomlashga intilish bo'lsada, uchala tur asosida ham nomlashlar uchraydi.

An'anaviy, o'ziga xos nomlashlar. Bunda biror umumiy mantiqiy yondashuv yo'q. Koordinatsion birikmalarga tarixan berilgan atamalar bilan nomlangan. Masalan, $K_4[Fe(CN)_6]$ — sariq

qon tuzi, kaliy ferrosianid; $K_3[Fe(CN)_6]$ — qizil qon tuzi, kaliy ferrisianid; $K_2[PtCl_4]$ — kaliy xlorplatinit; $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ — Reyzening birinchi asosi; trans - $[Pt(OH)_2(NH_3)_2]$ - Reyzening ikkinchi asosi; sis- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ — Peyrone xloridi; $K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ — Erdman tuzi; $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ — turbul ko'ki; $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — berlin siri va hokazo.

A.Verner taklif etgan nomlash

Kompleks kationlar. Avval ichki sferadagi manfiy zaryadli ligand nomi oxiriga “o” harfi qo'shib (xloro, bromo, nitro, rodano- va hokazo) o'qiladi. Agar ichki sferadagi ligand soni birdan ko'p bo'lsa, tegishli di, tri, tetra, penta, gexsa va hokazo qo'shiladi.

Keyin neytral ligand nomi o'qiladi, bunda suv molekulasini — akvo, ammiak molekulasini — ammin deb o'qiladi. Neytral ligandlar soni di, tri, tetra va hokazolar kabi o'qiladi.

Neytral liganddan so'ng kompleks hosil qiluvchi metall nomi va eng oxirida tashqi sfera ionlarining nomi o'qiladi. Mazkur nomlash qoidasiga binoan metallni lotincha nomining o'zagiga markaziy metall atomini oksidlanish darajasiga mos quyidagi qo'shimchalar qo'shib o'qiladi:

Oksidlanish darajasi	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Qo'shimcha	a	o	i	e	an	on	in	en

Misollar keltiramiz: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — tetramminplatoklorid; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — dixlorodiamminplatoklorid, $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ — xloropentamminkobaltisulfat; $[CoEn(NH_3)_2H_2O(NO_2)]Br_2$ — nitroetilendiamindiamminakvokobaltibromid; $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ — karbonatotetramminkobaltixlorid; $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ — xloropentamminxromixlorid va hokazo.

Kompleks anionlar. Avvalo tashqi sfera kationi, so'ngra tegishli (di, tri, tetra va hokazo) sonlari ko'rsatilgan manfiy zaryadli ligandlar, keyin neytral molekula va undan keyin metallning nomiga oksidlanish darajasi bildiruvchi tegishli qo'shimcha va -at suffiksi qo'shiladi. $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ — kaliy tetranitrodiam-

minkobaltiat; $K_2[PtCl_4]$ — kaliy tetraxloroplateat; $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ — kaliy trixloroetilenplateat; $K[Ag(CN)_2]$ — kaliy disianoargentaat; $K_2[PtCl_6]$ — kaliy geksaxloroplateat; $K_4[Fe(CN)_6]$ — kaliy geksasianoferroat; $Na_3[Fe(CN)_6]$ — natriy geksasianoferriat va hokazo.

Neytral komplekslar. Kompleks birikmaning nomi avvalgi (kation va anion komplekslar kabi) tuziladi, faqat kompleks hosil qiluvchi metall nomiga hech qanday qo'shimcha qo'shilmaydi: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — dixlorodiamminplatina; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ — trinitrotriamminkobalt; $[Pt(NH_3)_2Br_4]$ — tetrabromodiamminplatina; $[Co(NH_3)_3(NO_2)_2Cl]$ — xlorodinitrotriamminkobalt; $[Cr(NH_3)_3(SCN)_3]$ — trirodanotriammixrom; $[RhPy_3(C_2O_4)Cl]$ — xlorooksalatotripiridinrodiy (bu yerda Py — piridin).

Sif va amaliy kimyo xalqaro Ittifoqi taklif etgan nomlash. Nomlashning bu usulini A.Verner taklif etgan nomlash usulini rivojlantirilgan va takomillashtirilgan shakli deb qarash mumkin.

Ligandlar Verner nomlaganidek, ya'ni manfiy zaryadli ligand nomiga "o" qo'shimchasini qo'shib, neytral ligandlar esa o'zlarining odatdagi nomlari bilan (qo'shimchasiz) ataladi.

Monoyadroli komplekslar. Avval kation, so'ngra anion yoziladi. Ligandlardan esa avval manfiy zaryadlilar, keyin — neytral ligandlar tegishli (di, tri, tetra va hokazo) sonlari ko'rsatib yoziladi. So'ngra markaziy, kompleks hosil qiluvchi metallning nomi uning oksidlanish darajasini, rim raqami bilan yumaloq qavsda ko'rsatilgan holda, qo'shib yoziladi. Oksidlanish darajasi nolga teng bo'lgan holda, (o) belgisi yoziladi.

Agar kompleks anionli (ya'ni ichki sfera manfiy zaryadli bo'lsa) markaziy atom nomiga -at qo'shimchasi qo'shib yoziladi.

Agar ligand ko'p atomli murakkab molekula bo'lsa, ligandlar sonini anglatuvchi di, tri, tetra va hokazo qo'shimchalar o'miga bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, geksakis- qo'shimchalari qo'shib yoziladi.

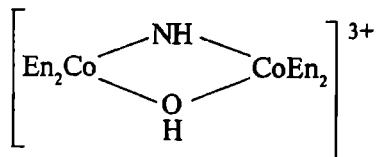
Misollar: $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — tetramminplatina(II)xlorid; $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — dixlorotetramminplatina(IV)xlorid; $[Co(NH_3)_5Cl]SO_4$ — xloropentamminkobalt (III)- sulfat; $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — geksamminkobalt(III)xlorid; $K[Co(NH_3)_2 \times$

$\times(\text{NO}_2)_4]$ — kaliytetranitrodiamminkobaltat(III); $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ — kaliy tetra-xloro-platinat(II); $\text{K}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]$ — kaliytrixloroetilenplatinat (II); $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ — kaliygeksaxloro-platinat(IV); $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_3]$ — trirodanotriamminxrom (III); $[\text{RhPy}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}]$ — xloro-oksalatotripiridinrodiy (III); $[\text{CoEn}_3]\text{Cl}_3$ — tris (etilendiamin) kobalt (III) xlorid; $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_5]\text{Cl}$ — sianopentakis (benzilozianid) temir (II) xlorid; $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]\text{Br}$ — bromotris (trifenilfosfin) platina (II) bromid.

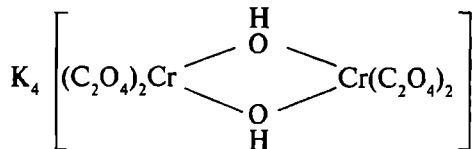
Ko'pchilik ilmiy-texnikaviy va o'quv adabiyotlarida kation va anion nomi quyidagicha ajratib yoziladi: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ — geksamminkobalt(III) xloridi; $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ kaliy tetra-xloro-platinati (II); $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ — natriy geksaxloro-platinati (IV).

Rus tilidagi adabiyotlarda kationning nomi qaratqich kelishigida bo'lganda, odatda aniondan ajratib yoziladi.

Ko'p yadroli komplekslar. Ko'p yadroli komplekslardagi ko'p-rik vazifasini bajarayotgan ligand nomini oldiga (myu) μ belgisi yoziladi. Masalan,

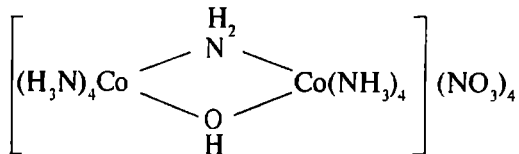


— bis(etilendiamin) kobalt (II)- μ -imido- μ -gidroksobis (etilendiamin)kobalt (III)-ioni;



— Kaliy bisoksalatoxromat(III)- μ -digidroksobisoksalatoxromat (III) yoki

kaliy tetraoksolato- μ -digidroksoxromat (III):



— tetramminkobalt (III)- μ -gidrokso- μ -amidotetraminkobalt (III) nitrat yoki oktammin- μ -amido- μ -gidroksokobalt(III) nitrati.

Ba'zi kompleks yoki ligandlarni (spetsifik) o'ziga hos nomlanishi. Bir necha (ko'pincha) elektrodonor markazi bo'lgani holda faqat bitta donor atomi bilan koordinatlanuvchi ligand ambidentat ligand deb ataladi, NCS^- — ambidentat ligandga misol bo'ladi.

$\text{M}-\text{SCN}$ - oltingugurt atomi bilan koordinatlanganda *tiosionat* guruhi deyiladi.

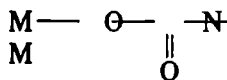
$\text{M}-\text{NCS}$ - o'sha NCS^- - guruh azot atomi bilan koordinatlanganda esa *izotiosionat* guruhi deb ataladi.

Yana bir misol - ambidentat NO_2^- guruhi:

$\text{M}-\text{NO}_2$ - azot atomi bilan koordinatlanganda *nitroguruh* deb ataladi.

$\text{M}-\text{ONO}$ - kislorod atomlaridan biri bilan koordinatlanganda nitritoguruh deyiladi. Ambidentat guruh ko'prik vazifasini bajarganida, ikkala donor atomi bilan koordinatlanganda u ambidentat ligand deb atalmaydi.

$\text{M}-\text{SCN} - \text{M}$ - ko'prikli tiosionat (rodano) guruh;



ko'prikli nitroguruh.

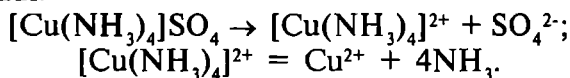
Qator maxsus nom bilan ataluvchi kompleks va ligandlar bor-ki, ular analitik kimyoda juda kam qo'llanilgani sababli bu yerda keltirilmadi.

7.9. Yettinchi bobga doir misol va masalalar

7.9.1. Misollar

1. Konsentratsiyasi 0,1 mol/l bo'lgan $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ kompleksi eritmasidagi $[\text{Cu}^{2+}]$ va $[\text{NH}_3]$ muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ to'liq konsentratsion muvozanat doimiysining logarifmi $\lg\beta=12,03$ ($\beta=10^{12,03}$) ga teng.

Yechish: Suvli eritmada kompleks quyidagi sxema bo'yicha dissotsilanadi:



Bunda va keyingi misollarda ham soddalik uchun kompleks ion tarkibiga kiruvchi yoki ionlarni qurshab turgan suv molekullari ko'rsatilmagan.

Kompleks kationning barqarorlik doimiysi sifatida konsentratsion doimiysidan β foydalanamiz:

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

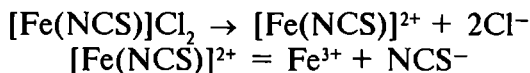
Mis (II) ionlarining muvozanat konsentratsiyasini $[\text{Cu}^{2+}] = c$ deb belgilaymiz. Unda ammiakning muvozanat konsentratsiyasi $[\text{NH}_3] = 4c$ bo'ladi. Kompleks kationning muvozanat konsentratsiyasini mazkur misolda (barqarorlik doimiysi katta bo'lib, deyarli ionlarga ajralmasligi, $\alpha \ll 1$ bo'lgani uchun) taqriban kompleksning dastlabki konsentratsiyasiga teng deyish mumkin, ya'ni $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = 0,1 - 0,1\alpha = 0,1(1 - \alpha) \approx 0,1$ mol/l. U holda $\beta = 0,1/c(4c)^4 = 0,1/4^4 c^5$. Tenglikni c ga nisbatan yechamiz:

$$c^5 = 0,1/4^4 \beta = 0,1/4^4 \cdot 10^{12,03}; \quad c \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l};$$

Demak, $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $[\text{NH}_3] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

2. Dastlabki konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo'lgan $[\text{Fe}(\text{NCS}) \times (\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ kompleks eritmasidagi temir (III) $[\text{Fe}^{3+}]$ va tiosionat (rodanid) $[\text{NCS}]^-$ ionlarining muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. $[\text{Fe}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ kompleks ionining konsentratsion muvozanat doimiysining logarifmi $\lg \beta = 3,03$ ($\beta = 10^{3,23} \approx 10^3$) ga teng.

Yechish: Suvli eritmada kompleks quyidagicha dissotsilanadi:



(suv molekullari soddalashtirish maqsadida yozilmadi).

Barqarorlik doimiysi sifatida taqribiy ma'nodagi $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ kompleks kationining konsentratsion barqarorlik doimiysidan foydalanamiz:

$$\beta = \frac{[[Fe(NCS)]^{2+}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]}$$

Barqarorlik doimiysi ($\lg\beta=3,03$) katta emas, kompleks qaror-siz, mazkur holda kompleks ionning dissotsiatsiya darajasini l dan ancha kichik deb bo'lmaydi. Shuning uchun avval α 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 α ga nisbatan yechib,

$$\begin{aligned} \alpha &= (-1/2\beta c) \pm [(1/4\beta^2 c^2)+(1/\beta c)]^{1/2}= \\ &= (-1/(2 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2})) \pm [1/4 \cdot 10^6 \cdot 10^{-4} + \\ &\quad + (1/10^3 \cdot 10^{-2})]^{1/2} \approx -0,05 \pm 0,32. \end{aligned}$$

Demak, $\alpha \approx 0,27$ (ildizning manfiy ishorali yechimini mantiqsiz echim sifatida e'tiborga olmaymiz). Dissotsiatsiya darajasini qiymatini bilgach, ionlarning muvozanat konsentratsiyalarini hisoblaymiz:

$$[Fe^{3+}]=[NCS^-]=\alpha \cdot c=0,27 \cdot 0,01=2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

Kompleks kationning muvozanat konsentratsiyasi $[[Fe(NCS)]^{2+}]=0,01 - 0,01 \cdot 0,27=7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, ya'ni dastlabki $10 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ konsentratsiyadan ancha kam.

Agar birinchi misoldagidek α qiymati e'tiborga olinmasa,

$$[Fe^{3+}]=[NCS^-]=(0,01/\beta)^{1/2}=(0,01 \cdot 10^{-3})^{1/2} \approx 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l,}$$

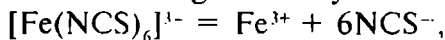
ya'ni quyidagi nisbiy xatoga yo'l qo'yan bo'lar edik:

$$(3,16 \cdot 10^{-3} - 2,7 \cdot 10^{-3})100\% / (2,7 \cdot 10^{-3}) \approx 17\%.$$

3. Dissotsiatsiya darajasi α (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 $0,01 \text{ mol/l}$ 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:

Yechish: Birinchi misoldagidek fikr yuritib



$$\beta = \frac{[[Fe(NCS)_6]^{3-}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]^6} = \frac{0,001}{c(6c)^6};$$

bunda $c = [Fe^{3+}]$ temir (III) ionlarini muvozanat konsentratsiyasi. Tenglamani c ga nisbatan yechamiz,

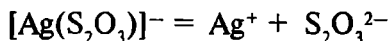
$$c^7 = 0,01/6^6\beta = 10^{-2}/(6^6 \cdot 10^{-2}); c = 0,0386 \text{ mol/l.}$$

Temir (III) ionlarini hisoblangan muvozanat konsentratsiyasi $[Fe^{3+}] = 0,0386 \text{ mol/l}$ haqiqatga to'g'ri kelmaydi, chunki u kompleks ionning dastlabki konsentratsiyasidan ($0,01 \text{ mol/l}$) 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 $c = 0,1 \text{ mol/l}$ 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 $\lg\beta = 8,82$.

Yechish. Kompleksning suvli eritmasida quyidagi muvozanat mavjud:



Konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[Ag(S_2O_3)]^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}$$

Muvozanatdagi konsentratsiyalar $[Ag^+] = [S_2O_3^{2-}] = \alpha \cdot c$, $[[Ag(S_2O_3)]^-] = c(1 - \alpha)$, bunda — 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 α ga nisbatan 2-misolda ko'rsatilganidek yechsak,

$$\begin{aligned} \alpha &= -(1/2\beta c) \pm [(1/4\beta^2 c^2) + (1/\beta c)]^{1/2} = \\ &= -(1/2 \cdot 10^{7,82}) \pm [1/4 \cdot 10^{15,64} + 1/10^{7,82}]^{1/2} \approx \pm (10^{-7,82})^{1/2} \approx 1,28 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

(ildizning manfiy qiymatini mantiqsizligi sababli e'tiborga olmaymiz). Demak,

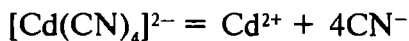
$$[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \alpha \cdot c = 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-1} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l};$$

$$[[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})]^-] = c(1 - \alpha) = 0,1(1 - 1,3 \cdot 10^{-5}) \approx 0,1 \text{ mol/l}.$$

$\alpha = 1,28 \cdot 10^{-4} \ll 1$ bo'lgani uchun, hisoblarni birinchi misolda ko'rsatilganidek, kompleks anion konsentratsiyasini dastlabki konsentratsiyasiga 0,100 mol/l teng deb ishlansa ham o'sha natija $[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ chiqadi.

5. Tarkibida $c(\text{KCN}) = 1,0 \text{ mol/l}$ kaliy sianid KCN bo'lgan 0,100 mol/l konsentratsiyali $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ kompleksni suvli eritmasida kadmiy ionini Cd^{2+} muvozanat konsentratsiyasini hisoblang. $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleks anionining barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg\beta = 17,11$.

Yechish. Kompleks eritmasidagi muvozanat



Kompleksning konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{CN}^-]^4}.$$

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: $[[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}] = c = 0,100 \text{ mol/l}$.

Sianid ionlari muvozanat konsentratsiyasi kaliy sianid konsentratsiyasiga $[\text{CN}^-] = c(\text{KCN}) = 1,0 \text{ mol/l}$ ga teng, chunki kompleks dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'ladigan sianid ion konsentratsiyasi eritmadagi kuchli elektrolit KCN konsentratsiyasiga nisbatan juda oz bo'lgani uchun kompleks anion dissotsiatsiyasidan hosil bo'lgan sianid ion konsentratsiyasini e'tiborga olmaslik mumkin. Shuning uchun

$$\begin{aligned} \beta &= 0,1/[\text{Cd}^{2+}]^4; [\text{Cd}^{2+}] = 0,1/\beta = 0,1/10^{17,11} = \\ &= 10^{-18,1} = 7,8 \cdot 10^{-19} \text{ mol/l}. \end{aligned}$$

6. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ kompleksning 1,0 mol/l eritmasida $\text{pH} = 11$ bo'lganda aluminiy ionining konsentratsiyasini hisoblang. $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ kompleks anioni konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg\beta = 33$.

Yechish. Kompleks anion eritmasidagi muvozanat:



Konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^-]}{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^4}.$$

Barqarorlik doimiysining qiymati katta ($\beta=10^{33}$) bo'lgani uchun taqriban $\alpha \ll 1$ deb qabul qilish mumkin. Shuning uchun $[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \approx 1,0$ mol/l.

Eritmadagi gidroksil ionlarini muvozanat konsentratsiyasi eritmaning pOH qiymatidan topiladi:

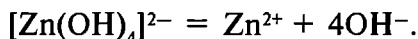
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14, \quad \text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11 = 3, \quad [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Alyuminiy ionining muvozanat konsentratsiyasini hisoblaymiz:

$$[\text{Al}^{3+}] = [[\text{Al}(\text{OH})_4]^-] / \beta [\text{OH}^-]^4 = 1 / [10^{33} (10^{-3})^4] = 10^{-21} \text{ mol/l}.$$

7. $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 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 $\lg\beta = 14,8$.

Yechish. Eritmada quyidagi muvozanat qaror topadi:



Konsentratsion barqarorlik doimiysi:

$$\beta = \frac{[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4}.$$

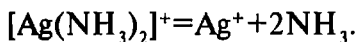
Barqarorlik doimiysining son qiymati ($\beta = 10^{14,8}$) ancha katta, shuning uchun $\alpha \ll 1$ joiz, ya'ni $[[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}] = 1,0$ mol/l. U holda $[\text{Zn}^{2+}] = 1,0 / \beta [\text{OH}^-]^4$. Rux ionlari muvozanat konsentratsiyalarini ikki holat $[\text{Zn}^{2+}]_1$ va $[\text{Zn}^{2+}]_2$ eritmaning pH qiymati $\text{pH}_1 = 11$ va $\text{pH}_2 = 12$ bo'lgan holatlar uchun, oltinchi misoldagidek hisoblaymiz:

$$\begin{aligned} \text{pOH}_1 &= 14 - \text{pH}_1 = 14 - 11 = 3, & [\text{OH}^-] &= 10^{-3}; \\ [\text{Zn}^{2+}]_1 &= 1 / 10^{14,8} (10^{-3})^4 = 10^{-2,8}; \\ \text{pOH}_2 &= 14 - \text{pH}_2 = 14 - 12 = 2, & [\text{OH}^-] &= 10^{-2}; \\ [\text{Zn}^{2+}]_2 &= 1 / 10^{14,8} (10^{-2})^4 = 10^{-6,8}. \end{aligned}$$

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? $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks kationning konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg\beta=7,23$. Kumush yodidning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(\text{AgJ})=8,3\cdot 10^{-17}$.

Yechish: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 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:

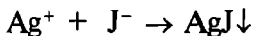


Kompleks kationning barqarorlik doimiysi $\beta=10^{7,23}$ katta bo'lgani uchun, uning dissotsiatsiya darajasi kichik va $\alpha \ll 1$ deb hisoblash joiz.

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 $c(\text{Ag}^+)c(\text{J}^-)$ ionlar ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(\text{AgJ})=8,3 \cdot 10^{-17}$ qiymatidan ortiq bo'lishi lozim. 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 $c(\text{Ag}^+)c(\text{J}^-) > K_s^0(\text{AgJ})$, eritmalar aralashtirilganda cho'kma hosil bo'ladi. Agar $c(\text{Ag}^+)c(\text{J}^-) < K_s^0(\text{AgJ})$ bo'lsa, cho'kma hosil bo'lmaydi. Eritmalar aralashtirilgan holatda kumush $c(\text{Ag}^+)$ va yodid $c(\text{J}^-)$ ionlari

konsentratsiyalarini hisoblaymiz. Teng hajmli eritmalar aralash-tirilganda erigan moddalar konsentratsiyalari ikki barobar kamayishi ni hisobga olgan holda $c(J^-) = 0,2 : 2 = 0,1$.

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 $[NH_3] = 2[Ag^+]$ bo'lgani uchun:

$$\beta = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+](2[Ag^+])^2} = \frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{4[Ag^+]^3}; \quad [Ag^+] = \left[\frac{[[Ag(NH_3)_2]^+]}{4\beta} \right]^{1/3};$$

$$[Ag^+] = (0,1/4 \cdot 10^{7,23})^{1/3} = 1,14 \cdot 10^{-3} \text{ ml/l} = c(Ag^+).$$

Shuning uchun ion ko'paytma $c(Ag^+)c(J^-) = 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 1,14 \cdot 10^{-4}$, bu qiymat eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(AgJ) = 8,3 \cdot 10^{-17}$ dan ancha katta.

Xulosa: Mazkur eritmalarining teng hajmlari aralash tirilganda kumush yodid AgJ cho'kmasi hosil bo'ladi.

9. Harorat 30°C va eritmaning ion kuchi $J_k = 2$ bo'lganda tetramin rux kompleks kationini $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ 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'lum bo'lsa, kation kompleksning to'liq barqarorlik doimiysi β ni va qarorsizlik doimiysini K_q ni hisoblang.

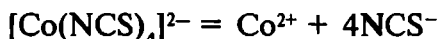
Yechish. To'liq barqarorlik doimiysi β - bosqichli barqarorlik doimiylarining ko'paytmasiga teng: $\beta = \beta_1 \beta_2 \beta_3 \beta_4$, demak $lg\beta = lg\beta_1 + lg\beta_2 + lg\beta_3 + lg\beta_4 = 2,37 + 2,44 + 2,50 + 2,15 = 9,46$, bundan $\beta = 10^{9,46} = 2,88 \cdot 10^9$

To'liq qarorsizlik doimiysi barqarorlik doimiysining teskari qiymatiga teng:

$$K_q = 1/\beta = 10^{-9,46} = 3,5 \cdot 10^{-10}$$

10. Muvozanat faolliklari $a([Co(NCS)_4]^{2-}) = 0,003$; $a(Co^{2+}) = 0,080$, $a(NCS) = 0,523$ bo'lgan anion kompleksning $[Co(NCS)_4]^{2-}$ suvdagi eritmasida haqiqiy termodinamik barqarorlik va qarorsizlik doimiylarini hisoblang.

Yechish. Eritmada kompleks anion quyidagicha dissotsilanadi:



Barqarorlikning haqiqiy termodinamik doimiysi:

$$\beta = \frac{a([\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-})}{a(\text{Co}^{2+})a(\text{NCS}^-)^4} = \frac{0,0003}{0,080(0,523)^4} = 0,50.$$

Qarorsizlikning haqiqiy termodinamik doimiysi $K_d = 1/\beta = 1/0,5 = 2$. 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 $1,275\text{g}/\text{sm}^3$.

Yechish: 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.

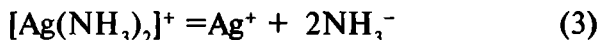
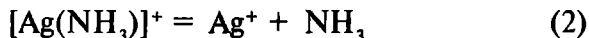
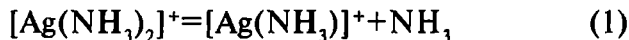
7.9.2. Masalalar

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 haqiqiy termodinamik doimiylarini hisoblang (*Javobi:* $\beta = 1,3 \cdot 10^{35}$, $K_d = 7,7 \cdot 10^{-36}$).

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 tegishlacha $[\text{Pb}^{2+}] = 0,054$ mol/l, $[\text{J}^-] = 0,216$ mol/l bo'lsa, barqarorlik va qarorsizlik konsentratsion doimiylarini hisoblang (*Javobi:* $\lg \beta = 3,93$, $\beta = 8,5 \cdot 10^3$, $K_d = 1,18 \cdot 10^{-4}$).

3. $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks kationni suvdagi, 30°C 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 holati (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 β_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 ferrisianid $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ni suvdagi bir molarlik eritmasida temir (III) va sianid ionlarini muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. Ferrosianid kompleks ionining $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ konsentratsion barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg \beta = 43,9$ (*Javobi*: $[\text{Fe}^{3+}]=1,1 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $(\text{CN}^-)=6,6 \cdot 10^{-7}$ mol/l).

6. Konsentratsiyasi 0,1 mol/l bo'lgan $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ kompleksining suvdagi eritmasida temir (III) va fluorid F^- ionlarni muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kompleks anion barqarorligining konsentratsion doimiysining logarifmi $\lg \beta = 16,10$ ga teng. (*Javobi*: $[\text{Fe}^{3+}]=7,76 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $[\text{F}^-]=4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

7. Dastlabki konsentratsiyasi $c([\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-)=0,1$ mol/l bo'lgan kompleks anion $[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-$ suvdagi eritmasidagi dissotsiatsiya darajasi α va $[\text{Ag}^+]$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-]$ muvozanat konsentratsiyalarini hisoblang. Kompleks anionning barqarorlik doimiysining logarifmi xona haroratida $\lg \beta = 0,31$ ga teng (*Javobi*: $\beta=0,85$; $[\text{Ag}^+]=0,085$ mol/l, $[\text{SO}_4]^{2-}=0,085$ mol/l, $[[\text{Ag}(\text{SO}_4)]^-]=0,015$ mol/l).

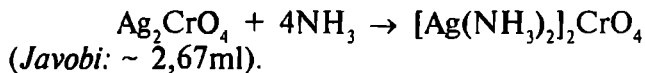
8. 0,100 molarlik $K_3[BiJ_6]$ eritmasi tarkibida 0,1 mol/l KJ bo'lganda, eritmadagi vismut (III) ioni muvozanat konsentrat-siyasini hisoblang. $[BiJ_6]^{3-}$ kompleks anionning barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg\beta=19,1$ ga teng (*Javobi*: $[Bi^{3+}]=7,9 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

9. $K[Ag(CN)_2]$ kompleks birikmani suvdagi 0,1 molarli eritmasiga kaliy sianid KCN tuzidan $c(KCN)=0,1$ mol/l bo'lgunga qadar qo'shilganda kumush (I) ionlarining muvozanat konsentrat-siyasi necha marta kamayadi? Kompleks anionning $[Ag(CN)_2]^-$ barqarorlik konsentrat-sion doimiysining logarifmi $\lg\beta=20,55$ (*Javobi*: $1,5 \cdot 10^{12}$ marta kamayadi).

10. Bariyning etilendiamintetrasetatli $Na_2[BaY]$ (Y^{4-} — etilendiamintetrasetat 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? $[BaY]^{2-}$ kompleks anionining barqarorlik konsentrat-sion doimiysining logarifmi $\lg\beta=7,78$ va bariy sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(BaSO_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$ (*Javobi*: $c(Ba^{2+})c(SO_4^{2-}) > K_s^0(BaSO_4)$ bo'lgani uchun cho'kma hosil bo'ladi).

11. 0,2 molarlik qo'rg'oshinning etilendiamintetrasetatlik kompleksi eritmasi $Na_2[PbY]$ va 0,2 molarlik sulfat kislotasi suvdagi eritmalarini teng hajmlari aralashtirilganda cho'kma hosil bo'ladimi? Qo'rg'oshin sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi $K_s^0(PbSO_4)=1,6 \cdot 10^{-8}$, $[RbY]^{2-}$ kompleksning barqarorlik konsentrat-sion doimiysining logarifmi $\lg\beta=18,04$ (*Javobi*: $c(Pb^{2+})c(SO_4^{2-}) < K_s^0(PbSO_4)$ bo'lgani uchun cho'kma hosil bo'lmaydi).

12. 66,4 mg kumush (I) xromat Ag_2CrO_4 ni quyidagi reaksiyaga muvofiq eritish uchun kerak bo'lgan 0,3 molarlik ammiak eritmasining hajmini hisoblang:



«Tabiatshunosning vazifasi organik hamda anorganik dunyo hodisalari-ning sabab va oqibatlarini o'rganishdan iborat»

Energiyaning saqlanish va o'zgarish qonuni ixtirochilaridan biri, mashhur nemis tabiatshunosi, shifokor Yulius Robert Mayer (1814—1878)

VIII BOB

ORGANIK REAGENTLARNING ANALITIK KIMYODA QO'LLANILISHI

8.1. Kirish

Organik reagentlar umuman analitik kimyoda va xususan farmatsevtik tahlilda keng qo'llanadi. Eramizning boshidanoq oshlovchi, siyohli yong'oqni damlamasi bilan temirni aniqlash ma'lum bo'lgan. Bir necha yuzlab yillar o'tgach (1815-yilda) kraxmal yod ishtirokida ko'k rangga bo'yalishi aniqlangan.

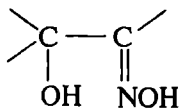
Kimyoviy tahlilda qo'llangan birinchi sintetik, spetsifik, organik reagent Griss-Iloshvay reagenti (1879-yilda P.Griss taklif etgan va 1898-yilda L.Iloshvay batafsil o'rgangan) α -naftol va sulfanil kislota aralashmasi bo'lib, uni tahlilda qo'llanilishiga nitrit ioni bilan qizil rangli birikma hosil qilishi asos bo'lgan. 1885 yili M.A. Ilinskiy va G.L. Knorre α -nitrozo- β -naftolni kobalt ionini ochish va aniqlash uchun tavsiya etganlar. Bu reaksiya, o'sha davrda kobalt kationini ochishda qo'llanilayotgan kaliy nitritning reaksiyasidan 120 marta sezgirroq bo'lgan. 1905-yilda "Nemis kimyo jamiyatining ma'ruzalari"da chop etilgan L.A.Chugayevning "Nikel uchun yangi sezgir reagent" maqolasida dimetilglioksim nikelga sezgir reagentligi haqida ma'lumot berildi va keyinchalik 1906 yilda o'zining doktorlik dissertatsiyasida kashfiyotiga doir tadqiqot natijalarini bayon etdi. L.A.Chugayev taklif etgan reaktiv bugungi kunda ham nikel ionini ochishda tengi yo'q reagent hisoblanadi.

Nomlari keltirilgan olimlardan tashqari I.P.Alimarin, A.K.Babko, R.Berg, Yu.A.Zolotov, I.M.Korenman, V.I.Kuznetsov, L.M.Kulberg, V.A.Nazarenko, A.T.Pilipenko, S.B.Savvin, F.Faygl, G.Shvarsenbax, shuningdek o‘zbek olimlari Sh.T.Tolipov, R.X.Jiyanbayeva, K.Raxmatullayev kabi olimlarning samarali mehnatlari tufayli bugungi kunda kimyoviy tahlilda juda ko‘p, xilma-xil sintetik, organik reagentlar qo‘llanmoqda.

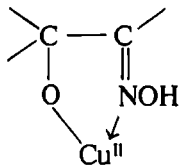
8.2. Metallar bilan kompleks birikma hosil bo‘lishiga asoslangan reaksiyalar

Bunday reaksiyalarning (hammasida bo‘lmasa ham) aksariyat hollarida xelat kompleks, ayniqsa ichki kompleks birikma va metall kompleksnatlarini hosil qiluvchi ligandlar qo‘llaniladi. Bunday ligandlar molekulari tarkibida kompleks hosil qiluvchi, metall atomi bilan barqaror koordinatsion bog‘, ko‘pincha, barqaror halqa, hosil qiluvchi *funksional faol guruhlar* (FFG) bo‘lishi shart. FFG tarkibida OH, SH, NH, C=O, C=S azot geteroatomlari va boshqa guruhlar bo‘ladi.

Masalan, mis (II) ioni β -asiloinoksim guruhi bo‘lgan organik birikmalar bilan besh a‘zoli metallik halqa Cu^{2+} saqlagan yashil rangli kompleks birikma hosil qiladi:



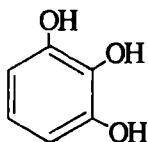
FFG



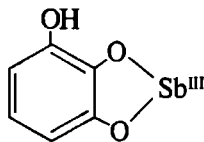
metallik halqa

Kadmiy ionlari Cd^{2+} Ar—N=N—NH—Ar’ (Ar va Ar’—aril radikallari) tarkibli FFG sifatida diazoaminoguruhi saqlagan organik reagentlar bilan qizil rangli kompleks hosil qiladi.

Surma (III) FFG sifatida aromatik yadroda qo‘shni fenol guruhlari bo‘lgan ligandlar (masalan, pirogallol) bilan oz eruvchan oq cho‘kmalar hosil qiladi. Hosil bo‘lgan komplekslarda besh a‘zolik metallik halqa bo‘ladi:



pirogallol



metallik halqa

Bugungi kunda juda ko'p FFG ma'lum. Organik birikmadan analitik reagent sifatida foydalanish uchun uning molekulasida FFG bo'lishi shart, ammo shuning o'zi kifoya qilmaydi. Ko'p hollarda yana **analitik faol guruh** (AFG) bo'lishi ham taqozo etiladi.

AFG ko'pincha markaziy metall ionini bilan bevosita koordinatsion bog' hosil qilmasa ham, FFGning analitik samarasini kuchaytiradi. FFG va AFG aniqlanuvchi metallning markaziy atomi bilan uyg'unlashib, tegishli analitik reaksiyada muhim ahamiyat kasb etuvchi "analitik tugun" hosil qiladi.

FFG va AFG tushunchalari L.M.Kulberg tomonidan kiritilgan.

Ichki kompleks birikmalarni kimyoviy tahlilda qo'llanilishining **ba'zi asosiy shartlari** quyidagilardan iborat:

a) metallar ionlarini eritmada cho'ktirishda kompleks birikma oz eruvchan bo'lishi;

b) agar metallni ochish yoki aniqlash rangli birikma hosil bo'lishiga asoslangan bo'lsa, bu rang intensiv va ayni holatni o'ziga xos bo'lishi;

d) hosil bo'layotgan komplekslar barqaror bo'lishi (barqarorlik doimiysini katta bo'lishi).

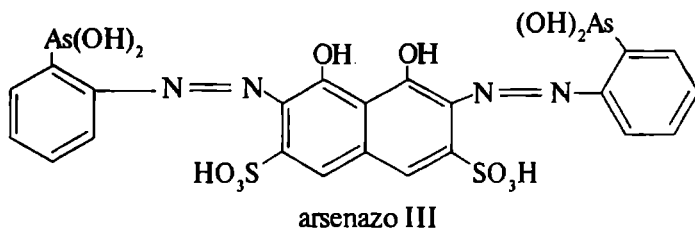
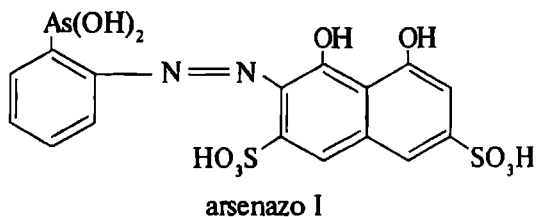
Ko'rsatilgan talablar amalga oshishi uchun quyidagi shartlar amalga oshirilishi kerak:

1) organik reagent molekulasida tarkibida FFG bo'lishi shart;
2) FFG shunday fazoviy konfiguratsiyaga va donor atomlarning (azot, oltingugurt, kislorod, fosfor, mishyak va boshqalar) o'zaro joylashuviga ega bo'lishi zarurki bunda, eng barqaror besh va olti a'zolik metallik halqa hosil bo'lsin;

3) organik ligand molekulasining molekular massasi imkon qadar katta bo'lishi kerak, bu esa metallning aniqlashdagi xatolikni kamaytiradi.

Amalda kompleks hosil bo'lish jarayonini ekstraksiya bilan birga olib boriladi.

Ba'zi organik reagentlar bir emas, bir nechta kationlarni ochishga imkon beradi. Bunday organik reagentlarga jumladan, tarkibida — mishyak, azoguruh, SO_3H , OH — saqlagan arsenazo guruh reagentlar (arsenazo I, arsenazo II, poliarsenazo) kiradi, masalan:

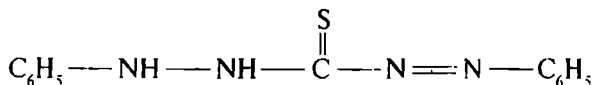


Arsenazo I bilan uranil UO_2^{2+} guruhi, kalsiy Ca^{2+} , berilliy Be^{2+} , mis Cu^{2+} , kobalt Co^{2+} , nikel Ni^{2+} , aluminiy Al^{3+} kationlarini, nodir metallardan titan (III), sirkoniy (IV), toriy (IV), vanadiy (V), niobiy (V), tantal (V) hamda F^- , BF_4^- anionlarini aniqlash mumkin.

Arsenazo III vositasida Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , nodir metallardan titan (IV), sirkoniy (IV), gafniy (IV), toriy (IV), kationlarini ochish mumkin.

Kimyoviy tahlilda eng ko'p tarqalgan organik reagentlarga ditizon, dimetilglioksim, 1-nitrozo-2-naftol kabilar kiradi.

Ditizon, difeniltiokarbazon

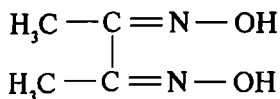


(ko'pincha qisqartirib H_2Dz holda yoziladi) dastavval rux Zn^{2+} uchun taklif qilingan bo'lib, bu kation bilan xloroform va uglerod tetraxloridi erituvchilarida eruvchan malina rangli kompleks hosil qiladi. Reaksiya o'ta sezgir bo'lib, ochish minimumi $m=0,025\text{mkg}$, suyultirish chegarasi $V_{lim}=10^4$ ml/g.

Ditizon shuningdek, Cu (II), Ag (I), Au (III), Cd (II), Hg (II), In (III), Tl (I), Pb (II), Bi (III), Co (II), Ni (II), Pd (II), Pt (II) va ba'zi boshqa ionlarni aniqlashda ham ishlatiladi.

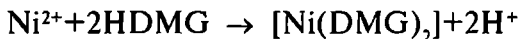
Ditizon ligand sifatida HDz^- va Dz^{-2} anionlar holda mavjud bo'lib, $Cd(HDz)_2$, $Pb(HDz)_2$ yoki Ag_2Dz , $PbDz$, $PdDz$ tarkibli komplekslar hosil qiladi.

Dimetilgliksim (diasetildioksim, Chugayev reaktivi)



Bu mumtoz organik reagent birinchi bor 1905-yilda L.A.Chugayev tomonidan nikel uchun spetsifik, selektiv reagent sifatida taklif etilgan.

Ni^{2+} ionlari dimetilgliksim bilan suvli eritmada, suvda yoki ammiakli suvda oz eriydigan, mineral kislotalarda eruvchan qizil iviq cho'kma hosil qiladi:



Bu tenglamada HDMG — dimetilgliksim molekulasi ixcham formulasi. Kompleksning struktura tuzilishi 7-bobda keltirilgan. Cho'ktirish, suyultirilgan, ammiakli eritmalarda $pH=8-9$ olib boriladi. Kompleks juda barqaror: uning barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg\beta=17,32$. Reaksiyaning sezgirliги juda yuqori ($m=0,16\text{mkg}$, $V_{lim}=3 \cdot 10^5$ ml/g). Dimetilgliksim suvda oz erishi sababli uning suvda eruvchan ikki natriyli tuzini ishlatish tavsiya etiladi.

Dimetilgliksim vositasida palladiy (II), temir (II), vismut (III), kobalt (III) ionlarini ham aniqlash mumkin.

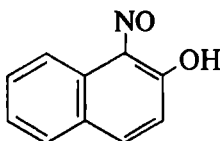
Vismut, kobalt, temir ionlari nikelni ochishga xalaqit bermasligi uchun ular tioglikol kislota bilan niqoblanadi. Kobalt

va temir ionlarining miqdori oz bo'lganda ularni uzum kislotasi bilan ham niqoblash mumkin. Bu ionlarning aniqlanuvchi eritmadagi miqdori ko'p bo'lgan hollarda eritmaga N, N-di(oksietilen) glitsin qo'shish tavsiya etiladi.

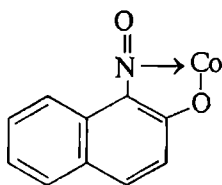
Dimetilglioksimdan oksidlovchilar ishtirokida nikel ionining miqdorini fotometrik usulda aniqlash maqsadida ham ishlatiladi.

1-nitrozo-2-naftol (α -nitrozo- β -naftol, *Ilinskiy reaktivi*)

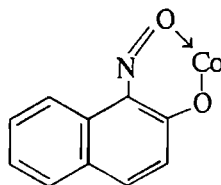
Bu ham mumtoz organik reagentlar qatoriga kiradi



Bu reagent dastlab, kobalt miqdorini $\text{Co}^{\text{III}}\text{L}_3$ (HL-1-nitrozo-2-naftol molekulasini) shaklidagi kompleks holda gravimetrik usulda aniqlash uchun M.A. Ilinskiy va G. Knorre tomonidan taklif etilgan. Bu kompleks eritmadan qizg'ish-pushti rangli cho'kma holda ajraladi. Kompleksning strukturaviy tuzilishi aniq ma'lum emas, unda quyidagicha besh, shuningdek olti a'zolik xelat halqalari bo'lishi taxmin qilingan:



yoki



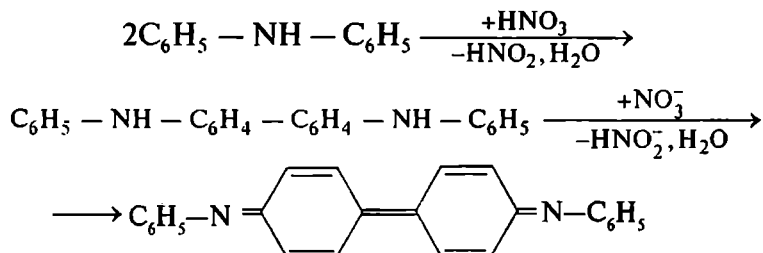
Kompleks juda barqaror: barqarorlik doimiysining logarifmi $\lg \beta = 17$. Reaksiya juda sezgir: ochish minimumi $m = 0,5 \text{ mkg}$, suyultirish chegarasi $V_{\text{lim}} = 3 \cdot 10^5 \text{ ml/g}$. 1-nitrozo-2-naftol reagenti vositasida nikel (II), palladiy (II), temir (III) ionlarini ham ochish mumkin.

Mazkur reagent bilan kobaltni aniqlashni fotometrik uslubi ishlab chiqilgan. Organik reagentlar vositasida bajariladigan analitik reaksiyalarning ko'pchiligi ularning metall ionlari bilan koordinatsion bog' hosil qilishiga asoslangan.

8.3. Metallarning kompleks birikmalari ishtirok etmaydigan reaksiyalar

8.3.1. Ochilayotgan modda bilan rangli birikma hosil bo'lishi

Difenilamin (C_6H_5)₂NH kislotali: — sharoitda tarkibida oksidlovchi guruhi (NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- , CrO_4^- , MnO_4^- , Fe^{3+} va boshqalar) bo'lgan moddalar bilan qaytmas holda oksidlanib, difenildifenoxinondiimiga aylanishi hisobiga eritmada ko'k rang hosil bo'ladi. Bu reaksiya masalan, nitrat va nitritlarni ochishda farmakopeya usuli hisoblanadi. Nitratlar bilan reaksiya quyidagicha boradi:

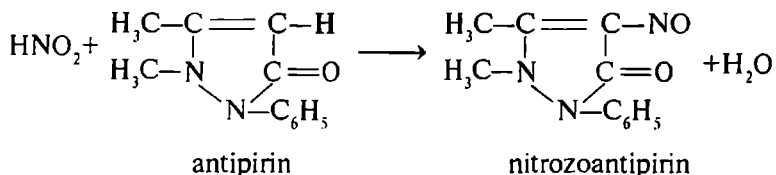
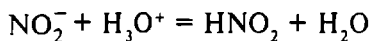


ko'k rangli difenildifenoxinondiimin

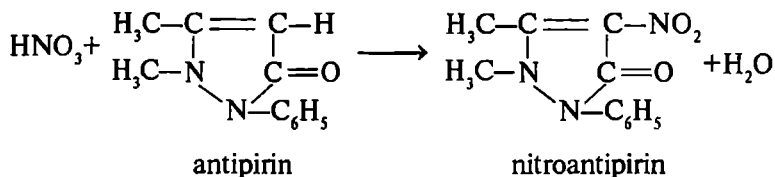
Vaqt o'tishi bilan ko'k rang qo'ng'irlashib, so'ngra sariq rangga o'tadi. Oksidlovchilarni difenilamin bilan aniqlashda sulfid ioni S^{2-} , sulfit ioni SO_3^{2-} , tiosulfat ioni $S_2O_3^{2-}$, yodid ioni I^- kabi kuchli qaytaruvchilar xalaqit beradi.

Antipirin nitrit ionini NO_2^- ochishda ishlatiladi (farmakopeya reaksiyasi).

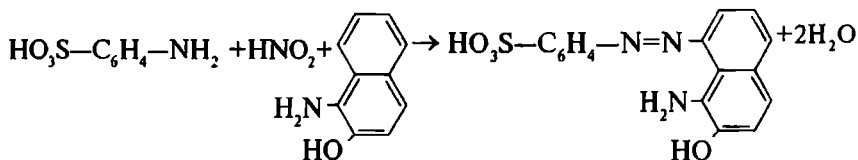
Kislotali (HCl , H_2SO_4) sharoitda nitritlar antipirin bilan yashil yoqut rangli nitrozoantipirin birikmasini hosil qiladi:



Nitratlar kuchli kislotali (konsentrlangan sulfat kislota) muhitda antipirin bilan yorqin qizil rangli nitroantipirin hosil qiladi:



Yuqorida Griss-Iloshvay reagenti nitrit NO_2^- ioniga analitik reagent sifatida qo'llanilishi bayon etilgan edi. Sulfanil kislota va 1-amino-2-naftol aralashmasi neytral yoki sirka kislotali sharoitda nitritlar bilan yorqin-qizil rangli azobo'yoq hosil qiladi (Griss reaksiyasi):



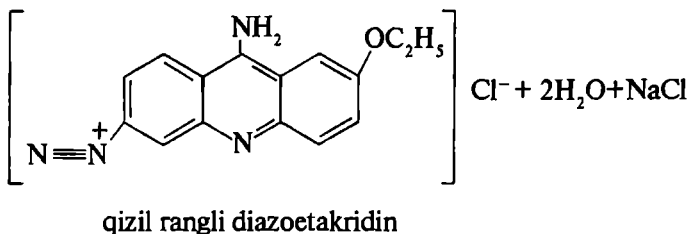
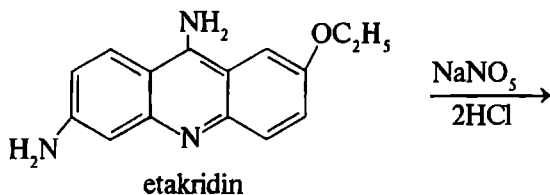
sulfanil kislota 1-amino-2-naftol yorqin qizil rangli azobo'yoq

Reaksiya juda sezgir: ochish minimumi $m=0,01$ mkg. Nitrat ion NO_3^- bilan bunday reaksiya bormaydi.

1-amino-2-naftol o'rninga β -naftol olinganidan ham shu kabi reaksiya borib, qizil rang hosil bo'ladi.

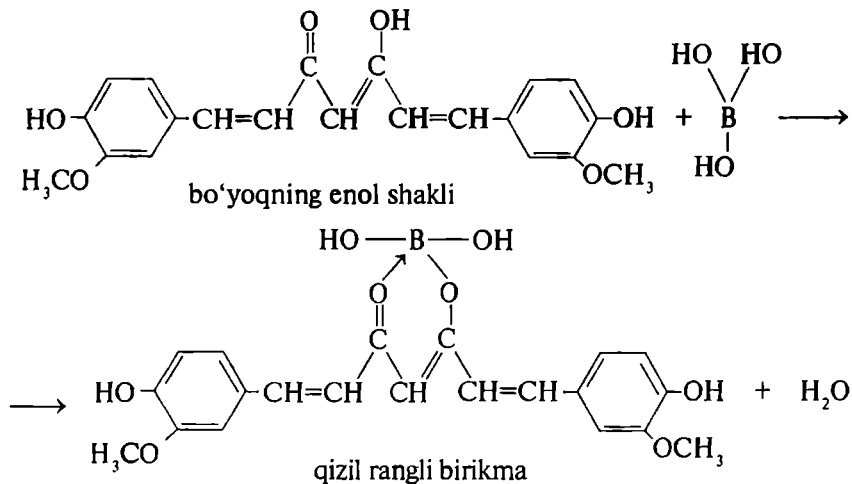
Sulfanil kislota o'rninga ishqoriy sharoitda 1-naftilamin yoki 1-naftol (yoki anilin hosilalari, masalan, dimetilanilin) bilan rangli azobo'yoqlar hosil qiluvchi boshqa aromatik aminlarni ham qo'llash mumkin.

Etakridin (rivanol)- kislotali sharoitda nitritlar bilan qizil rangli diazoetakridin hosil qiladi:



Bu reaksiya nitritlarga xos (spetsifik).

Borat ionlari BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ - kurkum qog'ozini kurkumin organik bo'yog'ining eritmasi shimdirilgan filtr qog'oz vositasida ochiladi. Kislotali sharoitda borat kislotasining tuzlari kurkum qog'ozini pushti rangga bo'yaydi. Ishqor yoki ammiak ta'sirida qog'oz rangi ko'k yoki qo'ng'ir-yashil tusda bo'ladi. Reaksiya — farmakopeyada qo'llaniladi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha borishi taxmin qilingan:



Borat kislotasi bilan konsentrik sulfat kislotali sharoitda oksiantraxinonlar — alizarin, purpurin, xinalizarinlar ham rangli birikma hosil qiladi.

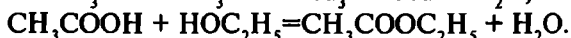
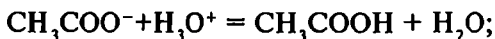
Organik reagentlar bilan rangli birikmalar hosil bo'lishi qator dorivor preparatlarning chinligini yoki ular tarkibidagi ayrim guruhlar, masalan, organik kislotalar, tarkibida gidroksil, aldegid, keton, efir, imido-, amino-guruhi bo'lgan moddalarni; alkaloidlar, glikozidlar, vitaminlar, gormonlar va ularning sintetik vakillari, antibiotiklar va boshqa moddalarni aniqlashda ishlatiladi.

8.3.2. Spetsifik xossaga ega bo'lgan organik birikmalarni hosil bo'lishi

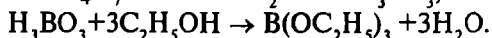
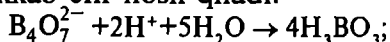
Kimyoviy tahlilning qator holatlarida organik reagent ishtirokida shunday reaksiyalar qo'llaniladiki, natijada spetsifik o'ziga hos hid, alanga rangini bo'yash kabi xossaga ega bo'lgan moddalar hosil bo'ladi.

Masalan, murakkab efir hosil bo'lish reaksiyasi asetat ioni CH_3COO^- , borat ionlarini BO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ — ochishda ishlatiladi.

Asetat ionlari kislotali sharoitda ochiladi. Bunda asetat ioni vodorod ionini biriktirib olib, kuchsiz sirka kislotani hosil qiladi. Sirka kislota etanol bilan o'ziga xos hidga ega bo'lgan sirka etil efirini hosil qiladi:



Borat kislotani uchuvchan murakkab efirlari alangani yashil rangga bo'yaydi. Etanol va sulfat kislota ishtirokida borat ion uchuvchan murakkab efir hosil qiladi:



Reaksiya olib borilgan chinni kosacha yoki tigel yoniga gugurt alangasi yaqinlashtirilsa, bor etilati yonib, yonish mahsuloti alangani yashil rangga bo'yaydi. Yuqoridagi reaksiyalar farmakopeyada qo'llaniladi.

8.3.3. Organik birikmalarni miqdoriy tahlilning titrimetrik usullarda indikator sifatida ishlatilishi

Bu masala kimyoviy miqdoriy tahlilning hajmiy usullari ko'rib chiqilganda batafsil bayon etiladi.

...faqat g'oyalargina qadri
so'nmas bahoga ega
Albert Eynshteyn

IX BOB

ANALITIK KIMYODA MODDALARNI AJRATISH VA KONSENTRLASH USULLARI

9.1. Ba'zi asosiy tushunchalar

Kimyoviy tahlil bajarilayotganda aniqlanuvchi moddani mu-rakkab aralashmadan, ba'zida uning konsentratsiyasi, hatto ochish minimumidan ham kichik bo'lgan eritmalar yoki aniqlanuv-chi modda konsentratsiyasi juda kam bo'lgan holda xalaqit beruv-chi aralashmalar bo'lgan holatlardan ochishga va aniqlashga to'g'ri keladi. Ana shunday hollarda moddalarni ajratish va konsentrlash zarur bo'ladi.

Dastlabki aralashmadagi tarkibiy qismlarni bir-biridan ajral-ishini ta'minlovchi jarayon *ajratish* deyiladi.

Mikro tarkibiy qism miqdori (konsentratsiyasini) makro-tarkibiy (asosiy) qism miqdori (konsentratsiyasi)ga nisbatini ort-tiruvchi jarayon konsentrlash deyiladi.

Mikro va makro tarkibiy qism deganda, aralashmaning oz va ko'p tarkibiy qismlari tushuniladi.

Konsentrlashning *absolut* va *nisbiy turlari* mavjud.

Mikro tarkibiy qismni katta massali (yoki hajmli) aralash-madan kichik massaga (yoki hajmga) o'tkazish *absolut konsen-trlash* deyiladi. Bu jarayonda mikrotarkibli modda konsentratsi-yasi ortadi.

Mikrotarkibli va makrotarkibli moddalar miqdoriy nisbatini oshirish *nisbiy konsentrlash* deyiladi. Bunday holatlarda erituv-chi ham makrotarkibiy qismga kiritiladi.

Nisbiy konsentrlash natijasida aralashma tarkibiy qismlari-ning konsentratsiyalari keskin farqli bo'lib qolgani uchun chi-nakam ajralish holati ro'y beradi.

Konsentrlash natijasi miqdoran konsentrlash omili (koeffitsiyenti) F bilan belgilanadi:

$$F = \frac{Q_1}{Q_2} : \frac{Q_1^0}{Q_2^0} = \frac{Q_1 Q_2^0}{Q_2 Q_1^0},$$

bunda: Q_1^0 va Q_2^0 — konsentrlashdan avvalgi tegishli mikro va makro tarkibli moddalar konsentratsiyalari, Q_1 va Q_2 esa ularni konsentrlashdan keyingi konsentratsiyalari.

Bir litr eritmada konsentrlashdan avval 10^{-5} g erigan modda bo'lgan bo'lsa, eritmani bir millilitr qolguncha bug'latilgach $Q_1^0 = 10^{-5}$ g; $Q_2^0 = 10^3$ ml; $Q_1 = 10^{-5}$ g; $Q_2 = 1$ ml bo'lgani uchun konsentrlash omili $F = 10^{-5} \cdot 10^3 / 10^{-5} \cdot 1 = 10^3$, ya'ni erituvchini bug'latish natijasida erigan modda 1000 marta konsentrlandi.

9.2. Ajratish va konsentrlash usullarining tasnifi

Ajratish va konsentrlash usullari tahlil etiluvchi aralashma tarkibiy qismlarining eruvchanligi, qaynash harorati, tashqi elektr maydonida zarralar harakat tezligi, sorbsiya va boshqa xossalari farqidan foydalanishga asoslangan. Ajratish va konsentrlash usullarini eng ko'p tarqalgan turlariga quyidagilar kiradi.

Konsentrlanuvchi modda bo'lgan eritmani **bug'latish usullari** (bug'latish, haydash, sublimatlash). Bu usullarning ikki turi mavjud bo'lib, qisman bug'latishda makrotarkibiy qism (erituvchi)ni bir qismi aralashmada qoladi. To'liq bug'latishda — aralashmadan quruq qoldiq qolguncha bug'latiladi va makrotarkibiy qism—erituvchi aralashmada qolmaydi.

Kulni ajratish usulida dastlabki aralashma (ashyo) tarkibidagi tahlil etiluvchi modda, qizdirish usulida mineral qoldiq — kul hoida ajratib olinadi. Bu usul aniqlanuvchi tarkibiy qism (masalan, metallar, mikroelementlar) yonuvchan makrotarkibiy qism (masalan, o'simlik)ning katta hajmida mavjudligini aniqlash uchun qo'llanadi. Bu usul dorivor o'simlik xomashyosini tahlil etishda qo'llanadi. Buning uchun quruq xomashyo namunasi havoda tamoman kulga aylanguncha sekin yoqiladi.

Namunani kulga aylanishining quruq va ho'l usuli bo'lib, ularning mohiyati quyidagicha.

Quruq usulda 1—5 g namuna chinni, kvarts yoki platinadan yasalgan tigel (kosachaga) solinib, sekin isitila boshlanadi, yonish shiddatli bo'lib yonish mahsuloti zarralari tigeldan chiqib ketmasligi kerak. Uchuvchan moddalar uchib, namuna batamom yonib bo'lgach, tigeldagi qoldiq turg'un massaga kelguncha (ya'ni massa kamayishi to'xtaguncha) ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) cho'g'latiladi, har gal tortishdan avval eksikatorida xona haroratigacha sovitiladi. Uglerodli zarralar to'la yonmay qolgan holatlarda unga ozroq suv yoki NH_4NO_3 to'yingan eritmasidan qo'shib, suvni suv hammomida bug'latgach, qoldiq cho'g'latiladi. Bu amal kerak bo'lsa takrorlanadi.

Ho'l usulda (Farmakopeya tahliliga xos sulfatli kulni aniqlashda) chinni, kvarts yoki platina tigelga joylangan dastlabki aniqlanuvchi moddaning namunasi tegishli reagent (masalan, konsentrik sulfat kislota) bilan namlanadi, erituvchi va uchuvchan moddalar uchib tamom bo'lguncha sekin isitiladi va qoldiq ($\sim 500^{\circ}\text{C}$) doimiy (turg'un, o'zgarmas) massaga kelguncha cho'g'latiladi. Lozim bo'lsa shu amal takrorlanadi.

Hosil bo'lgan kul qoldig'idan tegishli usullar vositasida u yoki bu tarkibiy qismlar ochiladi va aniqlanadi.

Cho'ktirish va birgalashib cho'ktirish usullari kimyoviy tahlilda keng qo'llaniladi: keyingi boblarda buning mohiyati batafsil ko'rib chiqiladi.

Kristallash usuli qo'shimcha moddalarni konsentrlash maqsadida (masalan, zonali suyuqlantirish) qo'llaniladi.

Ekstraksiya — ajratiluvchi tarkibiy qismni ikki xil o'zaro aralashmaydigan fazalarda (ikki suyuq yoki suyuq va qattiq) eruvchanligining farqlanishiga asoslangan usuldir.

Sorbsion usullar ajratiluvchi yoki konsentrlanuvchi moddalarni sorbentga shimilish xususiyatlarini farqlanishiga asoslangan. Bunda ***adsorbsiya*** (sorbent sirtiga shimilish), ***absorbsiya*** (sorbentning butun hajmiga shimilish), ***xemosorbsiya*** (shimilish kimyoviy reaksiya bilan bevosita bog'liq bo'lsa) hodisalaridan foydalaniladi. Ko'p hollarda sorbsiyaning uchala turi ham bir vaqtda namoyon bo'lishi mumkin.

Moddaning mikro miqdorini konsentrlash uchun aksariyat hollarda **tanlab adsorbsiyalash** usulidan foydalaniladi. Sorbent sifatida g'ovak qattiq moddalar — faollashtirilgan ko'mir, gil-moya (silikagel), metall oksidlari va gidroksidlari, sintetik yuqori molekular birikmalar va boshqa moddalar ishlatiladi.

Tanlab adsorbsiyalanishga ichimlik yoki suv havzalaridagi suv tarkibidagi metall kationlarining mikromiqdorini faollashgan ko'mirga sorbsiyalab keyin ularni miqdorini aniqlash misol bo'la oladi. Buning uchun tahlil qilinayotgan suvning katta hajmiga (~ 11) $\text{pH} \approx 8-10$ bo'lguncha ammiakli bufer va suvda juda oz miqdorda bo'lishi mumkin bo'lgan mis, rux, kadmiy, simob, aluminiy, qo'rg'oshin, xrom, marganes, temir, kobalt, nikel va boshqa metall ionlari bilan barqaror oksixinolinat kompleksini hosil qiluvchi 8-oksixinolini asetondagi eritmasidan ozgina qo'shiladi. So'ngra suvni faollashtirilgan ko'mir to'ldirilgan fil-trdan o'tkaziladi. Filtrlash vaqtida metallarni oksixinolinatli komplekslari faollashgan ko'mirga amalda to'liq adsorbsiyalanadi (konsentrlanish koeffitsiyenti $\sim 10^4$). Sorbsiyalangan ionlarni desorbsiyalash uchun 10 ml nitrat kislotasi eritmasi bilan yuviladi. Hosil bo'lgan nitrat kislotali konsentrat tarkibidagi metallar turli (masalan, optik) usullarda aniqlanadi.

Sorbsion usullarni tabiiy suv yoki turli eritmalaridagi kumush, oltin, platina guruhiga oid — ruteniy, osmiy, rodiy, iridiy, palladiy, platina kabi nodir metallarni juda oz miqdorini konsentrlash, ajratish va aniqlashda qo'llash mumkin. Bunda aniqlanuvchi metall sorbentga sorbsiyalanishi sababli katta hajmli eritmadan kichik massali sorbentga o'tib konsentrlanadi. Sorbent sifatida organik polimer, ion almashtiruvchi yoki kompleks hosil qiluvchi guruhlar (to'rtlamchi ammoniy yoki fosfoniy asoslari, tiomochevina hosilalari) bilan kimyoviy modifikatsiyalangan sili-kagel sirtiga payvandlangan birikmalar ishlatiladi.

Yuqorida ko'rsatilgan nodir metallarni kislotali (sulfat, xlorid) eritmalaridan tanlab sorbsiyalash mumkin. Konsentrlash jarayoni tugallangach, metallar sorbentdan kichik hajmli eritmaga desorbsiyalanadi va shu eritmadagi metall miqdori, masalan, optik usullarda aniqlanadi.

Elektrokimyoviy usullar. Aralashma tarkibiy qismlarini ajratish va ochish uchun eritmadagi zaryadlangan zarralarni tashqi elektr maydonda harakatlanish (siljish) tezligini farqiga asoslangan elektroforez usul (elektroforetik usul)laridan foydalaniladi. Tashqi elektr maydoni ta'sirida turli tezlik bilan harakatlanuvchi ionlar bir-biridan ajrab, tabiatiga ko'ra turli ionlar zonalarini hosil qiladi. Bu zona (sohalar)ni turli usullarda ochish mumkin.

Elektroforez erkin bog'lanmagan muhitda (erkin harakatlanuvchi suyuqlikda) olib borilsa — *frontal elektroforez*, yoki bog'langan muhitda, ya'ni g'ovak asosga (filtr qog'oz, selluloza, kukunsimon plastmassa, kraxmal, aluminiy oksidi, silikagel, poliakrilamid geli, agar-agar, asetilselluloza, shisha kukuni) shimdirilgan holda *zonali elektroforez*, deb ataladi.

Elektroforez uskunasi tok manbai, elektroforez kamerasi, kamerani tok manbai bilan bog'lovchi ikki elektrod aralashmadagi ajralgan tarkibiy qismlarni yig'ib ochuvchi va ochuvchi moslamalardan iborat. Elektroforetik uskunaning turli variantlari ishlab chiqarilgan.

Harakatchan faza (gaz, suyuqlik) tarkibida harakatlanuvchi moddalarni qo'zg'almas (statsionar) fazaga nisbatan, moyilliklarini farqiga asoslangan usullar turkumi — ajratish va konsentrlashning *xromatografik usullari* deyiladi. Keyingi boblarda bu usullar batafsil ko'rib chiqiladi.

9.3. Cho'ktirish va birgalashib cho'kish

Adsorbsiya, okkluziya va boshqa hodisalar sababli bir eritmadagi mikro tarkibiy qismni makro tarkibiy qism cho'kmasiga qo'shib cho'kishi *birgalashib cho'kish* deyiladi. Makro tarkibiy qism cho'kmasini, odatda, kollektor (yoki mikro tarkibiy qismning yig'uvchisi) deb ataladi.

Masalan, eritmadagi radiy Ra^{2+} , qo'rg'oshin Pb^{2+} , temir Fe^{3+} mis Cu^{2+} ionlari bariy sulfat $BaSO_4$ cho'kmasi bilan birgalikda cho'kadi.

Rux Zn^{2+} kationlari marganes (IV) oksogidroksid $MnO(OH)$, (shu birikmani H_2MnO_3 ko'rinishida ham yozish mumkin) bilan $ZnMnO_3$ tarkibli birikma hosil qilishi sababli birgalashib cho'kadi.

Mis ionlari Cu^{2+} eritmadan simob (II) sulfidi HgS bilan birgalashib choʻkadi. Rux, temir, kobalt kationlari mis sulfidi CuS va qalay (II) sulfidi SnS bilan birgalashib choʻkadi.

Tarkibida xrom (III) Cr^{3+} va aluminiy Al^{3+} kationlarining oz miqdori boʻlgan suvli eritmadan temir (III) gidroksidining $\text{Fe}(\text{OH})_3$ amorf (iviq) choʻkmasi choʻktirilganda u bilan Cr^{3+} va Al^{3+} ionlari birgalashib choʻkadi.

Kumush xlorid AgCl choʻkmasi hosil boʻlish jarayonida kaliy xlorid KCl ni qoʻshib olib choʻkish mumkin.

Kollektor yoʻqligida mikro tarkibiy qism ionlari konsentrat-siyasi ularning toʻyingan eritmasi konsentratsiyasidan kam boʻlganligi sababli oʻz holicha choʻkmaydi. Kollektor sifatida koʻpincha metall gidroksidlari, sulfidlari, fosfat, sulfat va galogenidlari ishlatiladi.

Birgalashib choʻkishning ikki *sirtqi* va *ichki turlari* mavjud. Sirtqi birgalashib choʻkishda birgalashib choʻkayotgan modda choʻkma sirtiga adsorbsiyalanib eritmadan choʻkma bilan birga ajraladi. Ichki birgalashib choʻkish, mikrotarkibiy ion mexanik aralashma sifatida choʻkma ichiga kirib qolishi, kollektor zarralari bilan izomorf almashinuvi yoki birgalashib choʻkuvchi moddani kollektor bilan kimyoviy taʼsirlashuvi oqibatida yuzaga keladi.

Izomorf birgalashib choʻkish. Xlopin* qonuniga muvofiq qattiq (choʻkma) va suyuqlikdagi izomorf tarkibiy qism konsentrat-siyalarining nisbati turgʻun haroratda oʻzgarmas son boʻladi.

$$K = \frac{C(q)}{C(c)} = \text{const} \quad (9.2)$$

Tenglamadagi $C(q)$ va $C(c)$ — birgalashib choʻkuvchi izomorf tarkibiy qismni tegishlicha qattiq va suyuqlikdagi muvozanat konsentrat-siyalari; K izomorf birgalashib choʻkishning taqsimlanish doimiysi.

Birgalashib choʻkish hodisasi eritmadagi juda oz moddani konsentrlab, soʻngra uni konsentratdan turli usullar vositasida aniqlash uchun ishlatiladi.

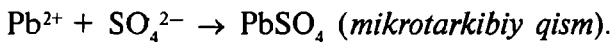
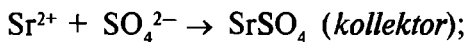
* Vitaliy Grigorevich Xlopin (1890—1950) rus radioximigi, 1924-yilda mikro tarkibiy qismlarni kristall va toʻyingan eritmada taqsimlash qonunini kashf etgan.

Masalan, eritmadagi qo'rg'oshin Pb^{2+} mikromiqdorini stronsiy sulfat kollektori vositasida, stronsiy sulfatdagi Sr^{2+} ionlarini Pb^{2+} ionlariga izomorf almashuvi hisobiga konsentrlash mumkin.

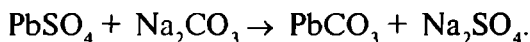
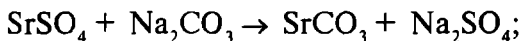
Tahlil quyidagicha bajariladi. Qo'rg'oshin ionlarini mikromiqdori bo'lgan eritmaga stronsiy nitrat $Sr(NO_3)_2$ va kaliy sulfat K_2SO_4 eritmaları qo'shiladi. Hosil bo'layotgan stronsiy sulfat $SrSO_4$ cho'kmasi o'zi bilan eritmadagi Pb^{2+} ionlarini $PbSO_4$ holda, olib cho'ktiradi. Pb^{2+} va Sr^{2+} kationlari o'lchamlari o'zaro yaqin bo'lgani sababli cho'kmadagi Sr^{2+} ionlari o'rniga Pb^{2+} kirib izomorf birikma hosil qiladi. Cho'kmani ajratib, sulfat kislota eritmasi bilan yuvilgach, cho'kma sodani to'yingan eritmasi bilan kislotalarda eruvchan karbonatlarga aylantirish uchun isitib aralashtiriladi. Cho'kmani ajratib olib, xlorid kislotani oz hajmi-da eritiladi va qo'rg'oshin tegishli usullarda aniqlanadi.

Ish jarayonidagi kimyoviy o'zgarishlarni quyidagicha tasvirlash mumkin:

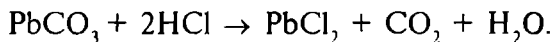
a) Birgalashib cho'kish:



b) Sulfatlarni karbonatlarga aylantirish:



d) Karbonatlar cho'kmasini eritish:



U yoki bu tarkibiy qismni eritmadan cho'kmaga to'liqroq o'tkazish uchun birgalashib cho'kishdan foydalaniladi.

Masalan, kationlarni ammiak-fosfatli sifat tahlilida eritmadan mishyak (V) ni ajratish uchun birgalashib cho'kish usuli qo'llaniladi. Tarkibida mishyak va qalay bo'lgan eritmaga konsentrlangan nitrat kislota qo'shib qaynatilsa, fosfat H_3PO_4 va arsenat H_3AsO_4 kislotalarini adsorbsiyalovchi, metaqalay kislotasi H_2SnO_4 cho'kadi va eritmada bo'lgan arsenat va fosfat kislotalari

bilan $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y$, yoki $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$, holida cho‘kadi. Fosfat kislota mishyak (V) to‘liq birgalashib cho‘kishini ta’minlaganligi sababli eritmaga ozroq eruvchan fosfatlar (masalan, Na_2HPO_4) qo‘shiladi.

Yana bir misol, - Cr^{3+} ionini xrom (III) fosfat CrPO_4 holida to‘liq cho‘ktirish maqsadida uni temir (III) fosfat FePO_4 bilan birgalashib cho‘kish hodisasi, kationlarni ammiak-fosfatli tahlil usulida, qo‘llanadi. Agar xrom (III) kationidan tozalanishi kerak bo‘lgan eritma tarkibida temir (III) kationlari bo‘lmasa, CrPO_4 cho‘ktirishdan oldin, ataylab, temir (III) eruvchan tuzlaridan qo‘shiladi.

Cho‘kayotgan temir (III) fosfat o‘zi bilan xrom (III) fosfatni birgalikda cho‘ktiradi, natijada eritmadagi Cr(III) kationlarini ham to‘liq cho‘ktirishga muvaffaq bo‘linadi.

9.4. Ekstraksiyaning analitik kimyoda qo‘llanishi

O‘zaro aralashmas ikki fazada moddaning taqsimlanish jarayoni ekstraksiya *hodisasi* deyiladi. Eng oddiy misol choy damlanganda quruq choy tarkibidagi shifobaxsh kofein moddasini quruq choy tarkibidan qaynoq suvga erib o‘tishi ekstraksiya hodisasiga yaqqol misol bo‘ladi.

Ekstraksiya moddalarni ajratishning eng samarali usullaridan hisoblanadi. O‘simlik va mineral xomashyo tarkibiy qismlarini ajratib olishda ekstraksiyadan foydalaniladi. Ekstraksion usullar amaliyotda azaldan qo‘llanib kelingan. Bundan yuz yillar muqaddam ba’zi preparatlar parfumeriya moddalari, bo‘yoqlar ekstraksiya usulida tayyorlangan. 1825-yilda bromni benzol bilan ekstraksiyalash, 1842-yilda uranni nitrat kislota eritmasidan ekstraksiyalash, 1867-yilda kobalt, temir, platina metallarini tiosionatli eritmalarida bir-biridan ajratish uchun ham ekstraksiya qo‘llangan. 1892-yilda temir (III) xlorid, 1924-yilda galliy (III) xlorid ekstraksiyasi ishlab chiqildi. 20-yillarda xelat hosil qiluvchi organik reagentlar (xususan, ditizon) bilan metallarni kompleks birikma holida ekstraksiyalab ajratib olish usuli ixtiro etildi.

Ekstraksiyon usullar, ikkinchi jahon urushi yillarida uran, plutoniy va boshqa aktinoidlarni ajratish va aniqlash usullarini ishlab chiqish munosabati bilan keskin rivojlandi. XX asrning qirqinchi yillarining oxirida ekstraksiyon usullar juda keng tarqaldi.

Ekstraksiyon jarayonlarning nazariyasi va amaliyotini rivojlantirish va analitik kimyoda qo'llashga Yu.A.Zolotov va uning maktabi katta hissa qo'shgan.

9.4.1. Suyuqlik ekstraksiyasi usulining tamoyili

Analitik kimyoda ekstraksiya deganda, moddaning ikki o'zaro aralashmaydigan suyuq fazalarda taqsimlanish jarayoni va shu jarayonga asoslangan moddalarning bir-biridan ajratish usullari tushuniladi.

O'zaro aralashmaydigan suyuq fazalar *organik erituvchi* va ajratilishi kerak bo'lgan moddalarning *suvdagi eritmasidan* iborat sistemasidagi ekstraksiya *suyuqlik ekstraksiyasi* deyiladi.

Suyuqlik ekstraksiyasi moddalarni o'zaro tutashib turgan, ammo aralashmaydigan ikki suyuq fazalarda turlicha taqsimlanishiga, ya'ni shu suyuq fazalarda ularning turlicha eruvchanligiga asoslangan. Suyuqlik ekstraksiyasi moddalarni ajratish yoki ularni konsentrlash maqsadida qo'llanadi.

Shuni esda tutish lozimki, ekstraksiya usulida moddaning bir fazadan ikkinchisiga to'la-to'kis o'tkazish yoki ikki moddan bir-biridan to'liq ajratish mumkin emas. Ekstraksiyalanuvchi moddani, oz bo'lsada, ma'lum bir qismi dastlabki fazada qoladi.

Ekstraksiyon usullar quyidagi qator afzalliklarga ega: — sodalilik, tanlab ta'sir etish, katta hamda kichik konsentratsiyalarda ham qo'llash mumkinligi, tezkorlik, uskunalarni arzonligi va hokazo.

Deyarli barcha elementlar uchun ularning birikmalarini suvli fazadan organik fazaga ekstraksiyalash usullari ishlab chiqilgan.

Laboratoriya sharoitida ekstraksiya ajratish voronkasida bajariladi. Shu voronkaga ekstraksiyalanishi lozim bo'lgan moddaning suvdagi eritmasi va suv bilan aralashmas organik erituv-

chi quyiladi. Voronka tiqini berkitilib (odatda 2—5 daqiqa) qattiq silkitiladi. Natijada ikkala suyuqlik bir-birida dispersiyalanib (tarqalib) turli oʻlchamdagi tomchilar hosil qiladi. Ekstraksiyalanuvchi modda, organik va suv fazalari chegarasi orqali suv qatlamidan organik erituvchi qatlamiga, shu qatlamlarda moddalarning muvozanat konsentratsiyalari oʻrnatilib, fazalararo muvozanat qaror topguncha, oʻtaboshlaydi. Fazalararo (qatlamlararo) muvozanat qaror topganda erigan moddani suv fazasidan organik fazaga oʻtish tezligi oʻsha moddani organik fazadan suv fazasiga oʻtish tezligiga tenglashadi, yaʼni dinamik (harakatdagi) muvozanat qaror topadi. Silkitib chayqatish toʻxtagach, ikki faza bir-biridan ajrala boshlaydi, ajralish tezligi suv (yoki suvli eritma) va organik erituvchi zichliklari qanchalik katta farq etsa, shunchalik tez boradi. Organik erituvchining zichligi suvli eritmanikidan katta yoki kichik boʻlishi ham mumkin.

Ekstraksiya uchun qoʻllaniladigan organik erituvchi qator talablarga javob berishi kerak: ekstraksiyalanuvchi moddani iloji boricha tanlab va samarali ekstraksiyalashi, suvda oz erishi va suv bilan deyarli aralashmasligi, gidrolizlanmasligi, xona haroratida toʻyingan bugʻ bosimi kam boʻlishi — uchmasligi, qaynash harorati yuqori boʻlishi (atmosfera bosimida qaynash harorati 50°C dan yuqori boʻlishi) shart. Organik erituvchining zichligi suvning zichligidan imkon qadar keskin farq qilishi lozim. Ekstraksiya uchun xloroform CHCl_3 (zichligi 20°C da 1,489 g/sm³) va tetraxloridi uglerod CCl_4 (zichligi 20°C da 1,594 g/sm³) eng qulay erituvchi hisoblanadi. Bulardan tashqari, ekstraksiya uchun qoʻllaniladigan organik erituvchi yonuvchan, boʻlmasligi, zaharsiz va arzon boʻlishi lozim. Bu sifatlarning barchasini oʻzida mujassam etgan erituvchilar juda kamyobdir.

Ekstraksiya jarayonida amalda alifatik va aromatik uglevodorod (geksan, oktan, dekan, penten, geksen, siklogeksan, benzol, toluol va boshqa)lar, tarkibida bitta funksional guruhi boʻlgan birikmalar (amil, oktil-spirtlari; oddiy va murakkab efirlar — dietil efiri, diizopropil efiri, etilasetat; ketonlar; nitrobirikmalar; galogen birikmalari — xloroform, uglerod tetraxloridi, 1,2-dixlore-tan, xlorbenzol; oltingugurt birikmalari — oltingugurt uglerodi

CS₂ tiofen) va birdan ortiq funksional guruhi bo'lgan birikmalar (masalan, 2-xloranilin) va boshqalar qo'llanadi.

9.4.2. Suyuqlik ekstraksiyasining ba'zi asosiy tushunchalari

Ekstragent — toza holdagi yoki yaxshi ekstraksiyalanishi uchun qandaydir bir reagent saqlagan organik erituvchi.

Masalan, suvda oz eriydigan molekular yod, suvga nisbatan xloroformda yaxshi erigani sababli, xloroform ekstragenti bilan ekstraksiyalanadi. Suv fazasidagi aluminiy ionlarini Al³⁺ 8-oksixinolinning xloroformdagi eritmasi bilan ekstraksiyalash mumkin. Alyuminiy ionlari 8-oksixinolin bilan suvga nisbatan xloroformda yaxshi eruvchi, alyuminiy oksixinolinat (aluminiy oksinat) kompleks birikmasini hosil qiladi, ya'ni aluminiy ionlari suvdan organik ekstragentga kompleks birikma holda o'tadi.

Ekstraksion reagent — ajratiluvchi modda bilan yaxshi ekstraksiyalanuvchi modda hosil qiladigan ekstragent tarkibidagi reagent. Yuqorida keltirilgan aluminiy ionlarini 8-oksixinolinning xloroformli eritmasi bilan ekstraksiyalashda ekstraksion reagent vazifasini 8-oksixinolin bajaradi.

Ekstrakt — suvli fazadan ekstraksiyalab ajratilgan modda saqlagan suyuq organik faza.

Yuqorida keltirilgan misollarda — tarkibida ekstraksiyalangan molekular yod, aluminiy oksixinolinati bo'lgan xloroformli so'rimlar ekstraktga misol bo'ladi.

Suyuqlik ekstraksiyasi va dorivor o'simlik tahlilida ishlatiladigan ekstrakt tushunchalarining ma'nosida farq bor. Davlat Farmakopeyasiga (1990 yil, XI nashr, 160-bet) ko'ra dorivor o'simlik xomashyosidan olingan konsentrik ajratma — **ekstrakt** deb atalgan. Dorivor o'simlik tahliliga doir ekstrakt tushunchasiga ko'ra ekstraktlar suyuq (Extracta fluida), quyuq (Extracta spissa) va quruq (Extracta sicca) bo'lishi mumkin. Dorivor o'simlik xomashyosi ekstraksiyasida ekstragent sifatida aksariyat hollarda suv yoki spirtni suvli eritmasi, ayrim hollardagina boshqa ekstragentlar ishlatiladi. Ekstraktning suyuq fazasini, tarkibidagi farmakologik faol tarkibiy qismlarni buzmagan uslubda, to'liq

uchirib (quritib, liofillab, sublimatlab yoki boshqa usulda) **quruq ekstrakt** olinadi.

Mazkur bobda ekstrakt tushunchasini suyuqlik ekstraksiyasi ma'nosida qo'lladik.

Reekstraksiya — ekstraktdagi moddani qaytadan suv fazasiga o'tkazish.

Reekstragent — ekstraktdan moddani ajratish uchun ishlatiladigan suvli reagent eritmasi.

Reekstrakt — ekstraktdan ajratilgan modda saqlagan suvli faza.

Suyultiruvchi — ekstragent fizik va ekstraksion xossalarini yaxshilash maqsadida unga qo'shiladigan, nisbatan inert organik erituvchi.

Yuvish — ekstrakt yoki reekstraktdagi qo'shimcha moddalarni qisman yoki butunlay yo'qotish jarayoni.

Yuvish eritmasi — yuvish uchun ishlatiladigan suvli yoki organik eritma.

Davriy ekstraksiya — moddaning ayni fazadan ekstragentning alohida ulushlari bilan takroriy ekstraksiyasi.

Uzluksiz ekstraksiya — qo'zg'almas suyuq faza bo'ylab qo'zg'aluvchan suyuq fazani uzluksiz siljib, o'tib turishi bilan boradigan ekstraksiya.

Qarshi oqimli ekstraksiya — fazalarni o'zaro qarama-qarshi yo'nalishida bajariladigan ekstraksiya.

Ekstraktor — ekstraksiya jarayoni bajariladigan apparat, uskuna.

9.4.3. Ekstraksion muvozanat. Nernstning taqsimlanish qonuni.

Taqsimlanish doimiysi T_D

Turg'un haroratda $T = \text{const}$, A moddani o'zaro aralashmas, ammo qatlamlari tegib turgan ikki — organik va suv fazalarida taqsimlanishini ko'rib chiqamiz.

Agar haqiqiy muvozanat qaror topgan, A moddaning organik va suv qatlamidagi konsentratsiyalari muvozanatlashgan, ekstraksion muvozanat (9.3) ga

$$A(suv)=A (org) \quad (9.3)$$

kimyoviy muvozanat kabi qaralsa, unda bu muvozanat ham quyidagidek muvozanat doimiysi bilan ifodalanadi:

$$T_D = \frac{a(org)}{a(suv)}, \quad (9.4)$$

bunda $a(org)$ va $a(suv)$ — A moddaning organik va suv fazalari-dagi faolliklari, T_D kattalik ayni holda (haqiqiy termodinamik) **taqsimlanish doimiysi** bo'lib, ayni tizim uchun o'zgarmas haroratda doimiy sonidir.

Faollik (a) faollik koeffitsiyenti (f) ning konsentratsiyaga ko'paytmasi ekanligini bilgan holda

$$a(org)=f_{org} [A]_{org} \text{ va } a(suvli) = f_{suvli} [A]_{suvli}$$

bunda: f_{org} va f_{suvli} — A moddaning organik va suvli fazalardagi faollik koeffitsiyentlari, $[A]_{org}$ va $[A]_{suvli}$ — o'sha moddaning organik va suvli fazalardagi muvozanat konsentratsiyalari.

(9.4) tenglikni (9.5) ko'rinishda yozish mumkin:

$$T_D = f_{org} [A]_{org} / f_{suvli} [A]_{suvli} \quad (9.5)$$

Agar ikkala suyuq fazada ham A moddaning tabiati bir xil bo'lsa (aynan shunday holat uchun (9.4) ifoda to'g'ri), unda ikkala fazadagi faollik koeffitsiyentlari o'zaro teng $f_{org} = f_{suvli}$ (umuman olganda, bunday bo'lishi shart emas). Unda (9.5) formula soddalashib, (9.6) holiga keladi:

$$T_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suvli}}. \quad (9.6)$$

Taqsimlanish qonunining mazkur shakli analitik kimyoda ko'proq qo'llanadi. Bu qonun Bertlo va Yungfleysh tomonidan empirik tarzda ixtiro etilgach, keyinroq (1890—1891) yillarda Nernst tomonidan (9.6) tenglik ko'rinishida asoslab berilgan.

Shuni nazarda tutish kerakki, taqsimlanish qonuni ikkala suyuq fazalarda tarqalayotgan moddaning kimyoviy tabiati bir xil bo'lgan holdagina to'g'ri.

(9.6) ifodadan yuqorida ta'kidlanganidek, har qanday muvozanat holatida ham ekstraksiya usulida suv fazasidagi moddani

organik qatlarga mutlaqo (to'liq) o'tkazish mumkin emas, bino-
barin [A] suvli qiymati juda kichik bo'lsa ham nolga teng
bo'lmaydi $[A]_{\text{suvli}} \neq 0$.

Taqsimlanish koeffitsiyentining qiymati qancha katta bo'lsa,
ekstraksiyanuvchi modda suvli eritmadan organik fazaga shun-
chalik to'liqroq o'tadi.

(9.4) va (9.6) ifodalar (9.3) ekstraksion muvozanatga kim-
yoviy muvozanat kabi yondoshib chiqarilgan. Shu ifodalarni ek-
straksiya jarayonidagi fazalararo muvozanatdan kelib chiqqan
holda ham chiqarish mumkin. Agar (9.3) fazalararo muvozanat
qaror topgan bo'lsa, muvozanatning umumiy termodinamik sha-
roitlaridan kelib chiqqan holda o'zgarish haroratda A moddani-
ng kimyoviy potentsiali μ ikkala fazada bir xil bo'lishi kerak:

bunda: $\mu_{\text{suvli}} = \mu_{\text{org}}$ va $\mu_{\text{org}} = \mu_{\text{org}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{org}}$ — A moddani-
ng kimyoviy potentsiallari.

Istalgan moddani-
ng kimyoviy potentsiali termodinamika asos-
lariga muvofiq (9.7):

$$\mu = \mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a, \quad (9.7)$$

bunda: μ^0 — ayni moddani-
ng standart kimyoviy potentsiali; a —
uning faolligi; R — gaz doimiysi; T — harorat.

(9.7)ni hisobga olib:

$$\mu_{\text{suvli}} = \mu_{\text{suvli}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{suvli}}, \quad \mu_{\text{org}}^0 = \mu_{\text{org}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{org}}.$$

O'zaro tegib turgan suyuq qatlamlardagi A moddani-
ng kimyoviy potentsiallari bir xil bo'lgani uchun:

$$\mu_{\text{suvli}} = \mu_{\text{org}}, \quad \text{ya'ni } \mu_{\text{suvli}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{suvli}} = \mu_{\text{org}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{org}}.$$

Oddiy o'zgarishdan so'ng:

$$R \cdot T \cdot \ln a_{\text{org}} - R \cdot T \cdot \ln a_{\text{suvli}} = \mu_{\text{suvli}}^0 - \mu_{\text{org}}^0$$

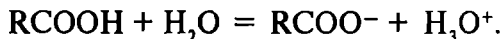
$$\ln[a_{\text{org}}/a_{\text{suvli}}] = (\mu_{\text{suvli}}^0 - \mu_{\text{org}}^0) / RT = \text{const}, \quad t = \text{const}.$$

$\ln[a_{\text{org}}/a_{\text{suvli}}] = \ln T_D = \text{const}$ belgilashni kiritib, quyidagicha
yozish mumkin:

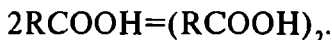
$$T_D = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{suvli}}} \approx \text{const}, \quad T = \text{const}.$$

Bu esa taqsimlanish qonuni (9.4) ga mos ifodadir.

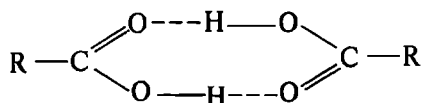
Taqsimlanish koeffitsiyenti T_k . Aksariyat hollarda taqsimlanuvchi moddaning o'zaro tegib turgan organik va suvli fazalardagi kimyoviy shakli bir xil bo'lmaydi. Masalan, organik kislotalar RCOOH (R — organik radikal) suvda dissotsilanadi:



ya'ni suvli fazada dissotsilanmagan molekula RCOOH va dissotsilangan RCOO^- anioni holda mavjud bo'ladi. Bundan tashqari, organik fazada RCOOH quyidagidek dimerlanishi mumkin:

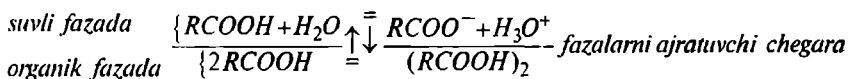


Dimerlanish molekulararo vodorod bog'i hisobiga bo'ladi:



ya'ni organik fazada ham kislota 2 xil kimyoviy shaklda mavjud — monomer RCOOH va dimer $(\text{RCOOH})_2$.

Binobarin, (taqsimlanuvchi moddaning tutash, ammo aralashmaydigan suyuq fazalardagi bir xil kimyoviy tabiatda bo'lgan holatiga nisbatan) fazalar tutashgan chegaradagi fazalararo muvozanat ayni holda ancha murakkab bo'ladi:



Bunday holatlarda (bunaqa holat ko'p uchraydi) tarqaluvchi moddaning turli shakllarini (turli shakllar yig'indisini hisobga oluvchi) taqsimlanish koeffitsiyenti T_k (boshqacha harfda ham belgilanadi) orqali hisobga olinadi:

$$T_k = \Sigma C_{org} / \Sigma C_{suvli} \quad (9.8)$$

bunda: ΣC_{org} — organik fazada taqsimlangan moddaning barcha shakllari muvozanat konsentratsiyalarining yig'indisi; ΣC_{suvli} —

taqsimlangan moddaning suvli fazadagi barcha shakllarining muvozanat konsentratsiyalarining yig'indisi.

Aslida, taqsimlanish koeffitsiyenti ifodasi yozilganda yig'indi belgisi (Σ) tushirib yoziladi:

$$T_k = \frac{C_{org}}{C_{suvli}}.$$

Shunday qilib, muayyan bir moddaning organik fazadagi yig'indi (analitik) konsentratsiyasini suvli fazadagi yig'indi (analitik) konsentratsiyasiga nisbati **taqsimlanish koeffitsiyenti** T_k deyiladi.

Taqsimlanish koeffitsiyenti T_k muvozanatning haqiqiy termodinamik doimiysi bo'la olmaydi va faqatgina ayni moddani ikkala suyuq fazada taqsimlanishini hisobga olish uchun qo'llaniladi. Aslini olganda, taqsimlanish koeffitsiyenti — bu muvozanatning shartli konsentratsion doimiysidir.

Yuqorida keltirilgan misolda organik kislotaning ikki xil suyuq fazada taqsimlanish koeffitsiyentini quyidagicha yozish mumkin:

$$T_k = \frac{[RCOOH]_{org} + [RCOOH]_2]_{org}}{[RCOOH]_{suvli} + [RCOO^-]_{suvli}}.$$

Bu yerda kvadrat qavslarda organik va suvli fazalardagi turli kimyoviy shakllarni muvozanat konsentratsiyalari keltirilgan.

Taqsimlanish koeffitsiyenti muvozanatning haqiqiy termodinamik doimiysi bo'la olmaydi, uning qiymati faqat haroratga emas, balki taqsimlanuvchi moddaning ikki suyuq fazadagi konsentratsiyalariga, boshqa erigan moddalarning tabiati va konsentratsiyalariga hamda suvli eritmaning pH qiymatiga bog'liq.

9.1- jadvalda misol tariqasida vodorod xlorid, sirka kislotasi va yodning organik hamda suvli fazalarda taqsimlanish koeffitsiyentlarining qiymatlari keltirilgan. Jadvaldan ma'lum bo'lishicha, harorat o'zgarmasa ham taqsimlanuvchi moddalarni suvli va organik fazalardagi konsentratsiyalari o'zgarishi natijasida taqsimlanish koeffitsiyenti o'n hatto yuz marta o'zgarimoqda.

HCl, CH₃COOH va J₂ ning organik va suvli fazalardagi taqsimlanish koeffitsiyentlari

C_{suvli} , mol/l	C_{org} , mol/l	$T_k = C_{\text{org}}/C_{\text{suvli}}$
HCl, 20°C organik faza — benzol		
0,946	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,000050
2,599	$76,8 \cdot 10^{-5}$	0,000294
8,555	0,025	0,0029
19,709	0,507	0,0257
CH ₃ COOH, 25°C organik faza — benzol		
0,7760	0,0199	0,0256
7,7407	0,8233	0,1064
12,2073	4,8640	0,3984
J ₂ , 25°C organik faza — xloroform		
0,00025	0,0338	135,2
0,00120	0,1546	128,8
0,00184	0,2318	126,0
0,00242	0,3207	132,5
J ₂ , 25°C organik faza — uglerod tetraxloridi		
$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,00441	85,5
$29,13 \cdot 10^{-5}$	0,02561	87,9

Shuni ham yodda tutmoq lozimki, ba'zan taqsimlanish koeffitsiyentini (9.8) ifodaga teskari nisbatda, ya'ni $\sum C_{\text{suvli}} / \sum C_{\text{org}}$

holida (yig'indi Σ belgisi tashlab yuborilsa, $C_{\text{suvli}}/C_{\text{org}}$) belgilanadi. Bunday ifoda taqsimlanish konstantasini emas — taqsimlanish koeffitsiyentini anglatadi.

Taqsimlanish koeffitsiyenti — ekstraksiya usulida ko'p qo'llaniladigan muhim omil hisoblanadi.

Ajralish darajasi (ajralish omili, ekstraksiya foizi) R

Ajralish darajasi R deganda organik fazaga ajralib o'tgan ekstraksiyalanuvchi moddaning jami massasi (jami miqdori)ni uning ikkala fazadagi umumiy massasi (miqdori)ga nisbatining foiz qiymati tushuniladi:

$$R = \frac{n_{\text{org}}}{n_{\text{org}} + n_{\text{suvli}}} \cdot 100\% = \frac{C_{\text{org}}V_{\text{org}}}{C_{\text{org}}V_{\text{org}} + C_{\text{suvli}}V_{\text{suvli}}} \cdot 100\%, \quad (9.9)$$

bunda: n_{org} va n_{suvli} — ayni moddaning organik va suvli fazadagi miqdorlari (molda); C_{org} va C_{suvli} — organik va suvli fazalardagi ayni moddaning molar konsentratsiyalari; V_{org} va V_{suvli} — organik va suvli faza hajmlari.

(9.9) tenglamasini surat va maxrajini $C_{\text{suvli}}V_{\text{org}}$ ko'paytmaga bo'lsak,

$$\begin{aligned} & \frac{C_{\text{org}}V_{\text{org}}}{C_{\text{org}}V_{\text{org}}} \cdot 100\% \\ R &= \frac{T_k}{T_k + \frac{V_{\text{suvli}}}{V_{\text{org}}}} \cdot 100\% \\ & \frac{C_{\text{org}}V_{\text{org}}}{C_{\text{suvli}}V_{\text{org}}} + \frac{C_{\text{suvli}}V_{\text{suvli}}}{C_{\text{suvli}}V_{\text{org}}} \end{aligned}$$

Demak:

$$R = \frac{T_k}{T_k + \frac{V_{\text{suvli}}}{V_{\text{org}}}} \cdot 100\% \quad (9.10)$$

ajralish darajasi R taqsimlanish koeffitsiyenti T_k ga bog'liq ekan. R ning qiymati qanchalik katta bo'lsa, ekstraksiya jarayoni shunchalik samarali kechadi.

Odatda $R \geq 99,9\%$ bo'lsa, ajralish (miqdoran) to'liq bajarilgan hisoblanadi. Agar $R < 99,9\%$ bo'lsa, ekstraksiya jarayoni takrorlanadi.

Ikki moddani bir-biridan ajralish omili S va ajralish sharoitlari

A va B moddalarni bir-biridan ajralish omili deganda shu moddalarni taqsimlanish koeffitsiyentlari $T_k(A)$ va $T_k(B)$ nisbatlari tushuniladi, va S qiymati musbat bo'lishi uchun taqsimlanish koeffitsiyentlaridan kattasi kichigiga bo'linadi:

$$S(A/B) = T_k(A)/T_k(B) \quad (9.11)$$

$S(A/B) = 1$ bo'lgan holda A ni B dan ajratish mumkin emas. Quyidagi ikki shart bajarilganda A moddani B moddadan ekstraksiya usulida ajratish mumkin:

$$S(A/B) \geq 10^4 \text{ va } T_k(A) \cdot T_k(B) \leq 1.$$

1) A va B moddalar ekstraksiyalanayotganda $V_{\text{suвли}} = V_{\text{org}}$, $T_k(A) = 10^4$ va $T_k(B) = 10^{-1}$ bo'lsin. Unda $S(A/B) = T_k(A)/T_k(B) = 10^4/10^{-1} = 10^5 > 10^4$, ya'ni birinchi shart bajarildi, ammo taqsimlanish koeffitsiyentlarining ko'paytmasi $T_k(A) \cdot T_k(B) = 10^4 \cdot 10^{-1} = 10^3 > 1$, ya'ni ikkinchi shart bajarilmadi. Ikki shartdan biri bajarilmagani uchun A ni B dan to'liq ajratib bo'lmaydi. Haqiqatdan ham (9.10) ga muvofiq

$$\begin{aligned} R(A) &= T_k(A) \cdot 100\% / T_k(A) + V_{\text{suвли}} / V_{\text{org}} = \\ &= 10^4 \cdot 100\% / (10^4 + 1) = 99,99\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R(B) &= T_k(B) \cdot 100\% / T_k(B) + V_{\text{suвли}} / V_{\text{org}} = \\ &= 10^{-1} \cdot 100\% / (10^{-1} + 1) \approx 9\% \end{aligned}$$

Demak, A modda amalda to'liq (99,99%) ajralgani bilan u bilan birga B moddaning sezilarli (~9%) qismi birga o'tadi, ya'ni ayni holda A va B moddalarni ekstraksiya usulida ajratish samarali emas.

2) $T_k(A) = 10^2$ va $T_k(B) = 10^{-3}$ bo'lsin, hajmlar esa avvalgidek $V_{\text{suвли}} = V_{\text{org}}$. Unda $S(A/B) = T_k(A)/T_k(B) = 10^2/10^{-3} = 10^5 > 10^4$, ya'ni birinchi shart bajarildi. $T_k(A) \cdot T_k(B) = 10^2 \cdot 10^{-3} = 10^{-1} < 1$,

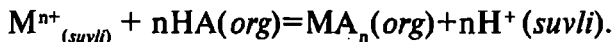
ya'ni ikkinchi shart ham bajarildi. Demak, ayni holda A ni B dan ekstraksiya usulida ajratish mumkin. Haqiqatdan ham (9.10) ga muvofiq:

$$R(A) = T_k(A) \cdot 100\% / T_k(A) + V_{\text{suvli}} / V_{\text{org}} = \\ = 10^2 \cdot 100\% / (10^2 + 1) = 99\%$$

$$R(B) = T_k(B) \cdot 100\% / T_k(V) + V_{\text{suvli}} / V_{\text{org}} = \\ = 10^{-3} \cdot 100\% / (10^{-3} + 1) \approx 0,1\%$$

Shunday qilib, A moddaning 99%, B moddaning esa atigi 0,1% organik fazaga o'tadi, ya'ni ajralish samarali bo'ladi.

Ekstraksiya doimiysi K_{eks} bu ekstraksiyada qaror topgan geterogen kimyoviy muvozanat doimiysidir. Masalan, suvli eritmadan metall kationini M^{n+} ekstraksiyon reagent HA kislota bilan ekstraksiyalanganda o'zaro aralashmas fazalar chegarasida geterogen reaksiya boradi:



Hosil bo'layotgan metall kompleksi MA_n organik fazaga, vodorod ionlari esa suvli fazaga o'tadi. Kimyoviy muvozanatning umumiy nazariyasiga muvofiq, mazkur geterogen muvozanat konsentratsion doimiysini K_{eks} quyidagicha yozish mumkin:

$$K_{\text{eks}} = \frac{[MA_n(\text{org})][H^+(\text{suvli})]^n}{[M^{n+}(\text{suvli})][HA(\text{org})]^n}.$$

Tenglikdagi barcha moddalar konsentratsiyasi muvozanat qaror topgan holatga tegishli.

Reagentlarning muvozanatdagi faolliklari orqali ifodalangan ekstraksiyaning haqiqiy termodinamik doimiysi mazkur (ko'rilayotgan) misol uchun quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

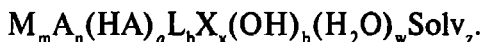
$$K_{\text{eks}} = \frac{a(MA_n(\text{org}))a(H^+(\text{suvli}))^n}{a(M^{n+}(\text{suvli}))a(HA(\text{org}))^n}$$

Ekstraksiyalanuvchi moddalarning kimyoviy tarkibi

Suvli fazadan organik fazaga ekstraksiyalanayotgan birikmaning kimyoviy tarkibi uning ekstragent va ekstraksiyon reagent tabiatiga, eritmaning pH muhiti va eritmadagi boshqa moddalarning

tabiatiga ham bog‘liq. Metall birikmalari ekstraksiyalanganda, odatda, ular suvli fazadan organik fazaga kompleks birikma holida o‘tkaziladi. Bu kompleks birikmalar tarkibi va tuzilishini aniqlash mushkul.

Umumiy taxminga ko‘ra, ekstraksiyalanayotgan metall kompleksini quyidagi formula bilan ifodalash mumkin:



Bunda M — ekstraksiyalanayotgan metall ion; HA — kislota tabiatli bir negizli ekstraksion reagent; X — anorganik ligand; L — neytral elektrodonor reagent; Solv — organik erituvchi (solvent). Ostki indekslar konkret holatga ko‘ra, turli qiymatlarga ega bo‘lishi mumkin (Formulada metall ion va anorganik ligand X zaryadlari ko‘rsatilmagan).

Kompleks, tutash, ammo ajralib turgan ikki suyuq faza chegarasida hosil bo‘lsa kerak. Bunday geterogen muvozanatning ham o‘ziga xos ekstraksiya doimiysi bo‘lishi kerak, ammo uni ifodalash ancha murakkab.

9.4.4. Ekstraksiya jarayoniga ta’sir etuvchi omillar

Ekstragent hajmi va takroriy ekstraksiya sonining ta’siri. Yuqorida ko‘rsatilganidek, moddani bir suyuq fazadan (odatda suvli fazadan) boshqa bir suyuq fazaga (odatda organik fazaga) ekstraksiyalash samaradorligi ajralish darajasi R ortgan sari ortadi. Ekstragent hajmi va ekstraksiya sonini R ga ta’sirini ko‘rib chiqamiz. R ning dastlabki suvli faza hajmi, V_{suvli} , ekstragent hajmi V_{org} va ekstraksiyaning takrorlanish soni n ga bog‘liqligini quyidagi ifoda orqali tushuntirish mumkin:

$$R = [1 - 1/(1 + T_k V_{\text{org}}/V_{\text{suvli}})^n] \cdot 100\%. \quad (9.12)$$

Haqiqatan suvli fazadagi ekstraksiyalanuvchi moddaning dastlabki miqdori x_0 bo‘lsin: birinchi ekstraksiyadan keyin suvli fazada qolgan modda miqdori x_1 bo‘lsin, ikkinchi marta ekstraksiya bajarilgach, suvli fazada qolgan moddaning miqdori x_2 bo‘lsin va hokazo. x_n — n marta ekstraksiyalangach, suvli fazada qolgan moddaning miqdori.

(9.9) tenglik asosida ajralish darajasi R ni hisoblasak,

$$R = n_{\text{org}} \cdot 100\% / (n_{\text{org}} + n_{\text{suvli}}) = (x_0 - x_n) \cdot 100\% / x_0. \quad (9.13)$$

(9.8) ga ko'ra taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k = \Sigma C_{\text{org}} / C_{\text{suvli}}$.
Birinci ekstraksiyadan keyin:

$$T_k = [(x_0 - x_1) / V_{\text{org}}] / (x_1 / V_{\text{suvli}}) = (x_0 - x_1) \cdot V_{\text{suvli}} / x_1 \cdot V_{\text{org}}.$$

Bu tenglamani x_1 ga nisbatan echib:

$$T_k \cdot x_1 \cdot V_{\text{org}} = x_0 V_{\text{suvli}} - x_1 V_{\text{suvli}};$$

$$x_1 (T_k V_{\text{org}} + V_{\text{suvli}}) = x_0 V_{\text{suvli}};$$

$$x_1 = x_0 / (1 + T_k V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}}).$$

Ikkinchi (takroriy) ekstraksiya uchun:

$$x_2 = x_1 / (1 + T_k V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}}) = x_0 / (1 + T_k V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}})^2.$$

Ekstraksiya jarayoni n marta takrorlangach:

$$x_n = x_0 / (1 + T_k V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}})^n$$

hosil bo'lgan x_n qiymatni (9.13) ifodasiga qo'ygach,

$$\begin{aligned} R &= (x_0 - x_n) \cdot 100\% / x_0 = (1 - x_n / x_0) \cdot 100\% = \\ &= [1 - 1 / (1 + T_k V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}})^n] \cdot 100\%. \end{aligned}$$

Bu tenglama (9.12) ning aynan o'zi.

(9.12) formulani tahlili natijasida quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1. Takroriy ekstraksiya soni n ortgan sayin ekstraksiyalanuvchi moddaning ajralish darajasi ortadi.

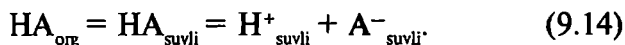
2. Ekstragent (organik faza) hajmi ya'ni $V_{\text{org}} / V_{\text{suvli}}$ nisbat qanchalik katta bo'lsa (organik va suvli qatlam hajmlari teng bo'lmagan holda) ajralish darajasi R ham shunchalik katta bo'ladi.

3. Ekstraksiyalanuvchi moddaning ajralish darajasiga R takroriy ekstraksiyalar soni n ning ortishi, ekstragent hajmining ortishiga ko'ra kuchliroq ta'sir etadi, ya'ni ekstragent hajmi V_{org} kamaytirib takroriy ekstraksiya sonini ortirib bir xil natijani olish mumkin. Odatda, 5—6 marta ekstraksiyalanadi, ya'ni ekstragent hajmini 5—6 ga bo'lib bajariladi. Taqsimlanish koeffitsiyenti katta ($T_k > 100$) bo'lsa, ekstraksiyalanuvchi moddaning miqdoran ajratib olish uchun bir marta ekstraksiyalash kifoya qiladi.

Suvli muhit pH qiymatining ta'siri. Suvli muhitning pH qiymati ajralish darajasi R ga ayniqsa, ekstraksiyalanuvchi modda kislota-asos xossalarini namoyon etgan hollarda sezilarli ta'sir etadi.

Kislotali xossaga ega bo'lgan HA moddani suvli fazadan organik fazaga ekstraksiyalash jarayonini ko'rib chiqamiz. Odatda, organik fazaga kislotali ionlashmagan HA molekullari o'tib, suvli fazada, anionlar A^- qoladi.

Kislotali ekstraksiyalash jarayonida fazalararo geterogen muvozanat (9.14) qaror topadi:

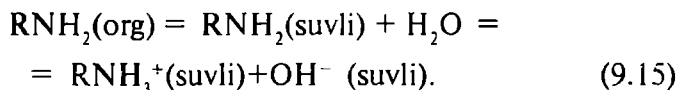


Xarakatdagi muvozanatni siljitish tamoiliga ko'ra vodorod ionlari konsentrasiyasini ortishi (rH qiymatining kamayishi) 9.14 muvozanatni chapga — kislotali dissosilanmagan molekullari hosil bo'lishi tomoniga siljitadi. Eritmada bunday molekullar konsentrasiyasi ortadi va organik fazaga kislotali, shunday ionlashmagan molekullari o'tishi munosabati bilan kislotali suvli fazadan organik fazaga ajralib o'tish darajasi ortadi. Aksincha, vodorod ionlari konsentrasiyasi kamayishi (pH qiymatining ortishi) bilan (9.14) muvozanat o'ngga, kislotali anionlari A^- konsentrasiyasining ortishi tomoniga siljiydi chunki anionlar A^- organik fazaga o'tmasligi sababli suvli fazada qoladi. Bu esa organik fazadagi ionlashmagan HA molekullarni organik fazadan suvli fazaga o'tishga ijobiy ta'sir etib, HA kislotali suvli fazadan ajralish darajasi R kamayishiga olib keladi.

Shunday qilib, suvli eritma pH qiymatini o'zgarishi undagi HA kislotali ekstraksiyasiga kuchli ta'sir etadi. Suvli eritma pH qiymatining o'zgartirib HA kislotali ekstraksiya darajasini o'zgartirish mumkin.

Asoslar ekstraksiyalanganda ham organik fazaga asosni ionlashmagan molekullari o'tadi. Kationlar va gidroksil guruhlari esa asosan suvli eritmada qoladi.

Organik asos RNH_2 (R — organik radikal) ekstraksiyasidagi geterogen ekstraksiyon muvozanatni ko'rib chiqamiz.



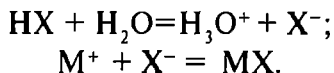
Suvli eritmada OH^- guruhlarini ko'payishi (suvli eritma pH qiymatining ortishi) (9.15) muvozanatni chapga — asosni ionlashmagan molekulari RNH_2 hosil bo'lishi tomoniga siljitadi. Organik fazaga asosning ayni ana shu ionlashmagan RNH_2 molekulari o'tgani sababli, ularni organik fazadagi miqdori ortadi, ya'ni suvli eritma pH qiymatining ortishi asosni suvli eritmadan organik fazaga ekstraksiyalanish darajasini oshiradi. Aksincha, gidroksil guruhlarining konsentratsiyasi kamayganda (suvli eritmaning pH qiymati kamayganda) (9.15) muvozanat o'ngga siljiydi, bu esa suvli eritmadagi RNH_3^+ kationlarining konsentratsiyasini ortishiga, ya'ni suvli eritmadagi ionlashmagan asos molekularining kamayishiga, binobarin, ekstraksiyon muvozanatni o'ngga siljishiga olib keladi. Natijada organik fazadagi asos RNH_2 molekulari suvli fazaga o'ta boshlaydi, ya'ni asosning suvli eritmadan organik fazaga o'tish darajasi kamayadi.

Shunday qilib, asoslarni suvli eritmadan organik fazaga ekstraksiyalashda ham suvli fazaning pH qiymatini ahamiyati juda katta.

(9.14) va (9.15) muvozanatlarning taqsimlanish koeffitsiyentlarini hisobga olgan holda yanada batafsilroq ko'rib chiqilsa, kislota, asoslarning ajralish darajasi va vodorod ionlari konsentratsiyasi, ya'ni muhitning pH qiymati orasidagi miqdoriy bog'lanishni keltirib chiqarish mumkin.

Metall ionlarini kompleks birikma holda ekstraksiyalanishi ham kompleks birikma hosil bo'lishida asosli xossaga ega bo'lgan, kislota-asos muvozanatida ishtirok eta oladigan, ligandlar ishtirok etgani sababli, suvli eritmaning pH qiymatiga bog'liq bo'lishi mumkin.

Metall ioni suvli eritmadan organik fazaga MX kompleks holda ekstraksiyalanayotgan bo'lsin. Suvli fazada quyidagi muvozanatlar qaror topadi:



Suvli eritmada HX kislotasining dissotsiatsiya doimiysi K_a va kompleksning barqarorlik doimiysi β tegishlicha:

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]\text{suvli}[\text{X}^-]\text{suvli}/[\text{HX}]\text{suvli}. \quad (9.16)$$

$$\beta = [\text{MX}]\text{suvli}/[\text{M}^+]\text{suvli}[\text{X}^-]\text{suvli}. \quad (9.17)$$

Taqsimlanish koeffitsiyenti T_k :

$$T_k = [\text{MX}]\text{org}/([\text{MX}]\text{suvli} + [\text{M}^+]\text{suvli}).$$

T_k ifodasidagi surat va maxrajni kompleksning $[\text{MX}]\text{suvli}$ fazadagi konsentratsiyasiga bo'lsak,

$$T_k = \frac{[\text{MX}]\text{org}/[\text{MX}]\text{suvli}}{[\text{MX}]\text{suvli}/[\text{MX}]\text{suvli} + [\text{M}^+]\text{suvli}/[\text{MX}]\text{suvli}} = \frac{T_D}{1 + [\text{M}^+]\text{suvli}/[\text{MX}]\text{suvli}}, \quad (9.18)$$

bunda: T_D — taqsimlanish doimiysi.

$[\text{M}^+]\text{suvli}/[\text{MX}]\text{suvli}$ nisbatini topamiz. (9.17) ifodadan:

$$[\text{M}^+]\text{suvli}/[\text{MX}]\text{suvli} = 1/\beta[\text{X}^-]\text{suvli}.$$

Bu tenglamaning o'ng qismiga $[\text{X}^-]\text{suvli}$ qiymatini (9.16) ifodadan topib qo'ysak:

$$[\text{M}^+]\text{suvli}/[\text{MX}]\text{suvli} = [\text{H}_3\text{O}^+]\text{suvli}/\beta K_a[\text{HX}]\text{suvli}.$$

Topilgan ifoda qiymatini (9.18) ga qo'yib, taqsimlanish koeffitsiyenti uchun oxirgi (9.19) ifodani hosil qilamiz:

$$T_k = \frac{T_D}{1 + [\text{H}_3\text{O}^+]\text{suvli}/\beta K_a[\text{HX}]\text{suvli}}. \quad (9.19)$$

(9.19) formulasining tahliliga ko'ra, mazkur holatda taqsimlanish koeffitsiyenti T_k suvli eritmadagi vodorod ionlari konsentratsiyasi, kompleksning barqarorlik doimiysi, HX kislota dissosiyatsiya doimiysi va uning suvli eritmadagi konsentratsiyasiga $[\text{HX}]\text{suvli}$ bog'liq. $[\text{H}_3\text{O}^+]\text{suv}$ qancha kam bo'lib, β , K_a , $[\text{HX}]\text{suvli}$ qiymatlari qanchalik katta bo'lsa, taqsimlanish koeffitsiyenti shunchalik katta bo'ladi.

Murakkabroq muvozanatlarda ham shu kabi fikr yuritish mumkin.

Ekstraksiyalanuvchi moddani ajralish darajasini suvli fazaning pH qiymatiga bog'liqligi tahlil amaliyotida keng qo'llaniladi.

Turli metallarning ditizonatlari (metallarni ditizon bilan hosil qilgan komplekslari) suvli eritmalardan, uning pH qiymatiga ko'ra,

xloroform bilan turlicha ekstraksiyalanadi. Masalan, tarkibida Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} bo'lgan suvli eritmadan $\text{pH}=6$ bo'lganda xloroform qatlamiga Cu^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} ditizonatlari o'tadi. Zn^{2+} va Cd^{2+} ionlari esa suvli eritmada qoladi. Xloroformli ekstraktni kislota eritmasi bilan $\text{pH}=3$ ga tenglab, ishlov berilsa, Sn^{2+} organik fazadan suvli fazaga reekstraksiyalanib o'tadi, Cu^{2+} va Hg^{2+} ionlari esa xloroformli ajratmada qoladi.

Temir (III), aluminiy(III), marganes (II) oksixinolinatlari ham suvli eritmaning pH qiymatiga ko'ra xloroform bilan turlicha ekstraksiyalanadi. $\text{pH}=2-3$ da temir (III) oksixinolinati, $\text{pH}=5$ da aluminiy oksixinolinati, $\text{pH}=10$ bo'lganda marganes (II) oksixinolinati ekstraksiyalanadi. Suvli eritmaning pH qiymatini o'zgartirib ko'rsatilgan kationlarni xloroform bilan tanlab ekstraksiya qilish mumkin.

Niqoblovchi agentlardan foydalanish

Turli niqoblovchi agentlar vositasida ekstraksiya selektivligini (tanlab ta'sir etishini) orttirish mumkin. Aytaylik, suvli eritmada Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} kationlar aralashmasi bo'lsin. Sianid ioni CN^- ishtirokida qo'rg'oshin kationidan Pb^{2+} tashqari barcha kationlar barqaror anion komplekslarni hosil qiladi va ular organik fazaga deyarli ekstraksiyalanmaydi. Qo'rg'oshin ionini Pb^{2+} ditizonatli kompleksi sianidli kompleksiga nisbatan barqaror bo'lib, uni organik fazaga ana shunday kompleksga aylantirib o'tkazish mumkin. Shunday qilib, qo'rg'oshin ionini ko'rsatilgan boshqa ionlardan ajratib ekstraksiyalash mumkin.

Uran birikmalari bilan birga eritmada mavjud bo'lgan Al^{3+} ionini ham oksixinolinat kompleksi holida selektiv ekstraksiyalash mumkin. Buning uchun suvli eritmaga karbonat ionlari CO_3^{2-} kiritiladi. Hosil bo'lgan uranilning karbonatli komplekslari organik fazaga o'tmaydi va suvli eritmada qoladi. Ayni holda aluminiy oksixinolinati organik fazaga o'tadi.

Ekstraksiyalanuvchi moddalarning o‘zaro ta’siri. Ekstraksiyani kamayishi

Agar suvli eritmada makro tarkibiy qism bilan bir qatorda mikro tarkibiy qism (mikro qo‘shimcha) bo‘lsa, ekstraksiyon tizimning tabiatiga ko‘ra mikro tarkibiy qismning ekstraksiyasi makro tarkibiy qism bo‘lmagan holdagiga nisbatan ortishi yoki nisbatan kamayishi mumkin. Keyingi holat **ekstraksiyaning kamayishi** deb ataladi.

Birga ekstraksiyalanish ko‘p hollarda uchraydi. Masalan, volfram (VI) mikromiqdori ($\sim 1\text{mg/ml}$) makro tarkibiy qism vazifasini o‘tovchi molibden (VI) yoki vanadiy (V) ($\sim 0,25\text{—}0,5\text{mg/ml}$) dan kislota muhitli suvli eritmada anilin vositasida ajratilganda, volfram (VI) ning taqsimlanish koeffitsiyenti keskin (o‘n, hatto yuz marta) ortadi va suvli eritmadan ajralish darajasi R ham keskin ortadi.

Perxlorat ionlarini kislotali suvli eritmalardan 2,2'-dipiridil ekstraksiyon reagenti ishtirokida nitrobenzol bilan ekstraksiyalanganda yodid ionlari birga ekstraksiyalanadi, va holanki, mazkur sharoitda perxlorat ionlari bo‘lmasa, yodid ionlari ekstraksiyalanmaydi.

Ekstraksiyaning kamayish holatlari ham tez uchrayadi. Masalan, temir birikmalari bo‘lganda eritmalardan indiy, surma, rux mikromiqdordolarini ajratib olish darajasi kamayadi.

Xlorid kislotali suvli fazadan mis va kobalt birikmalarini tributilfosfatning benzoldagi eritmasi bilan ekstraksiyasi ham temir birikmalari ishtirokida kamayadi.

Qator metallarning florid, xlorid, bromid kislotali suvli eritmalardan kislorodli ekstragentlar (alivat-336 deb ataluvchi, uchoktilamin) bilan ajratib olishda ekstraksiyalanuvchi makro tarkibiy qism mikro tarkibiy qism ekstraksiyasini kamaytiradi.

Xlorid kislotali suvli eritmadagi talliyning mikromiqdori tributiltal, izoamil spirti bilan ekstraksiyasi temir yoki galliy birikmalarining ishtirokida (bu birikmalar bo‘lmagan holatga nisbatan) keskin kamayadi (talliyning taqsimlanish koeffitsiyenti 100—1000 marta kamayadi). Aksincha, xlorid kislotali suvli eritmadagi talliy, temir, indiy birikmalarini makromiqdori trioktilaminni

nitrobenzoldagi eritmasi bilan ekstraksiyalanganda talliy (III) mikromiqdori birga ekstraksiyalanadi.

Shunday qilib, ekstragentni o'zgartirish, ba'zida ekstraksiyalanuvchi mikro va makro tarkibiy qismlarni o'zaro ta'sir tabiatini shunchalik o'zgartirib yuborishi mumkin-ki, ekstraksiyaning kamayishi o'rniga uning aksi — birga ekstraksiyalanish sodir bo'lishi mumkin.

Birga ekstraksiyalanish va ekstraksiyaning kamayishi makro tarkibiy qismni mikromiqdordagi qo'shimchalardan tozalash, ekstraksiyon konsentrlash va boshqa shu kabi maqsadlarda qo'llanadi.

9.4.5. Ekstraksiyon tizimlarning tasnifi

Ekstraksiyon tizimlar xilma-xil bo'lgani uchun ularning turlicha tasniflari mavjud. Quyida suv fazasidan organik fazaga o'tayotgan birikma holatini hisobga oluvchi, Yu.A.Zolotov, N.M.Kuzmin, V.V.Bagrayevlar taklif etgan tasnifi bilan tanishib chiqamiz. Bu tasnifga muvofiq barcha birikmalar **ionlashmagan birikmalar** va **ion assotsiatlarga** ajratiladi. Ularning har ikkisi 8 ta guruhga bo'linadi.

Ionlashmagan birikmalar

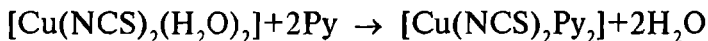
1. ***Kovalent bog'li molekular birikmalar*** (Cl_2 , Br_2 , J_2 , OsO_4 , GeCl_4 , HgCl_2 , AsBr_3 , SbJ_3 va boshqalar). Deyarli barcha noionogen organik birikmalar ham shu guruhga kiradi. Bu toifadagi moddalarda taqsimlanish qonuni qat'iy bajariladi. Selektiv ekstraksiya ularga xos. Masalan, benzol germaniyni xloridli eritmalardan, mishyakni esa yodidli eritmalardan selektiv ekstraksiyalaydi.

2. ***Ichki kompleks birikmalar*** (ekstraksiyalanuvchi moddalarning ko'p tarqalgan sinfi). Xelat hosil qiluvchi ekstraksiyon reagent sifatida: 8-oksixinolin, ditizon, kupferoon, β -diketonlar, natriy dietilditiokarbaminat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCSSNa}$, alkilfosforli, karbon va naften kislotalar qo'llaniladi.

3. ***Koordinatsion - solvatlangan komplekslar*** — ichki sferasida anorganik ligand va neytral ekstraksiyon reagent bo'lgan metallarning koordinatsion birikmalari. Ekstraksiyalanuvchi moddalar-

ning bu guruhiga, masalan, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBF})_2$, $\text{ScCl}_3(\text{TBF})_3$ va hokazo (TBF — uchbutilfosfat $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_3\text{PO}$ molekulasi) kabi komplekslar kiradi.

Masalan, mis ionlarini Cu^{2+} piridin (Py) bilan suvli eritmadan dirodanodipiridin mis (II) $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{Py}_2]$ holda ajratib olish mumkin. Suvli eritmadagi mis (II) ning $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksi piridin bilan ekstraksiyalanganda yuqorida ko'rsatilgan koordinatsion-solvatlanagan kompleksga aylanadi va



suvli fazadan organik fazaga ajralib o'tadi.

Ion assotsiatlar

Odatda, kichik zaryadli yirik kation va yirik anionlardan tarkib topgan birikmalar ion assotsiatlarga mansub. Suvli eritmada ular ionlarga ajraladi, organik fazada ionlashmagan holda mavjud bo'ladi. Kation o'rnida quyidagi yirik ionlar: $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ — tetrafenil arsoniy, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ — tetrafenilfosfoniy, anion sifatida perxlorat ion ClO_4^- , permanganat ion MnO_4^- va boshqalar bo'lishi mumkin. Ion assotsiat sifatida $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+[\text{MnO}_4]^-$ ni keltirish mumkin.

4. *Mineral kislotalar* — HCl , HBr , HJ , HNO_3 , HSiO_4 , H_2SO_4 va boshqalar suvli fazadan organik fazaga asosli xossaga ega bo'lgan erituvchilar: tributilfosfat, yuqori molekular massalik aminlar, ketonlar, spirtlar, oddiy va murakkab efirlar bilan yaxshi ekstraksiyalanadi.

5. *Kompleks metallokislotalar va ularning tuzlari* — HFeCl_4 , HSbCl_6 , H_2CoCl_4 , HJnBr_4 va hokazo protonlashuvi natijasida ancha katta kation hosil qiluvchi organik erituvchi (ketonlar, spirtlar, efirlar, amin)lar bilan ekstraksiyalanadi. Oltin, galliy, indiy, surma, niobiy, temir kabi metallar ana shunday kislotalarni hosil qiladi.

6. *Koordinatsion - solvatlanmagan ion assotsiatlar* — yirik gidrofob kationlar: tetrafenilarsoniy, tetrafenilfosfoniy tuzlari yoki yirik gidrofob anionlar, masalan, tetrafenil borat-anioni $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ tuzi. Bunda seziiy Cs^+ , rubidiy Rb^+ kabi og'ir ishqoriy metallar ekstraksiyalanadi.

Bu guruhga to'rtlamchi ammoniy asoslarini solvatlanmagan metallik anionlar bilan hosil qilgan tuzlari, trifenilmetan, ro-damin qator bo'yoq asoslar kationlaridan hosil bo'lgan assotsiat-lar kiradi. Ekstraksiya uchun kuchli qutbli organik erituvchilar ishlatiladi.

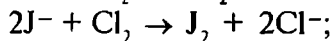
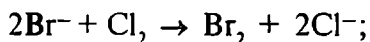
7. *Tarkibida kislorod atomi bo'lgan erituvchilar bilan ek-straksiyalanuvchi geteropolibirikmalar.* Bunday tizimlar mishyak, molibden, fosfor, kremniy, volfram, vanadiylarni ekstraksiyasi-da qo'llanadi.

8. *4–7 guruhga mansub bo'lmagan boshqa ion assosiatlar.* Metallar (yoki ularning birikmalarini) ekstraksion konsentrlash-da ko'p hollarda ichki kompleks birikmalar, metallogalogenid kis-lota komplekslari, koordinatsion-solvatlanagan tuzlar hosil bo'lishidan foydalaniladi.

9.4.6. Ekstraksion jarayonning farmatsevtik tahlilda qo'llanilishi

Farmatsevtik sifat va miqdoriy tahlilda ekstraksiya usullari keng qo'llaniladi.

Masalan, bromid Br^- va yodid J^- ionlarini ochishda avval ular tegishlicha molekular Br_2 va J_2 gacha oksidlanadi, so'ngra organik erituvchi, ko'p hollarda xloroform (yoki benzol) bilan ekstraksiyalanadi. Bromning xloroformli ekstrakti sarg'ish-jigar-rang, yodning xloroformli ekstrakti esa binafsha rangda bo'ladi. Oksidlovchi sifatida xlorli suv (xlorning suvdagi eritmasi) yoki kaliy permanganat KMnO_4 eritmasi va boshqalar ishlatiladi. Xlorli suv bilan oksidlanganda reaksiya quyidagicha boradi:



Hosil bo'layotgan molekular brom yoki yod xloroform yoki benzolda yaxshi erigani uchun ularga suvli eritmadan ajralib o'tadi.

Farmtasevtik miqdoriy tahlilda ekstraksiya biror fizik-kimyoviy usul bilan uyg'unlashgan holda amalga oshiriladi.

Ko'pgina dori-vositalarini aniqlash ekstraksion-fotometrik usulda bajariladi. Masalan A vitamin miqdorini aniqlash uchun

uning tahlil etiluvchi dori shakliga (kukun holda yanchilgan draje yoki tabletk) ishqor bilan ishlov berib olingan *A* vitamin suvli eritmasidan efir bilan ekstraksiyalanadi, efir haydaladi. Qoldiq propanol-2 da eritiladi va hosil bo'lgan eritmadagi *A* vitaminining miqdori spektrofotometrik usulda aniqlanadi.

E vitaminining dori shaklidagi (draje, tabletkadagi) miqdorini aniqlash usullarining birida avval tahlil etiluvchi namunaga ishqor bilan ishlov berib olingan suvli eritma efir bilan ekstraksiyalanadi. Ekstrakt spektrofotometrik usulda tahlil etiladi.

Ekstraksiyon usullar, ayniqsa, dorivor o'simlik xomashyosining tahlilida hamda qaynatma, tindirma, damlama, dori modda ekstraktini tayyorlashda juda keng qo'llaniladi.

Mazkur holda ekstrakt, ma'lum talablarga muvofiq ekstraksiya usulida tayyorlangan, dori shakli ma'nosini anglatadi.

Davlat Farmakopeyasining XI nashrida **damlama** va **qaynatmalarga** — “dorivor o'simlik xomashyosidan suv bilan ajratib olingan suyuq dori shakllari hamda quruq yoki suyuq ekstrakt (konsentrat)larni suvdagi eritmaları” deb ta'rif berilgan.

Farmakopeyaga ko'ra ekstraktlar — dorivor o'simlik xomashyodan olingan konsentrik ajratmalardir. **Tindirmalar** — dorivor o'simlik xomashyosidan, isitilmasdan ekstraksiya usulida olingan rangli, spirtli yoki suvli-spiritli ajratmalardir.

Damlama va qaynatma maydalangan dorivor o'simlik xomashyosini suv bilan ekstraksiyalab tayyorlanadi, ekstraktlar esa suv, etanol yoki boshqa ekstragentlar yordamida olinadi.

Damlama va qaynatma tayyorlash uchun ekstraksiya quyidagicha bajariladi. Dorivor o'simlik xomashyosini maydalangan namunasiga kerakli hajmda xona haroratidagi suvdan qo'shib qaynab turgan suv hammomida (damlama — 15 daqiqa, qaynatma — 30 daqiqa) aralashtiriladi, xona haroratida damlama ~45 daqiqa, qaynatma ~10 daqiqa davomida sovitiladi, filtrlab tiniq filtrat olinadi, kerak bo'lsa suv bilan suyultiriladi.

Olingan damlama va qaynatmalar tarkibidagi farmakologik faol moddalarning miqdori farmakopeya maqolasida ko'rsatilgan turli analitik usullar vositasida aniqlanadi.

9.5. To'qqizinchi bobga doir misollar va masalalar

9.5.1. Misollar

1. Fenolni suv va xloroformdagi analitik konsentratsiyalarini tegishli $\Sigma C_{\text{suvli}} = 0,0737$ va $\Sigma C_{\text{org}} = 0,254$ mol/l bo'lsa, 25°C haroratda fenolning suv va xloroform orasida taqsimlanish koeffitsiyentini T_k hisoblang.

Yechish: Berilgan moddaning eritmadagi yalpi konsentratsiyasi uning analitik konsentratsiyasidir. (9.8) formulaga asosan masala yechiladi:

$$T_k = \Sigma C_{\text{org}} / \Sigma C_{\text{suvli}} = 0,254 / 0,0737 = 3,446.$$

2. Suv va organik fazalarda 25°C haroratda muvozanat qaror topgan holatdagi yodning analitik konsentratsiyalari tegishli $25,7 \cdot 10^{-5}$ va $0,1676$ mol/l bo'lsa, yodning oltingugurt uglerodi bilan suvdan ajralish darajasini hisoblang. Suvli va organik fazalarning hajmlari o'zaro teng.

Yechish: Avval (9.8) formula asosida taqsimlanish koeffitsiyentini hisoblaymiz:

$$T_k = 0,1676 / (25,7 \cdot 10^{-5}) = 652.$$

Endi (9.10) formulasidan suvli eritmadagi yodni oltingugurt uglerodi bilan ajralish darajasini hisoblaymiz:

$$R = T_k \cdot 100\% / (T_k + V_{\text{suvli}} / V_{\text{org}}) = 65200 / (652 + 1) = 99,85\%.$$

3. $C(\text{HCl}) = 6$ mol/l xlorid kislotasi eritmasidagi qalay (IV) mikromiqdorini dietilefir bilan ekstraksiyalanganda qalay (IV) taqsimlanish koeffitsiyenti T_k (Sn(IV)) = 0,71. Suvli eritmada temir (III) ionlari bo'lganda qalay (IV) taqsimlanish koeffitsiyenti T_k (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 darajasi R ni hisoblang.

Yechish: (9.10) formulasiga ko'ra ajralish darajasi $R = T_k \cdot 100\% / (T_k + V_{\text{suvli}} / V_{\text{org}})$. Masalani shartiga ko'ra $V_{\text{suvli}} = V_{\text{org}}$, va $R = T_k \cdot 100\% / (T_k + 1)$. Demak, eritmada temir (III) bo'lmaganida:

$$R = 0,71 \cdot 100\% / (0,71 + 1) = 41,5\%.$$

Eritmada temir (III) bo'lganda

$$R = 3,77 \quad 100\% / (3,77 + 1) = 79,0\%.$$

Shunday qilib, temir (III), xlorid kislotali suvli eritmalardagi qalay (IV) mikromiqdori ajralish darajasini, (birgalashib ekstraksiyalanish oqibatida) orttirar ekan.

4. 3-masala shartidagi ekstragent hajmi suvli faza hajmiga nisbatan a) 10 marta kamaytirilganda, b) 10 marta oshirilganda qalay (IV) dietilefiri bilan ajralish darajasi qanday o'zgaradi?

Yechish: a) $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 10$ bo'lgani uchun:

$$R = T_k \quad 100\% / (T_k + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}) = T_k \cdot 100\% / (T_k + 10).$$

Temir (III) bo'lmaganida qalay (IV) ni ajralish darajasi

$$R = 0,71 \quad 100\% / (0,71 + 10) = 6,6\%.$$

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 eritmadan ajralish darajasi kamayar ekan.

b) $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 0,1$ bo'lgani uchun:

$$R = T_k \cdot 100\% / (T_k + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}) = T_k \quad 100\% / (T_k + 0,1).$$

Temir (III) bo'lmaganida qalay (IV) ni ajralish darajasi

$$R = 0,71 \quad 100\% / (0,71 + 0,1) = 87,7\%.$$

Temir (III) bo'lganida qalay (IV)ni ajralish darajasi:

$$R = 3,77 \quad 100\% / (3,77 + 0,1) = 97,4\%.$$

Xulosa: organik faza hajmining (ekstragent hajmining) ortishi xlorid kislotali suvli eritmadan qalay (IV) ni ajralish darajasi ni oshiradi.

5. 25°C haroratda molekular yod ning J_2 xloroform va suv orasida taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k(J_2) = 133$. 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?

Yechish: (9.10) formulasini mazkur holatga qo'llasak, $99,9 = 133 \cdot 100 / (133 + V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}})$. Bu tenglamadan $V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}}$ ni topsak,

$$V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 133 \quad 100/99,9 - 133 = 0,13.$$

Demak, yodni suvli eritmadan xloroformga ajralish darajasi 99,9% bo'lishi uchun bir martali ekstraksiyada organik fazaning hajmi suvli faza hajmidan $0,13 = 7,7$ marta ko'p bo'lishi kerak.

6. Har galgi ekstraksion ajratishda organik fazaning hajmi suvli faza hajmidan 10 marta kam ($V_{\text{suvli}}/V_{\text{org}} = 0,1$) bo'lsa, suvli eritmadagi molekular yodning J_2 xloroformga ajralish darajasi 99,9% bo'lishi uchun ekstraksiyani necha marta (n) takrorlash kerak? Yodning ekstraksiya darajasi avvalgi misoldagi kabi 99,9%, yodning xloroform va suv orasida taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k(J_2) = 133$.

Yechish: (9.12) formulaga muvofiq ajralish darajasi

$$R = [1 - 1/(1 + T_k V_{\text{org}}/V_{\text{suvli}})^n] \cdot 100\%.$$

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, ekstraksiyani 3 marta takrorlash kifoya.

Olingan natijalarni avvalgi misolga taqqoslab quyidagicha xulosa chiqarish mumkin: Bir xil samaraga (ajralish darajasiga) erishish uchun ekstraksiya uch marta takrorlanganda organik erituvchi ancha (mazkur holda taqriban 26 marta) kam sarf bo'lar ekan.

9.5.2. Masalalar

1. 25°C haroratda chumoli kislotasini 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 (HCOOH) benzol va suv orasidagi taqsimlanish koeffitsiyentlarini hisoblang (*Javobi:* 0,0022 va 0,0042).

2. Agar sirka kislotani CH_3COOH 25°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 koeffitsiyentini T_k hisoblang (*Javobi:* 0,1137).

3. 25°C haroratda molekular yodning organik va suvli fazalar orasida qaror topgan muvozanat holatidagi analitik konsentratsi-

yalari tegishli 0,03036 va $5,18 \cdot 10^{-5}$ mol/l bo'lsa, molekulyar yodning oltingugurt uglerodi va suv orasida taqsimlanish koeffitsiyenti T_k ni hisoblang (*Javobi*: 586).

4. Agar 10°C haroratda benzoy kislotasini $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ suvli va organik fazalardagi analitik konsentratsiyalari tegishli 0,00249 va 0,226 mol/l bo'lsa, benzoy kislotasini dietil efiri bilan bir marta ekstraksiyalanishidagi ajralish darajasini hisoblang. Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng (*Javobi*: 98,9%).

5. Surma (V) mikromiqdorini suvli xlorid kislotali ($\text{C}(\text{HCl})=6$ mol/l) eritmadan dietil efiri bilan ekstraksiyalangandagi surma (V) ning taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k(\text{Sb}^{\text{V}})=4,7$. Suvli eritmada temir (III) ionlari bo'lganida surma (V) ning taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k(\text{Sb}^{\text{V}})=22,1$ gacha, birgalikda ekstraksiyalanishi sababli, ortadi.

Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng $V_{\text{suvli}}=V_{\text{org}}$ bo'lgan holatda eritmada temir (III) ionlari bo'lmagan va bo'lgan holatlar uchun surma (V)ni suvli fazadan organik fazaga ekstraksiyalanish darajasini hisoblang (*Javobi*: surma (V)ni ajralish darajasi temir (III) ionlari bo'lmagan va bo'lgan hollarda tegishli 82,5 va 95,5%).

6. 5- masala shartida: a) organik ekstragent (dietil efiri) hajmi 5 marta kamaytirilsa; b) organik ekstragent hajmi 5 marta orttirilsa, surma (V)ning ajralish darajasi qanday o'zgaradi? (*Javobi*: a) temir (III) ionlari yo'qligi va borligida surma (V)ni ajralish darajasi tegishli 48,5 va 81,5% gacha kamayadi; b) temir (III) ionlari yo'qligi va borligida surma (V)ning ajralish darajasi tegishli 95,9 va 99,1% gacha ortadi).

7. Rux ionlari Zn^{2+} mikromiqdorini suvli vodorod yodidli ($\text{S}(\text{HJ})=1,5$ mol/l) eritmadan dietil efiri bilan ekstraksiyalanganda ruxning ajralish darajasi $R(\text{Zn}^{2+})=36,31\%$, kadmiy ionining Cd^{2+} ishtirokida esa $R(\text{Zn}^{2+})=84,92\%$ gacha ortadi (ruxni kadmiy bilan birgalashib ekstraksiyalanishi hisobiga). Suvli va organik faza hajmlari o'zaro teng bo'lgan holat uchun ruxning organik va suvli fazalarda taqsimlanish koeffitsiyentini $T_k(\text{Zn}^{2+})$ hisoblang (*Javobi*: kadmiy ioni yo'qligida 0,57 va borligida 5,63).

8. Volfram (VI)ning mikromiqdorini anilin bilan xlorid kislotali ($C(HCl) = 1,5 \text{ mol/l}$) eritmadan aniliniy polivolframati holida ekstraksiyalanganda organik va suvli fazalarda taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k(W^{VI}) = 9$ bo'lgan. Molibden (VI) birikmalari ishtirokida bu qiymat $T_k(W^{VI})=4450$ 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°C haroratda dietil efiri va suv orasida taqsimlanish koeffitsiyenti $T_k=90,91$. 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 faza hajmi 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 koeffitsiyenti $T_k = 90,91$ (*Javobi: $n = 2$, ya'ni ekstraksiya 2 marta takrorlanishi kifoya etadi*).

***Haqiqatni o'rganish va tadqiq etish
insoniy fazilatdir***

*Mark Tulliy Sitseron (e.avv.106—43- y.y.)
qadimgi Rim mashhur notig'i, yozuv-
chi va siyosiy arbobi*

X BOB

TAHLILNING BA'ZI XROMATOGRAFIK USULLARI

10.1.Xromatografiya tahlilining mohiyati

Mazkur bobda maxsus asboblardan — xromatograflar, ishlatilmaydigan, aralashmani tarkibiy qismlarga ajratib, ularning chinligini aniqlashda qo'llaniladigan xromatografik tahlil usullari ko'rib chiqiladi. Ularga yuqqa qavat va qog'ozda bajariladigan xromatografiya hamda cho'ktirish va elak xromatografiyalari kiradi. Xromatografik tahlilning boshqa turlari: gaz, gaz-suyuqlik, yuqori samarali suyuqlik, ion almashinish xromatografiyalari tahlilning fizik-kimyoviy (uskunaviy) usullari bo'limida keltiriladi.

Xromatografiya — aralashmani, qo'zg'aluvchan (harakatchan) faza tarkibida, qo'zg'almas (turg'un) sorbent bo'ylab siljishida sodir bo'ladigan takroriy sorbsiya va desorbsiya jarayonlarini o'rganadigan fanning alohida tarmog'idir.

Xromatografik usullarni istalgan turda ham qo'zg'almas (turg'un) faza (TF) ham qo'zg'aluvchan (harakatchan) faza (XF) ishlatiladi. Qo'zg'aluvchan faza (gaz yoki suyuqlik) xromatografiya jarayonida, qo'zg'almas (qattiq yoki suyuq) faza bo'ylab uzluksiz harakatlanishi natijasida u bilan harakatlanuvchi moddaning zarralari qo'zg'aluvchan fazadan qo'zg'almas fazaga va aksincha, takroran o'tib turadi. Moddalarni xromatografik usulda bir-biridan ajralishi ularning qo'zg'almas va qo'zg'aluvchan fazalarga turlicha moyilligiga asoslangan. Ana shu moyillikdagi farq ajralishi lozim bo'lgan moddalarni, qo'zg'aluvchan faza bilan harakatlanish tezligining

farqlanishiga va oqibatda ularni bir-biridan ajralishiga sabab bo'ladi.

Masalan, *A* va *B* moddalar aralashmasi XF bilan siljishida *B* moddaning TF ga moyilligi *A* moddaning moyilligiga nisbatan kattaroq bo'lsin. Unda *B* modda qo'zg'almas faza bilan mustahkamroq tutiladi va bu faza bo'ylab *A* moddaga nisbatan sekinroq harakatlanadi. *A* modda *B* moddani "quvib" o'tib ketadi. Siljish (harakatlanish) masofasi yetarli darajada uzun bo'lganda *A* moddalar to'plami *B* moddalar to'plamidan ajraladi. Bu jarayonda ajralishi lozim bo'lgan ikkala tarkibiy qismni sorbsiya va desorbsiya jarayonlari, ya'ni XF va TF orasida taqsimlanishi ko'p marta takrorlanadi.

Shunday qilib, xromatografik tahlilda quyidagi shartlar bajarilishi lozim:

1) XF va TF larning bo'lishi;

2) aralashma tarkibiy qismlarining XF tarkibida TF bo'ylab harakatlanishida ularning sorbsiya (sorbentga yutilish) va desorbsiya (sorbentdan ajralib chiqish) jarayonlari takrorlanib turmog'i;

3) sorbsiya ↔ desorbsiya muvozanati tez qaror topishi lozim.

Ikkinchi bobda yozilganidek, xromatografiya tadqiqot va tahlil usuli sifatida fanga 1903 yilda M.S.TSvet tomonidan kiritilgan. Keyinchalik bu usul qator tadqiqotchilar tomonidan (2-bobga qarang) rivojlantirilgan. Bugungi kunda xromatografiya usuli turli-tuman moddalarni ochish, aniqlash, ajratish va konsentrlash maqsadlarida keng qo'llaniladi. Xromatografiya — farmakopeya usullari sifatida barcha Farmakopeyalarga kiritilgan.

10.2. Xromatografik tahlil usullarining tasnifi

Xromatografik usullar tasnifiga doir turli yondoshuvlar mavjud bo'lib, ularning eng muhimlarini ko'rib chiqamiz.

Moddalarning ajralish mexanizmi bo'yicha tasnifi

a) *Adsorbsion xromatografiya* — ajratiluvchi moddalarning adsorbent — TF sirti bilan adsorbsiya hisobiga o'ziga xos ta'sirlashuvlari farqiga asoslangan.

b) *Taqsimlanish xromatografiyasi* — ajratiluvchi moddalarni suyuq XF va TF larda taqsimlanish koeffitsiyentlarining farqiga asoslangan. Mazkur holda taqsimlanish koeffitsiyenti — xromatografiyalanuvchi moddani qutbliroq (dielektrik doimiysi kattaroq) suyuq fazadagi muvozanat konsentratsiyasini o'sha moddaning qutbsizroq (dielektrik doimiysi kichik) suyuq fazadagi muvozanat konsentratsiyasiga nisbati ma'nosini anglatadi.

d) *Ion almashinish xromatografiyasi* — XF (suyuq eritma) tarkibidagi ajratiluvchi moddalar ionlarini TF ionlariga almashinish qobiliyatidagi farqqa asoslangan.

e) *Xemixromatografiya* — ajratiluvchi moddalarning qo'zg'almas faza tarkibidagi kimyoviy reagentlar bilan u yoki bu holdagi reaksiyaga kirishish qobiliyatidagi farqqa asoslangan. Xemixromatografiyani cho'ktirish, oksidlanish-qaytarilish, ligandli (kompleks hosil bo'lish), biospetsifik xromatografiya turlari mavjud.

f) *Elak (eksklyuzion) xromatografiya* — ajratiluvchi moddalar zarralarining o'lchamlari bilan g'ovak modda — sorbentdan iborat qo'zg'almas faza g'ovaklarining o'lchamlari orasidagi farqqa asoslangan. Bu usulda sorbent **molekular elak** vazifasini bajaradi va undan faqat ma'lum o'lchamli molekulalargina o'tishi mumkin. Mayda zarralar sorbent g'ovaklariga kirib, ushlanib qoladi, yirik molekulalar esa XF bilan sorbentda ushlanmasdan yuvilib chiqadi. Bu usulning bir turi **gel xromatografiyada** TF bo'ktirilgan gel bo'lib, uning g'ovaklari aniq o'lchamga ega.

g) *Boshqa xromatografik usullar*, masalan elektro-xromatografiya (elektroforez) 9-bobda ko'rsatilganidek, tashqi elektrik maydon ta'sirida har xil ionlarning turli tezlikda siljishiga asoslangan.

Fazalarning agregat holatiga ko'ra tasnifi

XF gaz yoki suyuqlik, TF esa qattiq modda yoki suyuqlik bo'lishi mumkin. O'zaro tutashgan XF va TF tabiatiga ko'ra xromatografik usullarni tasnifi 10.1-jadvalda keltirilgan.

Fazalarning agregat holatiga ko'ra xromatografiya usullarining tasnifi

Qo'zg'almas faza(TF)	Qo'zg'aluvchan faza(XF)	Usulning nomi
<i>Adsorbsion xromatografiya</i>		
Qattiq modda	suyuqlik	Suyuqlik-adsorbsion xromatografiyasi
Qattiq modda	gaz	Gaz-adsorbsion xromatografiya
<i>Taqsimlanish xromatografiyasi</i>		
Suyuqlik (yupqa qobiq)	TF bilan aralashmaydigan suyuqlik	Suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi Yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi
Suyuqlik (yupqa qobiq)	gaz	Gaz-suyuqlik xromatografiyasi

Bajarilish uslubiga ko'ra tasnif

Bajarilish uslubiga ko'ra *ustunli (kolonkali)*, *kapillar*, *tekislik (yupqa qavat, qog'ozli)*, *xromatografiya* turlari mavjud.

Ustunli (kolonkali) xromatografiyada moddalarni ajratish uchun biror sorbent bilan to'ldirilgan naysimon *xromatografik ustunlar* (kolonkalar) ishlatiladi.

Kapillar xromatografiyada xromatografik ustun sifatida shisha yoki boshqa materialdan tayyorlangan juda ingichka kapillar naychalar ishlatiladi. Tekislik xromatografiyasida qo'zg'almas faza sifatida shisha, aluminiy, plastmassadan tayyorlangan plastinkaga o'rnatilgan sorbentning yupqa qavat (yupqa qatlam xromatografiyasi yoki yupqa qatlamda bajariladigan xromatografiya) yoki qog'oz — ko'p hollarda tolalari suv yoki boshqa suyuqlik bilan namlangan maxsus xromatografik qog'oz (qog'ozli yoki qog'ozda

bajariladigan xromatografiya) ishlatiladi. Sorbentning (TF) tekis yuzasi bo'ylab, kapillar kuchlari hisobiga tarkibida ajraluvchi moddalar tutgan suyuq faza siljiydi.

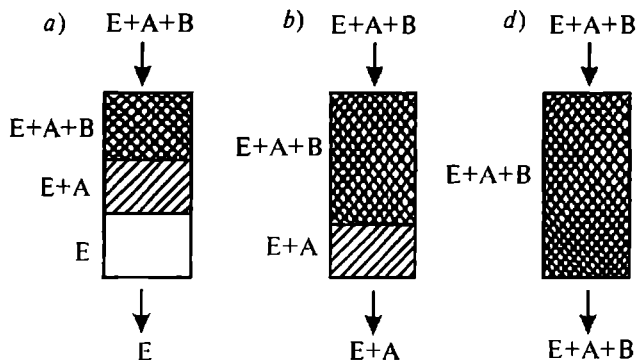
Fazalarning nisbiy siljishi (xromatogrammani olish usuli)ga ko'ra tasnif

Bu tasnif doirasida ustunli xromatografiyaning ko'rinishlaridan — frontal, eiyuyent (namoyon etuvchi) va siqib chiqarish xromatografiya usullarini qisqacha ko'rib chiqamiz.

Laboratoriya sharoitida xromatografik ustun sifatida sorbent to'ldirilgan jo'mrak shisha naycha ishlatiladi. Ustun yuqorisidan kerakli tezlikda (odatda, bir daqiqada 20 tomchi) suyuq XF o'tkazib turiladi.

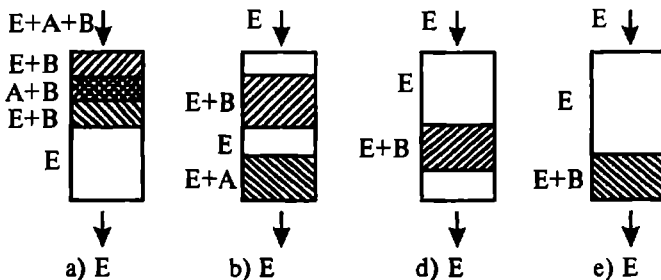
a) *Frontal xromatografiya* usulida sorbent to'ldirilgan xromatografik ustundan (10.1-rasm) jarayon tugagunga qadar tarkibida E — erituvchi bilan ajratiluvchi A va B moddalar bo'lgan eritma *uzluksiz* ravishda o'tkazilib turiladi.

Xromatografiyalash avvalida (10.1-a rasm) ustundan toza erituvchi chiqadi. B moddaga nisbatan sorbentga (TF) kamroq moyilligi bo'lgan A modda tezroq siljib B moddadan o'tib ketadi. Shuning uchun (10.1-b rasm) ustundan A moddani E erituvchidagi eritmasi chiqa boshlaydi. B moddalar A moddalardan "o'rqada qoladi". Keyinchalik (10.1- d rasm) E erituvchining ikkala A va B moddalar bilan aralashmasi chiqa boshlaydi.



10.1-rasm. Frontal ustunli xromatografiyada aralashma tarkibiy qismlarining ajralish sxemasi.

a) jarayonning boshi; b) jarayonning davomi; d) jarayonning oxiri.



10.2-rasm. Elyuyent xromatografiyada aralashma tarkibiy qismlarining ajralish sxemasi:

a) jarayonning boshlanishi; b—e — jarayonning davomi va oxiri.

Frontal xromatografiya ustundan ikkala modda aralashmasi uzluksiz o'tkazib turilgani sababli *A* moddaning faqat bir qisminigina ajratish imkonini beradi, xolos.

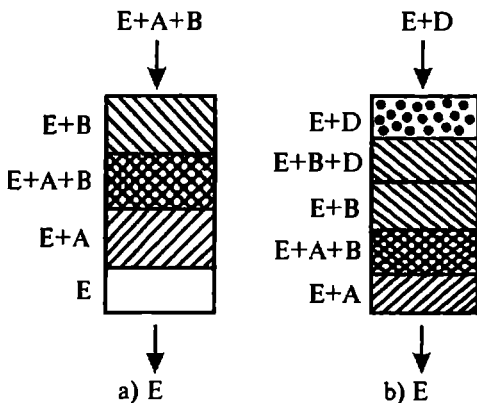
b) Elyuyent (namoyon erituvchi) xromatografiyada avval 10.2-a rasmning holatida ko'rsatilganidek, xromatografik ustunga *A* va *B* moddalar (tarkibiy qismlar) va *E* erituvchidan iborat eritma kiritiladi, so'ngra (rasm 10.2- b,d,e rasmlar) bu moddalar *E* erituvchi (elyuyent) bilan yuvib chiqariladi (elyuirlanadi).

Toza *E* erituvchi bilan elyuirlanganda (yuvilganda) *A* va *B* tarkibiy qismlar sorbenti (TF) bo'ylab turli tezlikda siljiy boradi. TFning tabiatiga ko'ra siljish tezligi turlicha bo'ladi. TF ga moyilligi kamroq bo'lgan *A* tarkibiy qism, TF ga moyilligi ko'proq bo'lgan *B* tarkibiy qismga nisbatan tezroq siljiydi. Xromatografik ustun uzunligi yetarli bo'lgan holda *A* va *B* tarkibiy qismlar bir-biridan butunlay ajraladi avval *A* tarkibiy qism, so'ngra toza *E* erituvchi, undan keyin esa *B* tarkibiy qism ustun ostidan oqib chiqadi.

Tarkibiy qismlarni xromatografik ustundan yuvilib chiqishi *elyuirlash* deb ataladi. Elyuirlash uchun ishlatiladigan (XF) erituvchi yoki eritma *elyuyent*, xromatografik ustundan oqib chiqayotgan eritma (yoki erituvchi) esa *elyuat* deb ataladi.

Elyuyent xromatografiya usulida tahlil etilayotgan aralashmani tarkibiy qismlarga deyarli to'liq ajralishiga erishish mumkin.

Bu usulning kamchiligi shundaki, *A* va *B* tarkibiy qismlar *E* erituvchi bilan xromatografik ustundan juda suyultirilgan eritma



10.3-rasm. Siqib chiqarish xromatografiyasida tarkibiy qismlarning ajralish sxemasi

a) jarayonning boshlanishi; b) jarayonning davomi

holida ajralib chiqadi, binobarin, ularning elyuatdagi konsentratsiyasi kichik bo'ladi.

d) *Siqib chiqarish xromatografiyasi*. Bu usulning yuqoridagilardan farqi shundaki, elyuyent sifatida toza erituvchi (E) emas, balki TF ga moyilligi kattaroq bo'lgan B modda (masalan, B ning E dagi eritmasi) ishlatiladi. Shunday qilib, B modda **siqib chiqaruvchi** reagent vazifasini bajaradi. Uning TF ga moyilligi A va B moddalarnikiga nisbatan kuchliroq bo'lgani sababli A va B moddalarni sorbent sirtidan siqib chiqaradi.

10.3-a rasmda tasvirlangan xromatografik ustunga E erituvchidagi ajratilishi lozim bo'lgan A va B moddalar aralashmasi kiritiladi, so'ngra 10.3-b rasmda tasvirlanganidek, siqib chiqaruvchi B moddaning E erituvchidagi eritmasi kiritiladi. Elyuirlanish jarayonida elyuat tarkibida avval toza erituvchi E oqib chiqadi, keyin quyidagi ketma-ketlikda moddalar $E+A$, $E+A+B$, $E+B$, $E+B+D$ va $E+D$ ajralib chiqib boshlaydi. Shunday qilib, bir-biridan ajralgan A va B tarkibiy qismlar (E erituvchidagi suyultirilgan eritmasi) bilan bir qatorda elyuatga $A+B$ va $B+D$ tarkibiy qismlarni erituvchi bilan suyultirilgan aralashmalari ham o'tadi.

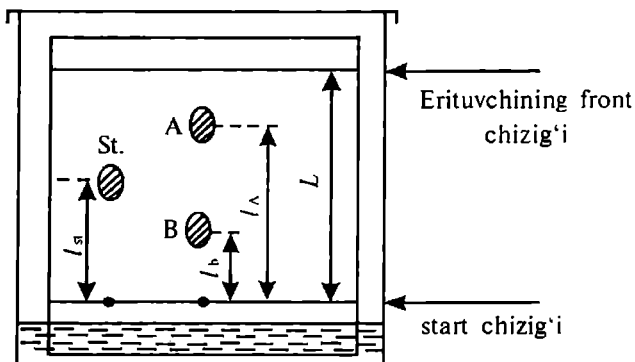
10.3. Adsorbsion xromatografiya. Yupqa qavat xromatografiyasi

Adsorbsion xromatografiyaning eng ko'p tarqalgan turi yupqa qavat xromatografiyasi — qisqartirilgan holda YuQX tekislik xromatografiyaning bir ko'rinishi bo'lib, unda plastinka yuzasidagi adsorbentning yupqa qatlamidan foydalaniladi.

YUQXning mohiyati va asosiy tushunchalari

Shisha, metall yoki plastmassadan tayyorlangan plastinkaning toza sirtiga sorbentning qatlami tekis yoyiladi, aksariyat holda, adsorbent plastinka sirtidan to'kilib ketmasligi uchun unga mahkamlangan (yopishtirilgan) bo'ladi. Plastinkaning o'lchami (uzunligi va eni 5 dan 50 sm gacha) bo'lishi mumkin. Plastinka sirtiga pastki chetidan 2—3 sm masofada, sorbent sirtini tirnamasdan yumshoq qalam bilan *start chizig'i* va erituvchi yetib boradigan front chizig'i (*finish chizig'i*) chizib olinadi (10.4-rasm).

Plastinkaning start chizig'iga (kapillar yoki mikroshpris yoramida ajratilishi lozim bo'lgan *A* va *B* moddalarning tegishli erituvchidagi eritmasidan kichik bir tomchi tushiriladi (10.4-rasm). Erituvchi uchib ketgach, plastinka xromatografik kame-radagi mazkur holat uchun maxsus tanlangan erituvchilar aralashmasi suyuq fazaga (XF) tushiriladi.



10.4-rasm. YUQX usulida *A* va *B* moddalarni ajralish sxemasi.

Sorbentning kapillar kuchlari ta'sirida TF bo'ylab start chizig'idagi A va B moddalarni o'zida eritgan XF ko'tarila boradi. Mazkur misolda A moddaning TF moyilligi B moddaning shu fazaga moyilligidan kamligi sababli B moddaga nisbatan A modda tezroq (ildamroq) harakatlanadi. t vaqtdan so'ng qo'zg'aluvchan faza erituvchining front chizig'iga yetgach, xromatografik jarayon to'xtatiladi. Plastinkani xromatografik kameradan olib, havoda quritiladi hamda A va B moddalardan hosil bo'lgan dog'larni plastinkadagi holati aniqlanadi. Dog'lar, odatda, dumaloq yoki cho'ziq doira (ellips) shaklida bo'ladi. Mazkur holatda A moddaning dog'i start chizig'idan l_A masofada, B moddaning dog'i l_B masofada hosil bo'lgan, erituvchi esa L masofani o'tgan.

Ba'zan, ajratiluvchi moddalar eritmasining tomchisi bilan yonma-yon start chizig'iga standart yoki guvoh modda (aralashmada mavjud bo'lgan modda)lar eritmasi ham kapillar bilan tushiriladi.

Tekshiriluvchi aralashmadagi ajratiluvchi moddalarni farqlash uchun harakatchanlik koeffitsiyenti R_f (yoki R_f omili) qabul qilingan.

$$R_f = V_i/V_E = (l_i/t)/(L/t) = l_i/L, \quad (10.1)$$

bunda: $V_i = l_i/t$ va $V_E = L/t$ tegishli i - tarkibiy qism va erituvchi E larning siljish tezliklari; l_i va L — i -tarkibiy qism va E erituvchining plastinkadagi siljish masofasi; t — erituvchining startdan shimilib ko'tarilishi uchun ketgan vaqt. l_i — start chizig'idan tegishli i - tarkibiy qismdan hosil bo'lgan dog'ning markazigacha bo'lgan masofani o'lchab aniqlanadi.

Odatda, R_f omili qiymati $R_f=0$ —1 oraliq'ida bo'ladi. Me'yoriy qiymati 0,3—0,7 ga teng. Xromatografiya R_f qiymati nol va 1 dan farqli bo'lishini ta'minlovchi sharoitda bajariladi.

Harakatchanlik koeffitsiyenti R_f sorbent-sorbant tizimining muhim belgisi bo'lib, o'zgarish sharoitda takroriy tajribalarda $R_f = \text{const}$ o'zgarmaydi.

Harakatchanlik koeffitsiyenti R_f qator omillar: erituvchining tabiati, sifati, tozaligi, sorbent (yupqa qatlam) tabiati, sifati, zarralar o'lchamining bir xilligi, qatlam qalinligi, sorbentning faolligi

(namligi), tajribaning bajarilishi (namunaning massasi, erituvchining siljish masofasi L), tajriba bajaruvchi shaxsning amaliy ko'nikmasi va hokazolarga bog'liq. Amalda bu omillarning barchasini o'zgartirish holda saqlash qiyin. Tajriba o'tkazilgan sharoitni natijaga ta'sirini tenglash maqsadida harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyenti R_s kiritilgan:

$$R_s = 1/l_{st} = R_f/R_{f_{st}}, \quad (10.2)$$

bunda: $R_f = 1/L$; $R_{f_{st}} = 1_{st}/L$; 1_{st} — start chizig'idan standart modda dog'ining markazigacha bo'lgan masofa (10.4-rasmga qarang).

Harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyenti R_s harakatchanlik koeffitsiyenti R_f ga nisbatan moddaning harakatchanligi haqida to'g'riroq ma'lumot beradi.

Standart sifatida mazkur sharoitda $R_f \approx 0,5$ bo'lgan modda tanlanadi. Standart moddaning kimyoviy tabiati ajratiluvchi moddalar tabiatiga yaqin bo'lishi kerak.

Ajraluvchi moddalarni yanada ishonchliroq farqlash uchun aniqlanuvchi aralashmada mavjudligi taxmin qilingan etalon modda — „guvoh“ ishlatiladi. Agar $R_f = R_f(\text{guvoh})$ bo'lsa, bunda R_f va $R_f(\text{guvoh})$ tegishlicha tekshiriluvchi modda va guvohning harakatchanlik koeffitsiyentlari, aralashmada guvoh kabi modda borligi aniq bo'ladi.

A va B moddalarning o'zaro ajrala olish imkonini aniqlash uchun ajralish darajasi $R(A/B)$ kiritilgan.

$$R(A/B) = \Delta l / [a(A)/2 + a(B)/2] = 2\Delta l / a(B), \quad (10.3)$$

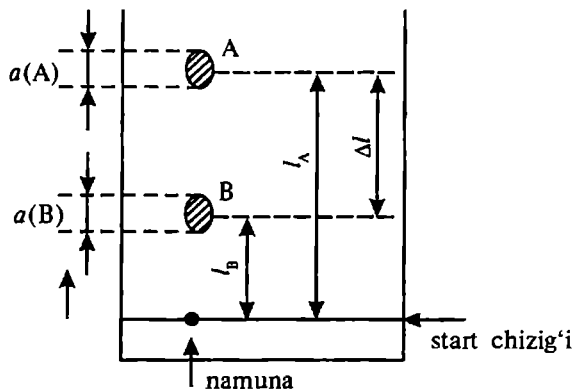
bunda: Δl — A va B modda dog'larining markazlari orasidagi masofa; $a(A)$ va $a(B)$ A va B moddalarning xromatogrammadagi (10.5-rasm) dog'larining diametrlari.

$R(A/B)$ qiymati qancha katta bo'lsa, xromatogrammada A va B moddalarning dog'lari bir-biridan shuncha oson ajraladi.

A va B moddalarni *ajralish selektivligini* aniqlash uchun ajralish koeffitsiyenti (α) ishlatiladi:

$$\alpha = l_B/l_A. \quad (10.4)$$

$\alpha = 1$ bo'lganda A modda B moddadan ajralmaydi.



10.5-rasm. *A va B tarkibiy qismlarning ajralish darajasi $R(A/B)$ ni aniqlash.*

YUQX usulida qo‘llaniladigan ashyolar

Sorbentlar. Ajratiluvchi moddalarni sorbsiyalash (ushlab qolish) xususiyati sorbentning muhim xususiyati hisoblanadi. Sorbentning faolligi — undagi faol markazlar tabiati, ularning sorbent sirtidagi konsentratsiyasi, sorbent zarralarining dispersligi, sorbent sirtining o‘lchami va namligi hamda sorbent bilan ta’sirlashuvchi XF tabiatiga bog‘liq. Suv molekullari sorbentning faol markazlari bilan ta’sirlashib, ularni passivlashtirishi sababli nam sorbentning faolligi quruq holdagisidan kam bo‘ladi.

Sorbent sifatida aksariyat hollarda kremniy (IV) oksidi SiO_2 silikagel, aluminiy oksidi Al_2O_3 va boshqa ashyolar (faollashtirilgan ko‘mir, saxaroza, kalsiy karbonat, selluloza, talk, poliamid smolalari va hokazo) ishlatiladi.

Silikagel SiO_2 — solishtirma sirti $\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ bo‘lgani uchun YUQXda ko‘proq qo‘llanadi. Silikagel sirtida faol markazlar vazifasini Si-OH guruhlarini bajaradi deb taxmin qilingan. Suv molekullari bu faol markazlarni dezaktivlaydi, ya’ni faolsizlantiradi. Silikagelni degidratlab faollashtirish uchun $\sim 150\text{—}300^\circ\text{C}$ ($\sim 400^\circ\text{C}$ dan ortmasligi kerak) qizdirib quritiladi. 400°C dan yuqori haroratda faol markazlar buzilib ketadi.

Yupqa qatlam bilan qoplangan xromatografik plastinkani tayyorlash uchun kukunsimon sorbent — silikagel (plastinkaga yopishib qolishi uchun gips yoki kraxmal va boshqa, masalan, fluoessirlanuvchi moddalar qo‘shilgan) aralashmasi suv yoki suvli etanolda aralashiriladi, hosil bo‘lgan suspenziya 0,3 mm qalinlikda plastinkaning sirtiga gorizontal holda bir tekis yoyiladi va quritiladi. Odatda, sorbentning shunday yupqa qatlami plastinka sirtiga yaxshi yopishib qoladi.

Aluminiy oksidi Al_2O_3 . Bu sorbent ham universal — turli holatlar uchun mos hisoblanadi. Uning faolligi ham namligiga bog‘liq. Aluminiy oksidining faolligi **Brokman shkalasi** bo‘yicha aniqlanadi.

Brokman shkalasi

Al_2O_3 faollik darajasi	I	II	III	IV	V
Tarkibidagi suvning massa %	0	3	6	10	15

Suvning miqdori ~3% (faollik darajasi II) bo‘lganda sorbent sirtining yarmi suv monoqatlami bilan qoplangan bo‘ladi. Suv miqdori 15% bo‘lganda Al_2O_3 ning sirti 3 ta suv monoqatlami bilan qoplangan bo‘ladi. Amalda faollik darajasi III—IV bo‘lgan aluminiy oksidi, ya’ni suv miqdori 6 dan 10% gacha bo‘lgan namunalari ishlatiladi.

Alyuminiy oksidi ko‘pchilik reaksiyalarda katalitik xossa namoyon etgani sababli sorbent sifatida silikagelga nisbatan kamroq qo‘llanadi.

YUQX da qo‘llanadigan sorbentlar zarralari ma’lum o‘lchamli (0,5—5mkm), katta solishtirma yuzaga, atmosfera bosimi va ishqalanishga nisbatan turg‘un, zarralar o‘lchami bir tekis, XF va tekshiriluvchi namunaga nisbatan kimyoviy jihatdan inert, XF da erimaydigan bo‘lishi lozim.

Yupqa qatlam qalinligi, bir xil va bir tekis, XF siljish tezligi 30 daqiqada 10 sm bo‘lishi kerak.

Plastinkalarning sorbent qavati mahkamlangan va mahkamlanmagan turlari mavjud. Sorbent qavati mahkamlanmagan plastinkani tayyorlash uchun quruq sorbent kukuni yog‘siz-

lantirib tozalangan plastinka sirtiga maxsus (valik) o'qlov yordamida, bir tekis, yupqa qilib yoyiladi. Bunday plastinkalar tez va oson tayyorlanadi, ammo har gal ham sorbentni bir tekis qalinlikda yoyish qiyinligi sababli natijalar takroriyligi kutilganidek bo'lmaydi.

Mahkamlangan qatlamli xromatografik plastinka tayyorlash uchun sorbent kukunidan suv yoki organik suyuqlikda tayyorlangan suspenziyasiga yopishtiruvchi material (gips, kraxmal) qo'shib gorizontal holatdagi plastinka sirtiga bir tekis yoyiladi, havoda xona haroratida 20 daqiqa yoki -85°C da 5 daqiqa davomida quritiladi, so'ngra $110-120^{\circ}\text{C}$ da 30 daqiqa davomida faollantiriladi.

Amalda korxonada ishlab chiqariladigan plastinkalardan foydalaniladi. Bunday plastinkalarni uzoq muddat saqlash mumkin, ular ishlatish uchun qulay va tahlil natijalarini takrorlanishini ta'minlaydi.

Erituvchilar. YUQX usulida erituvchi sorbentning tabiati va ajratiluvchi moddalarning analitik xususiyatlariga ko'ra tanlanadi. Qandaydir qat'iy qoidalar mavjud emas. Ko'pincha umumiy amaliy ko'rsatmalar hisobga olinadi va XF sifatida bir necha erituvchi aralashmasidan foydalaniladi.

Erituvchi TF ga sorbsiyalangan moddani yuvib chiqarish ya'ni, elyuirlash xususiyatiga ko'ra tanlanadi. Bu xususiyat erituvchi va TF xossalari uchun uyg'unligiga bog'liq. YUQX da erituvchi tanlanishini osonlashtirish uchun har bir sorbentga xos **elyuotrop** qatorlar mavjud.

Misol sifatida **Troppe bo'yicha elyuotrop qatorini** keltiramiz. Bu qatorda erituvchilar ularni elyuirlash qobiliyatini ortib borishi, molekulasi qutbliligini ya'ni, dielektrik doimiysining ortishi tartibida joylashgan, siklogeksan, uglerod tetraxloridi, trixloretilen, toluol, benzol, dixloreten, xloroform, dietil efiri, etilasetat, aseton, propanol, etanol, metanol, suv.

Shtal bo'yicha erituvchilar qatori ham shunga o'xshash: geksan, geptan, siklogeksan, uglerod tetraxloridi, benzol, xloroform, dietilefiri, etilasetat, piridin, aseton, etanol, metanol, suv.

XF sifatida ishlatiladigan erituvchilar tizimini tanlash uchun erituvchilar qatorining boshi va oxiridagi erituvchilar aralastiriladi.

Erituvchilar va ularning miqdoriy nisbatlarini o'zgartirib, kerakli xossaga ega bo'lgan XF ni hosil qilish mumkin.

Misol tariqasida YUQX da ishlatiladigan quyidagi erituvchilar aralashmalarini keltirish mumkin (qavsda erituvchilarning hajmiy nisbatlari keltirilgan):

"Butanol + sirka kislotasi + suv (4:1,5);

"Izopropanol + suvli ammiak (7:3);

"Sirka kislotaning 15% li suvli eritmasi;

"Asetonitrilning 30% eritmasi.

YUQXning bajarilish uslubi

a) *Namunani tushirish.* Kapillar yoki mikroshpris vositasida, kapillar uchini sorbent sirtiga sekin tekkizib, tahlil etiluvchi suyuq namuna start chizig'iga tushiriladi (start chizig'ida hosil qilingan dog' yuzasining diametri bir yoki bir necha mm bo'lishi mumkin). Start chizig'iga bir necha namuna tushirilganda namunalardan hosil bo'ladigan dog'lar orasi 2 sm dan kam bo'lmasligi lozim. Imkon qadar konsentrlangan eritmalar ishlatiladi. Dog'lar havoda quritilgach, xromatografiyalanadi.

b) *Xromatografiyalash jarayoni* XF erituvchi bug'lari bilan to'yingan yopiq xromatografiya kamerasida (qopqoqli shisha idishda) bajariladi.

XFning yo'nalishiga ko'ra xromatografiyani *yuqoriga, pastga yo'nalgan va gorizontal (radial)* turlari mavjud.

YUQXning *yuqoriga yo'nalgan* turi faqat sorbent mahkamlangan plastinkalardagina bajariladi. Kameraga XF qo'yiladi (kamera sifatida qopqoqli kimyoviy stakandan foydalanish mumkin). Plastinka kameraga tik (yoki stakan devoriga suyalgan) holda, start chizig'idan ostki 1,5—2 sm qismi XF qatlamiga botib turgan holda joylanadi. Kapillar kuchlar ta'sirida XF (og'irlik kuchiga qarshi) yuqoriga tomon sekin ko'tarila boshlaydi.

Pastga yo'nalgan YUQX da ham faqat mahkamlangan sorbentli plastinkalar ishlatiladi. Yuqoridan berilgan XF pastga tomon sorbent bo'ylab shimilib tusha boshlaydi. Og'irlik kuchi XF (elyuyent) harakatini tezlatadi. Bunday usul XF bilan sekin harakatlanuvchi moddalarni ajratishda qo'llaniladi.

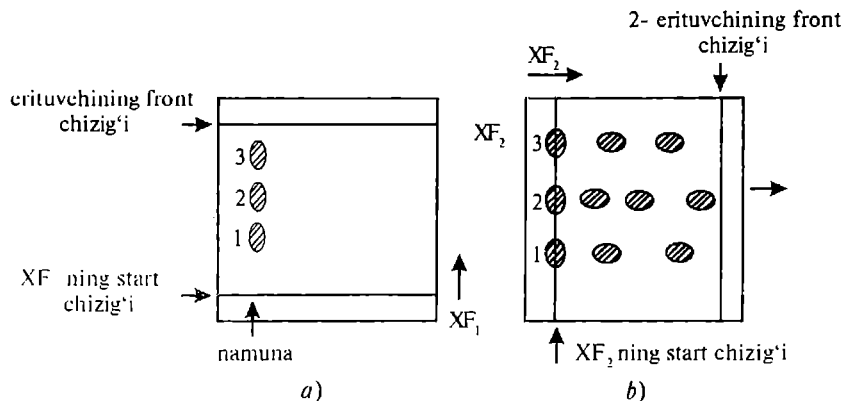
YUQX *gorizontal* turida plastinka *gorizontal* holda joylashtiriladi. Buning uchun to'rt tomonli yoki doira shaklidagi plastinkadan foydalanish mumkin. Doira shaklidagi plastinka ishlatilganda (doiraviy *gorizontal* YUQX) start chizig'ining doira markazida ~1,5—2sm diametrlil aylana tarzida chizilib, o'sha chiziqqa namunalar tushiriladi. Doira shaklidagi plastinka markazi teshilib, unga XF tarqatuvchi pilik o'rnatiladi. XF markazdan doira chetiga tomon siljiy boshlaydi. Xromatografiyalash berk idishda, eksikator yoki Petri idishida olib boriladi. YuQXning bunday variantida birdaniga o'nlab namuna tahlil etilishi mumkin.

Doirali variantning yana bir turi markazdan qochma YUQXsida, doira shaklidagi plastinka aylantirib turiladi. Markazdan qochma kuch tasirida XF markazdan xromatografik plastinkaning chetiga siljishi tezlashadi.

YUQX usullarida bir-ikki- ko'p o'lchamli (takroriy) va bosqichli xromatografiyalari ham qo'llaniladi.

Bir o'lchamli xromatografiyada XF yo'nalishi o'zgartirilmaydi, ya'ni XF faqat bir yo'nalishda siljiydi. Bunday usul boshqalarga nisbatan ko'proq qo'llaniladi.

Ikki o'lchamli xromatografiya oqsil, aminokislotalar kabi murakkab aralashmalar tahlilida qo'llaniladi. Tahlil etiluvchi murakkab namunaning tarkibiy qismlari dastlab bir yo'nalishda, XF₁ vositasida ajratiladi (10.6-a rasm).



10.6-rasm. Ikki o'lchamli xromatografiya tamoyilini ko'rsatuvchi chizma.

a) XF₁ vositasida olingan xromatogramma; b) XF₂ vositasida olingan xromatogramma.

Xromatogrammadagi dog'lar toza modda dog'lari bo'lmay, ajralib ulgurmagan moddalar dog'larining aralashmasidan iborat bo'ladi.

So'ngra ana shu dog'lardan yangi start chizig'i o'tkaziladi va plastinkani 90° ga burib ikkinchi XF_2 bilan dog'lardagi tarkibiy qismlar bir-biridan ajralishi uchun xromatografiyalanadi (10.6-b rasm).

Plastinka kvadrat shaklda bo'lsa, namuna diagonal chizig'ini kvadratning ostki burchagiga yaqinroq nuqtasiga tushiriladi. Ba'zan, ikki o'lchamli xromatografiyani ikkala o'lchamda ham bir xil XF ishlatiladi.

Ko'p o'lchamli (takroriy) xromatografiyada ajratish jarayoni uzviy ketma-ket bir xil XF vositasida (har gal navbatdagi quritish jarayonidan so'ng) bir necha marta takrorlanib, dog'lar to'liq ajralishiga erishiladi (odatda, takrorlash 3 martadan ortmaydi).

Bosqichli xromatografiyada ajratish jarayoni bitta plastinkaning o'zida har gal yangi XF qo'llab, dog'lar to'liq ajralguncha davom ettiriladi.

d) **Xromatogrammani talqin etish (tahlil qilish).** Xromatogrammadagi dog'lar rangli bo'lsa, xromatogramma quritilgach, start chizig'idan har bir dog'ning markazigacha bo'lgan masofani o'lchab, harakatchanlik koeffitsiyenti hisoblanadi. Agar tahlil etiluvchi namunadagi moddalar rangsiz bo'lsa va xromatogrammada ko'z bilan ko'rib bo'lmas dog'lar hosil qilsa, u holda rangsiz dog'lardan rangli dog' hosil qilish, ya'ni dog'larni paydo qilish, detektir jarayoni bajariladi.

Detektirlash usullaridan ba'zilarini ko'rib chiqamiz.

Ultrabinafsha (UB) nur bilan yoritish. Fluorensensiyalanuvchi moddalarni aniqlashda (dog'lar UB-nur ta'sirida shu'lalana boshlaydi) yoki aniqlanuvchi moddada bunday xususiyat bo'lmasa sorbentga fluorensensiyalanuvchi modda shimdiriladi, u holda plastinkadagi sorbent sirti UB-nur ta'sirida shu'lalanib, dog'lar esa shu'lalanmaydi. Masalan, alkaloidlar, antibiotiklar, vitaminlar va boshqa dori moddalar ana shunday detektirlanadi (ko'rinmas dog'lari paydo etiladi).

Termik ishlov. Xromatografiya jarayoni bajarilgach quritilgan plastinka $200^\circ C$ gacha sekin qizdiriladi (sorbent qorayib ketmasligi

kerak). Termik qizdirish natijasida organik moddalardan hosil bo'lgan dog'lar (termoliz hisobiga) jigarrang holida ko'rinadi.

Kimyoviy ishlov. Ko'pincha xromatogrammada ko'rinadigan dog' hosil bo'lishi uchun u ajratiluvchi moddani rangli birikmaga aylantiradigan maxsus reagent bilan purkaladi. Buning uchun turli reagentlar: yod bug'lari, ammiak, brom, oltingugurt (IV) oksidi, vodorod sulfidi va boshqa maxsus eritmalar bilan plastinka sirtiga ishlov beriladi. Shu maqsadda universal va selektiv reagentlardan foydalaniladi (universal—shartli ma'noda).

Universal reagentlar sifatida, masalan, konsentrlangan sulfat kislotasi (qizdirilganda organik birikmalardan hosil bo'lgan dog'ni qoraytiradi), kaliy permanganatni sulfat kislotasi eritmasi (binafsha rangli sorbent fonida jigarrang dog' ko'rinadi), fosfor molibden kislotasi (qizdirilganda sariq rangli sorbent fonida ko'k dog' hosil qiladi) va hokazo qo'llanadi.

Selektiv reagent sifatida, masalan Dragendorf reagenti, Simmerman reaktivi, mis sulfatning suvdagi ammiakli eritmasi (10% CuSO_4 va 2% ammiak); ningidrinning $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ etanol va sirka kislotasi bilan aralashmasi ishlatiladi.

Dragendorf reaktivi vismut nitratning asosli tuzi BiONO_3 , kaliy yodid KJ va sirka kislotaning suvdagi aralashmasi bo'lib, aminlar, alkaloidlar va steroidlarni aniqlashda ishlatiladi.

TSimmerman reaktivi dinitrobenzolning 2% spirtli eritmasiga ishqor KOH bilan ishlov berib $\sim 70\text{--}100^\circ\text{C}$ isitib tayyorlanadi. Steroidlarni aniqlashda ishlatiladi.

Ningidrin vositasida aminlar, aminokislotalar, oqsillar va boshqa birikmalarning dog'lari ochiladi (detektirlanadi).

Dog'larni ochish, ravshanlashtirishning boshqa usullari ham bor. Agar ajratiluvchi moddalarda radioaktiv xususiyat bo'lsa, radioaktivlik o'lchanadi yoki ajratiluvchi modda tarkibiga ataylab elementlarning radioaktiv izotoplari kiritiladi.

Xromatogrammadagi dog'lar detektirlangach moddalar identifikatsiyalanadi, ya'ni u yoki bu dog' qaysi moddaga tegishli ekanligi aniqlanadi. Buning uchun „guvohlarning“ etalon dog'laridan foydalaniladi. Ba'zida dog'lar harakatchanlik koeffitsiyenti R_f bo'yicha shunday sharoitdagi mazkur moddaning

Rf qiymatiga solishtirib aniqlanadi. Ammo Rf qiymati bo'yicha identifikatsiyalash taqribiy aniqlikka ega.

Fluoressirlanuvchi (UB-nurlar ta'sirida shu'lalanuvchi) dog'lar rangidan ham identifikatsiya uchun foydalaniladi, chunki turli moddalar turlicha to'liq uzunlikdagi (rangli) nurlar tarqatib fluoressirlanadi.

Selektiv reagentlar faqat ma'lum moddalar bilangina rangli dog'lar hosil qilish xossasidan kimyoviy detektirlashda foydalaniladi.

YUQX usulida, aralashmaning tarkibiy qismlarini faqat sifat tahliligina emas, balki miqdoriy tahlilni ham bajarish mumkin. Buning uchun xromatogrammadagi dog'ning yuzasi hisoblanadi yoki dog' tarkibidagi modda qulay erituvchi bilan elyuirlab, ajratib olinadi.

Xromatogrammadagi dog'larni yuzasiga ko'ra miqdoriy tahlil bajarilganda dog' tarkibidagi modda miqdori bilan dog'ning yuzasi orasida mutanosiblik yoki chiziqli bog'lanish mavjudligi taxmin qilinib, uni aniqlash uchun ma'lum miqdorda "guvoh" etalon modda saqlagan dog' yuzasi hisoblanadi va shu asosda kalibrlash grafigi tuziladi. Mazkur moddaning noma'lum konsentratsiyali eritmalarining tahlili shu grafik asosida bajariladi.

Ba'zan dog' rangining intensivligi undagi rangli modda miqdoriga bog'liqligidan kelib chiqib, dog'larning rang intensivligi solishtiriladi. Rang intensivligini aniqlash uchun turli uslublar qo'llanadi.

Xromatogrammada ajralgan tarkibiy qism biror erituvchi bilan dog'dan elyuirlangach, o'sha moddaning eritmasi elyuat hosil bo'ladi. Elyuatdagi moddaning konsentratsiyasi biror analitik usulda aniqlanadi.

YUQX usulida bajarilgan miqdoriy tahlilning nisbiy xatosi 5—10% ni tashkil etadi.

YUQX farmakopeya usuli bo'lib, turli dori vositalarining tahlili, ularning sifat nazoratida keng qo'llaniladi.

10.4. Taqsimlanish xromatografiyasi. Qog'ozli xromatografiya (qog'ozda bajariladigan xromatografiya)

Yuqorida ta'kidlab o'tilganidek, taqsimlanish xromatografiyasi — taqsimlanuvchi moddani ikki tutash, o'zaro aralashmaydigan

suyuq fazalardagi eruvchanligining farqiga asoslangan. Ikkala XF va TF ham suyuqlikdan iborat. Suyuq XFni suyuq TF bo'ylab siljishi (harakatlanishi) jarayonida xromatografiyalanayotgan moddalar ikkala suyuq faza orasida uzluksiz qayta taqsimlanib boradi.

Qog'ozli xromatografiya (yoki qog'ozda bajariladigan xromotografiya)ning oddiy variantlari taqsimlanish xromatografiyasiga mansub. Bu usulda sorbentning yupqa qatlami bilan qoplangan plastinka o'rnida maxsus xromatografik qog'oz ishlatiladi. Erituvchini shu qog'ozga shimilishi hisobiga, XF start chizig'idan front chizig'i tomon siljib boradi.

Qog'ozli xromatografiyaning **normal fazali** va **teskari fazali** turlari mavjud.

Normal fazali qog'ozli xromatografiyada suyuq TFni gidrofil qog'oz g'ovaklariga (~25% gacha) shimilgan suv tashkil qiladi. Bunday bog'langan suv o'z tuzilishi va fizik holatiga ko'ra oddiy suyuq suvdan farq qiladi. Ana shunday suvda ajratiluvchi aralashmaning tarkibiy qismi eriydi.

Qog'oz bo'ylab harakatlanuvchi XF vazifasini boshqa suyuq faza, masalan kislota va suv qo'shilgan organik suyuqlik bajaradi. Suyuq organik XF gidrofil xromatografik qog'oz tolalariga shimilgan suvni o'ziga tortib olmasligi uchun u suv bilan to'yintiriladi.

Xromatografik qog'ozlar sanoatda ishlab chiqarilib, quyidagi talablarga javob berishi: oliy navli paxta tolasidan tayyorlanishi, zichligi, qalinligi va tolalarning yo'nalishi bir tekis bo'lishi, kimyoviy toza hamda TF va ajratiluvchi tarkibiy qismlarga nisbatan inert bo'lishi kerak.

Normal fazali variantda XF sifatida ko'pincha turli erituvchilar aralashmasi ishlatiladi. Bunday XF ga mumtoz misol sifatida 1:4:5 hajmiy nisbatlarda aralashtirilgan sirka kislotasi, n-butanol va suv misol bo'ladi. Etilasetat, xloroform va benzol kabi erituvchilar ham ishlatiladi.

Teskari fazali qog'ozli xromatografiyada suyuq TF o'rnida organik erituvchi suyuq XF o'rnida suv, spirtning suvli eritmasi, kislotalarning spirtidagi eritmasi ishlatiladi. Teskari fazali

xromatografiya gidrofob xromatografik qog'ozda bajariladi. Buning uchun qog'ozga naftalin, silikon moyi, parafin va boshqa gidrofob moddalar shimdiriladi. Qutbsiz yoki kam qutbli organik erituvchilar gidrofob qog'oz tolalarga shimdirilganda g'ovaklariga kirib suyuq TFning yupqa qatlamini hosil qiladi. Bunday qog'oz suv bilan namlanmaydi, uning sirti va g'ovaklarida suv turmaydi.

Qogozli xromatografiya YuQX usuli kabi bajariladi.

Odatdagidek, xromatografik qog'ozning bir bo'lagining start chizig'iga, ajratilishi lozim bo'lgan aralashma saqlagan, eritmaning kichik bir tomchisi tushiriladi. Erituvchisi uchib ketgach, qog'ozning start chizig'idan ostki qismi XF ga tushirilib, qog'ozni vertikal holda osib qo'yiladi yoki suyab qo'yiladi. Xromatografik kameraning qopqog'i berkitilib, XF qog'ozda belgilangan erituvchining front chizig'iga ko'tarilguncha kutiladi. So'ngra qog'oz havoda quritilgach, aralashmaning tarkibiy qismlaridan hosil bo'lgan dog'lar detektirlanadi.

Qog'ozli xromatografiya ham YUQX kabi sifat va miqdoriy tahlilda qo'llanadi. Aralashmaning tarkibiy qismini miqdoriy tahlilida quyidagi usullardan foydalaniladi:

1) Dog' yuzasi va undagi modda miqdori orasidagi (mutanosib, chiziqli) bog'lanish asosida chizib olingan kalibrovka grafigi vositasida aniqlanadi;

2) Moddaning olingan dog'i va xuddi shunday yuza toza qog'oz qirqib olinib tortiladi, massalar farqidan dog'dagi modda miqdori hisoblanadi;

3) Dog' rangini intensivligi (yorqinligi) va shu rangni hosil qilayotgan dog'dagi modda miqdori orasidagi bog'lanish asosida tahlil bajariladi.

Ba'zi hollarda dog'dagi moddalarni biror erituvchi bilan ekstraksiyalab, so'ngra ekstrakt tahlil etiladi.

Qog'ozli xromatografiya farmakopeya usuli sifatida organik hamda anorganik moddalardan iborat aralashmalarni ajratishda qo'llaniladi. Bu usul sodda, bajarilishi ham oson, ammo, umuman olganda, u zamonaviyroq bo'lgan, sorbentning yupqa qatlami qo'llanadigan YUQX usuliga teng kela olmaydi.

10.5. Cho'ktirish xromatografiyasi

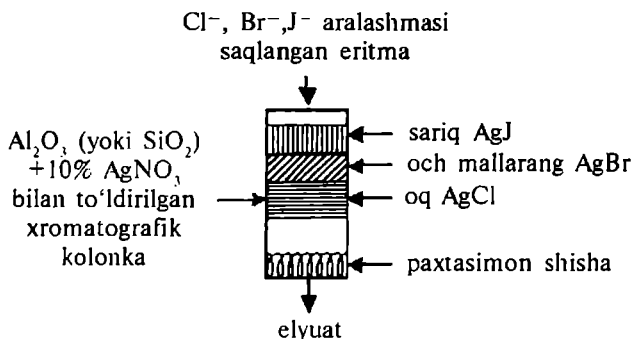
Cho'ktirish xromatografiyasi, asosan, aralashma tarkibidagi anorganik ionlarni ajratish va ayniyatlash (identifikatsiyalash, ochish) uchun ishlatiladi.

Usulning mohiyati. Cho'ktirish xromatografiyasi aralashmadagi ajratiluvchi moddalarni TF tarkibiga kiritilgan cho'ktiruvchi reagent bilan cho'ktirish reaksiyalariga asoslangan. Aralashmaning tarkibiy qismlari cho'ktiruvchi ta'sirida, hosil bo'lgan moddalar eruvchanliklarining farqi va harakatchan faza bilan turli tezlikda harakatlanishi, ya'ni kam eriydigan modda yaxshi eriydigan moddaga nisbatan XF tarkibida sekinroq harakat qilishi natijasida bir-biridan ajraladi.

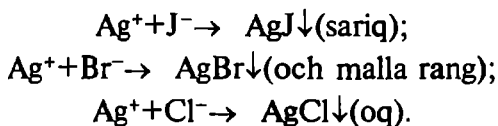
Usulning qo'llanishini galogenid: (xlorid Cl^- , bromid Br^- , yodid I^-) ionlarini suvli aralashmasidan ajratish misolida ko'rsatamiz. Buning uchun 10.7-rasmda ko'rsatilgan, ostida jo'mragi bo'lgan va sorbent bilan to'ldirilgan shisha trubka ustundan, kolonka)dan foydalanamiz.

Xromatografik kolonka sorbent massasiga nisbatan 10% AgNO_3 bo'lgan eritma shimdirilgan aluminiy oksidi. Al_2O_3 yoki kremniy (IV) oksidi SiO_2 bilan to'ldiriladi.

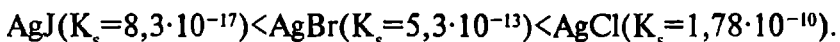
Xromatografik kolonka orqali ajratiluvchi anionlar aralashmasi bo'lgan suvli eritma o'tkaziladi. Bu ionlar sorbentga shimdirilgan kumush ionlari bilan oz eruvchan kumush galogenidlarini hosil qiladi:



10.7-rasm. Cl^- , Br^- , I^- ionlar aralashmasini xromatografik kolonkada cho'ktirish xromatografiyasi usulida ajratish sxemasi.



Kumush galogenidlarining suvdagi eruvchanligi quyidagi tartibda orta boradi:



Qavslarda eruvchanlik ko'paytmasining xona haroratidagi qiymatlari keltirilgan. Binobarin eng oz eruvchan sariq rangli kumush yodid hosil bo'ladi va xromatogrammaning yuqori qismida tegishli sariq rangli soha (zona) ko'rinadi. Keyin och malla rang kumush bromidli oraliq soha hosil bo'ladi. Eng chetida oq cho'kma, kumush xloridi — (yorug'lik ta'sirida, fotokimyoviy reaksiya natijasida qorayib, metallik kumushga aylanuvchi) sohasi hosil bo'ladi.

Natijada ***birlamchi cho'ktirish xromatogrammasi*** hosil bo'ladi.

Sohalar bir-biridan keskin ajralib, ***ikkilamchi cho'ktirish xromatogrammasi*** hosil bo'lguncha ustundan (kolonkadan) toza erituvchi o'tkaziladi.

Mazkur misolda cho'ktiruvchi TF tarkibida bo'lib, kolonkadan ajratiluvchi ionlar aralashmasining suvli eritmasi o'tkaziladi. Aksincha, cho'ktiruvchi eritmasini kolonkadagi xromatografiyalanuvchi ionlar tutgan TF dan o'tkazish ham mumkin, ammo bu holda aralash sohalar hosil bo'ladi.

Bajarilish uslubiga ko'ra cho'ktirish xromatografiyasining tasnifi

Xromatografik kolonkada bajariladigan *kolonkali (ustunli) cho'ktirish xromatografiyasi* va qog'oz yoki sorbentning yupqa qatlamida bajariladigan *tekislik cho'ktirish xromatografiyasi* mavjud.

Cho'ktirish xromatografiyasida sorbent sifatida inert tashuvchini cho'ktiruvchi bilan aralashmasi; cho'ktiruvchini ion (ion almashtiruvchi smolalar) yoki molekula holida (faollashtiril-

gan ko'mir) ushlab qoluvchi sorbentlar; cho'ktiruvchi eritmasi shimdirilgan xromatografik qog'ozlar ishlatiladi.

Tashuvchi sifatida silikagel, kraxmal, aluminiy va kalsiy oksidlari, bariy sulfat, ion almashtiruvchi ionitlar (yuqori molekulari birikmalar) va hokazolar ishlatiladi. Tashuvchi mayda dispers holda, zarralarining o'lchami 0,02—0,10mm bo'lishi kerak.

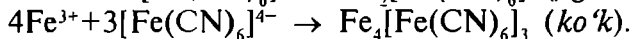
Cho'ktiruvchi sifatida xromatografiyalanayotgan ionlar bilan cho'kma hosil qila oladigan reagentlar: masalan, natriy yodid NaJ, natriy sulfid Na₂S, kumush sulfati Ag₂SO₄, kaliy ferrosianidi K₄[Fe(CN)₆], oksixinolin, piridin va hokazolar ishlatiladi.

Kolonkali cho'ktirish xromatografiyasida, odatda, toza erituvchi o'tkazilgach (cho'kmalar eruvchanligi kamida 3 marta farq qilgan holda) ajratiluvchi tarkibiy qismlarning har biriga doir sohalar bir-biridan keskin ajraladi. Bu usulda takroriy natijalar o'zaro yaqin keladi.

Kolonkada cho'kmalardan rangsiz sohalar hosil bo'lganda xromatogrammadagi sohalar kolonkadan maxsus ravshanlashtiruvchi reagent eritmasi o'tkaziladi. Bu reagent ajralgan rangsiz sohalarni turli ranglarda yuzaga chiqarib beradi.

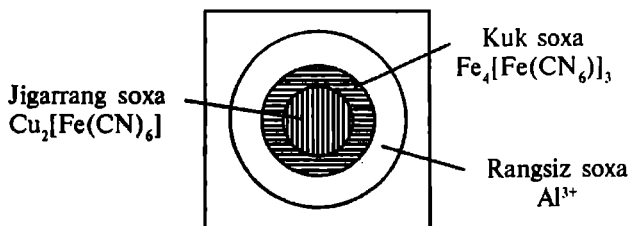
Qog'ozda bajariladigan cho'ktirish xromatografiyasi. Bu usul mohiyatining tarkibida mis Cu²⁺, temir Fe³⁺ va aluminiy Al³⁺ ionlari aralashmasi bo'lgan suvli eritma tahlili misolida ko'rib chiqamiz.

Cho'ktiruvchi — kaliy ferrosianidi K₄[Fe(CN)₆] shimdirib quritilgan qog'ozning (3×3 sm qirqim) markaziga kapillar vositasida tahlil etiluvchi suvli eritmaning kichik tomchisi kapillar uchini qog'oz sirtiga tekkizib, tushiriladi. Mis Cu²⁺ va temir Fe³⁺ ionlari ferrosianid ionlari (II) bilan oz eruvchan cho'kmalar hosil qiladi:



Mis ferrosianidning eruvchanligi temir (III) ferrosianidning eruvchanligidan kichik bo'lgani sababli, avval mis (II) ferrosianidi markaziy jigarrang dog' hosil qiladi (10.8-rasm).

Keyin temir (III) ferrosianidi hosil bo'ladi (ko'k rangli soha). Alyuminiy ionlari erituvchi (XF) bilan qog'oz chetiga siljib boradi, chunki u ferrosianid bilan cho'kma hosil qilmaydi.



10.8-rasm. Cu^{2+} , Fe^{3+} va Al^{3+} ionlar aralashmasini cho'ktirish xromatografiyasi usulida ajralish chizmasi.

Shunday qilib, rangli sohalar o'zaro qisman qoplangan bir-lamchi xromatogramma hosil bo'ladi.

So'ngra ikkilamchi xromatogramma hosil qilinadi. Buning uchun biror erituvchi mazkur holda ammiak eritmasidan bir necha tomchisini kapillar yordamida xromatogramma markaziga tushiriladi. Erituvchi qog'ozning markazidan chetiga tomon shimilib, siljiy boshlaydi va hosil bo'lgan cho'kmalarni o'zi bilan birga siljitadi: eruvchanligi nisbatan kattaroq bo'lgan temir (III) ferrosianidi (ko'k rangli soha) eruvchanligi kam mis ferrosianidi (jigarrang soha)ga nisbatan tezroq siljiydi. Shunday qilib, cho'kmalarning eruvchanlik farqiga ko'ra rangli sohalar bir-biridan yaxshiroq ajraladi.

Qog'oz chetida rangsiz sohadagi aluminiy ionini ochish uchun, ikkilamchi xromatogramma purkagich yordamida alizarin eritmasi bilan purkaladi (alizarin — aluminiy ionini bilan qizil rangli kompleks birikma hosil qiluvchi organik reagent). Natijada xromatogrammaning chetida qizg'ish halqa hosil bo'ladi.

10.6. Elak (ekskluzion) xromatografiya haqida tushuncha. Gel xromatografiyasi

Elak (ekskluzion) xromatografiya suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasining bir turidir. Bu usul TF sifatida molekular elak deb ataluvchi g'ovak modda ishlatilishiga asoslangan. G'ovaklar o'lchami ajratiluvchi tarkibiy qism zarralarining o'lchamidan katta yoki kichik bo'lishi mumkin.

G'ovak o'lchamidan kichik zarralar erituvchi XF bilan birga ana shu g'ovaklarga kirib, tutilib qoladi, yirikroq zarralar esa g'ovaklarga sig'magani sababli, XF bilan birga g'ovaklar ichiga kirmasdan o'tib ketadi. Xullas, zarralar o'lchamiga ko'ra saralanadi va avval yirik zarralar elyuirlanadi (kolonkadan XF bilan oqib chiqadi). TF g'ovaklariga kirib qolgan mayda zarralar yirik zarralardan keyin elyuirlanadi.

Elak xromatografiyasi vositasida yuqori molekular moddalarni quyi (kichik) molekular moddalardan ajratish, eritmalarini tuzsizlantirish, gaz va suyuqliklarni qo'shimcha moddalardan tozalash va hokazo maqsadlarda ishlatiladi.

TF sifatida g'ovak shisha, ko'mir, plastmassalarning piroliz (issiqlik ta'sirida parchalanishi) mahsuloti, natriy va kalsiy silikatleri, turli gellar (erituvchida bo'kkanda g'ovaklari ochiluvchi yuqori molekular birikmalar) ishlatiladi. Shuning uchun elak xromatografiyasining TF sifatida gel qo'llanadigan turi "gel-xromatografiya" deb ataladi.

Gellar bo'kuvchan, turli o'lchamdagi g'ovakli moddalardir. Hal etilishi kerak bo'lgan masalaga ko'ra gidrofil va gidrofob gellar ishlatiladi. *Gidrofil gellarga* dekstranli (sefodekslar, molselektlar), poliakrilamidli (biogellar), oksialkilmetakrilatli (sferonlar) va boshqa gellar kiradi. *Gidrofob gellarga* ba'zi sefadekslar, polistirolli (stirogel, poragel), polivinilasetatli gellar, g'ovakli silikagel, g'ovakli shisha (porasil) kiradi.

Aksariyat hollarda dekstranli gellar — sefadekslar qo'llaniladi. Sefadekslar — yuqori molekular massali (o'n milliongacha) bo'kib eruvchan polisaxarid, saxarozaga bakteriya ta'sirida hosil bo'ladigan dekstran ($C_6H_{10}O_5$)_n dan olinadi. Dekstranning epixlorgidrin bilan reaksiyasi natijasida suvda erimaydigan sefadeks geli hosil bo'ladi. Gel xromatografiyada ishlatish uchun granula (sharsimon donachalar) holida ishlab chiqarilgan sefadeks bilan xromatografik kolonkalar to'ldiriladi.

Sefadekslar inert (XF tarkibidagi ajratiluvchi tarkibiy qismlar bilan reaksiyaga kirishmaydi), suv va organik erituvchilarda erib ketmaydi, kislota va ishqorlar ta'siriga (pH=2—10 oralig'ida) chidamli, XF da (erituvchida) yaxshi bo'kadigan moddalardir.

Hal etilishi lozim bo'lgan masalani yechilish uslubiga ko'ra gel xromatografiyasining quyidagi turlari mavjud:

Gel-filtrlash (gel-filtratsiya) — yirik molekullarni o'lchami kichik bo'lgan molekullardan ajratish.

Gel-xromatografiya — o'lchamlari juda keskin farqlanmagan zarralar aralashmasini ajratish.

Polimerlarning molekular massalarini aniqlash

Ajratish jarayonida XF ning bir qismi gel g'ovaklariga kiradi, binobarin, ajratiluvchi zarralar XF va TF orasida taqsimlanadi. Tarkibiy qismlarning ajralish samarasi, zarrachalar o'lchami hamda ularni gel g'ovaklaridagi suyuq fazaga diffuziyalanish tezligidagi farqqa bog'liq. Ajratiluvchi moddalarning g'ovak sorbentga moyilligi minimal bo'lishi kerak. Tahlil ishlarida yumshoq, yarim qattiq va qattiq gellar ishlatiladi.

Yumshoq gellar — ko'ndalang bog'lari oz bo'lgan yuqori molekular organik birikmalar bo'lib, ular nisbatan ko'proq erituvchini shimib, hajmini kattalashtirish (bo'kish) qobiliyatiga ega.

Gel ichidagi erituvchi hajmini gel donalari tashqarisidagi erituvchining hajmiga nisbati *gelning hajmiy omili* deyiladi. Yumshoq gellarda hajmiy omil taqriban 3 ga teng.

Yumshoq gelning mexanik pishiqligi kam. Suyuq XF gel donalari orasidan og'irlik kuchi ta'sirida oqib o'tadi. Ichki diametri 2,5sm bo'lgan xromatografik kolonkada XF oqib tushish tezligi taqriban 16ml/soatni tashkil etadi. XF ni yumshoq gelda harakat tezligi kam bo'lgani uchun kichik zarralarning elyuirilish tezligi ~16 soatgacha boradi.

Dekstranli gellar yumshoq gellarga kiradi.

Xromatografiyada qo'llaniladigan gellar *elakning mustas-nolik* chegarasi bilan tavsiflanadi. Bu ko'rsatkich gelning g'ovaklariga kirishi mumkin bo'lgan chegaraviy, eng katta molekular massani anglatadi. Molekular massasi elakning mustas-nolik chegarasidan katta bo'lgan moddalar birinchi navbatda elyuiriladi. Ba'zi gellarda elakning mustas-nolik chegarasi 700 dan ~200000 gacha qiymatga ega.

Gel g'ovaklari va ajratilayotgan tarkibiy qism molekulasini o'lchamining nisbatidan tashqari, ajratilishi lozim bo'lgan polimer molekulasining (chiziqli, sferik, o'ralgan va hokazo) shakli ham muhim ahamiyatga ega. Molekular massalari bir xil bo'lgani holda, ba'zi zarralar (masalan, sferik shakldagi) gel g'ovaklariga kirishi, boshqalari esa xuddi shunday molar massaga ega bo'lsada, g'ovaklarga kira olmaganligi sababli XF bilan yuvilib chiqib ketishi mumkin.

Yarim qattiq gellar — stirolni divinilbenzol bilan sopolimeri (stirogellar), makromolekulari orasida ko'ndalang bog'lari bo'lgani uchun yarim qattiq xususiyatga ega. Bunday gellarning g'ovaklar o'lchamiga ko'ra 12 xil darajasi mavjud bo'lib, ularda elakning mustasnoq chegarasi ~ 2500 dan $410 \cdot 10^6$ gacha qiymatga ega. Ularning hajmiy omili yumshoq gellarga nisbatan kichik bo'lib, 0,8—1,2 nisbiy kattalikni tashkil etadi.

Yarim qattiq gellar ishlatilganda organik erituvchi qo'llanadi va suyuq XF ning siljish tezligi gellarga nisbatan yuqori bo'ladi.

Qattiq gellar — g'ovak gel va g'ovak shisha qattiq gellarga mansub. G'ovaklarining diametrlari tor oraliqda o'zgaradi. Bunday ashyolardan tayyorlangan gellar termik ($\sim 500^\circ\text{C}$ gacha) va kimyoviy turg'un (vodorod florigid kislota HF tasiri bundan mustasno). Ularda elyuirish tezligi ancha yuqori. Hajmiy omili 0,8—1,1 oralig'ida. Ular gidrofil hamda gidrofob bo'lishi mumkin.

Gel xromatografiyasida aralashmani ajratish jarayoni sorbent — gel to'ldirilgan xromatografik kolonkada yoki gelning yupqa qavati bilan qoplangan shisha plastinkada (XF yuqoriga siljuvchi usulda) bajariladi. Qo'llangan rangli standart ish boshida start chizig'iga tushirilib, XF bilan siljishi kuzatiladi.

Gel xromatografiya eritmalarini tuzdan tozalashda (o'lchami kichik bo'lgan tuz ionlari gel g'ovaklarida tutilib qoladi), yuqori va quyi molekular birikmalarni o'zaro ajratishda (masalan, gliserinni, molekular massasi 200—500 bo'lgan yog' kislotalaridan ajratish), biologik obyektlar tahlilida (fermentlar buzilmasligi uchun bufer eritmalar qo'llaniladi), oqsillarning molekular massalarini aniqlashda (qon zardobi va ilik suyuqligida), uglevodorodlar va boshqa moddalarni tahlil qilishda qo'llaniladi.

10.7. O'ninchi bobga doir misol va masalalar

10.7.1. 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 $l=100\text{mm}$. Start chizig'idan x va y komponentlar hamda propazin va diprazin dog'larining markazlarigacha bo'lgan masofa tegishlicha $l(x)=38\text{mm}$, $l(y)=79\text{mm}$, $l(\text{propazin})=40\text{mm}$, $l(\text{diprazin})=78\text{mm}$. Aralashmadagi har bir komponent va guvohlar uchun harakatchanlik koeffitsiyenti R_f va x, y tarkibiy qismlarni va ularning ajralish koeffitsiyentlari (a) ni aniqlang.

Yechish:

Harakatchanlik koeffitsiyenti R_f ni hisoblash:

$$R_f(x)=l(x)/L=38/100=0,38; \quad R_f(y)=l(y)/L=79/100=0,79;$$

$$R_f(\text{propazin})=l(\text{propazin})/L=40/100=0,40;$$

$$R_f(\text{diprazin})=l(\text{diprazin})/L=78/100=0,78.$$

Harakatchanlik koeffitsiyentlarini hisoblash natijalariga ko'ra quyidagi xulosaga kelish mumkin: $R_f(x) \approx R_f(\text{propazin})$, $R_f(y) \approx R_f(\text{diprazin})$. Binobarin x -komponenti propazin va u -komponenti esa diprazin demakdir.

2. Benzoy va para-aminobenzoy kislotalar aralashmasini geksan-aseton (56:44 hajmiy nisbatda) XF bilan YUQX usulida ajratilganda, ularning harakatchanlik koeffitsiyentlari R_f tegishlicha 0,54 va 0,30 bo'lgan. Agar orto-xlorbenzoy kislotasining standart namunasi uchun $R_f(\text{st})=R_f=0,48$ bo'lsa, harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyenti R_s va benzoy, para-aminobenzoy kislotalarini o'zaro ajralish koeffitsiyenti (a) ni hisoblang.

Yechish.

Benzoy (B) va para-aminobenzoy (PAB) kislotalari uchun harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyentlarini $R_s(B)$, $R_s(\text{PAB})$ hisoblaymiz:

$$R_s(B)=R_f(B)/R_f(\text{st})=0,54/0,48=1,13;$$

$$R_s(\text{PAB})=R_f(\text{PAB})/R_f(\text{st})=0,30/0,48=0,63.$$

Benzoy kislotasini, para-aminobenzoy kislotasidan ajralish ko'effitsiyenti

$$a(\text{B/PAB})=0,54/0,30=1,8.$$

10.7.2. Masalalar

1. Tahlil etiluvchi ($\text{HgCl}_2 + \text{CuCl}_2 + \text{suv}$) eritmadagi Hg^{2+} va Cu^{2+} kationlarini qog'oz xromatografiyasi usulida, XF sifatida HCl bilan to'yintirilgan n-butanol qo'llab ajratilganda quyidagi natijalar olindi: erituvchini start chizig'idan front chizig'igacha bo'lgan masofa $L=100\text{mm}$, start chizig'idan ajratiluvchi komponent dog'larining markazigacha bo'lgan masofa $l(\text{Hg}^{2+})=72\text{mm}$, $l(\text{Cu}^{2+})=7\text{mm}$. Harakatchanlik ko'effitsiyenti R_f va ajralish ko'effitsiyentini hisoblang (*Javobi:* $R_f(\text{Hg}^{2+})=0,72$; $R_f(\text{Cu}^{2+})=0,07$); $\alpha(\text{Hg}^{2+}/\text{Cu}^{2+})=10,3$).

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: $L=100\text{mm}$, $l(x^{2+})=52\text{mm}$, $l(y^{2+})=26\text{mm}$, $l(z^{2+})=65\text{mm}$, $l(\text{Sr}^{2+})=40\text{mm}$. 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 ko'effitsiyenti R_s ni hisoblab, 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 Cu^{2+} , Mn^{2+} va Fe^{3+} kationlari qog'oz xromatografiyasida XF sifatida HCl bilan to'yintirilgan aseton 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 So^{2+} kationi uchun aniqlangan $R_f(\text{st})=0,54$. Berilgan uchta kation uchun harakatchanlikning nisbiy ko'effitsiyentini hisoblang (*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 aralashma hamda standart Br^- anioni eritmasi ajratilganda quyidagi natijalar olindi: $Rf(Br^-)=0,47$; $Rf(x^-)=0,21$; $Rf(y^-)=0,70$. Shunday sharoitda „guvohlar“ Cl^- va yodid J^- ionlari uchun aniqlangan harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyentlari $Rs(Cl^-)=0,49$ va $Rs(J^-)=1,51$. x^- va y^- anionlarning harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyentlari va ularning tabiatini aniqlang (*Javobi: $Rs(x^-)=0,45$, $x^-=Cl^-$; $Rs(y^-)=1,49$, $y^-=J^-$*).

5. Br^- , J^- , 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 NO_3^- anionli standart eritma qo'llay tahlil qilinib quyidagi natijalar olindi: $L=100\text{mm}$, $l(Br^-)=36\text{mm}$, $l(J^-)=47\text{mm}$, $l(NCS^-)=56\text{mm}$ va $l(NO_3^-)=40\text{mm}$. Barcha anionlar uchun harakatchanlik koeffitsiyenti Rf va harakatchanlikning nisbiy koeffitsiyenti Rs larni hisoblang (*Javobi: $Rf(Br^-)=0,36$; $Rf(J^-)=0,47$; $Rf(SCN^-)=0,56$; $Rf(NO_3^-)=0,40$; $Rs(J^-)=1,18$; $Rs(SCN^-)=1,40$, $Rs(Br^-)=0,90$*).

III KATION VA ANIONLARNING KIMYOVIY SIFAT TAHLILI

*Borliqni bir qisminigina anglab,
butunligini idrok etmaguncha
tabiatning buyukligi va qudratini
anglab bo'lmaydi.*

Qadimgi yunon olimi Pliniy S. (23—79-y.)

XI BOB

KATIONLARNI GURUHLAR BO'YICHA ANALITIK TASNIFI. KATIONLARNI VODOROD SULFIDLI TAHLILI

11.1. Kirish

Kimyoviy sifat tahlilning asosiy maqsadi u yoki bu ionni ochish (identifikatsiyalash, ayniyatlash), ya'ni tahlil etiluvchi eritmada ionni bor yoki yo'qligini isbotlashdan iborat. Bu masalani hal etishning eng maqbul va qulay vositasi *tahlilning kasrli usulidir*, ya'ni ionlar aralashmasidagi har bir ionni o'ziga xos, spetsifik reaksiya bilan ochishdir, ammo bunday reaksiyalar juda oz. Odatda, bir emas, bir necha ionlar analitik reagent bilan turli mahsulotlar hosil qilib, aralashmadagi har bir ionni alohida va bexato ochishga xalaqit beradi.

Kation va anionlarning *tizimli tahlilida*, bir guruh ionlar bilan bir xil analitik samara (tashqi belgi) beruvchi *guruh reagentlar* juda keng qo'llanadi.

Masalan, xlorid-ionlari Cl^- , eritmadagi kumush Ag^+ , simob (I) Hg_2^{2+} , qo'rg'oshin Pb^{2+} kationlarini bir xil oq rangli; AgCl , Hg_2Cl_2 va PbCl_2 cho'kmalar holida cho'ktiradi, yani xlorid ioni vositasida suvli eritmalarini kationlarning butun bir guruhidan tozalash mumkin (qo'rg'oshin xloridi suvda nisbatan ko'proq erigani sababli qisman eritmada qoladi). Shuningdek, sulfat anioni SO_4^{2-} eritmadan — kalsiy Ca^{2+} , stronsiy Sr^{2+} , bariy Ba^{2+} ,

qo'rg'oshin Pb^{2+} kationlar guruhini suvda oz eruvchan sulfatlar $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ va $PbSO_4$ holdida cho'ktiradi.

Kumush kationlari Ag^+ suvli eritmalardan Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , BrO_3^- , S^{2-} anionlar guruhini baravariga kumushning oz eruvchan tuzlari - $AgCl$, $AgBr$, AgJ , $AgCN$, $AgSCN$, $AgBrO_3$, Ag_2S holdida cho'ktiradi. Yana boshqa guruh reagentlari ham qo'llanadi.

Xalaqit beruvchi tarkibiy qisimlarni muayyan izchillikda ajratib, bajariladigan tahlil *tizimli* (sistematik) *tahlil* deyiladi.

Tahlilning tizimli usulida avval guruh reagentlari vositasida murakkab aralashmadan kationlar guruhi ajratib olinadi, so'ngra har bir guruh ichidagi kationlar tegishli reaksiyalar vositasida ajratilib alohida kationlar ochiladi.

11.2. Kationlarning analitik guruhlar bo'yicha tasniflari

Tahlil uchun qo'llangan turlicha guruh reagentlarga muvofiq ravishda kationlar alohida *analitik guruhlarga* ajratilgan va shunga ko'ra *kationlarning kimyoviy sifat tahlil usullari tegishlicha: vodorodsulfidli (sulfidli), ammiak-fosfatli, kislota-asosli, karbonatli, biftalatli, sulfid-asosli, tioasetamidli usul* deb nomlanadi. Bu tasniflardan amalda uchta sulfidli, ammiak-fosfatli, kislota - asosli tasniflar ko'proq qo'llanadi, biroq sulfidli tasnif zaharli vodorod sulfidini olish va uzoq muddat qo'llashni talab etgani sababli keyingi o'n yilda tobora kam qo'llanilmoqda.

Sifat yarimmikrotahlil usulini vodorodsulfidsiz* — ammiak-fosfatli, kislota-asosli usullari ishlab chiqilgan, ammo kationlarning tizimli tahlili, farmatsiyada, to'liq holda qo'llanilmaydi.

Kationlarni analitik guruhlarga tasniflari kationlarning kimyoviy xossalari asoslangan bo'lib, ularni elektron tuzilishi va davriy sistemadagi o'rni bilan uzviy bog'langan. Bu bog'lanish aslida chuqur mohiyatli bo'lsada, bir qarashda jiddiy bog'lanish

* "Бессерводородные методы качественного полумикро анализа" Под ред. А.П.Крешкова. М., Высшая школа, 1979.

yoʻqdek tuyuladi. Masalan, Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationlari kimyoviy elementlar davriy sistemasini turli guruhlariga mansub boʻlishiga qaramasdan guruh reagenti bir xil xlorid ionlaridir. Shuningdek, bir tomondan, kimyoviy elementlar bir necha xil, masalan, temir Fe^{3+} va Fe^{2+} , simob Hg_2^{2+} va Hg^{2+} , mis Cu^+ va Cu^{2+} va hokazo kationlarni hosil qiladi.

Boshqa tomondan, ayni bir element kation va anion, masalan marganes Mn^{2+} kationi va MnO_4^- anioni, xrom Cr^{3+} kationi va CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anionlarini va hokazolarni hosil qiladi. Kationlarni faqat elementlar davriy sistemasini guruhlariga mos tarzda tasniflashning imkoni yoʻq, ayrim xususiy hollardagina bunga erishilgan. Masalan, elementlar davriy sistemasining ikkinchi guruhida joylashgan Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlar bir analitik guruhni tashkil qilgani holda Mg^{2+} bu analitik guruhga mansub emas.

Kationlarning analitik tasnifiga, ayrim analitik reagentlarning bir guruh kationlar bilan oʻxshash analitik samara berishi, analitik reaksiya mahsulotini suvda, kislota, ishqor va baʼzi reagentlar eritmasidagi eruvchanligi, kompleks hosil qilish, oksidlanish-qaytarilish xossalari asos qilib olingan.

Guruh reagentlarini qoʻllash amalda koʻpchilik kationlarni analitik guruhlariga ajratishga imkon beradi. Ammo barcha kationlarni hech boʻlmaganda barcha metall kationlarni qamrovchi mukammal analitik tasnif mavjud emas.

11.1, 11.2 va 11.3-jadvallarda eng koʻp tarqalgan sulfidli, ammiak-fosfatli va kislota-asosli tasniflarga mansub kationlar keltirilgan. Bu javdallarda tegishli guruhlarining barcha kationlari emas, balki farmasevtik tahlilda koʻproq qoʻllanadigan kationlarga keltirilgan.

Eritmalarda metallarning yuqori zaryadli individual “erkin” kationlari mavjud boʻlmaydi, chunki, ilgari taʼkidlanganidek, yuqori zaryadli metall kationlari termodinamik beqaror boʻlganligi sababli, suv molekulalari yoki boshqa zarralar bilan turli tarkibli komplekslar hosil qiladi. Binobarin, oddiy yozuvdagi kationlarni musbat ishora bilan Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} kabi yozilishi metallni oksidlanish darajasinigina anglatib, ular eritmada koʻrsatilgan musbat ishorali erkin zarralar holda mavjudligini anglatmaydi.

U yoki bu kation eritmada qanday kompleks holda mavjudligi hamma vaqt ham ma'lum emas. Odatda, eritmada kationning turli kimyoviy shakllari (komplekslari) o'zaro muvozanatda bo'lib, ularning biror shaklda bo'lish ehtimolligi reagentlar konsentrat-siyalarining nisbati, eritmaning pH muhiti, harorat, boshqa moddalarni borligiga bog'liq.

11.3. Kationlarni guruhlar bo'yicha vodorodsulfidli (sulfidli) tasnifi. Kationlarning sulfid usulida tizimli tahlili

11.3.1. Kationlarning guruhlar bo'yicha vodorodsulfidli (sulfidli) tasnifi

Kationlarni mukammal tasnifi XIX asrdayoq ishlab chiqilgan edi. Uzoq yillar davomida analitik kimyoda sulfid tasnifi qo'llanilib kelingan, faqat XX asrning ikkinchi yarmidan boshlab, zaharli vodorodsulfid bilan bog'liq bo'lmagan, boshqa usullar sulfidli tasnifni siqib chiqara boshladi.

Kationlarni sulfidli tasnifi to'rt xil analitik guruh reagentlarini: vodorod xlorid kislotasi HCl , vodorod sulfid H_2S , ammoniy sulfid va ammoniy karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ eritmalarini ishlatilishiga asoslangan. Mazkur tasnifda kationlar xloridlari sulfidlari va karbonatlarini eruvchanligiga ko'ra beshta analitik guruhga ajratilgan (11.1-jadvalga qarang). Ayrim hollarda ba'zi kationlar, masalan qo'rg'oshin kationi Pb^{2+} har xil analitik guruhlariga kiritilgan.

11.1 - jadval

Kationlarni vodorodsulfidli (sulfidli) tasnifi

Guruh	Kationlar	Guruh reagenti
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Yo'q
II	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ning ammiakli buferdagi eritmasi (pH≈9,2)

III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}	$(NH_4)_2 S$ eritmasi (pH=7–9)
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}	H_2S eritmasi pH=0,5 (HCl)
V	Aq^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl eritmasi

* Gidroksidlari cho‘kadi

** Sulfidlari cho‘kadi

*** Bu kationlarning sulfidlari natriy sulfid Na_2S va ammoniy polisulfid $(NH_4)_2Sn$ eritmalarida erimaydi

**** Bu kationlarning sulfidlari natriy sulfid va ammoniy polisulfid eritmalarida eriydi.

Kationlarning ammiak-fosfatli tasnifi

Guruh	Kationlar	Guruh reagenti
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Yo‘q
II	Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$(NH_4)_2 HPO_4$ 25% lik ammiakdagi eritmasi
III	Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ce^{2+} , Ni^{2+}	$(NH_4)_2 HPO_4$ eritmasi: fosfatlari suvli ammiakda eriydi ***
IV	Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	HNO_3 eritmasi
V	Aq^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	HCl eritmasi

* Bu kationlarning fosfatlari sirka kislotada eriydi.

** Bu kationlarning fosfatlari sirka kislotada erimaydi.

*** Ba‘zan mazkur kationlarni guruh reagenti sifatida suvli ammiak qo‘llanib, u bu guruh kationlarni ortiqcha ammiakda eriydigan gidroksidlar holida cho‘ktiradi.

Kationlarning kislota-asosli tasnifi

Guruh	Kationlar	Guruh reagenti
I	L_1^+, Na^+, K^+, NH_4^+	Yo'q
II	Aq^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}	HCl eritmasi
III	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	H_2SO_4 eritmasi
IV	$Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$	H_2O_2 ishtirokida NaOH eritmasi
V	$Mg^{2+}, B^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}$	NaOH eritmasi yoki 25 % ammiak eritmasi
VI	$Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	25 % ammiak eritmasi

Guruh reagenti bo'lmagan, kationlarning birinchi guruhiga litiy L_1^+ , natriy Na^+ , kaliy K^+ , ammoniy NH_4^+ va magniy Mg^{2+} kationlari kiradi. Ba'zilar bu guruhga rubidiy Rb^+ , seziiy Cs^+ , fransiy Fr^+ larni ham kiritishgan. Mazkur guruhning guruh reagenti yo'qligi sababli ularni har bir kationga mansub bo'lgan analitik reaksiyalar yordamida ochiladi. Reaksiyalar ma'lum izchillikda olib boriladi.

Ikkinchi analitik guruhga elementlar davriy sistemasining ikkinchi guruhida joylashgan kalsiy Ca^{2+} , stronsiy Sr^{2+} va bariy Ba^{2+} kationlari kirgan. Ammoniy karbonatni $(NH_4)_2CO_3$ ($pH \approx 9,2$) bo'lgan ammiakli buferdagi suvli eritmasi ularga guruh reagent sifatida ishlatiladi. Guruh reagenti mazkur kationlarni suvda erimaydigan karbonatlar holida cho'ktiradi $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$.

Kalsiy, stronsiy, bariy kationlari vodorodsulfid yoki ammoniy sulfid ta'sir ettirilganda, sulfidlari suvda eruvchan bo'lgani sababli cho'kmaga tushmaydi.

Kationlarning uchinchi analitik guruhiga aluminiy Al^{3+} , xrom Cr^{3+} , marganes Mn^{2+} , temir (II) Fe^{2+} , temir (III) Fe^{3+} , kobalt

Co^{2+} , nikel Ni^{2+} va rux Zn^{2+} kiritilgan. Ba'zan bu guruhga berilliy Be^{2+} , galliy Ga^{3+} , indiy In^{3+} , skandiy Sc^{3+} , lantan La^{3+} , ittiriyl Y^{3+} , titan Ti^{4+} , sirkoniy Zr^{4+} , gafniyl Nb^{2+} , toriy Th^{4+} uranil UO_2^{2+} , aktiniyl Ac^{3+} kationlari ham kiritiladi.

Guruh reagenti, ammoniy sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eritmasi ($\text{pH}=7-9$) neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda (ammiak va ammoniy xlorid ishtirokida), aluminiyl, xrom kationlarini (va titanni) gidroksidlar holida $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ qolgan kationlarni esa sulfidlar: MnS , FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , ZnS holida cho'ktiradi. Shunga ko'ra 11.1-jadvalda uchinchi analitik guruh kationlari ikkiga ajratib yozilgan. Birinchi qismida Al^{3+} va Cr^{3+} , ikkinchi qismida Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} kationlari yozilgan. Uchinchi analitik guruh kationlari kislotali muhitda vodorodsulfid bilan cho'kma hosil qilmaydi.

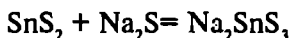
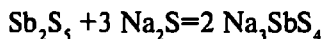
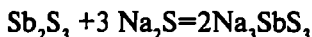
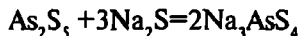
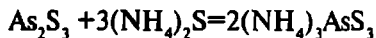
To'rtinchi analitik guruhga mis Cu^{2+} , kadmiyl Cd^{2+} , simob (II) Hg^{2+} , vismut (III) Bi^{3+} , mishyak As^{3+} va As^{5+} , surma Sb^{3+} , Sb^{5+} , qalay Sn^{2+} , Sn^{4+} kationlari kiradi. Oltin (III) Au^{3+} , talliy (III) Tl^{3+} , qo'rg'oshin Pb^{2+} , germaniy (IV) Ge^{4+} , vanadiyl (V) V^{5+} , molibden (VI) Mo^{6+} , volfram (VI) W^{6+} , reniy Re^{4+} , iridiyl Ir^{4+} , palladiyl Pd^{2+} , platina Pt^{2+} kationlari ham ba'zan to'rtinchi guruhga mansub deb hisoblanadi.

Guruh reagenti, muhiti $\text{pH}=0,5$ ga yetkazilgan, vodorodsulfid N_2S eritmasi ta'sirida bu kationlar suvda erimaydigan sulfidlar hosil qiladi.

11.1-jadvalda keltirilgan to'rtinchi guruh kationlari sulfidlarini natriyl sulfid Na_2S yoki $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$... $(\text{NH}_4)_2\text{S}_g$ sulfidlar aralashmasidan iborat ammoniy polisulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ eritmasida eruvchanligiga ko'ra ikki guruhchaga ajratiladi.

Birinchi guruhchaga Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} kationlari kiradi. Ularning guruh reagenti ta'sirida hosil qilgan sulfidlari CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 natriyl sulfid va ammoniy polisulfid eritmasida erimaydi.

Ikkinchi guruhchasiga Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} kationlari kiradi. Guruh reagenti ta'sirida hosil bo'lgan sulfidlari SnS , SnS_2 , As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 (SnS dan tashqari) natriyl sulfidning yoki ammoniy polisulfidning suvli eritmasida erib **iotuzlar** hosil qiladi.



Tiotuzlarni tegishli kislorodli kislotalar tuzlaridagi kislorod atomlari oltingugurtga almashgan deb tasavvur etish mumkin:

$(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_3$ ammoniy arsenit;

$(\text{NH}_4)_3\text{AsS}_3$ ammoniy tioarsenit;

Na_3AsO_4 — natriy arsenat, Na_3AsS_4 natriy tioarsenat;

Na_3SbO_3 — natriy stibit, Na_3SbS_3 natriy tiostibit;

Na_3SbO_4 — natriy stibat, Na_3SbS_4 natriy tiostibat;

Na_2SnO_3 — natriy stannat, Na_2SnS_3 natriy tiostannat.

Beshinchi analitik guruhga kumush Ag^+ , simob (I) Hg_2^{2+} , qo'rg'oshin Rb^{2+} kationlari kiradi. Guruh reagenti vodorod xloridning NCl suvdagi eritmasi. Guruh reagenti ta'sirida bu kationlar xloridlar AgCl , Ng_2Cl_2 , RbCl_2 holda cho'kadi (qo'rg'oshin xloridni suvdagi eruvchanligi isitilganda sezilarli darajada ortadi).

11.3.2. Vodorodsulfidli (sulfidli) usulda kationlarni tizimli tahlili

Yuqorida ta'kidlanganidek, hozirgi vaqtda, farmatsevtik tahlil-da, sulfidli usul amalda qo'llanmasada, vodorodsulfidsiz usullarga vodorodsulfid gazi ishlatilmaydigan uning ayrim jihatlari kiritilgan. Shuning uchun, mazkur bo'limda sulfid usulini mukammal bayon etmasdan, uning asosiy tamoyillarini qisqacha bayoni bilan cheklanamiz. Bu usul tafsiloti avval nashr etilgan kitoblarda batafsil bayon etilgan.

Birinchi analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili

Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} kationlari guruh reagentiga ega emas, shuning uchun ular kasrli usulda ochiladi.

Avvalo tekshiriluvchi eritmaning ayrim qismlarida ammoniy, lity va magniy kationlari ochiladi. Ammoniy va lity kationlari

quyida 12-bob (12.2.1) va 13-bob (13.2.1) larda bayon etilganidek ochiladi. Magniy kationi 8-oksixinolin yoki xinalizarin bilan ochiladi.

Magniy kationi bo'lmaganda, tahlil 12.2.1 va 13.2.1 bo'limlarida bayon etilganidek davom ettiriladi. Magniy kationi ochilgan holda, aralashmaning ayrim qismidan u bariyli suv yoki ishqor ta'sirida cho'ktirib, ajratilgach, tahlil 12.2.1 va 13.2.1 bo'limlarida bayon etilganidek davom ettiriladi. Agar magniy kationini ajratishda kaliy gidroksidi KOH eritmasi ishlatilsa, u holda aralashmada kaliy kationini magniyni cho'ktirishdan avval ochish kerak.

Ikkinchi analitik guruh kationlari Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} aralashmasining tahlili quyida 13.2.3-bo'limda ko'rsatilganidek bajariladi.

Uchinchi analitik guruh kationlari Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} aralashmasining tahlili

Guruh reagenti $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bilan $\text{pH}=7-9$ ajratib aniqlashni turli variantlari bo'lib, ulardan bittasini ko'rib chiqamiz.

Avval kasrli usulda, yani tekshiriluvchi eritmaning ayrim qismlarida, quyidagi kationlar: Fe^{2+} (kaliy geksasianoferrat (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan), Fe^{3+} (kaliy geksasianoferrat (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan), Mn^{2+} (natriy vismutat NaBiO_3 yoki qo'rg'oshin IV oksidi PbO_2 bilan), Ni^{2+} (dimetilglioksim bilan), Al^{3+} (alizarin bilan) alohida-alohida ochiladi.

So'ngra tizimli tahlil bajariladi. Tahlil etiluvchi eritmaga NH_4SI eritmasidan bir necha tomchi qo'shib isitiladi, guruh reagenti $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ eritmasidan va $\text{pH}\approx 9$ kelguncha ammiak eritmasidan qo'shib $60-70^\circ\text{C}$ gacha isitiladi. hosil bo'lgan gidroksidlar $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ va sulfidlar ZnS , MnS , FeS , Fe_2S_3 , CoS , NiS , sulfidlar cho'kmalarini aralashmasidan iborat cho'kma sentrifugalanib ajratiladi, bir necha tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, NH_4Cl va NH_3 qo'shilgan suv bilan yuviladi.

Ajratib olingan cho'kmaga 1 molarlik HCl eritmasi qo'shib, isitib aralashtirilganda, cho'kmada faqat CoS va NiS, qoladi. Zn^{2+} , Al^{3+} , Sr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} kationlari eritmaga o'tadi. Aralashma sentrifugalanib cho'kma ajratiladi. Cho'kmani sirka kislotasida H_2O_2 ishtirokida eritiladi. Kobalt va nikel kationlari

eritmaga o'tib, elementar oltingugurt cho'kmaga tushadi. Cho'kmani ajratib, eritmadan kobalt kationini Co^{2+} NH_4NCS bilan nikel kationini Ni^{2+} — dimetilglioksim bilan ochiladi.

Nikel va kobalt sulfidlaridan ajratib olingan eritmaga 20% NaOH eritmasi va vodorod peroksid qo'shib qaynatilganda $\text{Fe}(\text{OH})_3$ va MnO_2 cho'kmaga tushib, eritmada $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ va Cr^{3-} (III) kationini vodorod peroksid bilan oksidlanishi natijasida hosil bo'lgan och sariq rangli xromat CrO_4^{2-} ionlari qoladi.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ va MnO_2 cho'kmalarini sentrifugalab ajratib, 2m HNO_3 eritmasi ta'sir etiladi. Fe^{3+} kationlari eritmaga o'tadi, MnO_2 esa cho'kmada qoladi. Eritmadagi Fe^{+3} ionlari $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ yoki NH_4NCS bilan ochiladi. Marganes dioksid cho'kmasi suv bilan yuviladi va 2m HNO_3 hamda 3% H_2O_2 aralashmasida isitib eritiladi. Eritmaga o'tgan marganes kationi natriy vismutat yoki qo'rg'oshin (IV) oksidi reagenti bilan ochiladi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ va MnO_2 cho'kmalari ajratilgach, tarkibida rux, aluminiy va xromat CrO_4^{2-} ionlari bo'lgan eritmaga, pH qiymatini pasaytirish uchun, fenolftalen shimdirilgan indikator qog'ozi bir tomchi eritma ta'sirida qizaradigan holatga kelguncha aralashtirilib, ammoniyxlorid qo'shiladi. Cho'kmaga tushgan $\text{Al}(\text{OH})_3$ suv bilan yuvilib 2 molyarlik HCl eritmasida eritiladi va Al^{3+} , kationi alizarin bilan ochiladi.

Aluminiy gidroksidi ajratib olingan eritmaning sariq rangi xromat ioni CrO_4^{2-} borligidan dalolat beradi, uning bir qismidan ditizon yoki $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ta'sirida rux kationi ochiladi.

To'rtinchi analitik guruh kationlari (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , As^{3+} , As^{5+}) aralashmasining tahlili. To'rtinchi guruh kationlari aralashmasi tahlilining bir necha variantlari ishlab chiqilgan bo'lib, ularning hammasida ham to'rtinchi guruh kationlarini guruh reagenti—vodorod sulfidni, kislotali ($\text{pH}\approx 0,5$ HCl bo'yicha) muhitda ishlatish nazarda tutiladi. Quyida ana shu variantlardan birining qisqacha bayoni keltirilgan.

Dastlabki sinovlarda, tekshiriluvchi eritmaning ayrim qismlarida, kasrli usulda, simob (II) kationi Ng^{2+} (mis metalli

bilan) Cu^{2+} ioni (ammiakning suvli eritmasi bilan) va xlorid kislotali sharoitda rux metalli ta'sirida mishyak (III) va mishyak (V) ionlari arsingacha AsH_3 qaytarib ochiladi. So'ngra sistematik (tizimli) tahlil bo'yicha guruh reagenti ta'sirida IV guruh kationlari cho'ktiriladi va sulfidlar cho'kmasi ajratib, ammoniy sulfidi yoki polisulfidi ta'sirida ikki guruhga ajratiladi. Qalay, surma va mishyak sulfidlari erib, tioanionlar holida eritmaga o'tadi, mis, kadmiy, simob va vismut sulfidlari cho'kmada qoladi.

Tarkibida SnS_3^{2-} , AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} anionlari bo'lgan eritma, tarkibida CdS , CuS , HgS , Bi_2S_3 bo'lgan, cho'kmadan ajratiladi va har ikkisi alohida tahlil qilinadi.

Tizimli tahlilning tartibi. Tekshiriluvchi eritma (lakmus bo'yicha) kuchsiz kislotali muhitga kelguncha ammiak eritmasi bilan *sekin-asta* neytrallanadi. Ana shu vaqtda gidroksid yoki asosli tuz hosil bo'lishi hisobiga eritma loyqalanishi mumkin. Hosil bo'lgan eritmaga teng hajmda 1,2 molarlik xlorid kislota eritmasidan qo'shiladi. Eritma (kolloid zarralar hosil bo'lmasligi uchun) qaynaguncha isitiladi va vodorod sulfid gazining oqimi o'tkaziladi. Aralashma sentrifugalanib, sulfidlar to'liq cho'kkanligini tekshirish maqsadida, cho'kma ustidagi tiniq eritmadan yana vodorod sulfid o'tkaziladi (sulfidlar to'liq cho'ktirilgan bo'lsa, tiniq eritma loyqalanmasligi kerak).

Tarkibi CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 , SnS , SnS_2 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_3 , As_2S_5 va mayin dispersli erkin oltingugurtdan iborat cho'kma (cho'kma peptizatsiyasining oldini olish maqsadida) NH_4Cl eritmasi bilan, chayindi suvning muhiti kuchsiz kislotali bo'lguncha yuviladi, keyin cho'kma bir necha marta ammoniy sulfidi va polisulfidi aralashmasi bilan (mis va simob sulfidlari erib ketmasligi uchun 65°C dan yuqori bo'lmagan haroratda) yuviladi. Shunda cho'kmada CuS , CdS , HgS , Bi_2S_3 qolib, eritmaga SnS_3^{2-} , SbS_4^{3-} va AsS_4^{3-} anionlari o'tadi. Cho'kmani eritmadan sentrifugalab, ajratib har ikkisini alohida tahlil qilinadi.

Cho'kmaning tahlili. Cho'kmaga 3 molarlik HNO_3 eritmasi bilan isitgan holda ishlov beriladi: mis, kadmiy, vismut sulfidlari erib nitratlar holida eritmaga o'tadi, cho'kmada esa simob (II)

sulfidi bilan oltingugurt $\text{NgS} + \text{S}$ aralashmasi qoladi. Bu cho'kma konsentrlangan HCl va HNO_3 eritmali aralashmasida eritiladi, eritma filtrlanadi va filtratdan mis metalli yoki qalay (II) tuzlari vositasida simob (II) kationi Hg^{2+} ochiladi.

Tarkibida mis, kadmiy va vismut nitratlari bo'lgan kislotali eritmaga ortiqcha ammiak bilan ishlov berilganda vismut oksoxloridi BiOCl cho'kmaga tushadi. Cho'kma ajratiladi, eritmada mis $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ va kadmiyning $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ammiakli komplekslari qoladi. Eritmaning ko'k rangi—mis (II) kationlari Cu^{2+} mavjudligidan dalolat beradi. Mis (II) kationining borligini qo'shimcha isboti sifatida, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan jigarrang cho'kma hosil bo'lish analitik reaksiyasidan foydalanish mumkin. Eritmaga natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ tuzi bilan, sulfat kislotali muhitda, ishlov berib, misni $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ holda cho'ktirib, olib tashlangandan keyingina, N_2S ta'sirida kadmiy kationi ochiladi.

Vismut kationini ochish uchun BiOCl HNO_3 da eritiladi va qalay (II) tuzi bilan reaksiya boriladi.

Eritmaning tahlili. Tarkibida tiotuzlarning anionlari SnS_3^{2-} , SbS_4^{3-} va AsS_4^{3-} bo'lgan eritmaga suyultirilgan HCl (yoki CH_3COOH) eritmasi bilan kuchsiz kislotali muhitga kelguncha ishlov berilsa, SnS_2 , Sb_2S_5 , As_2S_5 sulfidlari va oltingugurt aralashmasi cho'kadi. Cho'kmani sentrifugalab ajratib olib, unga konsentrik HCl qo'shib, isitilganda qalay va surma sulfidlari erib ketadi. Cho'kmada mishyak (V) sulfidi va oltingugurt $\text{As}_2\text{S}_5 + \text{S}$ qoladi. Cho'kma eritmada ajratilib, unga ozroq konsentrik nitrat kislotasi qo'shib isitiladi va aralashma filtrlanadi. Filtrat tarkibidagi mishyak (V) MgSO_4 , NH_3 va NH_4Cl ta'sirida magniy ammoniy arsenat oq cho'kma hosil qilishi yoki xlorid kislotasi ishtirokida rux metalli ta'sirida arsingacha AsH_3 qaytarilishi bo'yicha aniqlanadi.

Mishyak sulfidi ajratilib olingan eritma, undagi N_2S to'liq uchib ketguncha, qaynatiladi va alohida qismlarida, qalay (II)-temir metalli, vismut va simob (II) tuzlari ta'sirida, surma (V)-qalay metalli ta'sirida ochiladi.

Beshinchi analitik guruh kationlari Ag^+ , Hg_2^{2+} Pb^{2+} aralashmasining tahlili. Kumush (I), simob (I) va qo'rg'oshin

(II) kationlari bo‘lgan eritma 12- bob (12.2.5 ga qarang) da yozilgan tartibda tahlil qilinadi.

Besh xil analitik guruh kationlar aralashmasining tahlili. Sulfid usulida bajariladigan kationlarning tizimli tahlil tartibi quyidagidan iborat (Farmatsevtik tahlilda bunday tartib to‘laligicha qo‘llanmaydi).

Besh xil analitik guruh kationlari bo‘lishi mumkin bo‘lgan eritmadagi kationlarni bir-biridan ajratish va tekshiriluvchi eritmada har bir kation mavjudligi yoki yo‘qligini isbotlash zarur bo‘lsin:

a) Avval tekshiriluvchi eritmaga beshinchi analitik guruh kationlarini xloridlar holida cho‘ktirish uchun HCl suvdagi eritmasidan ta’sir ettiriladi. V guruh kationlari xloridlari to‘liq cho‘kishi va kuchsiz kislotali muhitda hosil bo‘lishi mumkin bo‘lgan $SbOCl$, $BiOCl$ oksoxlorid tuzlarini erib ketishi uchun HCl eritmasidan ortiqcha qo‘shiladi.

Beshinchi analitik guruh kationlari xloridlaridan ($AgCl$, Ng_2Cl , $PbCl_2$) iborat cho‘kma sentrifugalanib ajratiladi, xlorid kislotada eritmasi bilan yuviladi va 12- bobda (12.2.5 ga qarang) yozilganidek beshinchi analitik guruh kationlarini har biri ochiladi.

b) Beshinchi analitik guruh kationlari xloridlari ajratilgach, qolgan sentrifugatga (agar $pH > 0,5$ bo‘lsa) yana HCl eritmasidan qo‘shib $pH \approx 0,5$ ga keltiriladi va vodorod sulfid N_2S gazi bilan to‘yintiriladi. Natijada to‘rtinchi guruh kationlari sulfidlari aralashmasi cho‘kadi. Cho‘kma sentrifugalanadi va eritmadan yana qo‘shimcha N_2S gazi o‘tkazilib, cho‘kma to‘liq, hosil bo‘lgani tekshiriladi, so‘ngra mazkur guruhning har bir kationi mavjudligi yoki yo‘qligi yuqorida, “To‘rtinchi analitik guruh kationlari aralashmasining tahlilida”, yozilganidek isbotlanadi.

d) To‘rtinchi analitik guruh kationlari sulfidlari ajratib olingan eritmada birinchi, ikkinchi va uchinchi analitik guruh kationlari qolishi mumkin. Mazkur eritmaning muhiti $pH = 7-9$ bo‘lguncha ammiakli suv bilan neytrallanadi va ammoniy sulfidi (NH_4)₂S bilan ishlov beriladi. Cho‘kmaga tushgan uchinchi analitik guruh kationlarini gidroksidlari va sulfidlari ajratib olinadi va yuqorida (“uchinchi analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili tartibi” ga qarang) ko‘rsatilgandek har bir kation ochiladi.

e) Uchinchi analitik guruh kationlari ajratilgach, qolgan eritmada ikkinchi va birinchi analitik guruh kationlari qolgan bo'lishi mumkin. Ana shu qolgan eritmaga ammoniy karbonatni ammiakli buferdagi $\text{pH}=9,2$ eritmasi bilan ishlov beriladi. Natijada ikkinchi analitik guruh kationlari karbonatlari cho'kadi. Karbonatlar cho'kmasini ajratib olib, sirka kislotada eritiladi va 13-bobda (13.2.3 ga qarang) yozilganidek ikkinchi analitik guruhning har bir kationi ochiladi.

f) Ikkinchi analitik guruh kationlari karbonatlari ajratilib olingan eritmadan guruh reagenti mavjud bo'lmagan birinchi analitik guruh kationlari o'ziga xos analitik reaksiyalar yordamida ("Birinchi analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili" ga qarang) ochiladi.

Sulfid tasnifiga muvofiq kationlarni tizimli tahlilining tartibi ana shulardan iborat. Kationlar tahlilini bunday mumtoz usuli ko'pchilik kationlarni ochish imkonini bergani bilan qator kamchiliklardan holi emas, ulardan eng muhimi o'ta zaharli vodorod sulfid gazini qo'llanishidir. Dori vositalari va xom-ashyosini tahlilida keyingi o'n yillikda bu usulni qo'llamaslikka harakat qilinmoqda.

*Insonlarning haqiqiy hazinasi —
mehnat qilish qobiliyatidir.
Ezop (asrimizdan VI—V asr avval
oʻtgan) qadimgi yunon, afsonaviy
masallar yozuvchisi*

XII BOB

KATIONLARNI AMMIK-FOSFATLI GURUHLAR BOʻYICHA TASNIFI. AMMIK-FOSFATLI USULDA KATIONLARNI TIZIMLI TAHLILI

12.1. Kationlarni ammiak-fosfatli guruhlar boʻyicha tasnifi

Kationlarni analitik guruhlariga ammiak - fosfatli (baʼzan fosfat -ammiakli deb atashadi) tasnifi guruh reagenti sifatida ammiakli muhitda ammoniy yoki natriy gidrofosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ yoki NaHPO_4 , nitrat HNO_3 va xlorid HCl kislotalarni qoʻllashga asoslangan. Mazkur tasnifga koʻra kationlar beshta analitik guruhga ajratilgan (11.2- jadvalga qarang, baʼzan guruh nomerlari boshqacha tartibda beriladi).

Birinchi analitik guruh kationlarining fosfatlari suvda eriydi; boshqa guruh kationlarining fosfatlari suvda erimaydi. Ulardan baʼzilari: mis fosfati $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$, rux fosfati $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, kadmiy fosfati $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$, simob (II) fosfati $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$, nikel (II) fosfati $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ va kumush fosfati Ag_3PO_4 konsentrik ammiakda eriydi.

Simob (I), qoʻrgʻoshin (II), qalay (II), surma (III) $(\text{SbO})_3\text{PO}_4$ fosfatlari kabi ikkinchi analitik guruh kationlarining fosfatlari ham ammiakli suvda erimaydi.

Uch valentli kation fosfatlari AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 dan tashqari barcha guruh kationlarining fosfatlari sirka kislotada eriydi.

Birinchi analitik guruhga natriy Na^+ , kaliy K^+ va ammoniy NH_4^+ kationlari kiradi. Guruh reagenti mavjud emas.

Ikkinchi analitik guruhga 11.2-jadvalda koʻrsatilgan kationlar kiradi. Baʼzan litiy Li^+ kationi mustasno. Ikkinchi analitik guruh kationlari oʻz navbatida ikkita guruhchaga boʻlinadi.

Birinchi guruhchaga litiy Li^+ , magniy Mg^{2+} , kalsiy Ca^{2+} , stronsiy Sr^{2+} , bariy Ba^{2+} , marganes (II) Mn^{2+} va temir (II) Fe^{2+} kationlari kiradi.

Ikkinchi guruhchaga aluminiy Al^{3+} , vismut (III) Bi^{3+} , xrom (III) Cr^{3+} , temir (III) Fe^{3+} kationlari kiradi.

Ikkinchi analitik guruh kationlariga guruh reagenti sifatida ammoniy gidrofosfatni $(\text{NH}_4)_2\text{NPO}_4$ 25% ammiakdagi eritmasi ishlatiladi.

Guruh reagenti ta'sirida eritmadan cho'kkan birinchi guruhcha kationlarining fosfatlari: Li_3PO_4 , MgNH_4PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4MnPO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ sirka kislotada eriydi.

Guruh reagentini ikkinchi guruhcha kationlari bo'lgan eritmaga ta'sir ettirilganda uch valentli kationlar fosfatlari AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 hosil bo'ladi va ular sirka kislotada erimaydi. Temir (III) fosfatini hosil bo'lishida xrom fosfati ham CrPO_4 birgalashib cho'kishi sababli, temir (III) fosfati xrom (III) kationini to'liq cho'kishiga sabab bo'ladi.

Uchinchi analitik guruhga — mis (II) Cu^{2+} , rux Zn^{2+} , kadmiy Cd^{2+} , simob (II) Hg^{2+} , kobalt (II) Co^{2+} , nikel (II) Ni^{2+} kationlari kiradi. Guruh reagenti $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (yoki Na_2HPO_4) suvdagi eritmasi. Guruh reagenti ta'sirida mazkur guruh kationlarining fosfatlari cho'kadi. Ular 25% ammiak eritmasida erib ammiakli komplekslar: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (yoki $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$), $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ hosil qiladi.

Ba'zan uchinchi analitik guruh kationlarini guruh reagenti sifatida 25% ammiak eritmasi ko'rsatiladi, chunki uchinchi guruh kationlarini gidroksid va fosfatlari ikkinchi analitik guruh kationlari fosfatlaridan farqli ravishda ammiakni konsentrik eritmasida erib ketadi.

To'rtinchi analitik guruhga qalay (II), qalay (IV), mishyak (III), mishyak (V), surma (III), surma (V) kationlari kiradi. Ular *shartli ravishda* kationlar deyiladi, chunki eritmada ular ko'proq anion shaklida — anion kompleks yoki tegishli kislotada anionlari (masalan, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} va hokazo) holida mavjud bo'ladi.

Guruh reagenti — nitrat kislotasining HNO_3 konsentrik eritmasi. Nitrat kislotaning 6 molarlik eritmasida isitilganda qalay (II), mishyak (III) va surma (III) yuqori oksidlanish darajalariga tegishlicha qalay (IV), mishyak (V), surma (V) gacha oksidlanadi. Suvda erimaydigan metastibat va metastannat kislotalari va arsenat kislotasi H_3AsO_4 hosil bo'ladi. U metastannat kislotaga sirtiga sorbsiyalanib birga cho'kadi. Eritmada fosfat kislotadan biroz miqdorda bo'lishi to'liq cho'kishga olib keladi. Natijada ajralgan cho'kmaning tarkibi $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$ kabi bo'ladi.

Beshinchi analitik guruhga — kumush (I), simob (I) Hg_2^{2+} , qo'rg'oshin (II) Pb^{2+} kationlari kiradi. Guruh reagenti HCl kislotasining eritmasi. Guruh reagenti ta'sirida V analitik guruh kationlari xloridlar AgCl , Hg_2Cl_2 va PbCl_2 holida cho'kadi. PbCl_2 suvdagi eruvchanligi kattaroq bo'lgani sababli, u suvli eritmalardan to'liq cho'kmaydi.

12.2. Ammiak-fosfatli usulda kationlarning tizimli tahlili

Kationlarning tizimli tahlil tartibi dori vositalari sifatini aniqlash, dori xomashyosi va boshqa obyektlarni farmatsevtik tahlil etishda, hech qachon to'laligicha ishlatilmaydi.

Avval alohida bir guruh kationlar aralashmasidagi kationlarni ochish, so'ngra beshta guruh kationlaridan iborat aralashma kationlarini tizimli tahlil tartibini ko'rib chiqamiz.

12.2.1. Birinchi analitik guruh kationlari:

Na^+ , K^+ , NH_4^+ aralashmasining tahlili

Birinchi guruh kationlaridan uchalasi ham mavjud bo'lgan eritma tahlil uchun berilgan bo'lsin.

Natriy va kaliy kationlarini ochishga ammoniy kationi xalaqit bergani sababli avval ammoniy kationi so'ngra natriy va kaliy kationlari ochiladi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, birinchi analitik guruh kationlari uchun guruh reagenti mavjud emas.

Ammoniy kationini NH_4^+ ochish va uni yo'qotish. Ikkita probirkani har biriga 5 tomchidan tekshiriluvchi eritma olinadi. Birinchisiga 5 tomchi NaOHning 1 molarlik eritmasi (yoki soda Na_2CO_3 ning 1 molarlik eritmasi)dan, ikkinchisiga ~5 tomchi KOH ning 1 molarlik eritmasi (yoki potash K_2CO_3 ning 1 molarlik eritmasi)dan solib ikkala probirka ham suv hammomida isitiladi. Eritmada ammoniy ioni bo'lganda u gazsimon ammiakka aylanib, probirka og'ziga qo'yilgan namlangan pushti lakmus qog'ozini ko'kartiradi.

Ammoniy kationi borligini tekshiriluvchi eritmani alohida 1—2 tomchisi bilan Nessler reaktivi qizil qo'ng'ir $[OHg_2NH_2]J$ cho'kma hosil qilishi orqali ham isbotlash mumkin.

Ammoniy ioni ochilgach u, natriy va kaliy kationlarini ochishga xalaqit bermasligi uchun yo'qotiladi. Buning uchun ikkita probirkadagi bir xil namunalarga ishqor qo'shib ammiak gazi to'liq chiqib ketguncha (namlangan pushti lakmus qog'ozini ko'karmay qolguncha) suv hammomida isitiladi. So'ngra birinchi probirkadan kaliy ikkinchisidan natriy kationi ochiladi.

Natriy kationi Na^+ ni ochish. Ikkinchi probirkadan (KOH ta'sirida) ammoniy ionlari tamoman uchirib yuborilgach, unga muhit neytral $pH \approx 7$ bo'lguncha bir necha tomchi suyultirilgan sirka kislotasi eritmasidan qo'shiladi. Hosil bo'lgan eritmaning bir tomchisini buyum oynasida sekin isitib biroz bug'latiladi va yoniga bir tomchi ruxuranilasetat eritmasidan tomiziladi. Ikkala tomchi shisha tayoqcha bilan birlashtirilgach, 1—2 minut o'tgandan keyin, mikroskop ostida o'ziga xos sariq rangli oktaedr va tetraedr shakldagi $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ tarkibli natriyruxuranil asetatini hosil bo'lgani kuzatiladi.

Qo'shimcha nazorat uchun natriy kationlarini kaliy geksagidroksostibat $K[Sb(OH)_6]$ bilan mikrokristalloskopik reaksiyasi o'tkazilsa, oq kristall natriy geksagidroksostibat $Na[Sb(OH)_6]$ hosil bo'ladi. Natriy kationini bunday usulda ochishga ammoniy ionini oz miqdori ham xalaqit beradi. Ammoniy ioni ta'sirida metastibat kislotasining oq amorf cho'kmasi hosil bo'ladi. Shuning uchun cho'kma zarralarining shakli mikroskopda kuzatiladi va kristall cho'kma o'rni oq amorf cho'kma hosil bo'lgan

bo'lsa, bu natriy ionini tekshiriluvchi eritmada mavjudligiga dalil bo'la olmaydi.

Kaliy kationini K^+ ochish. Birinchi (NaOH qo'shilgan) probirkadan ammoniy ionlari yo'qotilgach, 3—4 tomchi 2 molarlik sirka kislotasi va 2 tomchi natriy geksanitrokobaltat (III) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ qo'shilganda sariq rangli cho'kma, natriy va kaliy geksanitrokobaltat (III) $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ hosil bo'ladi.

Quruq qoldiqni qizdirib, ammoniy kationini yo'qotish. Tahlil etiluvchi eritmadagi ammoniy ionlarini, eritmani bug'latib, qolgan qoldiqni qizdirib, yo'qotish mumkin. Ammoniy tuzlari cho'g'latilganda parchalanadi. Buning uchun chinni tigel (kosacha)ga ~10 tomchi tekshiriluvchi eritmadan tomiziladi va bug'latiladi. Qolgan qoldiq oq tutun ajralib chiqishi tugaguncha asta-sekin qizdiriladi. Idish sovigach, quruq qoldiq bir necha tomchi distillangan suvda eritiladi va suyultirilgan sirka kislotaga qo'shiladi. Loyqa eritma hosil bo'lgan bo'lsa sentrifugalanadi hamda sentrifugatdan natriy va kaliy ionlari yuqorida ko'rsatilgandek ochildi.

12.2.2. Ikkinchi analitik guruh kationlari: Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} aralashmasining tahlili

Bu guruhning guruh reagenti yuqorida ko'rsatilgandek, ammoniy gidrofosfat $(NH_4)_2HPO_4$ ni 25% ammiakdagi eritmasidir.

Guruh reagentini ta'sir etishdan *avval dastlabki sinovlar* o'tkaziladi. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning alohida 2—3 tomchisida temir (II) Fe^{2+} , temir Fe^{3+} , xrom (III) Cr^{3+} kationlarini eritmada mavjudligi yoki yo'qligi tekshiriladi.

Temir (III) kationlari Fe^{3+} xrom (III) kationlarini Cr^{3+} fosfat holida $CrPO_4$ to'liq cho'kishiga imkon beradi (xrom (III) fosfat temir (III) fosfati bilan birgalashib cho'kadi). Shuning uchun eritmada Fe^{3+} kation borligini avvalroq bilish kerak. Agar tekshiriluvchi eritmada Fe^{+3} ochilmasa, lekin Fe^{2+} kationi topilgan bo'lsa, uni nitrat kislotaga bilan temir (III) kationigacha oksidlanadi. Agar tahlil etiluvchi eritmada temir (II) va temir (III) kationlari

topilmagan bo'lsa, unda xrom (III) kationini to'liq cho'ktirish maqsadida temir (III) tuzlari eritmasidan qo'shiladi. Agar tekshiriluvchi eritmada xrom (III) kationi bo'lmasa, temir (III) tuzlaridan qo'shishni hojati yo'q. Ba'zan marganes (II) Mn^{2+} ioni ham dastlabki sinovlarda ochiladi.

Dastlabki sinovlar. Temir (II) kationini Fe^{2+} kaliy geksasianoferrat (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ bilan ochiladi. Bu reagent Fe^{2+} kationi bilan "turnbul ko'ki" deb nomlanuvchi $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ ko'k rangli cho'kma hosil qiladi.

Temir (III) kationini kaliy geksasianoferrat (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ reagenti bilan ochiladi. Bu reagent "berlin zangorisi" deb nomlanuvchi $Fe_4[Fe(CN)_6]$ to'q ko'k rangli cho'kma hosil qiladi.

Xrom (III) kationi Cr^{3+} xromat ionigacha CrO_4^{2-} (sariq rangli) vodorod peroksid bilan ishqoriy sharoitda oksidlab ochiladi. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning 3—4 tomchisiga 3—5 tomchi suyultirilgan ishqor NaOH eritmasi va 2—3 tomchi vodorod peroksidning 3% eritmasidan qo'shiladi. Suv hammomida isitilganda, xromat ionlari hosil bo'lishi natijasida, aralashma sariq rangga bo'yaladi.

Marganes (II) kationi Mn^{2+} nitrat kislota ishtirokida natriy vismutat $NaBiO_3$ bilan permanganat MnO_4^- (binafsha rang) anionigacha oksidlab ochiladi. Buning uchun 1—2 tomchi nitrat kislota eritmasiga 2—3 tomchi tekshiriluvchi eritma va ozgina natriy vismutat ($NaBiO_3$) quruq kukunidan solinadi. Permanganat-ioni hosil bo'lishi natijasida eritma binafsha rangga bo'yaladi.

Ikkinchi analitik guruh kationlarini guruhchalarga ajratish. Agar dastlabki sinovlarda temir (II) kationi Fe^{2+} ochilgan bo'lsa, u nitrat kislota bilan temir (III) Fe^{3+} gacha oksidlanadi. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning 5—8 ml ga 2—4 tomchi konsentrik nitrat kislota HNO_3 qo'shib qaynaguncha isitiladi, natijada temir (II) temir (III) ga aylanadi. Agar dastlabki kuzatuvda Fe^{2+} ochilmagan bo'lsa, mazkur amal bajarilmaydi.

Tekshiriluvchi eritmada temir (III) kationlari Fe^{3+} topilmagan bo'lsa, xrom (III) fosfatini to'liq cho'ktirish maqsadida unga bir necha tomchi temir (III) tuzi eritmasidan qo'shiladi.

So'ngra ikkinchi analitik guruh fosfatlarini cho'ktirish uchun 2—3 ml 25% ammiakli suvga tomchilab 3—4 ml tekshiriluvchi eritma va hajmi ikki marta ko'p ekvimolar konsentratsiyasi 2 mol/l bo'lgan ammoniy gidrofosfat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eritmasidan qo'shiladi. Ikkinchi analitik guruh kationlarini fosfatlari Li_3PO_4 , NH_4MgPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4MnPO_4 , AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 cho'kmaga tushadi.

Cho'kma sentrifugalanib, sentrifugatdan ajratib olinadi va uni chinni kosachaga solib, unga 2—3 ml 2 molarlik qaynoq sirka kislota eritmasi bilan ishlov beriladi. Birinchi guruhcha kationlari (litiy, magniy, kalsiy, stronsiy, bariy, marganes) fosfatlari eriydi, ikkinchi guruhcha kationlarining fosfatlari AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 cho'kmada qoladi.

Ikkinchi analitik guruh kationlarini birinchi guruhchasi Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} kationlari aralashmasining tahlili. Marganes (II) ni ajratish. Agar dastlabki sinovlarda marganes (II) ochilgan bo'lsa, uni nitrat kislota ishtirokida kaliy bromat KBrO_3 bilan oksidlab ajratiladi. Buning uchun tarkibida birinchi guruhcha kationlari bo'lgan sirka kislotali eritmaning 10—15 tomchisiga 3—4 tomchi konsentrik nitrat kislota va kaliy bromatning KBrO_3 bir necha kristallidan solinadi. Aralashma isitiladi.

Marganes (II) marganes (IV) gacha oksidlanganda eritmadan H_2MnO_3 tarkibli (yoki $\text{MnO}(\text{OH})_2$) qora cho'kma tushadi, cho'kma sentrifugalanib, bir necha tomchi sirka kislota qo'shilgan suv bilan yuviladi.

Cho'kma tarkibida marganes kationi borligi qo'rg'oshin (IV) oksidi RbO_2 ta'sirida isbotlanadi. Buning uchun yuvilgan qora cho'kma chinni kosachaga solinadi unga 6 molarlik nitrat kislota eritmasidan 1—2 ml va 3% vodorod peroksid eritmasidan qo'shiladi. Isitilganda cho'kma eriydi. Eritmaga ozgina RbO_2 qo'shiladi. Eritma permanganat HMnO_4 kislotasi hosil bo'lishi hisobiga binafsha rangga kiradi.

Marganes ajratib olingach qolgan eritmadan (sentrifugat) Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlari quyida yozilgandek ochiladi.

Bariy kationini Ba^{2+} ochish va ajratish. Sentrifugatning 1—2 tomchisiga ammiakli suv bilan neytrallab 1—2 tomchi sirka kislota eritmasi va $\text{pH} = 4—5$ bo'lguncha natriy asetat eritmasidan

tomiziladi, soʻngra kaliy xromatning K_2CrO_4 (yoki kaliy dixromatning $K_2Cr_2O_7$) 1 molarlik eritmasidan 2—3 tomchi tomiziladi. Aralashma qaynaguncha isitiladi. Bariy xromat $BaCrO_4$, sariq choʻkmaning hosil boʻlishi bariy kationi borligidan dalolat beradi.

Bariy kationi ochilgach, u kalsiy va stronsiy kationlarini ochishga xalaqit berishi sababli, sentrifugatni qolgan qismidan yoʻqotiladi. Buning uchun sentrifugatni qolgan qismiga 1—2 tomchi suyultirilgan sirka kislotasi, 3—4 tomchi 1 molarlik kaliy xromat (yoki dixromat) va 2—3 tomchi natriy asetat eritmasidan qoʻshiladi. Aralashma isitiladi va choʻkma sentrifugalab olib tashlanadi.

Bariy choʻktirilgach sentrifugat toʻq sariq rangli $Cr_2O_7^{2-}$ anion rangida boʻladi va u tahlil davomida xalaqit beradi. Shuning uchun sentrifugatga eritmaning rangi toʻq sariqdan — och sariqqa oʻtguncha 6 molarlik ammiakli suv qoʻshiladi. Soʻngra eritma qaynaguncha isitilib, unga 3—4 tomchi ammoniy gidrofosfat $(NH_4)_2HPO_4$ qoʻshiladi va yana 1—2 minut isitiladi. Hosil boʻlgan fosfatlar Li_3PO_4 , NH_4MgPO_4 , $Ca_3(PO_4)_2$ va $Sr_3(PO_4)_2$ choʻkmasi sentrifugalanadi va iliq distillangan suv bilan yuviladi.

Stronsiy kationini Sr^{+2} ochish va ajratish. Oxirgi amalda ajratilgan fosfatlar choʻkmasi 2 molarlik sirka kislotada isitib eritiladi. Bunda litiy, magniy, kalsiy va stronsiy kationlari boʻlgan sirka kislotali eritma hosil boʻladi. Stronsiy kationlari Sr^{+2} alohida ochiladi. Eritmani 1—2 tomchisiga 2—3 tomchi $(NH_4)_2SO_4$ toʻyingan eritmasidan qoʻshib, qaynaguncha isitiladi. Eritmada Sr^{+2} kationlari bor boʻlsa, oq loyqa hosil boʻladi.

Stronsiy kationi borligi isbotlangan boʻlsa, u tahlil davomida xalaqit bermasligi uchun yoʻqotiladi. Buning uchun sirka kislotalik eritmani qolgan qismiga ortiqcha ammoniy sulfatning toʻyingan eritmasidan qoʻshiladi. Choʻkmaga tushgan stronsiy sulfat sentrifugalab ajratib tashlanadi.

Stronsiy kationi ochilmagan boʻlsa, uni yoʻqotish amali ham bajarilmaydi.

Sentrifugatda boʻlishi mumkin boʻlgan litiy, magniy va kalsiy kationlari quyidagicha ochiladi.

Kalsiy kationini Ca^{2+} ochish va ajratish. Kalsiy kationi Sr^{+2} dan tozalangan sentrifugatni alohida qismidan, ammoniy oksalat

yordamida ochiladi. Buning uchun sentrifugatni 1—2 tomchisiga 2—3 tomchi 1 molarlik ammoniy oksalat eritmasidan qo‘shiladi va istiladi. Aralashmada kalsiy kationlari bo‘lsa, kalsiy oksalat CaC_2O_4 , oq cho‘kma hosil bo‘ladi.

Kalsiy kationi ochilgan bo‘lsa, tahlil davomida litiy va magniy kationlarini ochishga xalaqit bermasligi uchun yo‘qotiladi (kalsiy kation ochilmaganda bu amal bajarilmaydi). Kalsiy kationini yo‘qotish uchun bir necha tomchi ammoniy oksalat eritmasidan qo‘shib istiladi va cho‘kmaga tushgan kalsiy oksalat sentrifugalab ajratib tashlanadi.

Qolgan eritmadan magniy va litiy ochiladi.

Litiy Li^+ va magniy Mg^{2+} kationlarini ochish. Litiy va magniy kationlari bo‘lishi mumkin bo‘lgan, qolgan eritmga kaliy gidroksid eritmasi qo‘shib qaynatiladi. Magniy gidroksidning $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oq cho‘kmasi hosil bo‘ladi, uni ajratib suyultirilgan sirka kislotada eritiladi. Sirka kislotali eritmadan magniy kationi natriygidrofosfat Na_2HPO_4 va ammiakli bufer ta‘sirida oq cho‘kma magniy ammoniyfosfat MgNHPO_4 holida ochiladi.

Tarkibida litiy ionlari qolgan ishqoriy eritmaga potashning K_2CO_3 to‘yingan eritmasi qo‘shib qaynatiladi. Eritmada litiy ionlari bo‘lsa, litiy karbonat Li_2CO_3 oq cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Cho‘kmada litiy kationi borligini isbotlash uchun cho‘kmani eritmadan ajratib, yuvib sirka kislotasida eritiladi. Hosil bo‘lgan eritmadan litiy kationi ammiakli ($\text{pH}\approx 9-10$) muhitda natriy florid NaF ta‘sir etib qaynatilganda, oq LiF cho‘kmasi hosil bo‘lishi bilan ochiladi.

Litiy kationlarini ruxuranilasetat ta‘sirida ham ochish mumkin (bu reaksiya bajariladigan eritmada natriy kationi Na^+ bo‘lmasligi kerak). Litiy kationi $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tarkibli sarg‘ish-yashil kristall cho‘kma hosil qiladi.

Ikkinchi analitik guruh kationlarining birinchi guruhchasini tizimli tahlili shuning bilan nihoyasiga yetadi.

Ikkinchi analitik guruh, kationlarini ikkinchi guruhchasi Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} kationlari aralashmasining tahlili. Birinchi guruhcha kationlari ajratilganda hosil bo‘lgan fosfatlar AlPO_4 , BiPO_4 , CrPO_4 , FePO_4 aralashmasidan ikkinchi guruhcha kationlari ochiladi.

Aluminiy kationini Al^{3+} ochish va aluminiy hamda xrom Cr^{3+} kationlarini ajratish. Uch valentlik kationlar fosfatlari cho‘kmasiga 5—6 tomchi natriy gidroksidning 6 molarlik eritmasidan va 4—6 tomchi 3% lik vodorod peroksid eritmasidan qo‘shib isitiladi. Aluminiy va xrom fosfatlari eriydi, ayni vaqtda xrom (III) vodorod peroksid ta’sirida xromat — CrO_4^{2-} (sariq rangda) ionigacha oksidlanadi. Vismut va temir fosfatlari cho‘kmada qoladi.

Eritmadan aluminiy kationi Al^{3+} (xrom kationi Cr^{3+} dastlabki sinovlarda ochilgan edi) ochiladi. Tekshiriluvchi eritmaga ammoniy xloridning NH_4Cl konsentrik eritmasidan qo‘shib, qaynaguncha isitiladi. Hosil bo‘lgan aluminiy gidroksidning $Al(OH)_3$ oq cho‘kmasi sentrifugada ajratilib, xlorid kislotasini oz miqdorida eritiladi va hosil bo‘lgan eritmadagi aluminiy kationi alizarin bilan hosil qilgan qizil rangli kompleksiga ko‘ra ochiladi.

Aluminiy kationlarini ochishning boshqa usuliga ko‘ra tekshiriluvchi eritmaga ammoniy xlorid emas, kislotali muhit hosil bo‘lguncha sirka kislotaning 2 molarlik eritmasidan qo‘shiladi. Aluminiy fosfat $AlPO_4$ cho‘kadi (xromat ionlari eritmada qoladi). Cho‘kmani sentrifugalab ajratiladi, ozroq ishqor eritmasida eritilib, hosil bo‘lgan eritmadagi aluminiy kationi alizarin bilan ochiladi.

Vismut kationini Bi^{3+} ochish. Vismut (III) kationlarini Bi^{3+} ochish uchun temir, vismut fosfatlaridan iborat cho‘kmaga 6 molarlik nitrat kislotasi bilan ishlov beriladi va hosil bo‘lgan eritmadan vismut kationlari natriy stannitning yangi tayyorlangan eritmasi bilan ochiladi. Bu reaksiyada qalay (II) vismut (III) kationini metall hologacha qaytaradi va qora rangli vismut metalli hosil bo‘ladi.

Qalay (II) bilan qaytarilib, vismut (III) ochilishiga xalaqit beruvchi temir (III) kationlarini niqoblash uchun eritmaga ozroq natriy va kaliy tartrat $NaKC_4H_4O_6$ tuzidan qo‘shib, temir (III) kationlari kompleksga bog‘lanadi.

Aralashmada temir (III) kationlari borligi dastlabki sinovlarda ochilgan edi.

12.2.3. Uchinchi analitik guruh kationlari: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} aralashmasining tahlili

Ba'zi mualliflar ammoniy gidrofosfatning $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ suvli eritmasini uchinchi analitik guruh kationlarini guruh reagenti deb hisoblaydilar. Bu guruh reagentining ta'sirida uchinchi analitik guruh fosfatlari hosil bo'ladi. Ikkinchi analitik guruh fosfatlaridan farqli ravishda uchinchi analitik guruh fosfatlari, ortiqcha ammiakli suv ta'sirida, ammiakli kompleks hosil qilib erish xususiyatiga ega.

Boshqa mualliflar fikricha guruh reagenti, uchinchi analitik guruh kationlarini gidroksidlar holida $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ va HgNH_2Cl holida cho'ktirib, ortiqcha ammiakda eritib yuboruvchi ammiakli suv bo'lishi kerak.

Nihoyat ba'zan, uchinchi analitik guruh kationlarini umumiy cho'ktiruvchisi sifatida ammoniy gidrofosfatni 25% li ammiakdagi eritmasi hisoblanadi.

Uchinchi analitik guruh kationlari aralashmasi bo'lgan eritmani tahlil qilish uchun turli mualliflar tomonidan ishlab chiqilgan tahlil chizmalarini juz'iy farqi bo'lsa-da barchasining mantiqiy mohiyati, asosan, bir xil.

Dastlabki sinovlar. Ba'zan (har doim emas) tizimli tahlildan avval tekshiriluvchi eritmaning ayrim qismlarida (kasrli usulda) simob (II) Hg^{2+} , mis (II) Cu^{2+} , kobalt (II) Co^{2+} , nikel (II) Ni^{2+} kationlarni ularga xos bo'lgan selektiv reaksiyalar bilan ochiladi.

Tizimli tahlilning tartibi. *Simob (II) va mis (II) kationlarini eritmadan ajratish.* Tekshiriluvchi eritmaning 10—15 tomchisiga eritmaning muhiti kislotali bo'lguncha 1 molarlik sulfat kislotasi va $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2—3 ml natriy tiosulfatning 1 molarlik eritmasidan (yoki ozroq kristallik natriy tiosulfatdan) qo'shiladi. Aralashma 2—3 minut qaynatiladi. Eritmadan simob (II) sulfidi HgS , mis (I) sulfidi Cu_2S va erkin oltingugurt cho'kadi. Eritmada rux, kadmiy, kobalt (II) va nikel (II) kationlari hamda sulfid anionlari S^{2-} qoladi. Cho'kma sentrifugalanib ajratiladi. Cho'kma va eritma fazalari alohida-alohida tahlil qilinadi.

Cho'kmaga isitilgan holda 3 molarlik nitrat kislota bilan ishlov beriladi. Simob sulfidi erimaydi, ammo mis (I) sulfidi Cu_2S

tarkibidagi mis (I) mis (II) ga oksidlanib eriydi va mis kationlari eritmaga o'tadi.

Erimay qolgan simob (II) sulfidining HgS cho'kmasi ajratib olinadi va isitilgan holda 1:3 nisbatda tayyorlangan 2 molarlik xlorid kislotasi va 3% vodorod peroksid aralashmasi bilan ishlov berilganda, simob sulfidi erib ketadi. Hosil bo'lgan eritmadagi simob (II) kationini ochish uchun qalay (II) xloridi bilan (qora simob metalli cho'kmasi hosil bo'ladi) yoki kaliy yodid KJ bilan (to'q sariq-qizil NgJ_2 , cho'kmani hosil qilib, u mo'l kaliy yodidda erib rangsiz eritma $[\text{NgJ}_4]^{2-}$ hosil qiladi) reaksiya o'tkaziladi.

Simob (II) sulfidi ajratilgach, qolgan nitrat kislotali eritmadan mis (II) Cu^{2+} kationi ochiladi. Buning uchun mazkur eritmaga 2 molar ammiak eritmasidan 3—5 tomchi tomiziladi. Mis (II) Cu^{2+} kationlari bo'lsa, ko'k rangli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks birikma hosil bo'ladi. Eritma yorqin ko'k rangga bo'yaladi.

Cu (II) kationi borligini qo'shimcha isboti sifatida, kaliy geksasianoferrat (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan reaksiyasini bajarish mumkin. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning bir necha tomchisiga 1—2 tomchi kaliy geksasianoferrat (II) qo'shilganda mis geksasianoferrat (II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hosil bo'lishi kuzatiladi. Bu reaksiyani tomchi usulida, ya'ni kaliy geksasianoferrat (II) shimdirilgan filtr qog'ozga bir tomchi tekshiriluvchi eritma tomizib bajarish ham mumkin. Cho'ktiruvchi shimdirilgan filtr qog'ozda qizg'ish-jigar rang dog' hosil bo'ladi.

Rux kationlarini Zn^{2+} ajratish va ochish. Simob va mis ajratilgach qolgan eritma, undagi vodorod sulfidi to'liq uchib ketguncha qaynatiladi. Vodorod sulfidini to'liq yo'qotilganligini bilish uchun qaynatilayotgan eritmadan chiqayotgan bug'ga (probirkaning og'ziga) qo'rg'oshin (II) tuzlari eritmasi shimdirilgan filtr qog'oz tutiladi. Agar eritmadan H_2S uchib chiqayotgan bo'lsa, u filtr qog'ozdagi qo'rg'oshin (II) bilan qo'rg'oshin sulfidi PbS qora cho'kmasini hosil qilgani uchun qog'ozda qora dog' hosil bo'ladi. Vodorod sulfidi tekshiriluvchi eritmada qolmagan bo'lsa, uning bug'lari qo'rg'oshin (II) tuzi eritmasi shimdirilgan qog'ozda qora dog' hosil qilmaydi.

Vodorod sulfidi to'la yo'qotilgach, unga 5—6 tomchi natriy gidroksidning 6 molarlik eritmasidan qo'shib isitilsa kadmiy

$\text{Cd}(\text{OH})_2$, kobalt $\text{Co}(\text{OH})_2$, nikel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ gidroksidlari cho'kmaga tushadi. Rux kationlari eruvchan, rangsiz $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ gidroksokompleks anioni holida eritmada qoladi.

Eritma sentrifugalanib cho'kmadan ajratiladi va undan rux kationi ochiladi. Buning uchun eritmaga ozroq 2 molarlik sirka kislotaga qo'shib, kuchsiz kislotali muhitda kaliy geksasianoferrat (II) bilan $\text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tarkibli oq cho'kma hosil bo'lishi bo'yicha rux kationi ochiladi.

Kadmiy Cd^{2+} , *kobalt* (II) Co^{2+} va *nikel* (II) Ni^{2+} kationlarini ochish. Rux kationi ajratib olingach, tarkibida kadmiy, kobalt (II) va nikel (II) gidroksidlari bo'lgan cho'kma suyultirilgan sirka (yoki 2 molarlik HCl) kislotada eritiladi. Eritmani ayrim-ayrim qismlaridan Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlari ochiladi.

Kadmiy kationi Cd^{2+} — kaliy tetrayodovismutat (III) $\text{K}[\text{BiI}_4]$ ta'sirida qora rangli BiI_3 cho'kmasini, vodorod sulfidi ta'sirida esa sariq rangli kadmiy sulfidi cho'kmasini hosil qiladi. Keyingi reaksiya uchun xlorid kislotali eritmada ko'ra sirka kislotali eritma ishlatilgani ma'qul, chunki xlorid ionlari $\text{Cl}^-[\text{CdCl}_4]^{2-}$ kompleks ioni hosil qilishi natijasida sariq rangli CdS cho'kmasini eritib yuborishi mumkin.

Kobalt (II) kationlari Co^{2+} sirka kislotali muhitda kaliy nitrit KNO_2 ta'sirida $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ tarkibli sariq kristall cho'kma hosil qilishi yoki ammoniy tiosionat NH_4NCS (yoki kaliy tiosionat KNCS) bilan organik muhitda (izoamil spirti va efir aralashmasi) $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ tarkibli kompleks anion hosil qilib ekstraksiyanishi natijasida ko'k rangli halqa hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Nikel (II) kationi Ni^{2+} — ammiakli muhitda dimetilglioksim ta'sirida qizil cho'kma-nikel dimetilglioksimat ichki kompleks birikmasini hosil qiladi. Eritmaning rangi pushti-qizil rangli bo'ladi.

12.2.4. To'rtinchi analitik guruh: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} kationlari aralashmasining tahlili

Tahlil uchun tarkibida qalay, mishyak va surma birikmalari bo'lgan cho'kmasiz eritma berilgan bo'lsin. Avval eritmani alohida qismlaridan mishyak (III), mishyak (V), surma (III), surma (V), qalay (II) va qalay (IV) xususiy reaksiyalari bilan ochiladi, so'ngra tizimli tahlil bajariladi.

Dastlabki tekshiruvlar. Eritmaning muhiti aniqlanadi. Qalay va surma birikmalari ishqoriy sharoitda oq amorf gidroksidlar cho'kmasi holida bo'lishi sababli eritmaning pH qiymati 7 dan katta va cho'kmasiz bo'lsa, bu kationlar yo'qligidan darak beradi.

Mishyak (III) va mishyak (V) kationlarini ochish. Tekshiriluvchi eritmaning 2—3 tomchisiga konsentrik HCl kislota qo'shib qaynaguncha isitiladi va 3—4 tomchi ammoniy sulfidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ tomiziladi. Eritmada mishyakli birikmalar bo'lsa, biroz vaqt o'tgach sariq rangli As_2S_3 yoki As_2S_5 cho'kmalari hosil bo'ladi.

Qalay (II) simob (II) xlorid HgCl_2 ta'sirida qora cho'kma (metallik simob) ajralishi bilan ochiladi.

Qalay (IV)ni temir qipidlari ta'sirida qalay (II) gacha qaytarib, so'ngra simob (II) xlorid bilan ochiladi.

Surma (III) va surma (V) — konsentrik HCl va temir qipidlari ta'sirida elementar surmagacha qaytarilib, qora iviq cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Tizimli tahlil. AsO_3^{3-} va AsO_4^{3-} anionlarning bor yoki yo'qligiga ko'ra tizimli tahlil tartibi turlicha bo'ladi.

AsO_3^{3-} va AsO_4^{3-} bo'lganda: qalay (II) va qalay (IV) avval ochilishi kerak, chunki mishyak (V) ni ochish uchun qalay (IV) qo'shilishi lozim bo'ladi.

Chinni kosachaga 10—15 tomchi tekshiriluvchi eritma solib suvi bug'latib yuboriladi va 7—8 tomchi konsentrik HNO_3 qo'shib, quruq qoldiq qolguncha bug'latiladi. Qoldiqqa 5 tomchi HNO_3 6—7 tomchi qalay (IV) xloridi eritmasidan va 2—3 tomchi 2n Na_2HPO_4 , mishyak (V) ni to'liq cho'ktirish uchun qo'shiladi.

Aralashma quriguncha bug'latiladi va ~10 tomchi issiq distillangan suv qo'shib aralashtiriladi va HSbO_3 hamda $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$ tarkibli cho'kma sentrifugalab ajratib olinadi. Cho'kma chinni kosachaga solinib, 5—8 tomchi HCl da isitib eritiladi. Eritmaga $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{SbCl}_6]^-$, H_2AsO_4^- va H_2PO_4^- ionlari o'tadi. Eritmaga 1 molarlik Na_2CO_3 eritmasi bilan ishlov berilganda $\text{SbO}(\text{OH})_3$ va $\text{Sn}(\text{OH})_4$ cho'kmalari hosil bo'ladi, AsO_4^{3-} anionlari eritmada qoladi.

Mishyak dastlabki tekshiruvda ochilgani sababli eritma tahlil etilmaydi.

Surmani ochish. Qalay (IV) va surma (V) gidroksidlari 2 molarlik HCl da eritilib, ozroq temir qipiqalaridan solinadi. Surma (V) kationlari erkin surmagacha qaytarilib qora amorf holda cho'kadi. Cho'kmada surma borligini isbotlash uchun uni HCl + N₂O₂ aralashmasida yoki zar suvda eritib, rodamin — B ta'sirida binafsha rang hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Eritmada AsO₃³⁻ va AsO₄³⁻ bo'lmaganda avval H₂SnO₃ va HSbO₃ kislotalar cho'ktirilib, so'ngra HCl kislotasida eritiladi. Surmani temir qipig'i bilan qaytarib ajratib olingach eritmadan qalay (II) ochiladi.

Tahlil uslubi. Chinni kosachaga solingan 8—10 tomchi tekshiriluvchi eritmaga 6—7 tomchi 6 molarlik HNO₃ qo'shiladi. Aralashma suv hammomida quriguncha bug'latiladi. quruq qoldiqqa 5—6 tomchi 2 molyarlik HNO₃ va shuncha suv qo'shiladi. Aralastirilib sentrifugalanadi. H₂SnO₃ va HSbO₃ lardan iborat cho'kma 5—8 tomchi konsentrik HCl da isitib eritiladi. Qalay va surma [SbCl₆] hamda [SnCl₆]²⁻ kompleks anionlar holda eritmaga o'tadi. Ortiqcha kislota suv hammomida bug'latiladi va temir kukuni qo'shiladi. 5—6 daqiqa o'tgach metallik surma amorf holda cho'kadi. Qalay (IV) qalay (II) gacha qaytarilib eritmada qoladi.

Metallik surma sentrifugalab ajratilib suv bilan yuvilgach, zar suv yoki HCl + H₂O₂ da eritiladi, ortiqcha kislota bug'latib yuborilgach eritmadagi surma (V) rodamin B bilan ochiladi.

12.2.5. Beshinchi analitik guruh: Ag⁺, Hg₂²⁺, Pb²⁺ kationlari aralashmasining tahlili

Tekshiriluvchi eritmaga sovitilgan holda cho'kma to'liq cho'kkuncha guruh reagenti 2 molarlik HCl qo'shiladi. V guruh kationlari AgCl, Hg₂Cl₂ va PbCl₂ holda cho'kadi. Sentrifugalanib tiniq eritmaga yana 1—2 tomchi HCl eritmasidan qo'shib to'liq cho'kkanligi tekshiriladi. Eritma tiniqligicha saqlansa, cho'kma to'liq cho'kkan hisoblanadi. Eritma loyqalansa, mazkur kationlarning

xloridlari to‘liq cho‘kkuncha HCl eritmasidan qo‘shiladi va cho‘kmani ajratib HCl eritmasi bilan yuviladi.

Qo‘rg‘oshin kationlarini Pb²⁺ ajratish va ochish. Xloridlar cho‘kmasiga ozgina issiq distillangan suv qo‘shib qaynaguncha isitiladi. Isitilganda PbCl₂ eruvchanligi ortadi va erib ketadi. Cho‘kmada simob va kumush xloridlari qoladi. Bu jarayon kerak bo‘lsa 2—3 marta takrorlanadi.

Issiq eritma sentrifugalab ajratib olinadi va undagi qo‘rg‘oshin kationi CH₃COONa eritmasi ishtirokida K₂Cr₂O₇ ta‘sirida sariq kristall cho‘kma PbCrO₄ hosil bo‘lishiga ko‘ra (yoki KJ ta‘sirida PbJ₂ cho‘kmasi hosil bo‘lishi asosida) ochiladi.

Kumush kationlarini Ag⁺ ajratish va ochish. Qo‘rg‘oshindan tozalangan (AgCl + Hg₂Cl₂) cho‘kmalar aralashmasiga ozroq konsentrik ammiak qo‘shib aralastirib, ozgina isitib sentrifugalanadi. Kumush xloridi ammiakda erib rangsiz [Ag(NH₃)₂]⁺ kationi holida eritmaga o‘tadi. Ajratib olingan sentrifugatga HNO₃ eritmaci qo‘shilsa, AgCl oq loyqasi hosil bo‘ladi. Cho‘kmada simob (I) xlorid qoladi.

Simob (I) kationini Hg₂²⁺ ochish. Hg₂Cl₂ oq cho‘kmasi ammiak eritmasi bilan AgCl ni eritish jarayonida quyidagi reaksiya asosida

$$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{HgNH}_2\text{Cl (oq)} + \text{Hg (qora)} + \text{NH}_4\text{Cl}$$
qorayib qoladi. Oq cho‘kmani NH₃ ta‘sirida qorayishi simob (I) borligidan dalolat beradi.

12.2.6. Beshta analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili

Tahlil uchun cho‘kmasiz eritma berilgan bo‘lsin. Agar tahlil etiluvchi aralashma cho‘kmali bo‘lsa, cho‘kma ajratiladi va alohida tahlil etiladi yoki eritilib dastlabki aralashmaga qo‘shiladi.

Avval, dastlabki sinovlar o‘tkazilib, eritmaning rangi, pH qiymati va kasrli usulda ba‘zi kationlar mavjudligi yoki yo‘qligi aniqlanadi.

So‘ngra, guruh reagentlari vositasida aralashmadagi kationlar alohida guruhlarga ajratiladi va har bir guruhga mansub kationlar ochiladi.

Dastlabki sinovlar. Tahlil uchun berilgan eritmaning rangiga ko'ra, akvokomplekslari o'ziga xos rangga ega bo'lgan kationlar borligi yoki yo'qligi haqida xulosa chiqariladi.

Universal indikator qog'ozi vositasida eritmaning muhitini pH qiymati aniqlanadi. Muhitning pH qiymati asosida ham ba'zi kationlar mavjudligi haqida taxmin qilinadi.

Kasrli usulda, ya'ni tekshiriluvchi eritmaning alohida tomchilarida, kationlarning bir-birini ochilishiga xalaqit berish xususiyatlarini hisobga olgan holda, xususiy reaksiyalar vositasida NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Al^{3+} , Sn(II) , Sn(IV) , As(III) , As(V) , Sb(III) , Sb(V) , Bi(III) , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlari bor yo'qligi haqida dastlabki tekshiruvlar o'tkaziladi.

Dastlabki tekshiruvlar. Tahlilni har qanday usulida ham amalda bir xil dastlabki tekshiruvlar o'tkaziladi. Ularni bajarish uslubi tahlilni kislota-asos usulida (13- bobga qarang) batafsil ko'rib chiqiladi.

Dastlabki sinovlardan so'ng berilgan eritmaning uchdan bir qismida tizimli tahlil bajariladi. Dastlabki sinov natijalaridan kelib chiqqan holda tizimli tahlil tartibi belgilanadi.

Agar dastlabki sinovlarda berilgan eritmada Fe^{2+} , Sn(II) , As(III) kationlari ochilgan bo'lsa, tekshiriluvchi eritmaning bir qismiga ozroq konsentrik nitrat kislota qo'shib eritma isitiladi, natijada Fe^{2+} Fe^{3+} gacha, Sn(II) Sn(IV) gacha va As(III) As(V) gacha oksidlanadi.

Beshinchi analitik guruh kationlarini ajratib olish. Tekshiriluvchi eritmani 1—1,5 ml, muhit pH = 5—7 bo'lguncha, ammiak eritmasi bilan neytrallanadi va 1—2 ml 2 molarlik HCl eritmasidan qo'shilganda AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 xloridlar aralashmasi cho'kadi. Cho'kma ajratib olinadi va 12.2.5 bo'limda bayon etilganidek tahlil etiladi.

Sentrifugatda I—IV guruh kationlari bilan birga, qo'rg'oshin xloridining eruvchanligi nisbatan yuqori bo'lgani uchun PbCl_2 to'liq cho'kmasligi sababli, qo'rg'oshin kationlarining Pb^{2+} bir qismi qoladi.

To'rtinchi analitik guruh kationlarini ajratish (cho'ktirish).

To'rtinchi analitik guruh kationlarini (qalay, mishyak, surma) I—III guruh kationlaridan guruh reagenti — konsentrik HNO_3 eritmasi ta'sirida ajratiladi. Natijada metasurma kislotasi HSbO_3 va $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$ tarkibli cho'kma hosil bo'ladi. Bu cho'kma H_2SnO_3 bilan H_3AsO_4 ni birgalashib cho'kishi natijasida hosil bo'ladi. Qalay bo'lmaganida eritmadagi mishyak cho'kmaydi. Birgalashib cho'kish to'liq bo'lishi uchun H_3PO_4 qo'shiladi.

Uchinchi, ikkinchi va birinchi guruh kationlari eritmada qoladi.

Tahlilni bajarish uchun beshinchi guruh kationlarining xloridlari ajratib olingan sentrifugatni chinni kosachaga solib 2—3 ml 6 molarlik HNO_3 qo'shiladi. Agar dastlabki tekshiruvlarda Sn (II) va Sn (IV) ochilmagan bo'lsa, eritmaga bir necha tomchi SnCl_4 eritmasi 4—6 tomchi 0,5n Na_2HPO_4 eritmasi (fosfat kislotasi hosil bo'lishi uchun) qo'shiladi. Aralashma suv hammomida quriguncha bug'latiladi. Quruq qoldiqqa 8—10 tomchi 2 molarlik HNO_3 qo'shilgach, aralashma sentrifugalanadi. NSbO_3 va $(\text{H}_2\text{SnO}_3)_x(\text{H}_3\text{AsO}_4)_y(\text{H}_3\text{PO}_4)_z$ tarkibli cho'kmalar aralashmasi, tarkibida III—I guruh kationlari va juda oz miqdorda Pb^{2+} kationi bo'lgan eritmadan ajratiladi.

Cho'kma yuqorida (12.2.4 ga qarang) bayon etilganidek tahlil etiladi.

Eritmaning tahlili davom ettiriladi.

Ikkinchi analitik guruh kationlarini ajratish (cho'ktirish).

Ikkinchi analitik guruh kationlari birinchi va uchinchi analitik guruh kationlaridan guruh reagenti — $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ni ammiakli eritmasi ta'sirida cho'ktirib ajratiladi.

Eritmadan ikkinchi analitik guruh kationlarini fosfatlari va agar eritmada ozgina Pb^{2+} qolgan bo'lsa, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ cho'kmasi hosil bo'ladi.

Ikkinchi guruh kationlari fosfatlar holida cho'ktirilgach eritmada faqat uchinchi va birinchi analitik guruh kationlari qoladi.

Ajratish quyidagicha bajariladi. Agar dastlabki tekshiruvda xrom (III) fosfatini to'liq cho'ktirish uchun zarur bo'lgan Fe^{+3} kationlari ochilmagan bo'lsa (ya'ni eritmada Fe^{3+} yo'q bo'lsa),

ammo xrom kationi Cr^{3+} ochilgan bo'lsa, avvalgi bosqichda hosil bo'lgan eritmaga $\sim 0,5$ ml temir (III) xlorid eritmasi qo'shiladi. So'ngra eritmaga ortiqcha miqdorda konsentrik (25%) ammiak va ikkinchi guruh kationlarining fosfatlari to'liq cho'kkuncha qadar ekvimolar konsentratsiyasi 2 mol/l bo'lgan $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eritmasidan qo'shiladi. Aralashma sentrifugalanib II guruh kationlarining fosfatlari va qolishi mumkin bo'lgan $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ cho'kmalari ajratib olinadi.

Cho'kmaga 2 molarlik sirka kislota eritmasi bilan ishlov beriladi. Birinchi guruhga qo'rg'oshin fosfatlari erib ketadi. Ikkinchi guruhcha kationlarining fosfatlari esa erimay qoladi. Ularning tahlili yuqorida (12.2.2 ga qarang) bayon etilganidek bajariladi.

Bariy kationini Ba^{2+} ajratish va ochish. Ikkinchi guruhga fosfatlari ajratilgandan qolgan eritmaga, eritma muhitining $\text{pH} \approx 4-5$ bo'lguncha, CH_3COONa qo'shiladi va 1 molarlik $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (yoki K_2CrO_4) eritmasidan, cho'kma to'liq cho'kkuncha, qo'shiladi. Eritmadan BaCrO_4 va PbCrO_4 xromatlar cho'kadi.

Aralashma sentrifugalanadi va eritmada qolgan birinchi guruhcha kationlari yuqorida (12.2.2 ga qarang) bayon etilganidek tahlil etiladi.

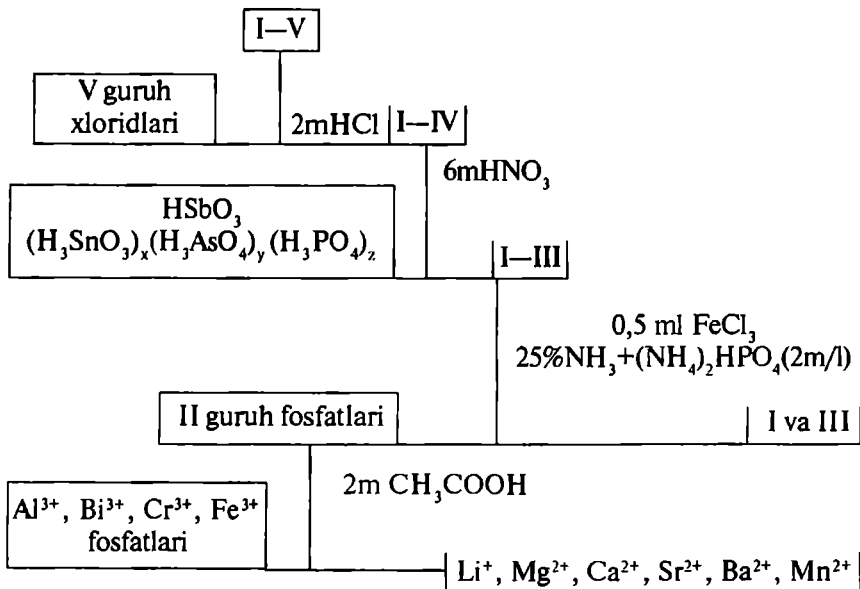
Bariy xromatdan qo'rg'oshin kationlarini ajratish uchun xromatlar cho'kmasiga issiq 20% NaOH eritmasi bilan ishlov beriladi. Qo'rg'oshin xromati plyumbit PbO_2^- anionini hosil qilib erib ketadi, bariy xromat esa cho'kmada qoladi.

Uchinchi analitik guruh kationlarining tahlili. Ikkinchi analitik guruh kationlari ajratib olingach qolgan ammiakli sentrifugatda uchinchi va birinchi analitik guruh kationlari ammiakli kation komplekslar holida bo'ladi. Birinchi analitik guruh kationlari uchinchi analitik guruh kationlarini ochishga xalaqit bermagani sababli 1 molarlik H_2SO_4 ta'sirida kislotali muhit hosil qilingan sentrifugatdan, yuqorida (12.2.3 ga qarang) bayon etilganidek, uchinchi analitik guruh kationlari ochiladi.

Sulfat kislota eritmasi ammiakli, kation komplekslarni parchalab, ularni akvokomplekslarga aylantirish uchun qo'shiladi.

Murakkab aralashmani tizimli tahlilini quyidagi chizma bilan tasvirlash mumkin.

Ammiak-fosfatli usulda barcha guruh kationlari aralashmasining tizimli tahlil chizmasi quyidagicha:



Izoh: cho'kmalar—yopiq to'rtburchakda, sentrifugatlar ochiq to'rtburchaklarda tasvirlangan.

Birinchi analitik guruh kationlari dastlabki tekshiruvlarda ochilgan edi.

XIII BOB

KATIONLARNING KISLOTA-ASOS TASNIFI. KISLOTA-ASOS TASNIFIGA KO'RA KATIONLARNING TIZIMLI TAHLILI

13.1. Kationlarni kislota-asos tasnifi

Kationlarni mazkur tasnifi guruh reagenti sifatida kislota HCl, H_2SO_4 ishqor KOH, NaOH (H_2O_2 — ishtirokida) va ammiak $NH_3 \cdot H_2O$ dan foydalanishga asoslangan. Bu tasnif vodorod-sulfidli tasnifchalik mukammal bo'lmasa-da unda zaharli vodorod sulfidi ishlatilmaydi.

Dori vositalari yoki xomashyo tahlilida bu usulning tizimli tartibi to'raligicha qo'llanmasdan, farmatsevtik tahlilda uning ayrim elementlari qo'llaniladi.

Kislota-asosli tasnifga ko'ra, kationlar oltita guruhga ajratilgan (11.3- jadvalga qarang).

Birinchi analitik guruhga litiy Li^+ , natriy Na^+ , kaliy K^+ va ammoniy NH_4^+ (ba'zan litiy bu guruhga kiritilmaydi). Guruh reagenti mavjud emas.

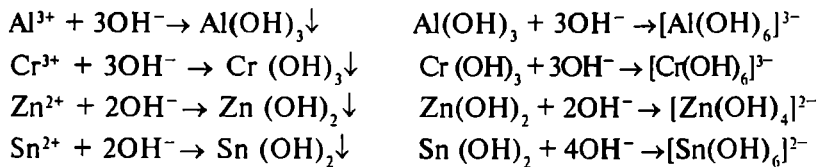
Ikkinchi analitik guruhga kumush Ag, simob (I) Hg_2^{2+} va qo'rg'oshin Pb^{2+} kationlari kiradi. Guruh reagenti sifatida HCl kislotaning 2 molarlik eritmasi, ayrim hollarda suvda eruvchan xloridlar eritmasi ishlatiladi. Eritmadagi ikkinchi analitik guruh kationlari guruh reagenti ta'sirida oz eruvchan xloridlar $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2 holda oq cho'kma hosil qiladi. Bu xloridlarni eruvchanlik ko'paytmasi tegishli $1,78 \cdot 10^{-10}$, $1,6 \cdot 10^{-5}$, $1,3 \cdot 10^{-18}$ Bulardan $PbCl_2$ eruvchanlik ko'paytmasi nisbatan katta bo'lganligi sababli uning suvdagi eruvchanligi ham (ayniqsa isitilganda) kattaroq bo'ladi. Qo'rg'oshin xloridning suvdagi eruvchanligi (g/100 g suv) $25^\circ C$ da 0,99, $80^\circ C$ da esa 2,62 ga teng. Guruh reagenti

ta'sirida qo'rg'oshin kationlari to'liq cho'kmaydi — qisman eritmada qoladi.

Uchinchi analitik guruhga kalsiy Ca^{2+} , stronsiy Sr^{2+} va bariy Ba^{2+} kationlari kiradi. Ba'zan shu guruhga qo'rg'oshin Pb^{+2} kationi ham kiritiladi. Guruh reagenti sifatida bir molarlik H_2SO_4 eritmasi, ayrim hollarda suvda eruvchan sulfatlar ishlatiladi. Guruh reagenti ta'sirida uchinchi analitik guruh kationlari suvda oz eruvchan sulfatlar holida cho'kadi. Ularning uy haroratidagi eruvchanlik ko'paytmalari $K_s^\circ(\text{CaSO}_4)=2,5 \cdot 10^{-5}$, $K_s^\circ(\text{SrSO}_4) = 3,2 \cdot 10^{-7}$, $K_s^\circ(\text{BaSO}_4)=1,1 \cdot 10^{-10}$, $K_s^\circ(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}$. Kalsiy sulfatning eruvchanlik ko'paytmasi nisbatan katta, binobarin boshqalariga nisbatan eruvchanligi kattaroq bo'lgani sababli kalsiy kationlari to'liq cho'kmaydi va S^{2+} ni bir qismi eritmada qoladi. Kalsiy sulfatni to'liqroq cho'ktirish maqsadida eritmaga etanol qo'shiladi (spirt ta'sirida CaSO_4 eruvchanligi kamayadi).

Kalsiy, stronsiy, bariy sulfatlari suyultirilgan kislotada va ishqor eritmalarida sezilarli darajada erib, $\text{Ba}(\text{NSO}_4)_2$ nordon tuzini hosil qiladi. Kalsiy sulfat $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ning suvli eritmasida $(\text{NH}_4)_2\text{Co}[(\text{SO}_4)_2]$ kompleks birikma hosil qilib eriydi, bariy va stronsiy sulfatlari esa erimaydi.

To'rtinchi analitik guruhga aluminiy Al^{3+} , xrom Cr^{3+} , rux Zn^{2+} , mishyak As^{3+} va As^{5+} , qalay Sn^{2+} va Sn^{4+} kationlari kiradi. Ba'zan bu guruhga surma (III) Sb^{3+} kationi ham kiritiladi. Guruh reagenti sifatida NaOH (yoki KOH) suvli eritmasi H_2O_2 vodorod peroksid ishtirokida, ko'pincha H_2O_2 ishtirokida ortiqcha 2 molyarlik NaOH eritmasi ishlatiladi, ba'zida H_2O_2 ishlatilmaydi. Guruh reagentining ta'sirida to'rtinchi analitik guruh kationlari, ortiqcha ishqorda gidroksokompleks hosil qilib eruvchan gidroksidlar holida cho'kadi. Masalan:



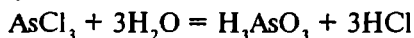
H_2O_2 vodorod peroksid ishtirokida Cr^{3+} , As^{3+} , Sn^{2+} kationlari tegishli xromat CrO_4^{2-} arsenat AsO_4^{2-} va

geksagidroksostannat (IV) $\text{Sn}[(\text{OH})_6]^{2-}$ anionlarigacha oksidlanadi.

To'rtinchi analitik guruh kationlarining gidroksidlari suvli ammiakda erimaydi, bundan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ mustasno, suvli ammiakda $\text{Zn}(\text{OH})_2$ erib, ammiakli $[\text{Zn}(\text{NH}_4)]^{2+}$ kation kompleksini hosil qiladi.

To'rtinchi analitik guruh kationlaridan mishyak (III) va mishyak (V) larni As^{3+} As^{5+} holdida yozilishi ramziy, aslida suvli eritmalarda bu kationlar kation holdida emas, balki arsenit kislotasining H_3AsO_3 anioni AsO_3^{3-} arsenit ionlari yoki arsenat kislotasining H_3AsO_4 anioni AsO_4^{3-} arsenat ionlari holdida mavjud bo'ladi. HCl kislotasining konsentrik eritmasida bu kationlar $[\text{AsCl}_4]^-$ va $[\text{AsCl}_6]^-$ holdida mavjud bo'ladi.

Dastlabki tekshiriluvchi moddalar AsCl_3 , As_2O_3 , As_2O_5 va hokazo tarkibida rasman mishyak kationlari mavjud bo'lsa-da suvli eritmalarda ular gidrolizlanib anion shaklidagi mishyak (III) va mishyak (V) ga aylanadi:

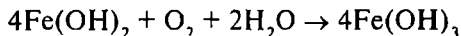


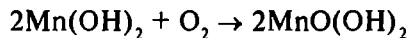
Ana shu ma'lumotlarga, asosan, kislotasiz usulidagi tahlilda mishyak (III) va mishyak (V) kationlariga emas, balki arsenat AsO_3^{3-} va AsO_4^{3-} anionlariga xos reaksiyalar bajariladi.

Beshinchi analitik guruhga magniy Mg^{2+} , marganes Mn^{2+} , temir Fe^{2+} va temir Fe^{3+} , surma Sb^{3+} va surma Sb^{5+} , vismut Bi^{3+} kationlari kiradi.

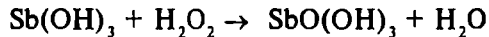
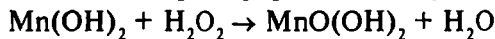
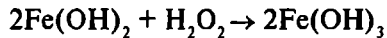
Guruh reagenti sifatida 2 molarlik ishqor yoki 25% suvli ammiak ishlatiladi. Guruh reagenti ta'sirida beshinchi analitik guruh kationlarining gidroksidlari $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$ hosil bo'ladi, ular to'rtinchi analitik guruh kationlaridan farqli o'laroq guruh reagentining ortiqcha miqdorida erimaydi.

Temir (II) va marganes (II) gidroksidlari havoda sekin - asta oksidlanadi:





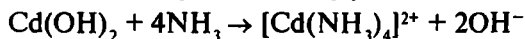
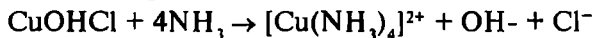
Guruh reagenti vodorod peroksid ishtirokida ta'sir etilsa, temir (II) → temir (III) ga, marganes (II) → marganes (IV) ga, surma (III) → surma (V) gacha oksidlanadi:



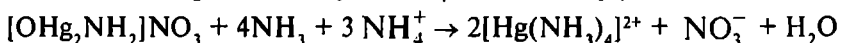
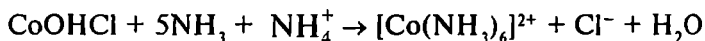
Oltinchi analitik guruhga mis (II) Cu^{2+} , kadmiy Cd^{2+} , simob (II) Hg^{2+} , kobalt Co^{2+} va nikel (II) Ni^{2+} kationlari kiradi. Guruh reagenti sifatida 25% ammiakli suv ishlatiladi. Guruh reagentini oltinchi analitik guruh kationlariga ta'sir ettirilganda turli tarkibli birikmalar hosil bo'ladi, ular guruh reagentining ortiqcha miqdorida (kobalt va simob gidroksidlari ortiqcha ammoniy NH_4 kationlari mavjud bo'lgandagina) eriydi.

Cu^{2+} , Co^{2+} va Ni^{2+} kationlari xloridli tuzlarini eritmasidan CuOHCl , CoOHCl va NiOHCl asosli tuzlar holida kadmiy gidroksid $\text{Cd}(\text{OH})_2$ holida cho'kadi. Simob (II) ning xloridlari yoki nitratlari eritmasiga guruh reagenti ta'sir ettirilganda tegishli HgNH_2Cl va $[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$ cho'kmalari hosil bo'ladi.

Mis (II), nikel (II) va kadmiy gidroksidining asosli tuzlari guruh reagentining ortiqcha miqdorida erib, quyidagi kation komplekslarni hosil qiladi:



Kobalt (II) va simob (II) tuzlari eritmalaridan hosil bo'lgan cho'kmalar guruh reagenti va ammoniy ionlarining ortiqcha miqdori ta'sirida quyidagicha ammiakli kation komplekslarini hosil qiladi:



Sarg'ish-malla rangli kobalt (II) ammiakli kompleksi qizil-olcha rang kobalt (III) ammiakli kompleksigacha oksidlanadi.

13.2. Kislota-asos usulida kationlarning tizimli tahlili

Tizimli tahlilga ko'ra murakkab aralashmadagi kationlar guruh reagentlar ta'sirida alohida guruhlariga ajratiladi, so'ngra har bir guruhdagi kationlar alohida reaksiyalar vositasida ochiladi.

Avvalida har bir guruh kationlari aralashmasining tahlil tartibi va uslublarini so'ngra barcha oltita analitik guruhlar kationlari aralashmasi tahlil tartibini ko'rib chiqamiz.

13.2.1. Birinchi analitik guruh Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ kationlari aralashmasining tahlili

Birinchi analitik guruh kationlar umumiy (cho'ktiruvchi) reagentiga ega emas.

Tahlil uchun birinchi analitik guruh kationlarining suvda eruvchan tuzlarining eritmasi berilgan bo'lib, ulardagi kationlarni ochish talab etilgan bo'lsin.

Li⁺ litiy kationlari bo'lmaganda. Eritmada litiy kationi bo'lmasa, tahlili 12-bobda (12.2.1 ga qarang) yozilgandek bajariladi.

Li⁺ litiy kationlari tekshiriluvchi eritmada mavjud bo'lganda u natriy va kaliyni ochishga xalaqit beradi, shuning uchun tekshiriluvchi eritmaning alohida namunasidan litiy hamda ammoniy kationlari ochiladi va ular tekshiriluvchi eritmadan yo'qotilgandan keyingina natriy hamda kaliy kationlari ochiladi.

Litiy kationi neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 ta'sirida oq Li_3PO_4 cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Ammoniy kationi ishqor ta'sirida parchalanib o'ziga xos hidli ammiak bug'ini hosil qilishi va hosil bo'lgan NH_3 bug'lari ta'sirida namlangan lakmus qog'ozi ko'karishi asosida ochiladi.

Nazorat maqsadida ammoniy kationi borligi tekshiriluvchi eritmaning alohida (qismi)ga Nessler reagenti ($[\text{K}_2(\text{HgJ}_4)]$) va KOH aralashmasi ta'sir ettirilganda qizil qo'ng'ir cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra tasdiqlanadi.

Litiy va ammoniy kationlarini yo'qotish. Tekshiriluvchi eritmada litiy va ammoniy kationlari ochilgan bo'lsa, ular yo'qotiladi.

Litiy kationlarini ajratish. Tekshiriluvchi eritmaning 8—10 tomchisiga 1—2 tomchi 2 molarlik ammiakli suv, 2—3 tomchi etanol, 4—5 tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ning 1 molarlik eritmasidan qo‘shib, qaynaguncha isitiladi, hosil bo‘lgan Li_3PO_4 cho‘kmasi sentrifugalanadi va cho‘kma to‘liq hosil bo‘lgani sentrifugatga $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ eritmasidan 1—2 tomchi qo‘shib tekshiriladi (litiiy kationlari to‘liq cho‘kib eritmada qolmagan bo‘lsa, sentrifugat tiniqligicha qoladi, loyqalanmaydi).

Ammoniy kationlarini yo‘qotish. Litiiy kationi yo‘qotilgan eritmadan ammoniy kationlarini bir necha usulda: termik parchalab, eritmaga ishqor qo‘shib qaynatish, yoki formaldegid ta‘sirida geksametilentetramin (urotropin)ga bog‘lash usullarida yo‘qotish mumkin.

Ammoniy kationlarini termik parchalash usulining mohiyati 12-bobda (12.2.1 ga qarang) bayon etilgan. Quyida uni boshqacha varianti keltirildi.

Litiiy kationlari yo‘qotilgan sentrifugat chinni kosachada quriguncha bug‘latiladi, quruq qoldiqqa 1—2 tomchi konsentrik HNO_3 qo‘shib qizdiriladi. Natijada ammoniy tuzlari parchalanib, ammoniy kationlari yo‘qoladi. Ammoniy ionlari to‘liq yo‘qolganligini Nessler reaktivi vositasida, buyum oynasida tekshiriladi. Quruq qoldiqning zarrasiga Nessler reaktivi qo‘shilganda qizil-qo‘ng‘ir cho‘kma hosil bo‘lmasligi kerak.

Quruq qoldiqni bir necha tomchi distillangan suvda eritib, 15 daqiqadan so‘ng kerak bo‘lsa sentrifugalab, sentrifugatdan natriy va kaliy kationlari ochiladi.

Ammoniy kationlarini ishqorli eritmalaridan qaynatib yo‘qotish. Bu usul 12- bobda (12.2.1 ga qarang) bayon etilgan.

Ammoniy kationlarini formaldegid ta‘sirida yo‘qotishning mohiyati quyidagicha: ammoniy kationlari ishqoriy sharoitda formaldegid HCHO bilan geksametilentetramin $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (urotropin) hosil qiladi, bu modda esa natriy va kaliy kationlarini ochishga xalaqit bermaydi. Reaksiya quyidagicha boradi:



Mazkur reaksiyani bajarish uchun litiiy kationidan tozalangan sentrifugatning 3—4 tomchisiga 3—4 tomchi formaldegidni 40%

eritmasi va bir tomchi fenolftalin indikatorini qo‘shiladi. Aralashmaga qizil rang paydo bo‘lguncha soda Na_2CO_3 eritmasi bilan ishlov beriladi, 1—2 daqiqa isitiladi, sovutilgach eritmaning qizil rangi yo‘qotilguncha sirka kislotaga qo‘shiladi. Hosil bo‘lgan eritmadan kaliy kationi ochiladi.

Agar soda o‘rniga potash K_2CO_3 eritmasi ishlatilsa, hosil bo‘lgan eritmadan natriy kationi ochiladi.

Natriy va kaliy kationlarini ochish. Ammoniy ioni yo‘qotilgach sentrifugatni alohida 1—2 tomchisidan natriy kationi sirka kislotaga ishtirokida ruxuranilasetat bilan mikrokrystaloskopik reaksiyasi vositasida ochiladi. Natijada mikroskop ostida (8 marta kattalashtirilganda tetraedr va oktaedr shaklidagi $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ tarkibli sariq kristallar hosil bo‘ladi yoki kaliy geksagidroksostibat $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ bilan mikrokrystaloskopik reaksiya natijasida natriy geksagidroksostibat oq kristall cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Sentrifugatni qolgan qismidan kaliy kationlari (neytral yoki sirka kislotali sharoitda) natriy geskanitrokobaltat bilan $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ tarkibli sariq cho‘kma hosil qilishi yoki natriy geksanitrokuprat $\text{Na}_3\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ bilan neytral yoki sirka kislotali sharoitda jigarrang yoki qora kub shaklidagi $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ tarkibli kristallar hosil qilishi mikroskopda kuzatiladi.

13.2.2. Ikkinchi analitik guruh Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationlari aralashmasining tahlili.

12-bobning 12.2.5- bandida bayon etilganidek bajariladi.

13.2.3. Uchinchi analitik guruh Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlari aralashmasining tahlili

Tahlil uchun uchinchi analitik guruh kationlarining suvda eruvchan tuzlari eritmasi berilgan bo‘lib, ularni ajratish va ochish lozim bo‘lsin.

Tahlil quyidagi tartibda bajariladi. Avvalo asetat ionlari ishtirokida bariy kationlari bariy xromat BaCrO_4 holida ochiladi va ajratiladi.

Mazkur sharoitda kalsiy va stronsiy kationlari xromat anioni bilan cho'kma hosil qilmaydi.

Bariy kationidan tozalangan eritmaning ayrim qismidan stronsiy kationi gipsli suv (kalsiy sulfatni suvdagi to'yingan eritmasi) bilan va kalsiy kationi kaliy heksasianoferrat (II) yoki ammoniy oksalat bilan ochiladi.

Stronsiy va kalsiy kationlarini o'zaro ajratish kerak bo'lsa, ularning aralashmasiga ammoniy sulfat eritmasi qo'shiladi. Cho'kmada stronsiy sulfat SrSO_4 , eritmada esa kalsiy kationlari, suvda eruvchan $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ anion kompleks holida, qoladi. Stronsiy sulfat cho'kmasi ajratib olinadi va undan (sodani to'yingan eritmasi bilan ishlov berib karbonatga aylangan cho'kmani sirka kislotalada eritgach) stronsiyni, eritmadan esa kalsiy kationlari ochiladi.

Bariy Ba^{2+} kationlarini ochish va yo'qotish. Tekshiriluvchi eritmaning 5—7 tomchisiga 5 tomchi kaliy dixromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmasi va o'shancha natriy asetat eritmasidan qo'shiladi. Eritmada bariy kationlari mavjud bo'lsa, ular bariy xromat BaCrO_4 sariq kristallar holida cho'kadi.

Eritmada bariy kationi mavjudligi shunday usulda isbotlangan bo'lsa, eritmadagi bariy kationlarini butkul yo'qotish uchun unga natriy asetat va bariy xromati cho'kib tugaguncha ortiqcha kaliy dixromat qo'shiladi.

Bariy kationi undan keyin ochiladigan kalsiy va stronsiy kationlarini ochish uchun xalaqit bergani (ya'ni, ularni ochuvchi reagentlar bilan bir xil analitik samara bergani) sababli yo'qotiladi.

Dixromat ionlarni yo'qotish. Bariy dixromat cho'ktirilgach aralashma sentrifugalanib eritma cho'kmadan ajratiladi. Eritmada kalsiy va stronsiy kationlari hamda bariy kationini cho'ktirish uchun qo'shilgan dixromat anionlari bo'ladi. Kalsiy va stronsiy karbonatlari sentrifugalab ajratib olinadi. Karbonatlar cho'kmasini distillangan suv bilan yuvib to'liq erib ketguncha 2 molarlik sirka kislota bilan yuviladi.

Stronsiy Sr^{2+} kationlarini ochish. Stronsiy kationlari eritmaning alohida qismiga gipsli suv ta'sir etib isitilganda ochiladi. Buning uchun eritmani ozroq hajmiga bir necha tomchi gipsli suv

tomiziladi, suv hammomida isitib bir necha daqiqa kutiladi. Stronsiy sulfat oq cho‘kmasini hosil bo‘lishi natijasida eritmaning loyqalanishi eritmada stronsiy kationi borligidan dalolat beradi.

Kalsiy Ca^{2+} kationini ochish. Eritmada stronsiy kationlari bo‘lganda kalsiy kationi ammoniy xlorid NH_4Cl ishtirokida kaliy geksasianoferrat (II) ta’sirida oq cho‘kma $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hosil bo‘lishiga asosan ochiladi. Stronsiy kationlari kalsiyni bu reagentda ochilishiga xalaqit bermaydi. Agar eritmada stronsiy kationlari bo‘lmasa, kalsiy kationini ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ eritmasi bilan ham ochish mumkin va hosil bo‘lgan kalsiy oksalat CaC_2O_4 cho‘kmasi sirka kislotasida ham erimaydi.

Stronsiy va bariy kationlari kalsiy kationini mazkur reaksiya bilan ochishga xalaqit beradi chunki ular ham SrC_2O_4 va BaC_2O_4 cho‘kmalar (birinchisi sirka kislotasida qisman erisa, ikkinchisi isitilgan sirka kislotada eriydi) hosil qiladi.

13.2.4. To‘rtinchi analitik guruh Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} kationlarning aralashmasini tahlili

Avval tekshiriluvchi eritmaning alohida olingan kichik hajmlarida, ya’ni bir necha tomchisida (kasrli usulda), o‘zaro boshqa ionlarni ochishga xalaqit beruvchi, ba’zi kationlar ochiladi. Ko‘pincha shu tahlilning o‘zi kifoya qiladi. Kerak bo‘lsa quyidagi tartibda tizimli tahlil bajariladi.

Dastlabki tekshiruvlar. *Aluminiy Al^{3+} kationlarini ochish.* Aluminiy kationlari tomchi usulida alizarin bilan ochiladi. Aluminiyni alizarin bilan ochilishiga xrom, rux, qalay kationlari xalaqit beradi. Shuning uchun tomchi usulini kaliy geksasianoferrat (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ shimdirilgan filtr qog‘ozida bajariladi. Aluminiyni ochishga xalaqit beruvchi kationlar geksasianoferrat (II) bilan oz eruvchan moddalar hosil qiladi, qog‘ozda qoramtir dog‘ hosil bo‘ladi, aluminiy kationlari esa qog‘ozga shimilgan suv bilan birga dog‘ni chetiga siljib chiqadi va ammiak bug‘lari bilan ishlab bergach alizarin ta’sir ettirilsa qog‘ozda pushti-qizil rang hosil bo‘ladi.

Reaksiyani bajarish uchun kaliy geksasianoferrat (II) eritmasi shimdirilgan filtr qog'ozning markaziga 2—3 tomchi tekshiriluvchi eritma namunasi tomiziladi. Qog'oz ammiak bug'lari bilan to'yintiriladi. Xalaqit beruvchi kationlar qog'ozdagi cho'ktiruvchi bilan kulrang dog' hosil qiladi, aluminiy esa gidroksid $\text{Al}(\text{OH})_3$ holda qog'ozdagi dog'ning chetida bo'ladi. Nam qog'ozdagi dog' chetiga 1—2 tomchi alizarin eritmasidan tekkizib yana ammiak bug'larida to'yintirilsa aluminiy alizarin bilan qizg'ish-pushti rangli kompleksi hosil bo'ladi. Qog'oz markazidagi dog' bir necha tomchi 2 molarlik sirka kislota bilan namlanganda erituvchi (kapillar kuchlar ta'sirida) markazdan qog'oz chetiga siljiydi. Erituvchi bilan birga alizarin bilan kompleks hosil qiluvchi aluminiy ham markazdan chetga siljiydi va alizarinning och binafsha rangi uzra qizg'ish -pushti rang hosil bo'ladi. Qog'oz quritilganda alizarinning binafsha rangi yo'qolib, sirka kislotali muhitda ham barqaror bo'lgan aluminiy alizarinatining rangi yaqqol ko'rinadi.

Xrom (III) Cr^{3+} kationini ochish. Xrom (III) Cr^{3+} kationi dastlabki tekshiruvlarda kuchli ishqoriy sharoitda vodorod peroksid ta'sir etib xromat CrO_4^{2-} anionigacha oksidlab ochiladi. Tekshiriluvchi eritma namunasiga bir necha tomchi vodorod peroksid va ishqor qo'shilganda eritmada sariq rang hosil bo'lsa, bu Cr^{3+} kationini xromat anionigacha oksidlanishidan darak beradi.

Xrom kationlari borligini qo'shimcha isboti sifatida nadxrom kislotasi H_2CrO_6 hosil bo'lish reaksiyasi bajariladi. Buning uchun eritmaning ayrim (5—6 tomchi) hajmiga 3—4 tomchidan 3% vodorod peroksidi va 2 molarlik natriy gidroksid qo'shiladi. Aralashma suv hammomida bir necha daqiqa isitiladi, uy haroratigacha sovitiladi, yana 5 tomchi 3% H_2O_2 eritmasidan ~ 0,5 ml amil spirti va efir aralashmasi (ekstragent) qo'shiladi. Ikki xil suyuq fazali (ostida suv ustida organik erituvchi) qatlamdan iborat aralashma yaxshilab chayqatiladi va sekin 5 tomchi bir molarlik sulfat H_2SO_4 kislota qo'shiladi. Agar organik qatlamda ravshan ko'k rang hosil bo'lsa, bu organik fazada nadxrom H_2CrO_6 kislotasi hosil bo'lganidan darak beradi.

Qalay (II) ni ochish. Qalay (II) kationi ishqoriy sharoitda yoki simob (II) tuzlari bilan ochiladi.

Qalay (II) ta'sirida vismut (III) kationi vismut metalligacha qaytarilib qora cho'kma hosil qiladi. Qalay (II) kationlari ta'sirida simob (II) kationlari avval simob (I) gacha so'ngra simob metalligacha qaytariladi. Bunda qalay (II) qalay (IV) gacha oksidlanadi.

Birinchi reaksiyani bajarish uchun tekshiriluvchi eritmaning 3—5 tomchisiga eritmada kuchli ishqoriy muhit hosil bo'lguncha sekin-asta 2 molarlik ishqor eritmasidan qo'shiladi. So'ngra vismut (III) nitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ eritmasidan 1—2 tomchi tomiziladi. Eritmada qalay (II) kationi bo'lsa, qora vismut metalli cho'kmasi hosil bo'ladi.

Ikkinchi reaksiyani bajarish uchun tekshiriluvchi eritmaning bir necha tomchisiga 2—3 tomchi simob (II) xloridi HgCl_2 eritmasidan tomiziladi. Agar eritmada qalay II kationi bo'lsa simob (I) xloridi, oq cho'kma hosil bo'ladi. Bu cho'kmadagi simob (I) yanada qaytarilishi natijasida oq cho'kma qorayib, mayin dispersli simob metalli hosil bo'ladi.

Rux Zn^{2+} kationini ochish. Rux kationlari ammoniy sulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ bilan oq cho'kma rux sulfidi ZnS hosil qilishiga ko'ra ochiladi. Bu reaksiyaga sulfid ioni bilan qalay (II) sulfidi SnS qora cho'kma hosil qilgani sababli, qalay (II) kationi xalaqit beradi. Shuning uchun eritmada qalay (II) kationlari ochilgan bo'lsa, rux kationini ochishdan avval qalay (II) ishqoriy sharoitda vodorod peroksid ta'sirida qalay (IV) gacha oksidlanadi, shunday keyingina rux kationi ochiladi.

Reaksiyani bajarish uchun tekshiriluvchi eritmaning ~ 0,5 ml ga ~10 tomchi vodorod peroksid va 10 tomchi konsentrik natriy gidroksid qo'shiladi. Aralashma suv hammomida 1—2 daqiqa qaynatiladi, uy haroratigacha sovutiladi, so'ngra 2—3 tomchi ammoniy sulfidi eritmasidan tomiziladi. Eritmada rux kationi bo'lsa ZnS oq cho'kma rux sulfidi hosil bo'ladi.

Eritmada qalay (II) kationi ochilmagan bo'lsa, mazkur reaksiya sirka kislotali sharoitda olib boriladi, chunki kislotali muhitda to'rtinchi guruhning boshqa kationlari rux kationini ochishga xalaqit bermaydi. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning ~0,5 ml ga eritmaning muhiti kuchli ishqoriy bo'lguncha natriy gidroksidning 2 molarlik eritmasidan qo'shiladi. Hosil bo'lgan

eritmaning muhiti lakmus bo'yicha kislotali bo'lguncha 2 molarlik sirka kislotasi qo'shiladi, so'ngra bir necha tomchi ammoniy sulfidi qo'shilganda, rux kationlari bor bo'lsa, oq cho'kma rux sulfidi hosil bo'ladi.

Ba'zan rux kationini ochish uchun uning ditizon bilan reaksiyasi qo'llaniladi, bunda eritmada rux ditizonat qizil rangli kompleks hosil bo'ladi. Ammo boshqa qator metall ionlarining ditizonatli komplekslari ham qizil rangda ekanligini hisobga olish kerak.

Mishyakni ochish. Mishyak vodorod sulfidlik suvi (yoki ammoniy sulfidi), kumush nitrat yoki ammoniy molibdat bilan ocniladi.

Tarkibida mishyak (III) yoki mishyak (V) bo'lgan eritmalariga kislotali sharoitda vodorod sulfid eritmasi ta'sir ettirilsa As_2S_3 va As_2S_5 sariq cho'kmalari hosil bo'ladi. To'rtinchi guruhning boshqa barcha kationlarining sulfidlari mineral kislotalarda eriydi.

Tekshiriluvchi eritmaning bir necha tomchisiga, xlorid kislotadan 2—3 tomchi tomizilib kislotali muhit hosil qilingach, 2—3 tomchi vodorod sulfidining eritmasi yoki ammoniy sulfidi qo'shiladi. Agar eritmada mishyak bo'lsa, sariq cho'kma hosil bo'ladi.

Kumush nitrat $AgNO_3$ arsenit — ioni AsO_3^{3-} bilan sariq amorf Ag_3AsO_3 cho'kma, arsenat — ioni AsO_4^{3-} bilan amorf qo'ng'ir rangli Ag_3AsO_4 cho'kma hosil qiladi. Ikkala cho'kma ham nitrat kislotasi va konsentrik ammiak eritmasida eriydi.

Reaksiyani bajarish uchun tekshiriluvchi eritmaning 3—5 tomchisiga cho'kma hosil bo'lguncha tomchilab kumush nitrat eritmasidan qo'shiladi.

Nitrat kislotali sharoitda arsenat anionlari ammoniy molibdat $(NH_4)_2MoO_4$ bilan sariq rangli mishyakmolibdengeteropolikislotasining ammoniyli tuzini $(NH_4)_3 [AsO_4(MoO_3)_{12}]$ hosil qiladi.

Reaksiyani bajarish uchun mikrotigel (chinni kosachada) tekshiriluvchi eritmaning bir necha tomchisi bug'latiladi. Qoldiqqa ~3 tomchi konsentrik HNO_3 eritmasidan qo'shib bir oz bug'latiladi, so'ngra ~5 tomchi ammoniy molibdat eritmasidan tomizib aralastiriladi va sentrifugalanadi. Mishyak (V) bo'lsa, sariq kristall cho'kma hosil qiladi.

Tizimli tahlilning tartibi. To'rtinchi analitik guruh kationlari aralashmasini o'zaro ajratish va ochish quyidagi tartibda bajariladi.

Avvalo aralashmaga guruh reagenti — ishqor eritmasining ortiqcha miqdori va vodorod peroksid bilan isitib, ishlov beriladi. Natijada xrom (III) xrom (VI) ga, qalay (II) qalay (IV) ga, mishyak (III) mishyak (V) gacha oksidlanadi. Hosil bo'lgan gidroksid (cho'kmalar) ortiqcha guruh reagenti — ishqorda eriydi. Vodorod peroksidni ortiqcha miqdori qaynatib yo'qotiladi. Natijada tarkibida $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, AsO_4^{3-} va CrO_4^{2-} ionlar bo'lgan eritma hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan eritmaga ammoniy xlorid NH_4Cl kristallaridan qo'shib bir oz bug'latilsa, aluminiy va qalay (IV) gidroksidlari cho'kma tushadi. Cho'kma ajratilgach eritmada $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, AsO_4^{3-} va CrO_4^{2-} ionlar qoladi.

Aluminiy va qalay (IV) gidroksidlari xlorid kislotada eritiladi va eritmadagi aluminiy kationi alizarin ta'sirida, qalay (IV)ni qalay (II) gacha qaytarib, so'ngra vismut (III) va simob (II) tuzlari ta'sirida ochiladi.

Aluminiy va qalay (IV) gidroksidlari ajratib olingan eritmadagi rux, mishyak (V) va xrom (VI) ionlari kasrli usulda, dastlabki tekshiruvlar bayonida ko'rsatilgan reaksiyalar vositasida ochiladi. Ba'zan mishyak (V) borligini qo'shimcha isboti sifatida magnezial aralashma ta'sirida oq kristall $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ cho'kma hosil bo'lish reaksiyasi ham ishlatiladi.

Tahlilni boshqa bir variantida aluminiy va qalay (IV) gidroksidlari ajratilgach qolgan eritmaga soda Na_2CO_3 eritmasidan ta'sir ettirib rux, oksikarbonat $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$ cho'kmasi hoida ajratib olinadi va cho'kmani xlorid kislotada eritib undagi rux kationi ochiladi. Xromat CrO_4^{2-} va arsenat AsO_4^{2-} ionlari (rux oksikarbonat cho'kmasi ajratib tashlangach) kasrli usulda, dastlabki tekshiruvlarda ko'rsatilganidek ochiladi.

Tahlil uslubi. To'rtinchi analitik guruh kationlari aralashmasining 10—15 tomchisini chinni kosachaga solib, 3—5 tomchi 3% vodorod peroksid qo'shib isitilgan holda hosil bo'lgan gidroksidlar cho'kmasi to'liq erib ketguncha 20% NaOH eritmasidan qo'shiladi.

Eritmadagi ortiqcha H_2O_2 yo'qolguncha qaynatiladi. Tekshiriluvchi eritmada Cr^{3+} kationi mavjud bo'lsa, mazkur ishlovdan keyin, xromat CrO_4^{2-} ionlari hosil bo'lishi hisobiga, sariq rang paydo bo'ladi.

Hosil bo'lgan eritmaga oz-ozdan ammoniy xlorid kristallaridan qo'shib eritma bir oz bug'latiladi. Hosil bo'lgan aluminiy va qalay (IV) gidroksidlari sentrifugada ajratiladi, 2—3 marta sovuq suvda yuviladi, so'ngra, isitilgan holda, 2 molarlik HCl eritmasida eritiladi. Hosil bo'lgan eritmaning ayrim qismidan alyuminiy kationi, alizarin ta'sirida ochiladi.

Qalay kationlari ochilishidan avval temir qipig'lari ta'sirida qalay (IV) qalay (II) gacha qaytariladi. Buning uchun xlorid kislotali eritmaning bir necha tomchisiga biroz temir qipig'i yoki kukuni solinadi. 2—3 daqiqa o'tgach temir qipig'lari olib tashlanib, eritmaga simob (II) xloridi $HgCl_2$ eritmasidan qo'shiladi. Eritmada qalay (II) bor bo'lsa, avval oq Hg_2Cl_2 cho'kma hosil bo'lib, u asta-sekin mayin dispersli simob metalli hosil bo'lishi hisobiga qorayadi.

Nazorat uchun qalay (II) vismut (III) nitrati bilan ham ochiladi (Dastlabki tekshiruvlarga qarang).

Aluminiy va qalay (IV) ajratilgach, qolgan sariq eritma quyidagi ikki variantning biri bo'yicha tahlil etiladi.

Birinchi variantda shu eritmaning ayrim qismidan (bir necha tomchisida) rux, xrom va mishyak kationlari dastlabki tekshiruvlarda yozilganidek, kasrli usulda tahlil etiladi.

Mishyak (V) ya'ni, arsenat AsO_4^{3-} ionlari ba'zan magnezial aralashma ta'sirida ochiladi. Buning uchun probirkaga 3—5 tomchi tekshiriluvchi eritma solib shuncha hajm magnezial aralashma (magniy sulfat $MgSO_4$, ammiak va ammoniy xlorid eritmalarining aralashmasi qo'shiladi. Probirka chayqatiladi. Cho'kma hosil bo'lishini tezlatish maqsadida probirkaning devori shisha tayoqcha bilan ishqalanadi. Magniyammoniyarsenat $MgNH_4AsO_4$ oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Ikkinchi variant bo'yicha aluminiy va qalay (IV) gidroksidlari ajratilgach qolgan sariq rangli eritmaga sodani Na_2CO_3 to'yingan

eritmasidan qo'shib eritmadagi ammiak to'liq uchib ketguncha isitiladi. Cho'kmaga tushgan rux oksikarbonati $(ZnOH)_2CO_3$ sentrifugada ajratib olinadi va ozroq 2 molarlik HCl eritmasida eritiladi. Hosil bo'lgan kislotali eritmadan rux kationlari ammoniy sulfidi ta'sirida (dastlabki tekshiruvlarga qarang) yoki qo'shimcha nazorat uchun ditizon bilan ochiladi.

Ditizon bilan ochish uchun eritmaning 5—10 tomchisiga 5 tomchi ditizonni xloroformdagi eritmasidan qo'shiladi. Suv qatlamidan organik qatlamga ekstraksiyalanuvchi ruxditi-zonati hosil bo'lishi hisobiga organik qatlamda qizil rang hosil bo'ladi.

Rux kationi ochilgach qolgan eritmadan arsenat ionlari magnezial aralashma yoki boshqa reaksiya bilan (dastlabki tekshiruvlarga qaralsin) va xromat ioni ochiladi. Eritmada sariq rang paydo bo'lsa, shuning o'zi unda xromat ionlari borligi binobarin dastlabki eritmada xrom (III) kationlari bo'lganidan dalolat beradi.

13.2.5. Beshinchi analitik guruh Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} kationlari aralashmasining tahlili

Beshinchi analitik guruh kationlari aralashmasi quyidagi tartibda tahlil qilinadi.

Avval kasrli usulda dastlabki tekshiruvlar o'tkaziladi. Unga muvofiq tekshiriluvchi eritmaning ayrim kichik hajmlaridan temir (II) Fe^{2+} va temir (III) Fe^{3+} kationlari ochiladi. Temir (II) kationlari kaliy geksasianoferrat (III) $K_3[Fe(CN)_6]$ ta'sirida "turnbul ko'ki" deb ataluvchi ko'k rangli cho'kma hosil bo'lishiga asosan ochiladi. Boshqa rangdagi cho'kmalarni hosil bo'lishi temir (II) kationi yo'qligidan dalolat beradi.

Temir (III) kationi kaliy geksasianoferrat (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ ta'sirida "Berlin siri" deb ataluvchi $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ko'k cho'kma yoki ammoniy tiosionati NH_4NCS (yoki $KNCS$) bilan $[Fe(NCS)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ ($n=1-6$) tarkibli qizil rangli temir (III) kompleksi hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Ba'zan (har doim emas) dastlabki tekshiruvlarda marganes (II) Mn^{2+} kationi natriy vismutat bilan, vismut (III) ionlari ishqoriy sharoitda qalay (II) bilan, surma (III) va surma (V) temir qirindisi bilan ochiladi.

Dastlabki tekshiruvlar bajarilgach, quyida bayon etilgan ikki xil variantning birida tizimli tahlil bajariladi.

Birinchi variant. 2 molarlik nitrat kislota eritmasi ta'sirida surma metasurma $HSbO_3$ kislota holida ajratiladi. Cho'kma konsentrlangan xlorid kislotasida eritiladi va temir qipig'i ta'sirida qora rangli amorf surma metalli hosil bo'lishi asosida surma ochiladi. Qo'shimcha nazorat sifatida piridilazonaftol reagenti ta'sirida qizil rang paydo bo'lish reaksiyasini qo'llash mumkin.

Qolgan eritmaning tarkibida magniy Mg^{2+} , marganes (II), temir (II) va vismut (III) kationlari bo'lib, ularga 6 molarlik ishqor $NaOH$ va 3% vodorod peroksid eritmalaridan qo'shib, vodorod peroksidning ortiqcha miqdori uchib ketguncha suv hammomida qaynatiladi. Natijada $Mg(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $MnO(OH)_2$ va $Fe(OH)_3$ gidroksidlari hosil bo'ladi, ularni sentrifugada ajratib 2 molarlik nitrat kislotada eritiladi. Eritmaga Fe^{3+} , Mg^{2+} va vismut (III) kationlari o'tadi, cho'kmada esa $MnO(OH)_2$ qoladi. Cho'kmani sentrifugada ajratib nitrat kislota va vodorod peroksid aralashmasi ta'sirida isitib eritiladi. Hosil bo'lgan eritma tarkibidagi marganes qo'rg'oshin dioksidi PbO_2 ta'sirida binafsha rangli permanganat MnO_4^- ionlari hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

$MnO(OH)_2$ cho'kmasi ajratib olingach qolgan eritmaga muhiti ishqoriy bo'lguncha 2 molarlik ammiak eritmasi va kristall holidagi ammoniy xlorid NH_4Cl tuzidan qo'shilsa, temir (III) va vismut (III) gidroksidlari $Fe(OH)_3$, $Bi(OH)_3$ cho'kib, eritmada Mg^{2+} kationlari qoladi. Uning bir necha tomchisidan magniy magniyammoniyfosfat holida ochiladi.

Temir (III) va vismut (III) gidroksidlari sentrifugalab ajratib olinadi, 2 molarlik nitrat kislotada eritiladi va vismut (III) kationi qalay (II) tuzlari ta'sirida qora vismut metalli cho'kishiga ko'ra ochiladi.

Temir dastlabki tekshiruvda ochilgan, kerak bo'lsa uni mavjudligini tiosionat ioni bilan qizil rangli kompleks hosil qilish reaksiyasi asosida tasdiqlash mumkin.

Ikkinchi variant. Tekshiriluvchi eritma distillangan suv bilan besh barobar suyultirilib, bir necha tomchi natriy xlorid eritmasidan qo'shiladi. Surma (III) surma (V), vismut (III) kationlari gidrolizlanishi natijasida ularni oksoxlorid $SbOCl$, SbO_2Cl , $BiOCl$ cho'kmalari hosil bo'ladi. Magniy, marganes, temir va surma (III), surma (V), vismut (III) larni gidrolizlanmagan qismi eritmada qoladi.

Surma va vismut oksoxlorid cho'kmalariga uzum kislotasi bilan ishlov berilsa, surma oksoxloridi eriydi, vismut (III) oksoxloridi cho'kmada qoladi. Eritmadan surma rodamin B ta'sirida (qizil rang paydo bo'lishi) yoki natriy tiosulfat ta'sirida qizil rangli surma oksosulfid Sb_2OS_2 cho'kmasini hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Vismut (III) oksoxloridi ajratib (1:1) suyultirilgan nitrat kislotada isitib eritiladi va hosil bo'lgan eritmadagi vismut (III) kationi kaliy yodid eritmasi ta'sirida qora cho'kma vismut yodidi (ortiqcha kaliy yod eritmasida eriydi) hosil bo'lishiga yoki ishqoriy sharoitda qalay (II) tuzlari bilan qora vismut metalli hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Surma va vismut oksoxloridlari ajratilgach qolgan eritmaga 2 molarlik $NaOH$, 3% vodorod peroksid eritmalaridan qo'shib suv hammomida isitilganda $MnO(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ gidroksidlari va ozroq $HSbO_3$, $Bi(OH)_3$ qoldiqlarining aralash cho'kmasi hosil bo'ladi. Cho'kma distillangan suvda yuviladi va ammoniy xloridning to'yingan eritmasidan ozroq qo'shiladi. Natijada magniy gidroksidi eriydi, hosil bo'lgan eritmada magniy kationi bor yoki yo'qligi magniyammoniyfosfat $MgNH_4PO_4$ oq cho'kmasini hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Magniy kationi ajratilgach qolgan cho'kma 2 molarlik $H+Cl$ eritmasida eritiladi. Eritmaga Fe^{3+} va Bi^{3+} kationlari o'tadi, cho'kmada esa $MnO(OH)_2$ marganes va $HSbO_3$ qoldig'i qoladi. Bu cho'kmaga 2 molarlik nitrat kislotasi va vodorod peroksid aralashmasi bilan ishlov beriladi va hosil bo'lgan eritmadan marganes Mn^{2+} kationi qo'rg'oshin (IV) oksidi PbO_2 bilan ochiladi.

Temir kationlari dastlabki tekshiruvlarda ochilgan.

13.2.6. Oltinchi analitik guruh Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlari aralashmasini tahlili

Kislota-asos tasnifiga ko'ra oltinchi analitik guruh tarkibi ammiak-fosfatli tasnifning uchinchi analitik guruhiga o'xshaydi, faqat ular tarkibidagi rux kationi kislota-asos tasnifining oltinchi analitik guruhiga kiritilmagan. Shuning uchun ularning tahlili ammiak-fosfatli tasnif uchinchi analitik guruhi kationlar aralashmasi uchun 12-bobda bayon etilgan (12.2.3 ga qarang) tartibda bajariladi. Rux kationlarini ajratish va ochish amallari mustasno etiladi.

13.2.7. Barcha (olti xil) analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili

Tahlil etish uchun berilgan aralashmaning ko'rinishi cho'kmalik yoki cho'kmasizligiga qarab tahlil u yoki bu tartibda bajariladi.

A. Cho'kmasiz eritmaning tahlili. Agar tahlil etiluvchi obyekt cho'kmasiz eritma bo'lsa, tahlil quyidagi tartibda bajariladi (aniq holatlarda) tahlilda juz'iy o'zgarishlar bo'lishi mumkin.

Tahlil etiluvchi eritma rangli yoki rangsiz bo'lishi mumkin. Eritmaning rangiga ko'ra unda o'ziga xos rangi bo'lgan kationlarni borligi yoki yo'qligi haqida *taxmin qilinadi*. Masalan, agar eritma tiniq va rangsiz bo'lsa, unda Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} bo'lmasligi aniq va bu kationlarni rangsiz eritmada qidirish joiz emas.

Suvli eritmaning pH qiymatiga ko'ra turli rangga bo'yaluvchi universal indikator qog'oz vositasida o'lchangan, tekshiriluvchi eritma muhitining pH qiymati asosida ba'zi dastlabki xulosa (taxmin)lar chiqarish mumkin. Agar eritma muhitining pH qiymati 2—4 orasida bo'lib eritma cho'kmasiz bo'lsa, demak unda qalay (II), qalay (IV), surma (III), surma (V), vismut (III), simob (II), temir (III) kationlari mavjud emas, chunki bunday sharoitda mazkur kationlar gidrolizlanib cho'kma holida bo'lishi lozim edi.

Tekshiriluvchi eritma, odatda, uch qismga ajratiladi. Birinchi qismi dastlabki tekshiruvlar uchun, ikkinchisi tizimli tahlil uchun, uchinchisi takroriy nazorat uchun qoldiriladi.

a) *Dastlabki sinovlar.* Tekshiriluvchi eritmada II—VI guruh kationlari mavjudligi eritmadan alohida olingan 0,3—0,5 ml hajmiga guruh reagentlari: HCl kislotasini suvdagi eritmasi, H_2SO_4 ni suvdagi eritmasi, NaOH suvdagi eritmasi vodorod peroksid ishtirokida, 25% ammiakli suv ta'sirida aniqlanadi. Odatda, ba'zi: temir (II) Fe^{2+} va temir (III) Fe^{3+} , xrom (III) Cr^{3+} , mis Cu^{2+} kationlar va birinchi guruh kationlari ham tekshiriluvchi eritmaning alohida 0,3—0,5 hajmiy ulushlarida turli reagentlar ta'sirida ochiladi.

Turli analitik guruh kationlarining mavjudligi aniqlangach ular guruh reagentlari vositasida ajratiladi.

b) *Ikkinchi analitik guruh kationlarini ajratish va ochish.* Agar eritmada ikkinchi analitik guruh kationlari (Ag^+ , Hg_2^{2+} Pb^{2+}) mavjud bo'lsa, ularni vodorod xloridni suvdagi eritmasi ta'sirida xloridlarning $AgCl$, Hg_2Cl_2 va $PbCl_2$ oq cho'kmalar holida cho'ktiriladi, keyin ulardagi har bir kation 12-bobda (12.2.5 ga qarang) bayon etilgan tartibda ochiladi.

d) *Uchinchi analitik guruh kationlarini ajratish va ochish.* Ikkinchi analitik guruh kationlari xloridlarining cho'kmasi ajratilgach qolgan sentrifugatga (ya'ni cho'kma ustidagi ajratib olingan tiniq aralashmaga) asta-sekin sulfat kislota eritmasidan qo'shiladi (kalsiy kationlari bor bo'lsa, etanol ham qo'shiladi). Natijada oq cho'kma — uchinchi analitik guruh kationlarining sulfatlari $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ hamda qo'rg'oshin kationlari xlorid kislota bilan to'liq cho'kmagani sababli $PbSO_4$ ham cho'kadi. Uchinchi guruh kationlari to'liq cho'kkanligi tekshiriladi (sentrifugatda qo'shimcha 1—2 tomchi H_2SO_4 eritmasi tomizilganda, eritma loyqalanmasdan tiniqligicha qolishi kerak). Aralashma sentrifugalanadi sulfatlar cho'kmasi ajratib olinadi va ustidagi tiniq eritma (sentrifugat) tahlilni davom ettirish uchun olib qo'yiladi.

Cho'kmani unga aralashib cho'kkan qo'rg'oshin sulfatdan $PbSO_4$ tozalash uchun cho'kmaga ozroq 30% li ammoniy asetat CH_3COONH_4 eritmasidan yoki natriy asetat CH_3COONa eritmasidan qo'shib suv hammomida isitilganda qo'rg'oshin sulfat erib ketadi. Bu amal $PbSO_4$ batamom yuvilib ketguncha, ya'ni

chayindi suv tomchilari kaliy yodid eritmasi bilan qo'rg'oshin kationiga xos analitik samara (sariq cho'kma) hosil qilmaguncha takrorlanadi. Cho'kma (kalsiy, bariy, stronsiy sulfatlari)dagi kationlarini eritmaga o'tkazish maqsadida kislotada erimaydigan sulfatlar kislotalarda eruvchan karbonatlarga aylantiriladi va sirka kislotasida eritiladi. Eritmadagi kationlar yuqorida (13.2.3 ga qarang) bayon etilganidek tahlil etiladi.

Sulfatlarni karbonatlarga aylantirish maqsadida kalsiy, stronsiy va bariy sulfatlari cho'kmasiga natriy karbonat (soda) Na_2CO_3 to'yingan eritmasidan ozroq qo'shib, aralashtirib suv hammomida bir necha daqiqa isitiladi. Natijada sulfatlar karbonatlarga aylanadi. Ammo soda eritmasi bilan bir marta ishlov berish kifoya etmaydi. Shuning uchun isitib aralashtirilgach, aralashma sentrifugalanadi va cho'kmaga yuqorida yozilganidek sodaning to'yingan eritmasi bilan yana qayta ishlov beriladi. Yana qayta cho'kma sentrifugada ajratib olinadi. Soda eritmasi bilan cho'kmaga ishlov berish amali sentrifugat sulfat ioniga xos analitik samara bermaguncha davom ettiriladi. Buning uchun cho'kma distillangan suvda yuviladi va chayindiga bariy xlorid eritmasidan tomiziladi. Agar shunda tiniq chayindi loyqalanmasa, bu sulfatlar karbonatlarga to'liq o'tganidan dalolat beradi, binobarin sodali ishlov amali to'xtatiladi.

Kalsiy, stronsiy, bariy karbonatlari, isitilgan 2 molarlik sirka kislotada eritiladi hosil bo'lgan eritmadagi uchinchi analitik guruh kationlari, 13.2.3-bo'limda bayon etilganidek tahlil etiladi.

e) To'rtinchi, beshinchi va oltinchi analitik guruhlarining ba'zi kationlarini dastlabki ochilishi. Ikkinchi va uchinchi analitik guruh kationlari ajratilgach, qolgan eritmada birinchi, to'rtinchi, beshinchi, oltinchi guruh kationlari aralashmasi bo'lishi mumkin.

Tizimli tahlilni davom ettirishdan avval ba'zi kationlar, masalan Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , As (V), Sb (V), Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} va birinchi guruh kationlari kasrli usulda eritmaning kichik hajmli alohida namunalarda ochilishi mumkin.

Temir kationlarini ochish. Temir (II) Fe^{2+} kationlari kaliy geksasianoferrat (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ta'sirida kislotali ($\text{pH} = 2-3$) sharoitda ochiladi. Temir (II) kationlari mavjud bo'lsa, "Turnbul ko'ki" deb nomlanuvchi to'q ko'k rangli cho'kma hosil bo'ladi.

Agar cho‘kmaning rangi boshqacha bo‘lsa, bu temir (II) kationlari yo‘qligidan dalolat beradi.

Temir (III) kationlari kaliy geksasianoferrat (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ bilan kislotali ($pH \approx 3$) sharoitda ochiladi. Fe^{+3} kationlari bor bo‘lsa, to‘q ko‘k rangli berlin siri cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Xrom (II) Cr^{3+} kationlarini ochish. Xrom kationi dastlabki tekshiruvlar jarayonida ishqoriy sharoitda vodorod peroksid ta‘sirida xromat ionigacha oksidlab ochiladi (13.2.4 ga qarang).

Mis (II) Cu^{2+} kationlarini ochish. Mis (II) kationi dastlabki tekshiruvlarda, eritmaning alohida hajmiy ulushida, ammiakni konsentrik eritmasi ta‘sirida yorqin ko‘k rangli $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ kompleks birikma hosil bo‘lishiga asosan ochiladi.

Agar eritmaning rangi kutilgandek bo‘lmasa, mis (II) avval mis oksidiga o‘tkazilib, so‘ngra u nitrat kislotada eritiladi. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning ozroq qismiga 2 molarlik ishqor qo‘shilganda cho‘kma hosil bo‘ladi, aralashma bir necha daqiqa davomida suv hammomida isitiladi, natijada mis oksidi hosil bo‘lishi hisobiga cho‘kma qorayadi.

Aralashmaga 2 molarlik ammoniy xlorid eritmasi bilan ishlov berib, aralashtirib, sentrifugalanadi. Cho‘kmani sentrifugadan ajratib olib, 2 molarlik nitrat kislota eritmasida eritiladi. Mis oksidi erib mis (II) Cu^{2+} kationlari eritmaga o‘tadi. Hosil bo‘lgan eritmaga ammiakning 25% eritmasi ta‘sir ettirilsa, eritmada yorqin ko‘k rang hosil bo‘ladi.

Mishyakni ochish. Mishyak (V) ionini dastlabki tekshiruv jarayonida nitrat kislota ishtirokida ammoniy molibdat ta‘sirida ochish mumkin. Eritmada arsenat AsO_4^{3-} ionlari bo‘lsa, mishyakmolibden geteropolikislotasining ammoniyli tuzi $(NH_4)_2[AsO_4(MoO_3)_{12}]$ sariq kristall cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Surmani ochish. Eritmaning muhiti ($pH \leq 1$) bo‘lib, tekshiriluvchi eritma cho‘kmasi bo‘lgan holda surma kasrli usulda ochilishi mumkin.

Tekshiriluvchi eritmaning bir necha tomchisiga 3—4 tomchi 2 molarlik nitrat kislota eritmasi HNO_3 va u 3—4 tomchi 3% li vodorod peroksid eritmasidan qo‘shiladi. Aralashma suv hammomida isitiladi. Bunday sharoitda eritma tarkibidagi barcha

surma eng yuqori oksidlanish darajasi, surma (V) holatiga o'tib, surma kislotasini H_3SbO_4 hosil qiladi (ayni shu modda $SbO(OH)_3$, yoki $HSbO_3$ ko'rinishida ham yozilishi mumkin).

Aralashma sovutilib sentrifugalanadi. Cho'kma sentrifugatdan ajratiladi va konsentrik HCl eritmasida eritiladi. Natijada suvda eruvchan $[SbCl_6]^-$ kompleks tuzi hosil bo'ladi. Eritmani 2 barobar suyultirib tarkibida surma (V) mavjudligini vodorod sulfidi yoki ammoniy sulfid eritmasi ta'sirida olov rang surma (V) sulfidi Sb_2S_5 cho'kmasi hosil bo'lishi bilan yoki rodamin 6J, metil binafsha reagentlari bilan isbotlanadi.

$[SbCl_6]^-$ komplekslari organik reagentlar ta'sirida $R+[SbCl_6]^-$ ion assotsiatini hosil qiladi. Bunda R^+ — metil binafsha yoki rodamin 6J organik kationi bo'lib, shu assotsiatlar suv qatlamidan organik qatlarga ekstraksiyalanganda metil binafshalik assotsiatda — binafsha, rodamin 6J da esa pushti rangga bo'yaladi.

Marganes (II) kationlarini ochish. Bu kation kasrli usulda nitrat kislotali sharoitda, natriy vismutat $NaBiO_3$ ta'sirida binafsha rangli permanganat MnO_4^- ioni hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Kobalt (II) kationlarini ochish. Agar eritmada temir (III) Fe^{3+} , mis (II) Cu^{2+} kationlari mavjud bo'lsa, kobalt (II) Co^{2+} kationi filtr qog'ozida 1-nitrozo-2-naftol (Ilinskiy reaktivi)ga sariq kislotali sharoitda ta'sir etib kompleks birikma hosil bo'lishi hisobiga jigar- rang halqa hosil bo'lishi (faqat Co^{2+} kationlaridan iborat nazorat eritmada qizil rang hosil bo'ladi) asosida ochiladi. Mis (II) kationlari eritmada ko'p bo'lsa, Co^{2+} ochishga xalaqit beradi.

Tekshiriluvchi eritmada Fe^{3+} va Cu^{2+} kationlari bo'lmaganda kobalt (II) kationi ammoniy tiosionat yoki kaliy tiosinatni izoamil spirtidagi eritmasi ta'sirida hosil bo'lgan $[Co(NCS)_4]^{2-}$ anion kompleksi organik qatlarga ekstraksiyalanishi natijasida ko'k rang hosil bo'ladi.

Temir (III) va mis (II) kationlarni bu reaksiyaga xalaqit beruvchi ta'sirini yo'qotish uchun ularni qalay (II) xlorid ta'sirida temir (II) va mis (II) ionlarigacha qaytarish mumkin. Temir (III) kationini xalaqit beruvchi ta'sirini yo'qotish maqsadida uni

natriy florid ta'sirida geksافتورoferrat (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kompleks ioniga bog'lab niqoblanadi. Natijada rangsiz va barqaror $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kompleks ionga bog'langan temir (III) kationi kobalt (II) kationi ochishga xalaqit bermaydi.

Ni^{2+} kationini ochish. Eritmada Fe (II) kationi bo'lmaganda Ni (II) kationi dimetilglioksim (Chugayev reaktivi) bilan filtr qog'ozida, ammiakli muhitda tomchi usulida ochiladi. Qizil rangli (II) nikel dimetilglioksimat ichki kompleks birikma hosil bo'lishi hisobiga qog'ozda pushti rang hosil bo'ladi.

Temir (II), mis (II) kationlari bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Simob (II) Hg^{2+} kationini ochish. Simob (II) Hg^{2+} kationi, qalay (II) xlorid (aniqrog'i xloridli $[\text{SnCl}_4]^{2-}$ kompleks) ta'sirida oq cho'kma kalomel Hg_2Cl_2 hosil bo'lishi va u sekin-asta qalay (II) bilan simob metalligacha qaytarilishi natijasida, oq cho'kmani qorayishi analitik belgisiga ko'ra ochiladi.

Vismut (III) Bi^{3+} kationini ochish. Eritmada surma va simob (II) bo'lmasa, vismut (III) kationi ishqoriy sharoitda qalay (II) (aniqrog'i $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$) bilan vismut metalligacha qaytarib qora cho'kma (analitik belgi)si hosil bo'lishi asosida ochiladi.

f) *To'rtinchi analitik guruh kationlarini beshinchi va oltinchi analitik guruhlardan ajratish.* Agar dastlabki tekshiruvlarda surma kationi ochilgan bo'lsa, ikkinchi va uchinchi analitik guruh kationlari ajratilgach qolgan, I, IV, V, VI analitik guruh kationlari bo'lgan eritmadan surma ajratib olinadi. Buning uchun eritmaga nitrat kislotasining 2 molarlik eritmasi va 3% vodorod peroksid aralashmasidan ozroq qo'shib suv hammomida qaynatiladi. Bunday sharoitda barcha surma surma kislotasi HSbO_4 holda cho'kadi. Cho'kma sentrifuga yordamida ajratilgach, to'rtinchi analitik guruh kationlarini ajratib olish uchun eritma neytral muhitga kelguncha ishqor eritmasi qo'shiladi va yana ortiqcha ishqor, vodorod peroksid eritmalaridan qo'shiladi. Aralashma suv hammomida qaynaguncha isitiladi. Bunday sharoitda to'rtinchi analitik guruh kationlari eruvchan gidroksokomplekslar hosil qilgani sababli eritmada qoladi. Beshinchi va oltinchi analitik guruh kationlarining gidroksidlari va asosli tuzlari cho'kmada qoladi.

Eritmada xrom (III) kationlari bo'lish ehtimoli bo'lsa, eritmani yashil rangi (Cr^{3+} kationini rangi) sarg'ayguncha (xromat CrO_4^{2-} ionini rangi) qaynatish davom ettiriladi. Ana shunda barcha xrom (III) xrom (VI) gacha oksidlanadi. Vodorod peroksid qoldig'i qaynatib yo'qotilgach sentrifugada cho'kma eritmada ajratib olinadi.

Cho'kma tarkibida — beshinchi va oltinchi analitik guruh kationlari, ishqoriy sentrifugatda esa birinchi va to'rtinchi analitik guruh kationlari bo'ladi.

Sentrifugatdagi to'rtinchi analitik guruh kationlari yuqorida yozilgandek (13.2.4 ga qarang) tahlil qilinadi.

g) Beshinchi va oltinchi analitik guruh kationlarini ajratish va ochish. Beshinchi va oltinchi analitik guruh kationlarini yangi hosil bo'lgan gidroksid, gidratlangan oksid va asosli tuzlardan iborat cho'kmasi (1:1 nisbatda) suyultirilgan HNO_3 va vodorod peroksid aralashmasida isitib eritiladi. Natijada ikkala guruh kationlari ham (surmadan tashqari u HSbO_3 holida cho'kmada qoladi) eritmaga o'tadi. Cho'kma sentrifugalanib ajratiladi va HCl kislotasida eritib undagi surma rodamin B bilan ochiladi.

Surma ajratib olingan nitrat kislotalik eritma bir molarlik soda Na_2CO_3 eritmasi bilan loyqa hosil bo'lguncha neytrallanadi, hosil bo'lgan eritma hajmiga nisbatan 2—3 barovar ortiq konsentrik ammiak qo'shib $40\text{--}50^\circ$ gacha suv hammomida isitiladi. Natijada oltinchi analitik guruh kationlari ammiakatli kompleks ionlar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ va $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ holida eritmaga o'tadi. Eritmada faqat guruh kationlarining gidroksidlari qoladi.

Aralashma sentrifugalanadi. Tarkibida oltinchi analitik guruh kationlari bo'lgan sentrifugat tarkibida beshinchi guruh kationlari bo'lgan cho'kmadan ajratiladi. Sentrifugat va cho'kma alohida tahlil etiladi.

Cho'kma 2 molarlik ammiak suv bilan yuvilgach 2 molarlik nitrat kislotada eritiladi va hosil bo'lgan eritmada guruh kationlari 13.2.5-bo'limda bayon etilgan tartibda tahlil etiladi.

Tarkibida oltinchi analitik guruh kationlari bo'lgan ammiakli sentrifugat bir molarlik H_2SO_4 eritmasi bilan kuchsiz kislotali

muhit bo'lguncha neytrallanadi, hosil bo'lgan eritmadagi oltinchi analitik guruh kationlari 13.2.6- va 13.2.3- bo'limlarda bayon etilganidek tahlil qilinadi.

h) Birinchi analitik guruh kationlarini ochish. Guruh reagenti mavjud bo'lmagan birinchi analitik guruh kationlari kasrli usulda ochiladi (13.2.1 ga qaralsin).

B. Cho'kmali eritmaning tahlili. Agar tahlil etiluvchi obyekt eritma va cho'kmadan iborat bo'lsa, avvalo cho'kma eritmadan sentrifugalanib ajratiladi va ikkala faza alohida tahlil qilinadi.

Cho'kmani mavjudligi aralashmada ikkinchi analitik guruh kationlarining xloridlari, uchinchi guruh va qo'rg'oshin sulfatlari yoki qalay, surma, vismut arsenat va arsenatlarni gidroliz mahsulotlari borligidan darak beradi.

Cho'kmadan ajratilgan eritma yuqorida ("Cho'kmasiz eritmaning tahlili"ga qarang) bayon etilgandek bajariladi.

Sirka, xlorid, nitrat kislotalarning suyultirilgan eritmalarida cho'kmani eruvchanligi tekshiriladi.

Agar shu kislotalarning birortasida cho'kma erisa, uni sentrifugatga (cho'kma ustidagi ajratib olingan eritma) qo'shib (yoki alohida) tahlil etiladi.

Agar cho'kma yuqorida ko'rsatilgan suyultirilgan kislotalarda erimasa, uni konsentratsiyasi yuqoriroq (1:1) nisbatda suyultirilgan HNO_3 da uzum kislotasining suvli eritmasida, 30% ammoniy asetat eritmalarida eritib ko'riladi. (1:1) nisbatda suyultirilgan nitrat kislota da vismut oksoxloridi BiOCl , qo'rg'oshin xloridi PbCl_2 eriydi, uzum kislotasining suvli eritmasida surma oksoxloridlari SbOCl , SbO_2Cl , ammoniy asetatning suvli eritmasida qo'rg'oshin sulfat PbSO_4 eriydi. Hosil bo'lgan eritma namunalaridan tegishli kationlar ochiladi.

Agar cho'kma yuqorida ko'rsatilgan eritmalarni birortasida ham erimasa, bu aralashmada ikkinchi analitik guruh kationlari va uchinchi guruh kationlarining sulfatlari borligidan dalolat beradi.

Cho'kmani tizimli tahlili. Cho'kmaga issiq nitrat kislota bilan ishlov beriladi va aralashma sentrifugalanadi. Sentrifugatga mishyak (III), mishyak (V), vismut (III) kationlari o'tadi va ularni eritmaning alohida hajmiy ulushlarida xos reaksiyalar vositasida ochiladi.

Eritmadan ajralib qolgan cho'kmada xlorid hamda oksoxloridlar va sulfatlar AgCl , Hg_2Cl_2 , PbSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , SbOCl , SbO_2Cl bo'lishi mumkin. Cho'kma qaynoq distillangan suvda yuviladi. Natijada qo'rg'oshin xloridi PbCl_2 eriydi va chayindi eritmadan qo'rg'oshin Pb^{2+} kationi tegishli reaksiya vositasida ochiladi.

Aralashma sentrifugalanadi, cho'kma Pb^{2+} kationlari yo'qolguncha (chayindida Pb^{2+} ga tegishli analitik samara kuzatilmay qolguncha) issiq suv bilan yuviladi. So'ngra cho'kmaga konsentrik ammiak eritmasi qo'shiladi. Natijada kumush xloridi AgCl ammiakli kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ hosil qilib eriydi. Agar cho'kmada simob (I) xloridi bo'lsa, ammiak bilan ishlov berilganda, simob metalli ajralishi natijasida cho'kma qorayib qoladi. Eritma sentrifugada ajratib olinadi va uning tarkibidagi Ag^+ kationi HNO_3 yoki KJ ta'sirida ochiladi.

Cho'kma distillangan suvda yuviladi va uzum kislotasi eritmasidan qo'shib suv hammomida isitiladi. Eritmaga surma o'tadi va u surma kationiga xos reaksiya bilan ochiladi. Qolgan cho'kma ketma-ket ravishda avval asetat ammoniyning 30% issiq eritmasi bilan, PbSO_4 to'liq eriguncha (Pb^{+2} kationiga kaliydixromat ijobiy analitik samara bermaguncha) ishlov beriladi. Cho'kmada uchinchi analitik guruh kationlarining sulfatlari qoladi va ular 13.2.7-bo'limda bayon etilgandek, karbonatlarga aylantiriladi, sirka kislotada eritiladi va hosil bo'lgan eritmadagi Ca^{2+} , Sr^{+2} , Ba^{2+} kationlari 13.2.3-bo'limda ko'rsatilgandek tahlil qilinadi.

Mukammal mantiqdan ko‘ra, aniq dalil afzal.

***Robert Vilgelm Bunzen (1811—1899-y.)
mashhur olmon kimyogari.***

XIV BOB

BIRINCHI, IKKINCHI VA UCHINCHI ANALITIK GURUH KATIONLARINING ANALITIK REAKSIYALARI

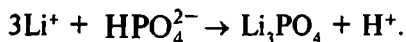
14.1. Kirish

Ko‘pchilik dori vositalarining tarkibida turli metallar, tuz, oksid, gidroksid, kompleks, metallorganik va boshqa birikmalar holida mavjud bo‘ladi. Dori preparati sifat nazoratdan o‘tkazilganda uning tarkibiy qismlarining chinligi aniqlanadi, jumladan, ulardagi kation va anionlarni ochish orqali identifikatsiyalanadi. Buning uchun tahlil etiladigan namuna avvalo eritiladi, so‘ngra eritmada qanday kationlar borligi aniqlanadi. Odatda, dori mahsulotida sanoqli metall kationlari bo‘lib, dori tarkibida qanaqa kationlar mavjudligi avvaldan ma‘lum bo‘ladi. Shuning uchun kationlarni tizimli tahlilini o‘tkazishning hojati yo‘q. Ularni ochish uchun o‘sha kationlarga xos analitik reaksiyalarni bajarish kifoya. Agar biror analitik reaksiya, zaruriy reaksiya sifatida, Davlat Farmakopeyasida ko‘rsatilgan yoki vaqtincha farmakopeya maqolasiga kiritilgan bo‘lsa, bunday reaksiyalar ilgari bayon etilganidek rasmiy ***Farmakopeya reaksiyalari*** deb ataladi.

Deyarli har bir kation uchun juda ko‘p turli-tuman analitik reaksiyalar ishlab chiqilgan, ammo ulardan faqat ayrimlarigina dori vositalarining tahlili uchun qo‘llaniladi. Shuning uchun quyida faqat dori vositalari tahlilida qo‘llaniladigan yoki qo‘llanilishi mumkin bo‘lgan analitik reaksiyalargina, kationlarni kislota-asosli tasnifiga muvofiq tartibda bayon etiladi.

14.2. Kislota-asos tasnifi bo'yicha birinchi analitik guruh Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ kationlarining analitik reaksiyalari

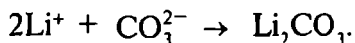
Litiy kationining Li⁺ analitik reaksiyalari. Natriy gidrofosfat bilan reaksiyasi. Natriy gidrofosfat Na₂HPO₄ neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda litiy kationlari bilan litiy ortofosfat Li₃PO₄ cho'kmasini hosil qiladi:



Cho'ktirish etanol-suv aralashmasida olib borilsa, bunday muhitda litiy fosfatni eruvchanligi pasayishi sababli, litiy kationlari to'liq cho'kadi. Litiy fosfati kislotalarda va ammoniy tuzlari eritmasida eriydi. Ajralib chiqayotgan vodorod ionini bog'lash uchun reaksiya ammiakli muhitda olib boriladi. Bu reaksiyada litiyini ochish minimumi 5 mkg. Fosfat ioni bilan suvda oz eruvchan fosfatlar hosil qiluvchi barcha kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga ~10 tomchi litiy tuzining eritmasi olib, unga teng miqdorida konsentrik ammiak eritmasidan va bir necha tomchi etanol hamda ~15 tomchi natriy gidrofosfat eritmasidan tomiziladi. ~5 daqiqa o'tgach oq mayda kristall cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kma sirka kislotada eriydi. Etanoldan ko'p qo'shmaslik kerak, chunki Na₂HPO₄ cho'kmaga tushishi mumkin.

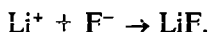
Eruvchan karbonatlar bilan reaksiyasi. Karbonat ionlari CO₃²⁻ neytral va ishqoriy muhitda (kislotali muhitda emas!) suvli eritmalardagi litiy kationlarini litiy karbonat Li₂CO₃ holida cho'ktiradi.



Litiy karbonat suvda sezilarli erishi sababli eritmadagi litiy kationlari to'liq cho'kmaydi, shuni hisobga olgan holda reaksiya uchun litiy tuzi va eruvchan karbonatlarning konsentrik eritmaları ishlatiladi. Litiy karbonatning *eruvchanligi harorat ortganda kamayadi*. Shuning uchun reaksiya isitilgan eritmada olib boriladi. Litiy karbonat kislotalarda eriydi. Ochish minimumi ~500 mkg. Suvda oz eruvchan karbonatlar hosil qiluvchi barcha kationlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga litiy tuzlarining konsentrik eritmasidan bir necha tomchi va shuncha hajm soda Na_2CO_3 (yoki potash K_2CO_3) konsentrik eritmasidan qo‘shiladi va istiladi. Bunda mayda kristall litiy karbonat Li_2CO_3 oq cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Ftoridlar eritmaları bilan reaksiyasi. Ftorid ionlari F^- , litiy tuzlarining suvli eritmalaridan, litiy kationini oq, mayda kristallik litiy ftorid LiF holda cho‘ktiradi:



Ammiakli muhitda litiy ftoridning eruvchanligi kamayadi. Ochish minimumi 50 mkg. Ftorid ioni bilan cho‘kma hosil qiluvchi Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi litiy tuzining eritmasidan olib 1—2 tomchi ammiakni konsentrik eritmasi va 4—5 tomchi ammoniy ftorid NH_4F eritmasidan tomiziladi. Aralashma isitilganda, asta-sekin, litiy ftoridning amorf (iviq) cho‘kmasi hosil bo‘ladi. Cho‘kma sirka kislotada eriydi.

Gaz alangasini bo‘yash reaksiyasi. Litiy tuzlari gaz alangasini qirmizi-qizil rangga bo‘yaydi.

Bajarish uslubi. Platina yoki nixrom simning (yoki grafitli sterjen) uchida litiy xloridning LiCl bir necha kristalli alangaga kiritilsa, alangada qirmizi-qizil rang paydo bo‘ladi. Aralashmada natriy kationi bo‘lib sariq rang paydo bo‘lsa, alangaga ko‘k oyna yoki indigo prizmasi (prizma shaklidagi idish indigo — ko‘k bo‘yoq eritmasi bilan to‘ldirilgan) orqali qaraladi. Ko‘k shisha va indigo eritmasi sariq nurlarni yutadi.

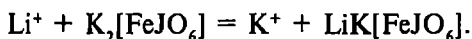
8-oksixinolin bilan fluoressent reaksiyasi. Litiy kationi 8-oksixinolin bilan $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ qizil rangli litiy oksixinolinati ($\text{C}_9\text{H}_6\text{NOLi}$) hosil qiladi va u ultra binafsha (UB) nurlar ta‘sirida havo rang nur bilan fluoressirlanadi (nurlanadi).

Bajarish uslubi. Litiy xlorid kristallaridan ozroq miqdori ~5 tomchi 95% spirta eritiladi va hajmiy nisbatda 2 hissa 0,03% 8-oksixinolin eritmasi va 1 hissa 12% KOH eritmasi hamda 14 hissa 0,08% sirka kislota eritmalar aralashmasidan iborat eritmadan 25 tomchi qo‘shiladi. Aralashma ~10 millilitrgacha 95% spirt bilan

suyultiriladi. (UB)-nurlar oqimiga tutilgan eritmadan ravshan havo rang fluoressent nurlar tarqalishi kuzatiladi.

Agar aralashmaning bir tomchisini filtr qog'ozga tomizib UB-nurlarga tutilsa, dog' nur tarqata boshlaydi. Bu reaksiyaga magniy Mg^{2+} kationi xalaqit beradi, ammo uni EDTA — komplekson eritmasi bilan niqoblash mumkin.

Kaliy ferriperiodat bilan reaksiyasi. Litiy kationlari kaliy ferriperiodatning $K_2[FeJO_6]$ yangi tayyorlangan eritmasi bilan KOH yoki NaOH ishtirokida och sariq cho'kma litiy va kaliy ferriperiodat cho'kmasini hosil qiladi:

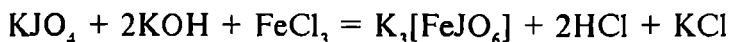


Bu reaksiya litiy kationi uchun maxsus va juda sezgir bo'lib, ochish minimumi 0,05—0,35 mkg. Ishqoriy va ishqoriy yer metallar bu reaksiyaga xalaqit bermaydi, faqat natriy kationini *yuqori konsentratsiyasida* 90—100°C natriy periodat $Na_2H_3JO_6$ oq kristall zarralari hosil bo'lishi hisobiga eritma loyqalanadi. Shuning uchun reaksiya olib borilganda eritmaning haroratini 50°C dan oshirilmaydi. Ammoniy va qator ikki valentlik metall kationlari xalaqit beradi. Ular xalaqit bermasligi uchun 8-oksixinolin ta'sirida (KOH- ishtirokida) cho'ktirib yo'qotiladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi litiy xlorid LiCl, 1—2 tomchi to'yingan natriy xlorid, 2—3 tomchi yangi tayyorlangan $K_2[FeJO_6]$ eritmasidan qo'shiladi va 50°C gacha isitiladi. Bunda avval loyqalanish keyin sariq cho'kma hosil bo'lishi kuzatiladi.

Kaliy ferriperiodat reagentini tayyorlash uchun 2,3 g kaliy periodat KJO_4 10 ml 2 molarlik KOH eritmasi va 40 ml suv aralashmasida eritiladi. Shu eritmaga, aralastirib turib, 12 ml 0,1 molarlik (2,7% lik) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ni 0,2 molarlik HCl kislotadagi eritmasidan qo'shiladi. Aralashmaning hajmi 100 millilitr bo'lguncha 2 molarlik KOH eritmasi qo'shiladi.

Kaliy ferriperiodatni hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha:

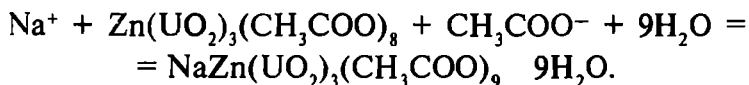


Litiy kationini boshqa, ba'zi reaksiyalari. Litiy kationi ammoniy steorat $CH_3(SN_2)_{16}COONH_4$ bilan oz eruvchan litiy steoratini $CH_3(CH_2)_{16}COOLi$ hosil qiladi. Ruxuranilasetat

$Zn(VO_2)_3(CH_3COO)_8$ bilan sarg'ish yashil cho'kma $LiZn(VO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, kaliy geksagidroksostibat $K[Sb(OH)_6]$ bilan oq cho'kma $Li[Sb(OH)_6]$, natriy geksanitrokobaltat $Na_3[Co(NO_2)_6]$ bilan $Li_3[Co(NO_2)_6]$ sariq cho'kma hosil qiladi.

Natriy kationining Na^+ analitik reaksiyalari. Natriy kationi uchun faqat bir necha analitik reaksiyalar mavjud.

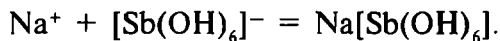
Ruxuranilasetat bilan mikrokristalloskopik (farmakopeya) reaksiyasi. Natriy kationlari ruxuranilasetat $Zn(VO_2)_3(CH_3COO)_8$ bilan sirka kislotasi ishtirokida sariq rangli natriyruxuranilasetat $NaZn(VO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ kristall cho'kma hosil qiladi.



Natriyruxuranilasetat mikroskop ostida yaqqol ko'rinadigan tetraedr va oktaedr shaklidagi kristallar hosil qiladi. Ochish minimumini 0,8 mkg reaksiya yuqori sezgirlikka ega. Bu reaksiyaga Li^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlarini eritmadagi miqdori 5 mg/ml dan ortiq bo'lsa xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Buyum oynasiga bir tomchi $NaCl$ eritmasidan tomizib, tomchining chetlarida oqarib quruq tuz ko'ringuncha, sekin bug'latiladi va ruxuranilasetatning sirka kislotalik eritmasidan bir tomchi tomiziladi. 2—3 daqiqadan so'ng mikroskop ostida oktaedr va tetraedr shaklidagi sariq kristallar kuzatiladi.

Kaliy geksagidroksostibat (V) bilan mikrokristalloskopik reaksiya. Natriy kationlari kaliy geksagidroksostibat (V) $K[Sb(OH)_6]$ bilan neytral sharoitda ($pH \approx 7$) natriy geksagidroksostibat (V) oq, mayda kristallik cho'kma hosil qiladi:



Suyultirilgan eritmalardan cho'kma sekin hosil bo'ladi yoki butunlay hosil bo'lmasligi ham mumkin. Kuchli ishqoriy muhitda cho'kma hosil bo'lmaydi, kuchli kislotali muhitda esa oq kristall cho'kma emas balki amorf (iviq) metasurma kislotasi $HSbO_3$ cho'kmasi hosil bo'ladi. Uni natriy geksagidroksostibat (V)

cho'kmasi deb o'ylash mumkin. Shuning uchun oq cho'kma hosil bo'lishini o'zi Na^+ kationi borligini isbotlovchi dalil bo'la olmaydi. Mikroskop ostida cho'kma zarralarini kuzatib ularni kristallik ekanligiga qanoat hosil qilish kerak. Reaksiya, probirkani sovitib olib boriladi.

Eritmada nitrat ionlari NO_3^- bo'lsa, cho'kmani ajralishi sekinlashadi.

Reaksiyani sezgirligi kichik bo'lib, *faqat natriy kationini katta konsentratsiyalarida ijobiy samara berishi mumkin*. Litiy, ammoniy, magniy kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Buyum oynasiga NaCl konsentrik eritmasidan bir tomchi va bir tomchi kaliy geksagidroksostibat (V) eritmasidan tomizib, 3—5 daqiqa o'tgach mikroskop ostida hosil bo'lgan kristallar kuzatiladi.

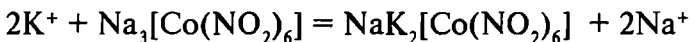
Alanga rangini o'zgartirish (farmakopeya) reaksiyasi. Natriy tuzlari va tarkibida natriy kationi bo'lgan birikmalar gaz alangasida sariq rang paydo etadi. Reaksiya sezgirligi yuqori bo'lib ochish minimumi $1 \cdot 10^{-4}$ mkg.

Bajarish uslubi. Grafit sterjin uchida (yoki nixrom, platina simning uchida) natriy tuzining bir necha kristallari olovga kiritiladi. Havo rang alangada sariq rang paydo bo'ladi. Rang bir necha sekund davomida saqlanadi.

Kaliy kationining K^+ analitik reaksiyalari. Ko'p hollarda kaliy kationlari natriy geksanitrokobaltat (III) $\text{Na}_3[\text{So}(\text{NO}_2)_6]$, natriy qo'rg'oshin geksanitrokuprat (II) $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$, natriy gidrotartrat $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ hamda gaz alangasida binafsha rang hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi.

Har doim ammoniy kationi NH_4^+ kaliy kationini ochishga xalaqit beradi, shuning uchun kaliy kationi ochilishidan avval eritmada ammoniy kationi ochilgan bo'lsa, u yo'qotiladi.

Natriy geksanitrokobaltat (III) bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Kaliy kationlari konsentratsiyasi yetarli darajada (kattaroq) bo'lgan eritmada suvda eruvchan $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ reagenti bilan neytral yoki sirka kislotali muhitda $\text{NaK}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ tarkibli sariq kristall cho'kma hosil qiladi.



Suyultirilgan eritmalardan choʻkma sekin hosil boʻladi. Kuchli kislotali muhitda qarorsiz, tez parchalanuvchi $H_3[Co(NO_2)_6]$ kislota hosil boʻladi. Ishqoriy sharoitda qoʻngʻir kobalt (III) gidroksidi $Co(OH)_3$ hosil boʻladi.

Reaksiyani bajarish uchun $Na_3[Co(NO_2)_6]$ ning yangi tayyorlangan eritmasi ishlatilishi lozim, chunki vaqt oʻtishi bilan eritmadagi reagent parchalanadi. Shisha tayoqcha bilan probirka devorlarini ishqalansa $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ choʻkmani hosil boʻlishi tezlashadi.

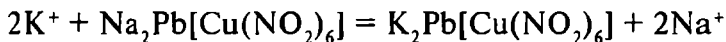
Kumush kationlari Ag^+ ishtirokida yanada oz eriydigan $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ choʻkma hosil boʻladi, shuning uchun eritmada kumush kationlarini boʻlishi reaksiya sezgirligini oshiradi.

Ochish minimumi 4 mkg; suyultirish chegarasi $13 \cdot 10^3$ ml/g.

Li^+ va NH_4^+ kationlari ham sariq choʻkma hosil qilgani sababli K^+ kationini ochishga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga kaliy tuzining konsentrik eritmasidan 2 tomchi olib unga 2 tomchi $Na_3[Co(NO_2)_6]$ yangi tayyorlangan, konsentrik eritmasidan qoʻshiladi. Sariq rangli $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ choʻkma hosil boʻladi. Agar choʻkma hosil boʻlmasa, probirka devorlari shisha tayoqcha bilan ishqalanadi.

Natriy va qoʻrgʻoshin geksanitrokuprat (II) bilan mikrokrystalloskopik reaksiyasi. Kaliy kationlari neytral sharoitda $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ bilan kaliy, qoʻrgʻoshin geksanitrokuprat (II) $K_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ qora choʻkmasini hosil qiladi, mikroskop ostida kub shaklidagi kristallar koʻrinadi.

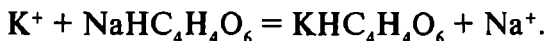


Reaksiya juda sezgir: ochish minimumi 0,15 mkg, suyultirish chegarasi $6,6 \cdot 10^3$ ml/g. NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ lar ham bu reagent bilan qora choʻkma hosil qilgani sababli K^+ kationini ochishga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Buyum oynasiga bir tomchi kaliy tuzining eritmasidan tomizib tomchining chetlari oqarib qolguncha bugʻlatiladi, uy haroratigacha sovitiladi va bir tomchi

$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ eritmasidan qo‘shiladi. 1–2 daqiqa o‘tgach mikroskop ostida qora rangli kub shaklidagi kristallar hosil bo‘lishini kuzatish mumkin.

Natriy gidrotartrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Kaliy kationlari natriy gidrotartrat $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (vino kislotasi $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ va natriy asetat CH_3COONa aralashmasi) ta‘sirida neytral muhitda oz eruvchan kaliy gidrotartrat $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ oq kristall cho‘kmasini hosil qiladi:



Shisha tayoqcha bilan probirka devorlari ishqalansa, cho‘kma hosil bo‘lishi tezlashadi.

Cho‘kma kislotalarda vino kislotasini, ishqorlarda tartarat tuzlarini hosil qilib eriydi. Masalan, kaliy tartrat $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ o‘rta tuzi hosil bo‘ladi.

Ochish minimumi 50 mkg, suyultirish chegarasi $\sim 10^3$ ml/g. NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

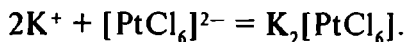
Reaksiyani mikrokristalloskopik usulda bajarish mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2–3 tomchi kaliy tuzining eritmasidan 2 tomchi natriy gidrotartrat tomizib, probirka devorlari shisha tayoqcha bilan ishqalanadi. Biroz vaqt o‘tgach, oq kristallik cho‘kma hosil bo‘ladi.

Alanga rangini o‘zgartirish (farmakopeya) reaksiyasi. Kaliyning tuzlari va boshqa birikmalari gaz alangasiga kiritilsa, alangada binafsha rang paydo bo‘ladi.

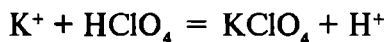
Bajarish uslubi. Grafit sterjen (yoki nixrom, platina simining) uchida gaz alangasiga kaliy xlorid (yoki boshqa tuzlari) kristallaridan kiritilsa, alangada binafsha rang paydo bo‘ladi.

Kaliy kationining boshqa reaksiyalari. Natriy geksaxlorp-latinat (IV) $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ va tegishli kislota bilan kaliy kationlari kaliy geksaxlorp-latinat (IV) sariq kristall cho‘kma hosil qiladi:

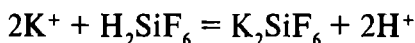


Ochish minimumi ~ 25 mkg. NH_4^+ kationi ham bu regent bilan cho‘kma hosil qilgani sababli K^+ kationini ochishga xalaqit beradi.

Perxlorat kislota bilan kaliy kationlari oq kristall kaliy perxlorat cho'kmasini hosil qiladi:

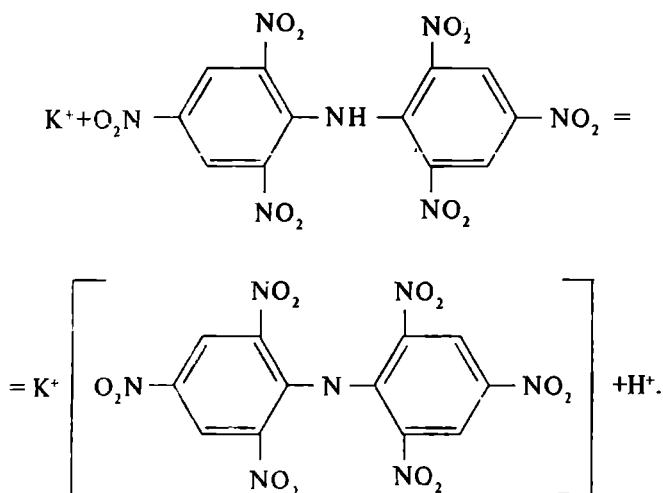


Silikatftorovodorod kislotasi bilan neytral sharoitda kaliy kationlari iviq cho'kma hosil qiladi:



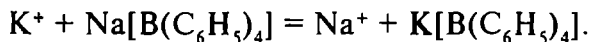
Ammoniy kationlari bu reaksiyaga xalaqit bermaydi.

Dipikrilamin bilan kaliy kationlari qizil - to'q sariq cho'kma hosil qiladi:



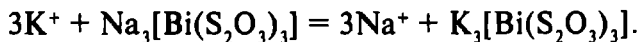
Ammoniy kationi dipikrilamin bilan shu rangdagi cho'kma hosil qilgani sababli K^+ kationini ochishga xalaqit beradi. Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} kationlari xalaqit bermaydi.

Natriy tetrafenilborat $Na[B(C_6H_5)_4]$ kaliy kationlari bilan kaliy tetrafenilborat $K[B(C_6H_5)_4]$ loq mayda kristallik cho'kma hosil qiladi. Cho'kma kislotalarda erimaydi:



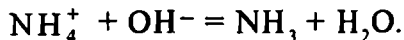
Reaksiya juda sezgir. Ochish minimumi 1 mkg, suyultirish chegarasi $5 \cdot 10^4$ ml/g. Ammoniy kationi ham bu reagent bilan cho'kma hosil qilgani sababli K^+ kationini ochishga xalaqit beradi.

Natriy tritiosulfatovismutat (III) $\text{Na}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ bilan kaliy kationi, suv - etanol eritmasida, kaliy tritiosulfatovismutat (III) $\text{K}_3[\text{Bi}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$ kristall cho'kma hosil qiladi:



Reaksiya juda sezgir, ammo NH_4^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlari xalaqit beradi.

Ammoniy kationining NH_4^+ analitik reaksiyalari. *Ammoniy tuzlarini ishqor ta'sirida parchalanish (farmakopeya) reaksiyasi.* Ammoniy tuzlari ishqor ta'sirida parchalanadi va ammiak gazi ajralib chiqadi:



Ammiak gazi ajralib chiqishi probirkaning og'ziga namlangan qizil lakmus tutilganda uni ko'karishi, fenolftalein indikator eritmasi bilan namlangan filtr qog'ozni qizarishi yoki konsentrik HCl kislotasi bilan namlangan shisha tayoqcha tutilganda uni tutashi (ammoniy xlorid tuzini hosil qilishi) kabi analitik belgilar asosida aniqlanadi:

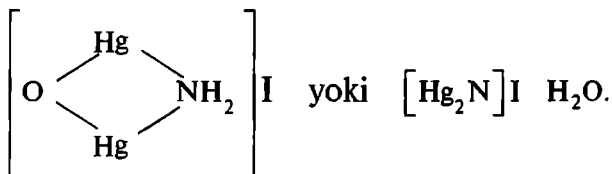


Reaksiya spetsifik va o'ta sezgir bo'lib, ochish minimumi 0,01 mkg, chegaraviy konsentratsiya $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ g/ml, suyultirish chegarasi $\sim 5 \cdot 10^6$ ml/g.

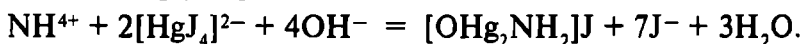
Bajarish uslubi. Probirkaga 5—10 tomchi ammoniy tuzi eritmasidan olib teng miqdorda ishqor eritmasidan qo'shiladi va biroz isitiladi (qaynab ketmasligi, tomchilari sachramasligi shart). Probirkaning og'ziga suv bilan namlangan qizil lakmusni tutib turiladi. Probirka sirtida qolishi mumkin bo'lgan ishqor yuqi lakmusni ko'kartirib qo'yimasligi uchun qog'ozni probirkaga tegmasligi maqsadga muvofiq bo'ladi. Probirkadan ajralib chiqayotgan ammiak gazi qizil lakmus qog'ozini ko'kartiradi. Ammiak gazi ajralishini o'ziga xos (novshadil spirtining) hididan ham bilish mumkin.

Nessler reaktivi — kaliy tetrayodomerkurat (II) tuzi $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ va KOH aralashmasi bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Ammoniy

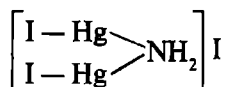
kationlari Nessler reaktivi bilan qizil qo'ng'ir amorf cho'kma hosil qiladi. Cho'kmaning tarkibi, odatda, quyidagicha tasvirlanadi.



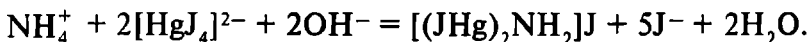
Reaksiya quyidagicha boradi:



Ba'zan cho'kma tarkibini:



tenglamasini esa quyidagi ko'rinishida ham yoziladi:



Reaksiyani sezgirligi yuqori: ochish minimumi 0,05—0,25 mkg, chegaraviy suyultirilgan eritmaning minimal hajmi 0,05 ml. Ammoniy kationlarining miqdori chegaraviy oz miqdorda bo'lsa, eritmada sariq yoki qo'ng'ir rang paydo bo'ladi. Ishqoriy muhitda rangli cho'kma hosil qiluvchi (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} va boshqa) kationlar yoki Nessler reaktivini parchalovchi (Hg^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+}) kationlar NH_4^+ kationini bunday usulda ochishga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Ammoniy tuzi eritmasining 1—2 tomchisiga bir tomchi Nessler reaktivi tomiziladi. Qizil qo'ng'ir amorf cho'kma hosil bo'ladi.

Ammoniy kationining boshqa analitik reaksiyalari. Yuqorida bayon etilganidek, ammoniy kationlari eritmada $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ va $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ bilan sariq rangli tegishlicha $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ va $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$; natriy gidrotartrat $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ bilan oq cho'kma ammoniy-gidrotartrat $\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$; $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ bilan qora cho'kma hosil qiladi va shuning uchun kaliy kationini K^+ ochishga xalaqit beradi.

**Kislota-asos tasnifi bo'yicha birinchi analitik guruh kationlarining
ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari**

Reagent	Kationlar analitik reaksiyalarining mahsulotlari			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
NaOH, KOH				Ammiakgazi NH ₃ ajraladi (Isitilganda ko'proq ajraladi)
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃ oq cho'kma			Qaynatilganda NH ₃ ajralib chiqadi
Na ₂ HPO ₄	Li ₃ PO ₄ oq cho'kma			Qaynatilganda NH ₃ ajralib chiqadi
K[Sb(OH) ₆]	(konsentrik eritmasidan) oq Li[Sb(OH) ₆] kristallik cho'kma	Na[Sb(OH) ₆] kristallik cho'kma		H[Sb(OH) ₆] oq amorf cho'kma
H ₂ [PtCl ₆], Na ₂ [PtCl ₆]			K ₂ [PtCl ₆] sariq kristallik cho'kma	(NH ₄) ₂ [PtCl ₆] sariq kristallik cho'kma

Reagent	Kationlar analitik reaksiyalarining mahsulotlari			
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺
Na ₃ [CO(NO ₂) ₆]	Li ₃ [CO(NO ₂) ₆] sariq cho'kma		NaK ₂ [CO(NO ₂) ₆] sariq kristallik cho'kma	Na(NH ₄) ₂ [CO(NO ₂) ₆] sariq kristallik cho'kma
Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]			K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆] qora kristallik cho'kma	Qora cho'kma
Zn(UO ₂)Ac ₈	LiZn(UO ₂) ₃ Ac ₉ sarg'ish-yashil kristallik cho'kma	NaZn(UO ₂) ₃ Ac ₉ · 9H ₂ O sariq yoki yashil-sariq kristallik cho'kma		
NH ₄ F, NaF	LiF oq amorf cho'kma			
Nessler reaktivi K ₂ [HgJ ₄]+KOH				[OHg ₂ NH ₂]J qizil-qo'ngir amorf cho'kma
NaHC ₄ H ₄ O ₆			KHC ₄ H ₄ O ₆ kristallik cho'kma	
Alanga rangi	Qirmizi-qizil	Sariq	Binafsha	

* Ac — asetat anioni CH₃COO⁻

Agar tekshiriluvchi eritmada ammoniy kationi ochilgan bo'lsa, natriy va kaliy kationlarini ochishdan avval ammoniy kationlari yo'qotilishi shart. NH_4^+ kationini yo'qotish 12- bobda (12.2.1 ga qarang) va 13- bobda (13.2.1 ga qarang) yozilgan tartibda bajariladi.

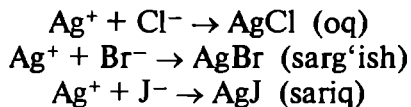
14.1- jadvalda birinchi guruh kationlarini ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari haqida ma'lumotlar keltirilgan.

14.3. Kislota-asos tasnifiga ko'ra ikkinchi analitik guruh

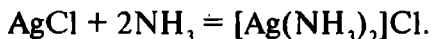
Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationlarining analitik reaksiyalari

Kumush kationining Ag^+ analitik reaksiyalari. Kumush kationlari ko'pchilik reagentlar bilan turli cho'kmalar hosil qiladi. Kumush kationini ochish uchun, odatda, Cl^- , Br^- , J^- , CrO_4^{2-} anionlari bilan cho'kma hosil qilish hamda oksidlanish qaytarilish reaksiyalaridan (masalan, formaldegid HCHO bilan "kumush ko'zgu" reaksiyasi) foydalaniladi.

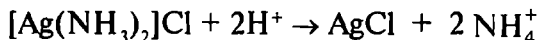
Eruvchan xloridlar (farmakopeya), bromidlar va yodidlar bilan reaksiyasi. Kumush kationlari suvda eruvchan xlorid, bromid va yodidlar bilan tegshli AgCl oq, AgBr — sarg'ish, AgJ — sariq cho'kmalar hosil qiladi:



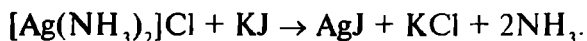
Kumush xloridi konsentrik ammiakda $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ kompleksi hosil qilib eriydi.



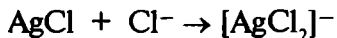
Bu kompleks birikma eritmasiga kislota qo'shilsa yana oq loyqalanish kuzatiladi, ya'ni AgCl cho'kadi:



Shu kompleksning eritmasiga kaliy yodid eritmasidan qo'shilsa, kumush yodid AgJ cho'kmasi hosil bo'ladi:



AgCl cho'kmasi konsentrik HCl eritmasida va xloridlarni konsentrik eritmalarida, hamda kaliy sianid. KSN, natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmalarida kompleks hosil qilib eriydi:



Konsentrik ammiakda, AgBr oz eriydi AgJ esa butunlay erimaydi.

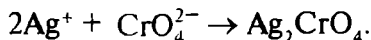
Kumush kationlarini xlorid ionlari bilan ochishga Cu^{2+} , Au^{2+} , Tl^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} kationlari yomon eruvchan xloridlar hosil qilishi sababli, xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Bir probirkaga 2—3 tomchi NaCl eritmasidan ikkinchisiga shuncha NaBr va uchinchisiga KJ eritmalaridan olinadi. Har bir probirkaga 3—5 tomchidan kumush nitrat AgNO_3 eritmasidan tomiziladi. Eritma loyqalanib tegishlicha AgCl, AgBr va AgJ cho'kmalarni hosil bo'lishi kuzatiladi.

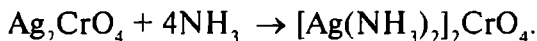
Cho'kmalarga konsentrik ammiak eritmasidan 5—10 tomchi tomizib ularni eruvchanligi o'rganiladi. Bunda AgCl cho'kmasi to'liq, AgBr qisman erishi, AgJ erimasligi kuzatiladi.

Birinchi probirkadagi AgCl ammiakda erishidan hosil bo'lgan eritma ikkiga bo'linadi. Ularni biriga bir necha tomchi HNO_3 boshqasiga KJ eritmasidan tomizilganda tegishlicha AgCl va AgJ cho'kmalari hosil bo'ladi.

Xromat ionlari CrO_4^{2-} bilan reaksiyasi. Kumush kationlari Ag^+ xromat CrO_4^{2-} ionlari bilan neytral sharoitda ($\text{pH} \approx 6,5-7,5$) kumush xromat qizg'ish - g'ishtrang cho'kma hosil qiladi:



Cho'kma kislotalarda eriydi. Konsentrik ammiakda ham kumushni ammiakli kompleksini hosil qilib eriydi:



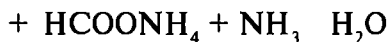
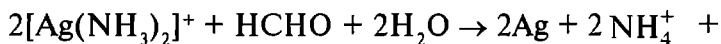
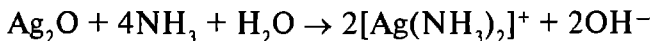
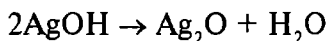
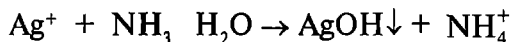
Shu reaksiya ishqoriy sharoitda olib borilsa, kumush xromatining o'rniga kumush oksidi Ag_2O hosil bo'ladi. Sirka kislotali

muhitda qizil - qo'ng'ir rangli kumush dixromati $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_7$ hosil bo'ladi.

Oz eruvchan xromatlar hosil qiluvchi barcha kationlar (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_4^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} va boshqalar) bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi kumush nitrati AgNO_3 eritmasidan olib 1—2 tomchi kaliy xromat eritmasidan tomizilsa, qizil - g'isht rang cho'kma hosil bo'ladi.

Formaldegid HCHO bilan "kumush ko'zgu" (farmakopeya) reaksiyasi. Qaytaruvchilar ta'sirida kumush kationlari kumush metalligacha qaytariladi, ajralgan kumush probirka devorlariga yopishib yaltiroq ko'zgu hosil qiladi. Qaytaruvchi sifatida formaldegidni suyultirilgan eritmasi (ammiakli muhitda) ishlatiladi. Eritma bir oz isitiladi (kuchliroq isitilganda kumush qora-qo'ng'ir cho'kma holida ajraladi). Avvalo Ag^+ kationi ammiak bilan kumush gidroksidini AgOH hosil qiladi va qora - qo'ng'ir rangli kumush oksidiga Ag_2O aylanadi. U esa ortiqcha NH_3 da erib ammiakli kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ hosil qiladi. Nihoyat ammiakli kompleks formaldegid bilan kumush metalligacha qaytariladi. Reaksiyalar quyidagi tartibda boradi:

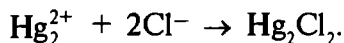


Bu reaksiyaga simob Hg_2^{2+} Hg^{2+} kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. (Xromli aralashmada tozalanib, distillangan suv bilan yuvib) *Tozalangan* probirkaga 3—4 tomchi kumush nitrat eritmasidan olib, bir necha tomchi ammiak eritmasidan hosil bo'lgan Ag_2O cho'kma erib ketguncha qo'shiladi. So'ngra bir necha tomchi formaldegidni suyultirilgan eritmasidan qo'shib bir oz isitiladi (probirka qizib ketmasligi shart). Probirka devorlari kumush metallining yupqa yaltiroq pardasi bilan qoplanadi.

Kumush kationining boshqa reaksiyalari. Vodorod sulfidi yoki eruvchan sulfidlar bilan kumush kationlari qora-qo'ng'ir kumush sulfidi Ag_2S cho'kmasini hosil qiladi; ishqorlar bilan Ag_2O ; kaliy tiosionat yoki boshqa eruvchan tiosionatlar bilan ortiqcha reagentda erib ketadigan kumush tiosionati AgNCS oq cho'kmasini hosil qiladi; natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan, ortiqcha reagentda erib ketadigan, kumush tiosulfati $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ oq cho'kmasini hosil qiladi; natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 bilan sariq rangli kumush ortofosfat Ag_3PO_4 cho'kmasini; kaliyni ferrosianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ va ferrisianid $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tuzlarining eritmalari bilan $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oq va $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ qizil - g'isht rang cho'kma hosil qiladi. Kumush kationi Ag^+ ditizon bilan rangli kompleks hosil qiladi. Kumush kationini boshqa reaksiyalari ham ma'lum.

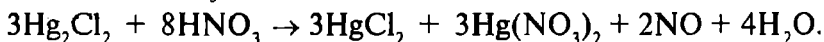
Simob (I) kationining Hg_2^{2+} analitik reaksiyalari. *Xlorid ioni bilan reaksiyasi.* Simob (I) kationlari Hg_2^{2+} xlorid ionlari bilan kalomel Hg_2Cl_2 oq cho'kma hosil qiladi.



Yorug'lik ta'sirida, mayin dispersli simob metalli ajralishi hisobiga, cho'kma qorayadi:



Cho'kma suyultirilgan HNO_3 eritmasida erimaydi, ammo konsentrik HNO_3 eritmasida erib ketadi:



Kalomel cho'kmasiga ammiak eritmasidan qo'shilganda mayin dispersli simob metalli ajralishi hisobiga oq cho'kma qorayadi:

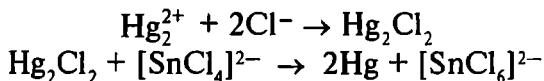


Kalomel hosil bo'lishi va uni ammiak ta'sirida qorayishi simob (I) ni kasrli usulda ochishda qo'llaniladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi simob (I) nitrati $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan olib teng miqdorda natriy xlorid eritmasidan tomiziladi. Oq cho'kma, kalomel hosil bo'ladi. Cho'kmani ikki probirkaga bo'lib, biriga konsentrik nitrat kislotaga qo'shilganda cho'kma erib ketadi. Ikkinchi qismiga bir necha tomchi ammiak qo'shiladi va cho'kmani qorayishi kuzatiladi.

Hg_2^{2+} kationini simob metalligacha qalay (II) xloridi bilan qaytarish. Simob (I) kationlari qaytaruvchilar ta'sirida simob metalligacha qaytariladi.

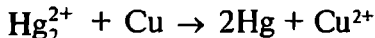
Masalan: Hg_2^{2+} qalay (II) xlorid ta'sirida avval oq cho'kma kalomel Hg_2Cl_2 hosil qiladi va sekin, asta Hg_2^{2+} ni qalay (II) bilan qaytarilishi hisobiga mayin dispersli simob metalli ajraladi:



Bu reaksiyaga simob (II) (u ham qalay (II) bilan qaytarilishi mumkin) kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga ~ 2 tomchi simob (I) nitrati $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan olib, ~ 2 tomchi qalay (II) xlorid tomiziladi. Kalomel — oq cho'kmasi hosil bo'lib, uning rangi simob metalli ajralishi hisobiga sekin asta qoraya boshlaydi.

Hg_2^{2+} kationini mis metalli bilan qaytarish. Hg_2^{2+} kationlari mis metalli ta'sirida simob metalligacha qaytariladi va mis bilan mis amalgamasini (simobli birikma) hosil qiladi:



Bu reaksiyaga aynan shunday analitik samara beruvchi Hg_2^{2+} kationlari xalaqit beradi.

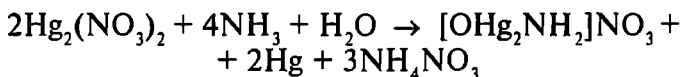
Kumush kationlaridan farqli o'laroq bu reaksiyada, isitilganda simob ucha boshlaydi.

Bajarish uslubi. Jilvir bilan yoki ammiak eritmasi bilan tozalangan mis plastinkasiga (masalan, mis tangaga) bir tomchi $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan tomiziladi. Biroz vaqt o'tgach tomchi tushgan sathda kul rang dog' hosil bo'ladi. Shu dog' yumshoq mato yoki filtr qog'oz bilan artilsa, yaltiroq bo'lib qoladi.

Agar mis chaqani $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasiga biroz muddat tushirib so'ngra uni olib filtr qog'ozida artilsa, chaqani hammasi "kumush" kabi yaltiroq bo'lib qoladi.

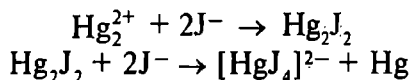
Suvli ammiak bilan reaksiyasi. Simob Hg_2^{2+} kationlari ammiakning suvli eritmasi bilan mayin dispersli simob metalli va

$[\text{OHg}_2\text{NH}_2]\text{NO}_3$ tarkibli tuzdan iborat qora cho'kma hosil qiladi. Agar simob (I) nitrati olinsa reaksiya quyidagicha boradi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi simob (I) nitrati $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ olib 5 tomchi ammiak eritmasi qo'shilsa, qora cho'kma hosil bo'ladi.

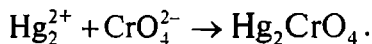
Yodid ion bilan reaksiyasi. Hg_2^{2-} kationlari yodid ion J^- bilan yashil rangli simob (I) yodidini Hg_2J_2 hosil qiladi. Ortiqcha reagent ta'sirida rangsiz tetrayodomerkurat (II) ion $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ va mayin dispersli simob metallining qora cho'kmasi hosil bo'ladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan olib bir tomchi kaliy yodid KJ eritmasidan tomizilsa, yashil cho'kma hosil bo'ladi.

Ortiqcha (5—10 tomchi) KJ eritmasi qo'shilganda, probirkaning tubida rangsiz eritma ostida simob metallining qora cho'kmasi hosil bo'ladi.

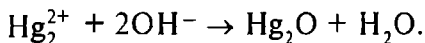
Xromat ion bilan reaksiyasi. Hg_2^{2+} kationlari xromat ion CrO_4^{2-} bilan qizil g'isht rang, simob (I) xromati Hg_2CrO_4 cho'kmasini hosil qiladi.



Oz eruvchan xromat hosil qiluvchi barcha (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} va boshqa) kationlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan olib, 1—2 tomchi kaliy xromat K_2CrO_4 eritmasidan tomiziladi. Qizil cho'kma simob (I) xromati hosil bo'ladi.

Ishqor bilan reaksiyasi. Ishqorlar (KOH, NaOH) ta'sirida eritmadagi Hg_2^{2+} kationi, qora cho'kma simob (I) oksidi Hg_2O hosil qiladi.



Cho'kma nitrat va konsentrik sirka kislotada eriydi.

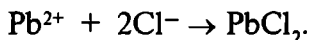
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan olib, 2—3 tomchi NaOH yoki KOH eritmasidan qo'shiladi. Simob (I) oksidi — qora cho'kma hosil bo'ladi.

Simob (I) kationining boshqa reaksiyalari. Simob Hg_2^{2+} kationlari: sulfid ioni S^{2-} bilan qora $\text{HgS} + \text{Hg}$; yodat ioni JO_3^{3-} bilan sariq $\text{Hg}_2(\text{JO}_3)_2$; oksalat ioni $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ bilan oq $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$; fosfat ioni bilan oq $(\text{Hg}_2)_3(\text{PO}_4)_2$; karbonat ioni bilan sariq Hg_2CO_3 ($\text{Hg}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HgO} + \text{Hg} + \text{CO}_2$ parchalanishi hisobiga qorayadi) va $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ hamda $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan tegishli och sariq va sarg'ish yashil rangli simob ferro- va ferrisianidlarini hosil qiladi.

Difenilkarbazid bilan Hg_2^{2+} kationi ko'k rangli kompleks hosil qiladi.

Qo'rg'oshin kationining Pb^{2+} analitik reaksiyalari. Qo'rg'oshin kationining analitik samara beradigan ancha reaksiyalari mavjud.

Xlorid ioni bilan reaksiyasi. Qo'rg'oshin kationlari xloridlar bilan ($\text{pH} < 7$ bo'lgan muhitda) qo'rg'oshin xloridi PbCl_2 oq cho'kmasini hosil qiladi:



Qo'rg'oshin xloridi suvda sezilarli darajada eriydi, ayniqsa isitilganda, shuning uchun xlorid ionlari ta'sirida eritmadagi qo'rg'oshin kationlarini Pb^{2+} barchasini to'liq cho'ktirib bo'lmaydi.

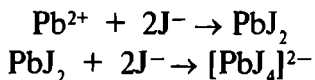
Qo'rg'oshin xlorid cho'kmasi issiq suvda eriydi, sovitilganda eritmadan yana qo'rg'oshin xloridi cho'kadi, ammo sekin sovish jarayonida uning ignasimon kristallari hosil bo'ladi.

Suyultirilgan ishqoriy eritmalardan qo'rg'oshin gidroksidi cho'kadi; konsentrik ishqoriy eritmalardan qo'rg'oshin xlorid cho'kmasi hosil bo'lmaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi qo'rg'oshin nitrati $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan olib, 3—4 tomchi natriy xlorid eritmasidan qo'shiladi. Qo'rg'oshin xloridning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan aralashmaga $\sim 1,5$ ml distillangan suv qo'shib, cho'kma eriguncha isitiladi. Eritma sovitilganda undagi qo'rg'oshin xloridi kristallar holida cho'kadi.

Yodid ioni bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Qo'rg'oshin kationlari yodid ioni bilan sariq cho'kma PbJ_2 hosil qiladi. Cho'kma reagentning ortiqcha miqdorida, tetrayodoplyumbat (II) ionlarini $[PbJ_4]^{2-}$ hosil qilib eriydi:

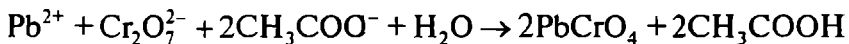
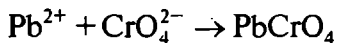


Qo'rg'oshin yodid cho'kmasi istilganda suvda va sirka kislotasida eriydi. Issiq eritma sovitilganda qo'rg'oshin yodidning tillarang - sariq chiroyli kristallari hosil bo'ladi (*tilla yomg'ir reaksiyasi*) bu reaksiyaga Cu^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi qo'rg'oshin nitrat $Pb(NO_3)_2$ eritmasidan olib 3 tomchi kaliy yodid KJ eritmasidan qo'shiladi. Qo'rg'oshin yodidning sariq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Aralashmaga bir necha tomchi suv va sirka kislotasi eritmasidan qo'shib cho'kma eriguncha isitiladi. Probirka sekin sovitilsa (sovuq suvga solib qo'yilsa yoki xona haroratida biroz kutib sovitilsa), yaltiroq tillarang - sariq (yengil tangachalar) chiroyli PbJ_2 kristallari hosil bo'ladi.

Xromat ioni va dixromat ioni bilan reaksiyalari. Qo'rg'oshin kationlari xromat ioni $Cr_2O_4^{2-}$ va dixromat ionlari $Cr_2O_7^{2-}$ bilan sirka kislotali muhitda qo'rg'oshin xromat $PbCrO_4$ sariq kristall cho'kmasini hosil qiladi:



Qo'rg'oshin xromat cho'kmasi sirka va suyultirilgan nitrat kislotada, suvli ammiakda erimaydi, ammo ishqorlarda $[Pb(OH)_4]^{2-}$ kompleksini hosil qilib eriydi:

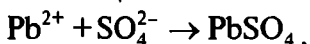


Oz eruvchan xromatlar hosil qiluvchi Ba^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} va boshqa kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

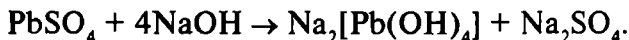
Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi qo'rg'oshin nitrat $Pb(NO_3)_2$ eritmasidan olib, 2—3 tomchi natriy asetat va 3 tomchi

kaliy xromat K_2CrO_4 yoki dixromat $K_2Cr_2O_7$ eritmasidan qo‘shiladi. Qo‘rg‘oshin xromati — sariq kristall cho‘kma hosil bo‘ladi.

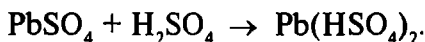
Sulfat ionlari bilan reaksiyasi. Qo‘rg‘oshin kationlari Pb^{2+} eritmadagi sulfat ionlari CrO_4^{2-} bilan oq cho‘kma hosil qiladi:



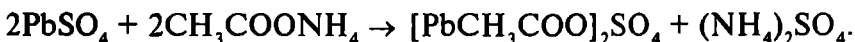
$PbSO_4$ cho‘kmasi kalsiy, stronsiy, bariy sulfatlaridan farqli o‘laroq ishqorlarda, isitilganda eriydi:



Konsentrik sulfat kislotada ham eriydi:



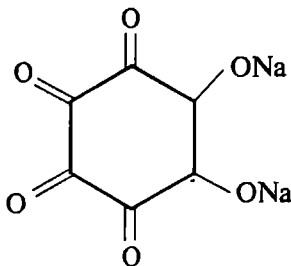
30% ammoniy asetat eritmasida ham eriydi



Qo‘rg‘oshin kationlarini qo‘rg‘oshin sulfat holida ochilishiga oz eruvchan sulfatlar hosil qiluvchi kationlar (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} va boshqalar) xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi $Pb(NO_3)_2$ eritmasidan olib teng miqdorida natriy yoki kaliy sulfat eritmasidan tomiziladi. Oq cho‘kma qo‘rg‘oshin sulfati hosil bo‘ladi. Cho‘kmani ikki qismga ajratib ikkita probirkaga solinadi. Birinchi qismiga ishqor eritmasi boshqasiga ammoniy asetatning 30% lik eritmasidan qo‘shiladi. Ikkala holda ham cho‘kmani erishi kuzatiladi.

Natriy rodizonat $Na_2C_6O_6$ bilan reaksiyasi. Qo‘rg‘oshin kationlari natriy rodizonat — organik reagenti



bilan taqriban $Pb_3(C_6O_6)_2(OH)_2$ tarkibli ko‘k rangli kompleks hosil qiladi va u $pH = 2,8$ (tartratli bufer) muhitda ko‘k rangini qizilga o‘zgartiradi.

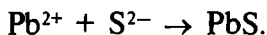
Reaksiya juda sezgir bo'lib, ochish minimumi 0,1 mkg, chegaraviy konsentratsiyasi $2 \cdot 10^{-6}$ g/ml, suyultirish chegarasi $5 \cdot 10^5$ ml/g. Qo'rg'oshin kationlarini juda suyultirilgan eritmalardan ham ochish imkonini beradi.

Reaksiya, odatda, tomchi usulida filtr qog'ozida bajariladi. Mazkur reaksiyaga Ag^+ , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Tl^+ , Sn (II) kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Filtr qog'ozining bo'lakchasiga bir tomchi $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ eritmasi va bir tomchi natriy rodizonatni yangi tayyorlangan 0,2% eritmasidan tomizilsa, ko'k halqa yoki dog' hosil bo'ladi. Dog'ning sirtiga bir tomchi tartratli bufer eritma tomizilsa, dog'ning ko'k rangi qizaradi.

Tartrat bufer eritmasining $\text{pH} = 2,8$ bo'lishi uchun tayyorlangan aralashmaning 1 ml hajmda 0,019 g natriy gidrotartrat va 0,015 g vino kislotasi bo'lishi shart.

Sulfid ionlari bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Qo'rg'oshin kationlari sulfid ionlari S^{2-} bilan qo'rg'oshin sulfidi PbS qora cho'kmasini hosil qiladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi qo'rg'oshin (II) tuzi eritmasidan olib, 2—3 tomchi natriy sulfidi Na_2S yoki vodorod sulfidli suv qo'shilganda qora cho'kma PbS hosil bo'ladi.

Qo'rg'oshin kationining boshqa reaksiyalari. Qo'rg'oshin kationlari: ammiakli suv bilan oq rangli asosli tuz PbOHCl ; ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ bilan — oq PbMoO_4 ; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan — oq ranglida qo'rg'oshin ferrosianidi $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; Na_2HPO_4 bilan oq $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ va boshqa qator birikmalar bilan cho'kmalar hosil qiladi.

Qo'rg'oshin kationlari organik reagent — ditizon bilan ham juda sezgir analitik reaksiya beradi. Ditizonning xloroformdagi eritmasini qo'rg'oshin tuzlari eritmasi bilan aralashtirilsa, qo'rg'oshinning qizil rangli ditizonatlik kompleksi hosil bo'ladi va suv qatlamidan organik erituvchi qatlamiga — xloroformga ekstraksiyalanib, unda qizil rang paydo qiladi. Ochish minimumi 0,04 mkg.

Bu reaksiyaga Cu^{2+} , Ag^{2+} , Zn^{2+} va boshqa ba'zi kationlar xalaqit beradi.

Qo'rg'oshin kationlari boshqa organik reagentlar bilan ham komplekslar hosil qiladi.

14.2- jadvalda kationlarning ba'zi analitik reaksiyalarning mahsulotlari haqida ma'lumotlar keltirilgan.

14.2- jadval

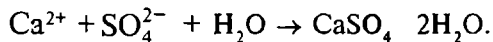
Kislota-asos tasnifi bo'yicha ikkinchi analitik guruh kationlarining ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari

Reagent	Kationlar analitik reaksiyalarining mahsulotlari		
	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}
HCL xloridlar	AgCl oq cho'kma. NH_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN eritmalarida eriydi	Hg_2Cl_2 oq cho'kma. NH_3 ta'sirida qorayadi	PbCl_2 oq cho'kma. Issiq suvda eriydi
H_2SO_4 sulfatlar	Ag_2SO_4 oq cho'kma (konsentrik eritmalaridan)	Hg_2SO_4 oq cho'kma (konsentrik eritmalaridan)	PbSO_4 oq cho'kma. Ishqor, ammoniy asetat, konsentrik HCl va H_2SO_4 larda eriydi
H_2S yoki Na_2S (NH_4) ₂ S $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Ag_2S qora cho'kma HNO_3 da eriydi	Hg_2S qora cho'kma $\text{HgS} + \text{Hg}$ ga parchalanadi	PbS qora cho'kma HNO_3 da eriydi
NaOH, KOH	Ag_2O qo'ng'ir cho'kma NH_3 eritmasida eriydi	Hg_2O qora cho'kma	Pb(OH)_2 oq cho'kma. Ishqorda eriydi
Suvli ammiak	Ag_2O qo'ng'ir cho'kma. Ammiak eritmasida eriydi	$\text{Hg} + \text{HgNH}_2\text{Cl}$ qora cho'kma	Pb(OH)_2 oq cho'kma. Ishqorda eriydi

Reagent	Kationlar analitik reaksiyalarining mahsulotlari		
	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Ag ₂ CO ₃ sariq cho'kma. Ammiak eritmasida eriydi	Hg ₂ CO ₃ sariq cho'kma. Parchalanadi: HgO+Hg+CO ₂ ↑	Pb ₂ (OH) ₂ CO ₃ oq cho'kma. Ishqorlarda eriydi
Na ₂ HPO ₄	Ag ₃ PO ₄ sariq cho'kma. Ammiak eritmasida eriydi	Hg ₂ HPO ₄ oq cho'kma. HNO ₃ da eriydi	Pb ₃ (PO ₄) ₂ oq cho'kma. HNO ₃ va ishqorlarda eriydi
KJ	AgJ sariq cho'kma. Na ₂ S ₂ O ₃ , KCN eritmalarida eriydi	Hg ₂ J ₂ sarg'ish-yashil cho'kma. Parchalanadi: Hg+HgJ ₂	PbJ ₂ tillarang sariq cho'kma. Issiq suvda, ortiqcha KJ va sirka kislotadaeriydi
K ₂ Cr ₂ O ₇ + CH ₃ COONa	Ag ₂ CrO ₄ qizil g'isht rang cho'kma. Ammiak eritmasida eriydi	Hg ₂ CrO ₄ qizil cho'kma. HNO ₃ da eriydi	PbCrO ₄ sariq cho'kma. Ishqorlarda eriydi
Kuchli qaytaruvchilar	Ag Qora cho'kma	Hg Qora cho'kma	Pb Qora cho'kma

14.4. Kislota-asos tasnifi bo'yicha uchinchi analitik guruh Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ kationlarining analitik reaksiyalari

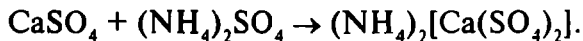
Kalsiy kationining analitik reaksiyalari. *Sulfat ion bilan reaksiyalari.* Kalsiy kationlari sulfat ionlari bilan suvda oz eruvchan, to'yingan eritmasidan sekin kristallanib igna shaklida gips CaSO₄ × 2H₂O kristallarini hosil qiluvchi kalsiy sulfatni hosil qiladi:



Kalsiy sulfatning suvdagi eruvchanligi suv-etanol aralash erituvchidagi eruvchanligidan katta, shu sababdan Ca²⁺

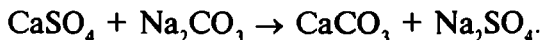
kationlarini to'liqroq cho'ktirish uchun cho'ktirish vaqtida eritmaning hajmiga teng hajmda etanol qo'shiladi.

Kalsiy sulfat cho'kmasi kislota va ishqorlarda erimaydi, ammo ammoniy sulfat to'yingan eritmasida $(\text{NH}_4)_2[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]$ kompleksini hosil qilib eriydi:



Shu reaksiya asosida Ca^{2+} kationlari Sr^{2+} va Ba^{2+} kationlaridan ajratiladi.

Kalsiy sulfat cho'kmasi eruvchan karbonatlar, masalan, soda Na_2CO_3 bilan qaynatilsa, u kalsiy karbonatga aylanadi:

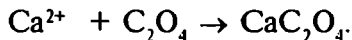


Kalsiy karbonat esa kislotalarda eriydi. Shuning uchun CaSO_4 ni soda eritmasida qaynatib, hosil bo'lgan CaCO_3 ni eritish amali kalsiy (va stronsiy, bariy kationlari bilan birgalikda) kationlarini boshqa guruh kationlaridan ajratish va eritmaga o'tkazish maqsadida ishlatiladi.

Kalsiy kationlarini sulfat ionlari bilan reaksiyasi odatda mikrokristalloskopik usulda bajariladi. Suyultirish chegarasi $2,5 \cdot 10^4$ ml/g.

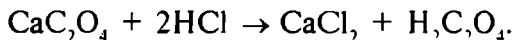
Bajarish uslubi. CaCl_2 eritmasining bir tomchisini buyum oynasiga tomizib, bir tomchi sulfat kislota eritmasidan qo'shib bir oz bug'latiladi. Mikroskop ostida igna shaklidagi gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kristallarining to'plamlari hosil bo'lgani kuzatiladi.

Ammoniy oksalat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Kalsiy kationlari Ca^{2+} ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bilan kalsiy oksalat CaC_2O_4 oq kristall cho'kmasini hosil qiladi:



Reaksiyani kuchsiz kislotali muhitda ($\text{pH} \approx 6-6,5$), sirka kislotasi ishtirokida (unda kalsiy oksalat erimaydi) olib boriladi.

CaC_2O_4 cho'kmasi ammiak eritmasida erimaydi, ammo suyultirilgan mineral kislotalarda erib, shovul kislotasini hosil qiladi:

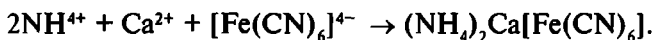


Ochish minimumi — 100 mkg, suyultirish chegarasi $6 \cdot 10^4$ ml/g (boshqa ma'lumotlarga ko'ra $\sim 3 \cdot 10^5$ ml/g).

Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} kationlari shu kabi cho‘kma hosil qilgani sababli bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3 tomchi CaCl_2 eritmasidan olib, bir tomchi sirka kislotasi va 3 tomchi ammoniy oksalat eritmasidan qo‘shiladi. Oq kristall cho‘kma, kalsiy oksalat hosil bo‘ladi.

Kaliy geksasianoferrat (II) bilan reaksiyasi. Kalsiy kationi Ca^{2+} kaliy geksasianoferrat (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan qaynaguncha istilganda, ammoniy kationlari ishtirokida $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tarkibli oq kristall cho‘kma hosil qiladi:

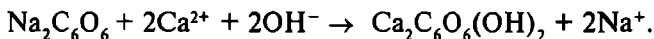


Hosil bo‘lgan cho‘kma sirka kislotada erimaydi.

Ochish minimumi — 25 mkg, suyultirish chegarasi — $2 \cdot 10^3$ ml/g. Bu reaksiyaga Ba^{2+} va boshqa ferrosianidlari suvda oz eruvchan kationlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi CaCl_2 to‘yingan eritmasidan, 2—3 tomchi ammiak eritmasidan solib, qaynaguncha isitiladi va 5—6 tomchi $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ni yangi tayyorlangan to‘yingan eritmasidan qo‘shilganda oq kristall cho‘kma hosil bo‘ladi.

Natriy rodizonat bilan reaksiyasi. Kalsiy kationi Ca^{2+} natriy rodizonatning $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ yangi tayyorlangan eritmasi bilan ishqoriy muhitda binafsha rangli kompleks cho‘kmasini hosil qiladi:



Reaksiya ancha sezgir bo‘lib, ochish minimumi — 1 mkg, suyultirish chegarasi $5 \cdot 10^4$ ml/g. Sr^{2+} va Ba^{2+} kationlari ishqoriy muhitda natriy rodizonat bilan cho‘kma hosil qilmasligi sababli Ca^{2+} kationini ochishga xalaqit bermaydi.

Bu reaksiyani filtr qog‘ozida tomchi usulida bajarish mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi CaCl_2 eritmasi, 3—4 tomchi NaOH eritmasidan olib ~2 tomchi natriy rodizonatning yangi tayyorlangan 0,2% eritmasidan qo‘shilsa, binafsha cho‘kma hosil bo‘ladi.

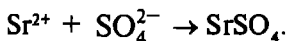
Tomchi usulida reaksiya quyidagi tartibda bajariladi. Filtr qog‘ozning parchasiga bir tomchi CaCl_2 ning ishqoriy eritmasi va bir tomchi $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ ning yangi tayyorlangan 0,2% eritmasidan tomiziladi, qog‘ozda binafsha dog‘ hosil bo‘ladi.

Alanga rangini o'zgartirish (farmakopeya) reaksiyasi. Kalsiy tuzlari yoki birikmalari gaz alangasi rangini qizil — g'isht rangga o'zgartiradi.

Bajarish uslubi. Platina yoki nixrom simini HCl eritmasida ho'llangan uchida kalsiy tuzi kristallidan yoki CaCl₂ eritmasidan bir tomchisi alangaga kiritilsa, alangada qizil-g'isht rang paydo bo'ladi.

Kalsiy kationining boshqa reaksiyalari. Kalsiy kationlari eritmalarda: eruvchan karbonatlar bilan oq CaCO₃ (kislotalarda eriydi), natriy gidrofosfat Na₂HPO₄ bilan oq CaHPO₄ (kislotalarda eriydi), xromatlar bilan sariq CaCrO₄, fluoridlar bilan oq iviq CaF₂ (kislotada oz eruvchan, konsentrik H₂SO₄ da isitilganda parchalanuvchan) cho'kmalar hosil qiladi.

Stronsiy kationining analitik reaksiyalari. Sulfat ioni bilan reaksiyasi. Sr²⁺ kationi sulfat ioni bilan SrSO₄ oq cho'kmani hosil qiladi:



Hosil bo'lgan cho'kma ishqorda va ammoniy sulfat (NH₄)₂SO₄ eritmasida erimaydi. Kalsiy sulfatdan farqi ham shunda.

Stronsiy sulfatning eruvchanligi, kalsiy sulfat eruvchanligidan kam bo'lgani sababli stronsiy tuzlari eritmasiga "gipsli suv" — kalsiy sulfatni to'yingan eritmasidan qo'shilganda va bir oz isitilganda SrSO₄ cho'kmasi hosil bo'ladi. Isitilmasa cho'kma uzoq muddat o'tgandan so'ng hosil bo'ladi.

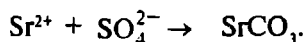
Bu reaksiyaga Ba²⁺ kationlari xalaqit beradi. SrSO₄ cho'kmasi sodaning to'yingan eritmasida isitilsa, kalsiy sulfat kabi u ham stronsiy karbonatga SrCO₃ aylanadi va kislotalarda eriydi.

Bajarish uslubi.

a) "Gipsli suv" bilan reaksiyasi. Probirkaga 4 tomchi SrCl₂ eritmasidan olib, 5—6 tomchi "gipsli suv" tomizib suv hammomida isitiladi va ~10—15 daqiqa kutiladi. Stronsiy sulfatning oq cho'kmasi sekin-asta ajrala boshlaydi.

b) Sulfat kislota bilan reaksiyasi. Probirkaga 1—2 tomchi SrCl₂ eritmasidan olib, 2—3 tomchi sulfat kislota eritmasidan qo'shiladi. Stronsiy sulfatning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

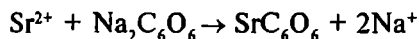
Karbonat-ion bilan reaksiyasi. Sr²⁺ kationlari isitilganda karbonat - ionlari bilan, oq cho‘kma stronsiy karbonat hosil qiladi:



Hosil bo‘lgan cho‘kma kislotalarda eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi SrCl₂ eritmasidan olib, 3—5 tomchi ammoniy karbonat (NH₄)₂CO₃ eritmasidan, sekin-asta istilgan holda tomiziladi. Stronsiy karbonat oq cho‘kma hosil bo‘ladi.

Natriy rodizonat bilan reaksiyasi. Sr²⁺ kationlari natriy rodizonat Na₂C₆O₆ bilan neytral muhitda stronsiy rodizonat SrC₆O₆ tarkibli qo‘ng‘ir cho‘kma hosil qiladi:



Reaksiya tomchi usulida, filtr qog‘ozida o‘tkaziladi. Ochish minimumni 7 mkg.

Bariy kationlari ham natriy rodizonat bilan qo‘ng‘ir cho‘kma hosil qiladi. Ammo stronsiy rodizonati bariy rodizonatdan farqli o‘laroq xlorid kislotasida eriydi, bariy rodizonat esa HCl ta‘sirida ravshan-qizil rangli bariy gidrorodizonatga aylanadi.

Bajarish uslubi. Filtr qog‘ozning bo‘lakchasiga bir tomchi SrCl₂ eritmasidan va bir tomchi natriy rodizonatning yangi tayyorlangan 0,2% eritmasidan tomiziladi. qog‘ozda qizil qo‘ng‘ir dog‘ paydo bo‘ladi.

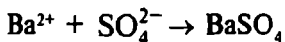
Dog‘ sirtiga bir tomchi HCl eritmasi tomizilsa, dog‘ rangsizlanadi (eritmada bariy kationlari bo‘lsa, dog‘ rangsizlanmaydi), balki qo‘ng‘ir rang ravshan qizilga aylanadi.

Alanga rangini o‘zgarish reaksiyasi. Stronsiy tuzlari va birikmalari gaz alangasiga kiritilsa, unda qirmizi qizil rang paydo bo‘ladi. Bajarish uslubi yuqorida bayon etilgan alanga rangini o‘zgarish reaksiyalari kabi bajariladi.

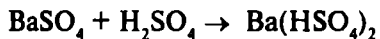
Stronsiy kationining boshqa reaksiyalari. Stronsiy kationlari Sr²⁺: ammoniy oksalat (NH₄)₂C₂O₄ bilan oq SrC₂O₄ (sirka kislotada qisman eriydi); natriy gidrofosfat Na₂HPO₄ bilan oq SrHPO₄ (kislotalarda eriydi); kaliy xromat K₂CrO₄ bilan sariq SrCrO₄ (sirka kislotada eriydi, reaksiya segzirligi yuqori, ochish minimumi 0,8 mkg) cho‘kmalar hosil qiladi.

Ko'k—yashil rangli kub shaklidagi $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$ kristallarini hosil bo'lish mikrokrystaloskopik reaksiyasi ham qo'llaniladi.

Bariy kationining Ba^{2+} analitik reaksiyalari. Bariy kationi Va^{2+} sulfat-ionlari bilan bariy sulfat $BaSO_4$ oq kristall cho'kmani hosil qiladi:



Cho'kma ishqor va kislotalarda erimaydi, faqat konsentrik H_2SO_4 mustasno, unda bariy gidrosulfat $Ba(HSO_4)_2$ hosil qilib erydi:

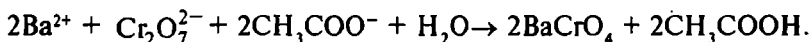


Eruvchan karbonatlar (masalan, Na_2CO_3) eritmaları bilan isitilganda bariy sulfat suvda oz eruvchan, ammo kislotalarda eruvchan bariy karbonatga $BaCO_3$ aylanadi.

Bu reaksiya asosida bariy kationlarini ochish minimumi 10 mkg ni tashkil etadi. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} kationlari Ba^{2+} bunday usulda ochishga xalaqit beradi.

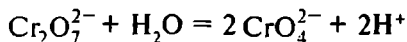
Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi $BaCl_2$ eritmasidan olib, tomchilab H_2SO_4 eritmasidan qo'shilsa, bariy sulfatning oq mayda kristallik cho'kmasi hosil bo'ladi.

Dixromat ioni bilan reaksiyasi. Ba^{2+} kationlari dixromat ionlari $Cr_2O_7^{2-}$ bilan asetat ionlari ishtirokida bariy xromat $BaCrO_4$ sariq cho'kmani hosil qiladi:



Bariy xromat $BaCrO_4$ eruvchanligi, bariy dixromat $BaCr_2O_7$ eruvchanligidan ancha kam bo'lgani sababli bariy dixromat emas, balki xromat hoida cho'kadi.

Dixromatlarning suvli eritmalarida quyidagi muvozanat qaror topadi:



Bariy kationlari Va^{2+} ta'sirida cho'kmaga oz eruvchan $BaCrO_4$ tushadi. $BaCr_2O_7$ ning eruvchanligi yuqori bo'lgani sababli bunday cho'kma hosil bo'lmaydi. Natijada muvozanat o'ziga siljiydi, ammo

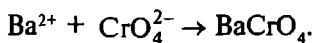
eritmada vodorod ionlari to'planib qolishi sababli muvozanatni o'ng tomonga siljishiga imkon bermaydi. Shuning uchun vodorod ionlarini neytrallash maqsadida eritmaga natriy asetat qo'shiladi. Natriy asetatning elektrolitik dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'lgan asetat - ionlari vodorod ionlarini oz dissotsilanuvchi kuchsiz sirka kislotaga bog'laydi. Natijada dixromat ionlaridan xromat ionlarini hosil bo'lish muvozanati o'ngga siljiydi, oqibatda bariy xromatni to'liq cho'kishi ta'minlanadi.

Bariy xromat cho'kmasi kuchli kislotalarda eriydi, ammo sirka kislotada erimaydi.

Oz eruvchan xromatlar hosil qiluvchi Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi. Ca^{2+} va Sr^{2+} kationlari esa bariyni ochishga xalaqit bermaydi.

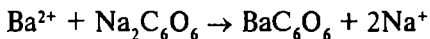
Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi BaCl_2 eritmasidan olib, 5 tomchi kaliy dixromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmasidan va 4—5 tomchi natriy asetat eritmasidan qo'shiladi. Bariy xromat, sariq kristall cho'kma hosil bo'ladi.

Bariy xromat bariy kationlarini Ba^{2+} bevosita xromat ionlari bilan birikishi natijasida ham hosil bo'ladi:



Ammo asetat ionlari ishtirokida dixromatlar bilan cho'ktirilganda bariy kationlari deyarli to'liq cho'kadi.

Natriy rodizonat bilan reaksiyasi. Bariy kationlari Ba^{2+} natriy rodizonat $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ bilan neytral muhitda qizil qo'ng'ir rangli bariy rodizonat cho'kmasini hosil qiladi:



Mazkur qizil qo'ng'ir cho'kmaga HCl eritmasi qo'shilsa, u och qizil rangli bariy gidrorodizonatga $\text{Ba}(\text{HC}_6\text{O}_6)_2$ aylanadi.

Ochish minimumi 0,25 mkg. Pb^{2+} kationi xalaqit beradi.

Reaksiya tomchi usulida filtr qog'ozida bajariladi. Bajarilish uslubi natriy rodizonat uchun yuqorida yozilgani kabi amalga oshiriladi.

Alanga rangini o'zgarish reaksiyasi. Bariy tuzlari va birikmalari gaz alangasi rangini sarg'ish-yashil rangga o'zgartiradi. Boshqa alanga reaksiyalari kabi bajariladi.

Bariy kationining boshqa reaksiyalari. Bariy kationlari Ba^{2+} : eruvchan oksalatlar bilan — oq BaC_2O_4 (HCl, HNO_3 , isitilganda CH_3COOH da ham eriydi); natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 bilan — oq $BaHPO_4$ (kislotalarda eriydi); eruvchan karbonatlar bilan — oq $BaCO_3$ (kislotalarda eriydi); sulfitlar bilan — oq $BaSO_3$ (kislotalarda eriydi) cho'kmalar hosil qiladi.

Bariy kationlari ba'zi organik reagentlar bilan: masalan 8-oksixinolin bilan (sarg'ish - yashil), sulfonazo (III) bilan (ko'k yashil) va boshqa komplekslar hosil qiladi.

14.3- jadvalda kislota-asos tasnifi bo'yicha uchinchi analitik guruh kationlarining ba'zi analitik reaksiya mahsulotlari haqida ma'lumotlar keltirilgan.

14.4- jadvalda birinchi, ikkinchi, uchinchi analitik guruh kationlarining analitik kimyoda ko'proq ishlatiladigan tuzlarining eruvchanliklari haqida ma'lumotlar keltirilgan.

14.3- jadval

Kislota-asos tasnifi bo'yicha uchinchi analitik guruh kationlarining ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari

Reagentlar	Kationlar analitik reaksiyalarining mahsulotlari		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
H_2SO_4	$CaSO_4$ oq cho'kma. Suyultirilgan kislotada erimaydi. $(NH_4)_2SO_4$ eritmasida sezilarli eriydi	$SrSO_4$ oq cho'kma. Suyultirilgan kislotada erimaydi. Konsentrik H_2SO_4 da sezilarli eriydi	$BaSO_4$ oq cho'kma. Suyultirilgan kislotada erimaydi. Konsentrik H_2SO_4 da sezilarli eriydi
$(NH_4)_2SO_4$ to'yingan eritmasi	$[Ca(SO_4)_2]^{2-}$ Rangsiz eritma	$SrSO_4$ oq cho'kma	$BaSO_4$ oq cho'kma
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (suvli to'yingan eritmasi)		$SrSO_4$ oq cho'kma	$BaSO_4$ oq cho'kma

NaOH, KOH	Ca(OH) ₂ oq cho'kma	Sr(OH) ₂ oq cho'kma	Ba(OH) ₂ oq cho'kma
	Cho'kmalar konsentrlangan eritmalarda hosil bo'ladi, suvda sezilarli eriydi		
Na ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃ (NH ₄) ₂ CO ₃	CaCO ₃ oq cho'kma	SrCO ₃ oq cho'kma	BaCO ₃ oq cho'kma
	Cho'kmalar mineral kislotalar va sirka kislotada eriydi		
Na ₂ HPO ₄ pH ≈ 5–6 pH ≥ 7	(pH ≈ 5–6) da gidrofosfatlar va (pH ≥ 7) bo'lganda, o'rta fosfatlar, oq cho'kmalar		
	CaHPO ₄ Ca ₃ (PO ₄) ₂	SrHPO ₄ Sr ₃ (PO ₄) ₂	BaHPO ₄ Ba ₃ (PO ₄) ₂
	Cho'kmalar mineral va sirka kislotada eriydi		
K ₂ CrO ₄		(konsentrik eritmalardan) SrCrO ₄ sariq cho'kma. Mineral kislotalar va sirka kislotada eriydi	BaCrO ₄ sariq cho'kma. Mineral kislotalarda eriydi. Sirka kislotada erimaydi
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ oq cho'kma. Sirka kislotada erimaydi	SrC ₂ O ₄ oq cho'kma. Sirka kislotada qisman eriydi	BaC ₂ O ₄ oq cho'kma. Sirka kislotada, isitilganda eriydi
	Cho'kmalar mineral kislotalarda eriydi		
NaF, NH ₄ F	CaF ₂ oq cho'kma	SrF ₂ oq cho'kma	BaF ₂ oq cho'kma
	Konsentrik sulfat kisiota bilan isitilganda parchalanadi		
K ₄ [Fe(CN) ₆]	K ₂ Ca[Fe(CN) ₆] oq cho'kma. Mineral kislotalarda eriydi		K ₂ Ba[Fe(CN) ₆] oq cho'kma (konsentrik eritmalardagina cho'kadi). Mineral kislotalarda eriydi

Natriy rodizonat	$\text{Ca}_2\text{C}_6\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ binafsha cho'kma (ishqoriy erit- mada) HCl da eriydi	SrC_6O_6 qizil- qo'ng'ir cho'kma. HCl da eriydi	BaC_6O_6 qizil- qong'ir cho'kma
Alanga rangini o'zgarishi	G'isht rang-qizil	Qirmizi-qizil	Sarg'ish-yashil

14.4-jadval

Birinchi, ikkinchi, uchinchi analitik guruh kationlarining analitik kimyoda ko'proq ishlatiladigan tuzlarining eruvchanliklari

Anionlar	Kationlar								
	Na^+	K^+	NH_4^+	Ag^+	Hg_2^{2+}	Pb^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
NO_3	E	E	E	E	E	E	E	E	E
Cl^-	E	E	E	X	X	O	E	E	E
SO_4^{2-}	E	E	E	O	O	X	O	O	X
CO_3^{2-}	E	E	E	X	X	X	X	X	X
PO_4^{3-}	E	E	E	X	X	X	X	X	X
CH_3COO^-	E	E	E	E	E	E	E	E	E
S^{2-}	E	E	E	X	X	X	E	E	E

Izoh: E — eruvchan, 100g suvda 1 gramm va undan ortiq eriydi.
O — oz eruvchan, 100 g suvda 0,001 g dan 1 g gacha eriydi.
X — erimaydi, eruvchanligi 100 suvda 0,001 g dan oz.

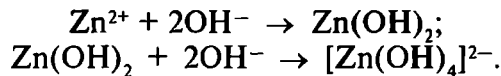
Har bir elementning kimyosi bir ummondir.
Akademik I.I.Chernyayev
(1893—1966- y.)

XV BOB

TO‘RTINCHI, BESHINCHI VA OLTINCHI ANALITIK GURUH KATIONLARINING ANALITIK REAKSIYALARI

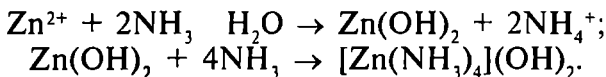
15.1. Kislota - asos tasnifi bo‘yicha to‘rtinchi analitik guruh kationlarining: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} analitik reaksiyalari

Rux kationining analitik reaksiyalari. Ishqorlar bilan reaksiyasi. Rux kationlari Zn^{2+} , ortiqcha ishqorda erib rangsiz gidroksokompleks hosil qiluvchi, rux gidroksidi cho‘kmasini hosil qiladi:



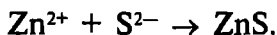
Bajarish uslubi. Probirkaga rux xloridi $ZnCl_2$ eritmasidan 5—6 tomchi olib, 1—2 tomchi ishqor eritmasi qo‘shiladi. Oq cho‘kma rux gidroksidi hosil bo‘ladi. Probirkadagi aralashmani chayqatib turib ishqor eritmasidan qo‘shish davom ettirilsa, cho‘kma erib ketadi.

Ammiak eritmasi bilan reaksiyasi. Ishqorlar kabi ammiak rux kationlari bilan avval oq cho‘kma $Zn(OH)_2$ hosil qiladi, ortiqcha ammiakda rangsiz ammiakli kompleks kationini $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ hosil qilib eriydi:



Bajarilish uslubi yuqoridagi kabi.

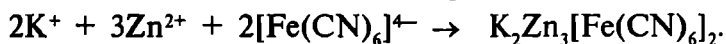
Sulfid ionlari bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Neytral va kuchsiz kislotali ($2 \leq pH \leq 9$) muhitda rux kationlari sulfid ionlari bilan oq cho‘kma hosil qiladi:



Choʻkma sirka kislotada erimaydi, ammo HCl va boshqa mineral kislotalarda eriydi. Reaksiya odatda sirka kislotali muhitda olib boriladi, chunki shunday muhitda toʻrtinchi guruhning boshqa kationlari (qalay (II) dan tashqari) ruxni ochishga xalaqit bermaydi.

Bajarish uslubi. ZnCl₂ eritmasining 2—3 tomchisiga 1—2 tomchi (NH₄)₂S yangi tayyorlangan eritmasidan qoʻshiladi. Oq choʻkma rux sulfidi hosil boʻladi.

Kaliy geksasianoferrat (II) bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Rux kationlari K₄[Fe(CN)₆] bilan neytral yoki kuchsiz kislotali sharoitda (isitilganda reaksiya tezroq boradi) kaliy, rux geksasianoferrati (II) oq choʻkmasini hosil qiladi:

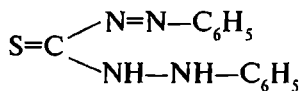


Choʻkma suyultirilgan HCl eritmasida erimaydi, ammo ishqorda eriydi, shuning uchun bu reaksiyani ishqoriy muhitda olib borilmaydi. Suvda erimas ferrosianid hosil qiluvchi barcha kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi. Al³⁺ va Cr³⁺ kationlari xalaqit bermaydi. Reaksiya sezgirligi 1 mkg/ml ≈ 10⁻⁶ g/ml (chegaraviy konsentratsiya).

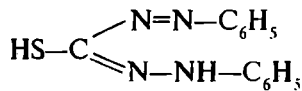
Bajarish uslubi. Probirkaga 5—10 tomchi ZnCl₂ eritmasidan olib 5—6 tomchi K₄[Fe(CN)₆] qoʻshiladi. Aralashma qaynaguncha isitilgach kaliy va sink geksasianoferrat (II) oq choʻkmasi hosil boʻladi.

Ditizon (difeniltiokarbazon) bilan reaksiyasi. Ditizonni xloroformdagi eritmasi (ekstragent) tarkibida rux kationlari Zn²⁺ boʻlgan ishqoriy muhitli suvli eritma bilan aralastirilsa, organik qatlamga ekstraksiyalanuvchi, rux ditizonati (kompleks birikma) hosil boʻladi. Xloroform qatlamining rangi suvli qatlamga nisbatan yorqin qizil rangda boʻladi.

Reaksiya mohiyatini taqriban quyidagicha tasvirlash mumkin. Ditizon eritmasida uning tion va tiol shakllari orasida tautomer muvozanat qaror topgan boʻladi.

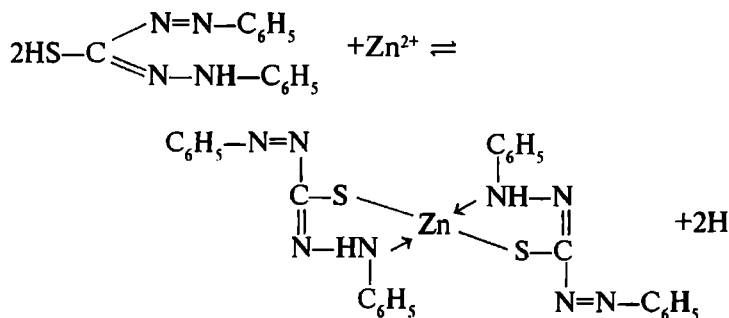


tion shakli



tiol shakli

Tiol shakli kuchsiz ikki negizli kislota bo‘lib, SH guruhini osonroq dissotsilanishi hisobiga kompleks hosil qiluvchi metall ioniga birikadi. Agar faqat bitta vodorod ioni ajraladigan bo‘lsa, rux kationi bilan ikkita ditizonat anioni bo‘lgan ichki kompleks birikma hosil bo‘ladi:

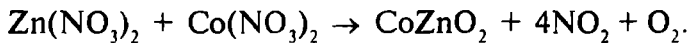


Ishqoriy muhitda hosil bo‘layotgan vodorod ionlarini suv molekulasiga bog‘lanishi hisobiga muvozanat o‘ngga siljiydi.

Reaksiya o‘ta sezgir (ochish minimumi 0,025 mkg) bo‘lgani uchun ruxning juda oz konsentratsiyalarini ham ochish imkonini beradi. Bu reaksiyaga ditizonatli komplekslar hosil qiluvchi Cd^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Sn}(\text{II})$ va boshqa kationlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5–10 tomchi ZnCl_2 eritmasidan olib, sekin, hosil bo‘lgan $\text{Zn}(\text{OH})_2$ cho‘kmasi erib ketguncha, tomchilab ishqor eritmasi qo‘shiladi va 5 tomchi ditizonni xloroformli eritmasidan tomiziladi. Probirka bir necha bor silkitiladi. Suv qatlamidan ajralgan xloroform qatlami qizil rangga bo‘yaladi.

“Rinman yashili” hosil bo‘lish reaksiyasi. Rux va kobalt nitratlari aralashmasi qizdirilganda yashil rangli “Rinman yashili” deb ataluvchi kobalt va ruxni aralash oksidlari hosil bo‘ladi:

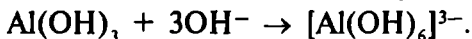
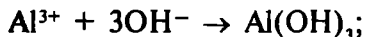


Bajarish uslubi. Probirka yoki chinni kosachaga 5 tomchi $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ va 5 tomchi $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ solib aralastiriladi, aralashma qaynaguncha qizdirilib, 1–2 minut qaynatiladi. Filtr qog‘oz uchini issiq eritmada namlab, uni chinni tigelda yoki gaz alangasida kuydirilganda, yashil rangli kul hosil bo‘ladi.

Rux kationining boshqa reaksiyalari. Rux kationlari turli tarkibdagi qator cho'kmalar: ammoniy tetRARodanomerkurat (II) bilan $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ — rux tetRARodanomerkurat $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ oq cho'kmasini, kobalt xloridi va $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ bilan havo rang $\text{ZnCo}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$; Na_2HPO_4 bilan - kislota va ammiakda eruvchan, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ oq; natriy va kaliy karbonati bilan o'zgaruvchan tarkibli oq cho'kma; K_2SrO_4 bilan kislota va ishqorlarda eruvchan, sariq cho'kma ZnSrO_4 hosil qiladi.

Turli organik reagentlar bilan ham rux kationlari kompleks birikma cho'kmalarini hosil qiladi.

Aluminiy kationining analitik reaksiyalari. Ishqorlar bilan reaksiyalari. Ishqor Al^{3+} kationlari bilan ortiqcha ishqorda erib $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, ba'zan $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-1}$ — ionlarini hosil qiluvchi, aluminiy gidroksidini $\text{Al}(\text{OH})_3$ hosil qiladi:



pH \approx 5—6 bo'lganda aluminiy gidroksidi to'liq cho'kadi. $\text{Al}(\text{OH})_3$ kislota va ishqorlarda eriydi, ammo ammiakda erimaydi.

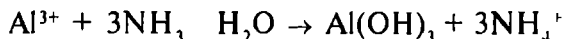
Aluminiy gidroksidni ishqordagi tiniq eritmasiga ammoniy tuzlari qo'shilsa (ayniqsa isitilganda) gidroksokompleks parchalanib, yana aluminiy gidroksid cho'kmasi hosil bo'ladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi aluminiy xlorid eritmasidan olib, tomchilab, NaOH eritmasi qo'shiladi. Aluminiy gidroksidi, oq cho'kma hosil bo'ladi. NaOH eritmasidan tomchilab qo'shish davom ettirilganda cho'kma erib ketadi.

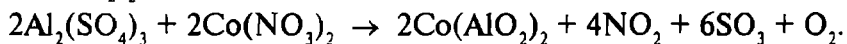
Eritmaga NH_4Cl kristallaridan bir necha dona solib isitilsa, aluminiy gidroksidning oq cho'kmasi yana qayta hosil bo'ladi.

Ammiak bilan reaksiyasi. Al^{3+} kationlari ammiak bilan ishqorlar kabi aluminiy gidroksidi, oq amorf cho'kmasini hosil qiladi:



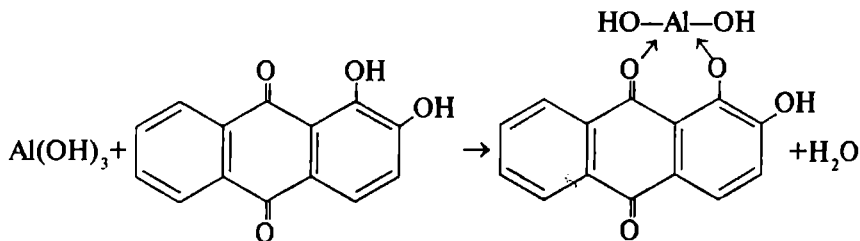
Ishqorlar ta'siridan farqli o'laroq ammiakning ortiqcha miqdorida $\text{Al}(\text{OH})_3$ erimaydi. Bajarish uslubi yuqoridagi kabi.

Kobalt nitrati bilan “tenar ko‘ki” hosil bo‘lish (farmakopeya) reaksiyasi. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ni suyultirilgan eritmasi bilan namlangan aluminiy tuzlari qizdirilganda ko‘k rangli “tenar ko‘ki” deb ataluvchi aluminiy va kobaltni aralash oksidi (kobalt aluminati $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$) hosil bo‘ladi:



Bajarish uslubi. Filtr qog‘oz bo‘lakchasini uchi avval 1–2 tomchi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ eritmasi bilan, so‘ngra 1–2 tomchi suyultirilgan kobalt nitrat eritmasi bilan namlanadi. Qog‘oz quritilgach chinni tigelga solib kuydiriladi. Ko‘k rangli “tenar ko‘ki” deb ataluvchi kul hosil bo‘ladi.

Alizarin bilan reaksiyasi. 1,2 dioksiantraxinon va uning ba‘zi hosilalari ammiakli muhitda aluminiy kationi bilan qizil rangli kompleks birikma hosil qiladi.



Kompleks sirka kislotali muhitda barqaror. Reaksiya sezgirligi—ochish minimumi 0,5 mkg, alizarin bilan kompleks hosil qiluvchi kationlar (Zn^{2+} , $\text{Sn}(\text{II})$, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} va boshqalar) xalaqit beradi.

Reaksiya tomchi usulida filtr qog‘ozida bajarilishi mumkin.

Bajarish uslubi. Filtr qog‘oz bo‘lakchasi 1–2 tomchi aluminiy tuzi bilan namlanib, ammiak bug‘lari (ammiakli idish og‘zi)da 1–2 minut tutiladi. Ammiak bug‘lari ta‘sirida filtr qog‘ozda $\text{Al}(\text{OH})_3$ hosil bo‘ladi.

Namlangan dog‘ga bir tomchi alizarin eritmasidan tomizib yana ammiak bug‘lariga tutib turiladi. Qog‘ozda avval binafsha alizarin rangi hosil bo‘ladi, qog‘oz quritiladi, 1–2 tomchi sirka kislota tomizib quritilsa qizg‘ish - pushti rang hosil bo‘ladi.

Eritmada alizarin bilan kompleks hosil qilib, aluminiy kationini ochilishiga xalaqit beruvchi kationlar bo‘lganda, tomchi reaksiyasi $K_4[Fe(CN)_4]$ shimdirilgan filtr qog‘ozda bajariladi. Aralashma bir tomchisi bunday qog‘ozga tushirilganda ferrosianid bilan kompleks hosil qiluvchi va aluminiy kationini ochilishiga xalaqit beruvchi kationlar qoramtir dog‘ hosil qiladi. Al^{3+} kationi esa ferrosianid bilan cho‘kma hosil qilmagani sababli, bir tomchi suv tomizilganda, suv bilan birga qog‘oz betiga siljib boradi va ammiak bug‘lari bilan ishlov berilgach, alizarin bilan ochiladi. Qog‘oz quritilganda alizarinni binafsha rangi yo‘qolib, qizil aluminiy lakining rangi qoladi (“Aluminiy kationini ochish” 13- bob 13.2.4 ga qaralsin).

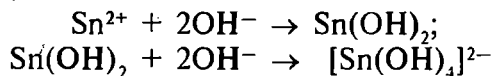
Aluminon bilan reaksiyasi. Al^{3+} kationlari aluminon aurinuchkarbon kislotasining ammoniyli tuzi (qisqacha NH_4L) bilan sirka kislotali yoki ammiakli muhitda qizil rangli kompleks $((OH)_2L$ tarkibli) hosil qiladi. Kompleksni eritmadagi tuzilishi aniq ma’lum emas.

Reaksiyaning sezgirligi yuqori. Ca^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} kationlari ham shunday kompleks hosil qilgani sababli xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi aluminiyning biror tuzi eritmasidan, 2—3 tomchi sirka kislotasi va 3—5 tomchi 0,01% aluminon eritmasidan solinadi. Aralashma suv hammomida isitilib, muhit ishqoriy bo‘lguncha bir necha tomchi ammiak, 2—3 tomchi ammoniy karbonat qo‘shiladi. Qizil iVIq cho‘kma hosil bo‘ladi.

Aluminiy kationining boshqa reaksiyalari. Al^{3+} kationi quyidagi reagentlar bilan ham: Na_2HPO_4 bilan oq $AlPO_4$; CH_3COONa bilan $CH_3COOAl(OH)_2$ oq; oksixinolin (qisqacha NOX) bilan — sarg‘ish yashil $[Al(OX)_3]$ va boshqa noorganik va organik reagentlar bilan ham cho‘kma hosil qiladi.

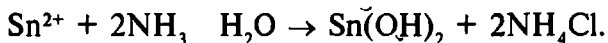
Qalay (II) kationining analitik reaksiyalari. Ishqorlar bilan reaksiyasi. Qalay (II) kationlari ishqor ta’sirida, ortiqcha ishqorda erib $[Sn(OH)_4]^{2-}$ ionini hosil qiluvchi, gidroksidini hosil qiladi.



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ cho'kmasi kislotalarda ham eriydi.

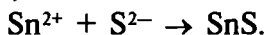
Bajarish uslubi. Probirkaga bir necha tomchi qalay (II) tuzlaridan (ko'pincha xlorid kislotali eritmasidan) olib, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ cho'kmasi hosil bo'lguncha va u erib ketgunicha tomchilab ishqor eritmasidan qo'shiladi.

Ammiak bilan reaksiyasi. Qalay (II) bo'lgan eritmaga ammiak eritmasi qo'shilganda oq, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ cho'kmasi hosil bo'ladi va u ortiqcha ammiakda erimaydi.



Bajarish uslubi yuqoridagi kabi.

Sulfid ion bilan reaksiyasi. Qalay (II), sulfid ion S^{2-} bilan, to'q jigarrang qalay (II) sulfidi cho'kmasini hosil qiladi.



Cho'kma ishqor va ortiqcha natriy sulfid eritmalarida erimaydi.

Bajarish uslubi. Qalay (II) tuzlari eritmasining bir necha tomchisiga 2—3 tomchi Na_2S (yoki $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, vodorod sulfidi) eritmasidan tomizilsa, qalay (II) sulfidi SnS qora cho'kma hosil bo'ladi.

Vismut (III) tuzlari bilan reaksiyasi. Qalay (II) kuchli qaytaruvchi hisoblanadi. Uni ishqordagi eritmasiga vismut (III) ionlari qo'shilganda vismut (III) vismut metalligacha qaytariladi, qalay (II) esa qalay (IV) gacha oksidlanadi:

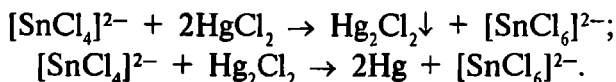


Mayin dispers holida ajralgan vismut metalli qora cho'kma hosil qiladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi qalay (II) tuzining eritmasidan olib, tomchilab, NaOH eritmasidan qo'shiladi. Avval oq $\text{Sn}(\text{OH})_2$ cho'kma hosil bo'ladi, ortiqcha NaOH ta'sirida cho'kma erib ketadi. Hosil bo'lgan eritmaga 1—2 tomchi vismut (III) nitrat eritmasidan tomizib, aralastirilganda vismut metallining qora cho'kmasi hosil bo'ladi.

Simob (II) xloridi bilan reaksiyasi. Qalay (II) simob (II) ionini uning birikmalaridan simob metalligacha qaytaradi. Bu reaksiyada simob metalli, vismut kabi, qora cho'kma hosil qiladi.

Reaksiya ikki bosqichda boradi. Avval simob (II) simob (I) gacha, so'ngra metallgacha qaytariladi:



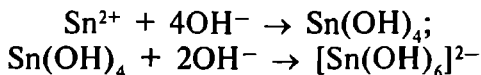
Bajarish uslubi. Probirkaga 3–5 tomchi qalay (II) xloridining xlorid kislotadagi eritmasidan qo'yib, 2–3 tomchi simob (II) xlorid (sulema) HgCl_2 eritmasidan qo'shilsa, avval oq cho'kma kalomel Hg_2Cl_2 hosil bo'ladi va simob metalligacha qaytarilishi natijasida oq cho'kma qoraya boshlaydi.

Qalay (II) ning boshqa reaksiyalari. Qalay (II) birikmalari ammoniy molibdat bilan "molibden ko'ki" deb ataluvchi birikma hosil qiladi (eritmada ko'k rang hosil bo'ladi); Na_2HPO_4 bilan oq $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ (kislotada va ishqorlarda eriydigan cho'kma) hosil qiladi; FeCl_3 ga ta'sir etilsa Fe^{+3} ni Fe^{+2} gacha qaytaradi va $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ishtirokida eritmada tumbul ko'ki hosil bo'lib, darhol ko'k rang paydo bo'ladi. Qalay (II) ning boshqa noorganik va organik reagentlar bilan reaksiyalari ham ma'lum.

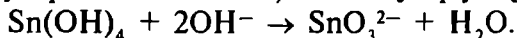
Qalay (IV) ning analitik reaksiyalari. Qalay (IV), odatda, temir, magniy, aluminiy va hokazo metallar ta'sirida qalay (II) ga qaytarib so'ngra ochiladi.

Qalay (IV)ning ishqorlar bilan reaksiyasi. Tarkibida qalay (IV) ionlari bo'lgan eritmaga sekin, tomchilab ishqor eritmasidan qo'shilsa, avval oq cho'kma $\text{Sn}(\text{OH})_4$, ya'ni $\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — tarkibli α - qalay kislotasini hosil qiladi.

Yangi hosil bo'lgan cho'kma ortiqcha ishqorda erib $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ tarkibli qalay (IV) gidroksokompleksini hosil qiladi:



Ba'zan (ayniqsa eski darsliklarda) bu reaksiya quyidagicha yozilgan:

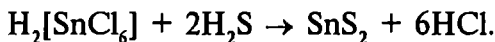


Ikkala yozuv shakli ham, gidroksokompleks formulasiga mos kelgani sababli, to'g'ri hisoblanadi.

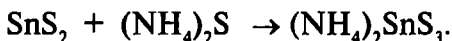
Vaqt o'tishi bilan α qalay kislotasi "eskirib" β - qalay kislotaga H_2SnO_3 aylanadi va ishqor hamda HCl eritmalarida qiyinroq eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi qalay (IV) tuzining eritmasidan olib, tomchilab NaOH qo‘shiladi. Avval oq cho‘kma hosil bo‘lib, ortiqcha ishqorda erib ketadi.

Sulfid ioni bilan reaksiyasi. Qalay (IV) tuzlarining kislotali eritmalaridan vodorod sulfid gazi o‘tkazilganda yoki N₂S suvli eritmasi qo‘shilganda, qalay (IV) sulfidi SnS₂ sariq cho‘kma hosil bo‘ladi.



Qalay (II) sulfididan farqli o‘laroq qalay (IV) sulfidi ortiqcha ammoniy sulfidida (NH₄)₂S yoki natriy sulfidida tiotuzlar hosil qilib eriydi.



Shuning uchun qalay (IV) tuzlarini kislotali eritmalariga ammoniy yoki natriy sulfidi qo‘shilganda qalay (IV) sulfidi cho‘kmasi hosil bo‘lmaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga qalay (IV) tuzini xlorid kislotadagi eritmasidan 3—4 tomchi olib, vodorod sulfidlik suv tomchilab qo‘shiladi. Sariq rangli qalay (IV) sulfidi hosil bo‘ladi.

Aralashmaga ammoniy yoki natriy sulfidi qo‘shilsa cho‘kma erib ketadi.

Qalay (IV) ni qalay (II) gacha qaytarish reaksiyasi. Qalay (IV) ni qalay (II) gacha qaytarish uchun turli qaytaruvchilarni ishlatish mumkin. Xlorid kislotali sharoitda temir qipiq-lari bilan qaytarilganda reaksiya quyidagicha boradi:



Qalay (IV) ni qaytarilishi natijasida hosil bo‘lgan qalay (II) vismut (III) tuzlari yoki simob (II) xloridi bilan ochilishi mumkin.

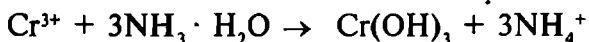
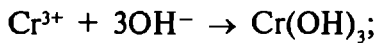
Bajarish uslubi. Probirkaga 8—10 tomchi qalay (IV) tuzi eritmasidan olib 2—3 tomchi konsentrik HCl eritmasi va ozroq temir qipig‘idan yoki qirindisi solinadi va qaynaguncha isitiladi, 2—3 daqiqa o‘tgach temir qipiq-lari filtrlab olib tashlanadi va filtratdan, ilgari bo‘limda bayon etilgandek, qalay (II) ochiladi.

Qalay (IV) ni boshqa reaksiyalari. Qalay (IV) bir qator organik reagentlar bilan oz eruvchan yoki rangli kompleks hosil qiladi. Masalan, kupferon $C_6H_5N(NO)ONH_4$ bilan kislotali sharoitda qalay (IV) kupferonat cho'kmasini hosil qiladi, uning tarkibi $[Sn\{C_6H_5N(NO)O\}_4]$.

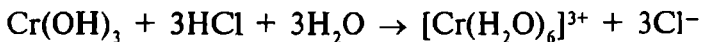
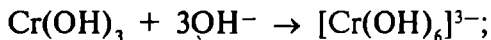
Rubidiy va seziiy xloridlari bilan $Rb_2[SnCl_6]$ va $Cs_2[SbCl_6]$ tarkibli oz eruvchan kompleks birikma hosil qiladi. Reaksiya mikrokristalloskopik usulda olib boriladi.

Mishyak (III) va mishyak (V) analitik reaksiyalari. Mishyak (III) va mishyak (V) odatda arsenit AsO_3^{3-} (AsO_2^-) va arsenat AsO_4^{3-} ionlari holida, ya'ni anion shaklida (kation shaklida emas) ochiladi. Shuning uchun bu anionlarni reaksiyalari anionlarni analitik reaksiyalari mavzusidagi 16- bobda bayon etilgan.

Xrom (III) kationining Cr^{3+} analitik reaksiyalari. Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Xrom (III) kationlari ishqor va ammiak eritmalari bilan kulrang - yashil yoki ko'k - binafsha rangli xrom (III) gidroksidi $Cr(OH)_3$ cho'kmasini hosil qiladi:



Cho'kma amfoter xossaga ega bo'lgani uchun ishqorda ham, kislotalada ham eriydi:



Ammiak eritmasida xrom (III) gidroksidi qisman (oz) eriydi va binafsha rangli kompleksni hosil qiladi:

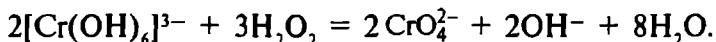


Bajarish uslubi. Ikkita probirkaga bir necha tomchidan xrom (III) tuzi eritmasidan olinadi. Birinchi probirkaga NaOH, ikkinchisiga suvli ammiakdan, kulrang yashil (yoki ko'k binafsha) rangli cho'kma hosil bo'lguncha qo'shiladi. Birinchi probirkaga ortiqcha ishqor qo'shib aralashtirilsa, cho'kma erib yashil eritma hosil bo'ladi. Ikkinchi probirkaga tomchilab ortiqcha ammiak

qo'shilsa, cho'kma qisman eriydi va cho'kma ustidagi eritma binafsha rangda bo'ladi.

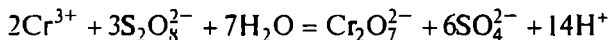
Xrom (III) kationini xromat va dixromat ionlarigacha oksidlash. Xrom (III) kationlari Cr^{3+} vodorod peroksid, kaliy permanganat kabi kuchli oksidlovchilar ta'sirida xromat CrO_4^{2-} yoki dixromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anionlarigacha oksidlanadi va eritmada xromat CrO_4^{2-} ioni bo'lganda sariq, dixromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anioni bo'lsa to'q sariq rang hosil bo'ladi.

a) **Vodorod peroksid bilan oksidlash.** Vodorod peroksid bilan oksidlash ishqoriy muhitda isitib olib boriladi:



Bajarishi uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi xrom (III) tuzi eritmasidan olinadi, unga 4—5 tomchi 2 molarlik NaOH , 2—3 tomchi 3% vodorod peroksid H_2O_2 eritmasidan qo'shib, yashil rangli (akvokompleks $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ rangi) sarg'ayguncha (xromat ionini rangi) isitiladi. Shu eritmani o'zida nadxrom kislotasi hosil bo'lish reaksiyasi bajariladi (quyida bayon etildi).

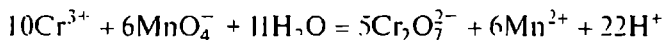
b) **Ammoniy persulfat bilan oksidlash.** Cr^{3+} kationlari kislotali muhitda persulfat ioni $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ bilan dixromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ionigacha oksidlanib, to'q sariq rang hosil qiladi:



Kumush tuzlaridan juda oz miqdorda qo'shilsa, Ag^+ ionlari, katalizator vazifasini o'tab, reaksiyani tezlatadi.

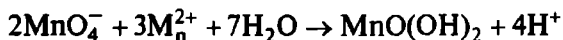
Bajarish uslubi. Probirkaga ketma-ket 5—6 tomchi ammoniy persulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ eritmasi, 1 tomchi 1 molarlik H_2SO_4 , bir tomchi AgNO_3 eritmasi va 2—3 tomchi xrom (III) sulfati yoki natrati qo'shiladi (xloridi emas). Eritmada to'q sariq rang hosil bo'ladi ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ rangi).

d) **Kaliy permanganat bilan oksidlash.** KMnO_4 sulfat kislotalik muhitda, isitilganda, Cr^{3+} kationini dixromat ionigacha oksidlaydi:



Eritmada to'q sariq rang paydo bo'ladi.

Ortiqcha kaliy permanganat qo'shilganda marganes (II) ionlari Mn^{2+} oksidlanib qo'ng'ir cho'kma hosil qiladi:

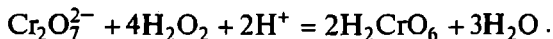
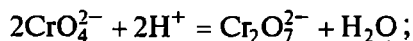


Muhit kuchli kislotali bo'lganda $MnO(OH)_2$ cho'kmasi hosil bo'lmaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi xrom (III) sulfat yoki nitrat (faqat xloridi emas) tuzi eritmasidan va 3—4 tomchi H_2SO_4 qo'shib, isitiladi so'ngra eritma to'q sariq rangga kirguncha tomchilab $KMnO_4$ eritmasidan qo'shiladi. $KMnO_4$ dan qo'shish davom ettirilsa, $MnO(OH)_2$ qo'ng'ir cho'kmasi paydo bo'ladi.

Nadxrom kislotasini hosil bo'lish reaksiyasi. Sr^{3+} kationini xromat va dixromat ionlarigacha oksidlanishini eritmada sariq rang paydo bo'lishidan tashqari, nadxrom kislota H_2CrO_6 hosil bo'lishi bilan ham isbotlanadi.

Cr^{3+} kationini oksidlanishi natijasida hosil bo'lgan xromat ioniga kislotali muhitda vodorod peroksid ta'sir ettirilsa, ko'k rangli nadxrom H_2CrO_6 kislotasi hosil bo'ladi:



Suvli eritmalarda nadxrom kislota beqaror bo'lgani uchun xrom (III) holigacha parchalanib, eritmada yashil rang hosil qiladi, ammo organik erituvchilarda H_2CrO_6 kislotasi ancha barqaror. Shuning uchun, odatda, hosil bo'lgan H_2CrO_6 kislota organik ekstregant bilan (dietilefiri, izoamil spirti va hokazo) suv qatlamidan organik qatlamga ekstraksiyalanadi va yorqin ko'k rang hoida namoyon bo'ladi.

Bu reaksiya xromlik birikmalar uchun spetsifik (maxsus) bo'lib, ochish minimumi 2,5 mkg.

Bajarish uslubi. Xrom (III) ni vodorod peroksid bilan oksidlash natijasida hosil bo'lgan (yuqorida bayon etilgan) sariq eritmani qaynaguncha isitiladi, sovuq suv oqimida sovitiladi, 5 tomchi vodorod peroksid, 0,5 ml amil spirti va dietilefir aralash-

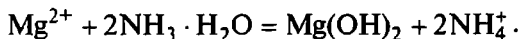
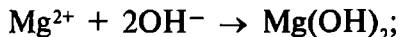
masidan qo‘shib, chayqatiladi va tomchilab 1 molarlik H_2SO_4 eritmasidan qo‘shilganda aralashmaning yuqori, organik qatlami ko‘k rangga bo‘yaladi.

Xrom (III) kationining boshqa reaksiyalari. Xrom (III) kationlari Cr^{3+} natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 bilan kislota va ishqorda eruvchan yashil rangli xrom (III) fosfati cho‘kmasini hosil qiladi. Arsenit va arsenat ionlari bilan tegishlicha arsenit $CrAsO_3$ va arsenat $CrAsO_4$ oz eruvchan cho‘kmalarni hosil qiladi.

15.1- jadvalda to‘rtinchi analitik guruh kationlarini analitik reaksiyalarining mahsulotlari haqida ma’lumot berilgan.

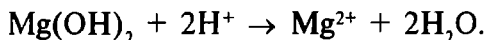
15.2. Kislota - asos tasnifi bo‘yicha beshinchi analitik guruh Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{+3} kationlarining analitik reaksiyalari

Magniy kationining Mg^{2+} analitik reaksiyalari. Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Magniy kationlari ishqor va ammiak ta’sirida magniy gidroksidi $Mg(OH)_2$ oq amorf cho‘kma hosil qiladi:



Ammiak ta’sirida magniy kationlari Mg^{2+} $Mg(OH)_2$ holida to‘liq cho‘kmaydi, chunki magniy gidroksidi ammoniy tuzlari eritmasida (ayniqsa NH_4^+ konsentratsiyasi ortganda) cho‘kma hosil bo‘lish muvozanatini chapga siljishi hisobiga, qisman eriydi.

$Mg(OH)_2$ cho‘kmasi ishqorlarda erimaydi, ammo kislotalarda eriydi:



Bajarish uslubi. Ikkita probirkaga 5—6 tomchidan magniy tuzi eritmasidan olib tomchilab: birinchisiga NaOH eritmasi, ikkinchisiga ammiak eritmasidan qo‘shilganda oq amorf cho‘kma hosil bo‘ladi.

**Kislota-asos tasnifi bo'yicha to'rtinchi analitik guruh kationlarining
ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari**

Reagent- lar	Analitik reaksiya mahsulotlari					
	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn (II)	As (III)	As (V)	Cr ³⁺
NaOH, KOH	Zn(OH) ₂ oq cho'kma	Al(OH) ₃ oq cho'kma	Sn(OH) ₂ oq cho'kma	Eritmada AsO ₃ ³⁻	Eritmad AsO ₄ ³⁻	Cr(OH) ₃ kul rang - yashil cho'kma
	Ishqorlarni ortiqcha miqdorida eriydi					
NaOH + H ₂ O ₂	Eritmada [Zn(OH) ₄] ²⁻	Eritmada [Al(OH) ₄] ⁻ , [Al(OH) ₆] ³⁻	Eritmada [Sn(OH) ₆] ²⁻	Eritmada AsO ₄ ³⁻	Eritmada AsO ₄ ³⁻	Sariq eritma CrO ₄ ²⁻
NH ₃ eritmasi	Zn(OH) ₂ oq cho'kma	Al(OH) ₃ oq cho'kma	Sn(OH) ₂ oq cho'kma	Eritmada AsO ₃ ³⁻	Eritmada AsO ₄ ³⁻	Cr(OH) ₃ kul rang - yashil cho'kma
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	(ZnOH) ₂ CO ₃ oq cho'kma	Al(OH) ₃ oq cho'kma	Sn(OH) ₂ oq cho'kma	Eritmada AsO ₃ ³⁻	Eritmada AsO ₄ ³⁻	Cr(OH) ₃ kul rang - yashil cho'kma

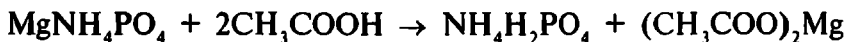
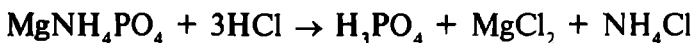
Na_2HPO_4	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ oq cho'kma. Ishqorlar, ammiak va sirka kislotada eriydi.	AlPO_4 oq cho'kma. Ishqorda eriydi. Sirka kislotada eriydi.	SnHPO_4 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ oq cho'kma	Eritmada AsO_3^{3-}	Eritmada AsO_4^{3-}	CrPO_4 yashil cho'kma. Ishqorlarda eriydi. Sirka kislotada erimaydi
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	ZnS oq cho'kma	$\text{Al}(\text{OH})_3$ oq cho'kma	SnS qora qo'ng'ir cho'kma	As_2S_3 sariq cho'kma. Ortiqcha $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ da eriydi	As_2S_5 sariq cho'kma. Ortiqcha $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ da eriydi	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ kul rang-yashil (kul rang binafsha cho'kma
$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	ZnS oq cho'kma		SnS qora qo'ng'ir cho'kma	As_2S_3 sariq cho'kma. Ortiqcha reagentda eriydi	As_2S_5 sariq cho'kma. Ortiqcha reagentda eriydi	
Alanga rangi	O'zgarmaydi	O'zgarmaydi	Ko'k	Och havo rang	Och havo rang	O'zgarmaydi

Natriy gidrofosfat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Magniy kationlari Mg^{2+} ammiak va ammoniy tuzlari (ammiakli bufer) ishtirokida natriy gidrofosfat ta'sirida $MgNH_4PO_4$ oq mayda kristallik cho'kma hosil qiladi:



Ammoniy kationlari bo'lmaganda magniy gidrofosfat $MgHPO_4$ oq amorf cho'kma hosil bo'ladi.

Magniyammoniyfosfat cho'kmasi mineral kislotalar va sirka kislotada eriydi:



Magniyammoniyfosfat hosil bo'lish reaksiyasi ancha sezgir, ochish minimumi 0,001 mkg (boshqa ma'lumotlarga ko'ra 10 mkg), suyultirish chegarasi $8,3 \cdot 10^4$ ml/g. Li^+ , Ca^{2+} , Cr^{2+} , Ba^{2+} va boshqa suvda oz eruvchan fosfatlar hosil qiluvchi, kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

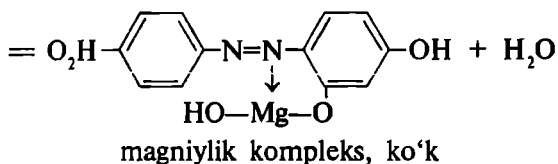
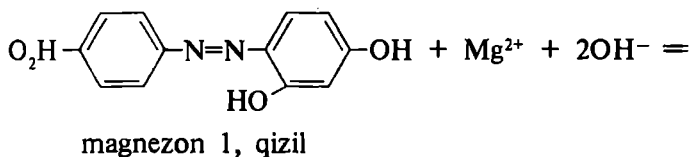
Reaksiyani mikrokristalloskopik usulda o'tkazish mumkin.

Bajarish uslubi.

Birinchi variant. Probirkaga 2—3 tomchi magniy tuzini eritmasidan olib, 1—2 tomchi NH_4Cl , ammiak va Na_2NPO_4 eritmasidan qo'shib aralashtirilsa, eritma loyqalanib $MgNH_4PO_4$ oq cho'kma hosil bo'ladi.

Ikkinchi variant. Probirkaga magniy tuzlari eritmasi, NH_4Cl va konsentrik ammiak eritmalaridan bir tomchidan olinadi. Tayyorlangan aralashmaning bir tomchisini buyum oynasiga olanib, yoniga bir tomchi Na_2HPO_4 eritmasi tomiziladi. Ikkala tomchi shisha tayoqcha bilan birlashtiriladi va 1—3 daqiqa o'tgach mikroskop ostida rangsiz tiniq magniyammoniyfosfat kristallari hosil bo'lishi kuzatiladi.

Magnezon I — (n-nitrobenzolazorezorsin) bilan reaksiyasi. Ishqoriy sharoitda qizil rangli magnezon, magniy kationlari Mg^{2+} bilan ko'k rangli kompleks hosil qiladi. Reaksiya taqriban quyidagicha boradi:

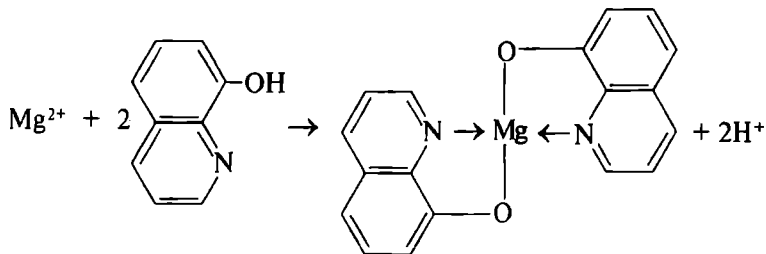


Bu yerda hosil bo'layotgan kompleks birikma tuzilishining bir qismi tasvirlangan. Magniy (II) atomi bilan boshqa ligandlar ham bog'langan bo'lishi mumkin (masalan suv), chunki magniy uchun uchta koordinatsion son xos emas.

Reaksiya yuqori sezgirlikka ega: ochish minimumi 0,5 mkg. Magnezon bilan rangli kompleks hosil qiluvchi Cd^{2+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} va boshqa kationlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Buyum oynasiga bir tomchi magniy tuzi eritmasidan tomizilib, magnezonni ishqorli eritmasidan tomiziladi. Ko'k cho'kma hosil bo'ladi. Magniy kationlarini konsentratsiyasi yetarli bo'lmaganda, cho'kma o'rnida eritmada ko'k rang paydo bo'ladi.

8-oksixinolin bilan reaksiyasi. Magniy kationlari Mg^{2+} 8-oksixinolin bilan ammiakli muhitda, $\text{pH} \approx 8-13$ bo'lganda (isitilganda), sarg'ish yashil rangli magniy oksixinolinat ichki kompleks birikmasini kristallik cho'kmasini hosil qiladi.

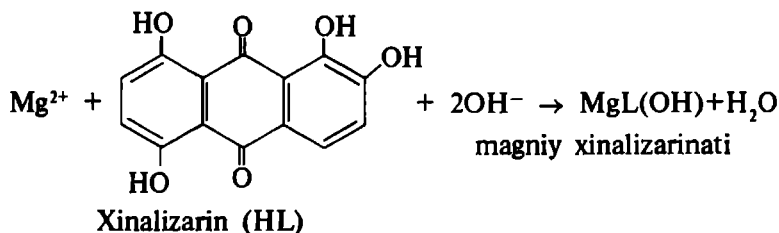


Magniy oksixinolinat cho'kmasi mineral kislota va sirka kislotada eriydi.

Reaksiyani sezgirligi yuqori, ochish minimumi 0,25 mkg. 8-oksixinolin bilan kompleks hosil qiluvchi Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} va boshqa kationlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi magniy xlorid, 2 tomchi ammiak va tomchilab, avval hosil bo'lgan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ oq cho'kmasi erib ketguncha ammoniy xlorid eritmasi qo'shiladi. Tiniq eritmaga tomchilab, sarg'ish yashil magniy oksixinolinat cho'kmasi hosil bo'lguncha, 8-oksixinolin eritmasidan tomiziladi.

Xinalizarin bilan reaksiyasi. Mg^{2+} kationi, ishqoriy sharoitda, xinalizarin bilan ko'k rangli, $\text{MgL}(\text{OH})$ tarkibli (bunda NL — xinalizarin molekulasining shartli belgisi) cho'kma hosil qiladi:



Kompleksni tuzilishi aniq ma'lum emas. Xinalizarinni ishqoriy muhitdagi eritmasi binafsha rangli.

Magniy kationlari miqdori kam bo'lganda cho'kma hosil bo'lmaydi va eritma havo rang - ko'k rangda bo'ladi.

Reaksiyani sezgirligi yuqori, ochish minimumi 0,25 mkg. Aluminiy kationi xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi MgCl_2 , 2—3 tomchi xinalizarinning spirtli eritmasi va 2—3 tomchi NaOH eritmasidan qo'shilganda magniy xinalizarinati — ko'k cho'kma hosil bo'lib, eritma havo rang ko'k rangda bo'ladi.

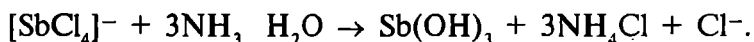
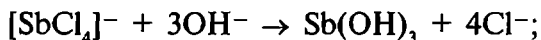
Magniy kationining boshqa reaksiyalari. Magniy kationi Mg^{2+} ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ bilan magniy oksalat MgC_2O_4 oq cho'kmasini hosil qiladi; difenilkarbazid $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH})_2\text{CO}$ bilan qizil binafsha rangli kompleks hosil qiladi; yangi cho'ktirilgan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kaliy gipoyodid KJO (yoki NaJO) bilan yodni magniy

gidroksid sirtiga sorbsiyalanishi natijasida qizil qo'ng'ir rangga bo'yaladi.

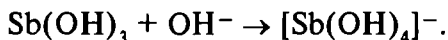
Surma (III) va surma (V) analitik reaksiyalari. Surma (III) va surma (V) tuzlari suvli eritmalarda oz eruvchan asosli tuz hosil qilib gidrolizlanadi. Gidroliz jarayonini to'xtatish uchun surma (III) va surma (V) tuzlarining kislotadagi eritmaları ishlatiladi va eritmada bu kationlar asidokompleks anionlari holida bo'ladi. Masalan konsentrik HCl eritmasida $[\text{SbCl}_4]^-$ va $[\text{SbCl}_6]^-$ kompleks anionlar holida mavjud bo'ladi.

Surma birikmalari gaz alangasini havo rangga bo'yaydi.

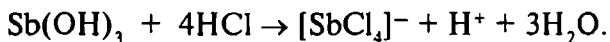
Surma (III) analitik reaksiyalari. Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Tarkibida surma (III) bo'lgan eritmaga ishqor yoki ammiak eritmasi qo'shilsa, surma (III) gidroksidi $\text{Sb}(\text{OH})_3$ (uni surma kislotasi H_3SbO_3 yoki $\text{HSbO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ko'rinishida ham yozish mumkin) oq cho'kmasini hosil qiladi:



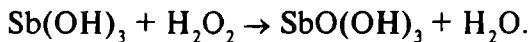
Yangi cho'ktirilgan $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ortiqcha ishqorda gidroksokompleks $[\text{Sb}(\text{OH})_4]^-$ hosil qilib eriydi:



Cho'kma kislotalarda asido kompleks hosil qilib eriydi:



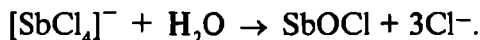
Vodorod peroksid ishtirokida ishqor ta'sir ettirilganda surma (III) surma (V) gacha oksidlanib oq cho'kma hosil qiladi:



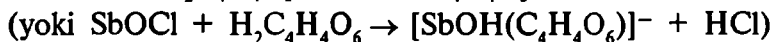
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi surma (III) xlorid kislotali eritmasidan olib, 3—4 tomchi distillangan suv, keyin $\text{Sb}(\text{OH})_3$ oq cho'kma hosil bo'lguncha tomchilab, NaOH eritmasidan qo'shiladi. Hosil bo'lgan oq cho'kma to'liq erib ketguncha ishqor eritmasidan (aralashtirib) qo'shish davom ettiriladi.

Gidroliz reaksiyasi. Surma (III) tuzlari eritmasi suyultirilsa, gidroliz sodir bo'ladi. Masalan surma (III) xlorid kislotali eritmasiga

suv qo'shilsa (pH ~ 3—4 da) gidroliz natijasida surma (III) oksoxloridi SbOCl , oq cho'kma hosil bo'ladi:

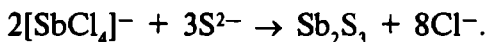


Yangi cho'ktirilgan surma oksoxloridi HCl va vino kislotasida $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (isitilganda tezroq) eriydi:

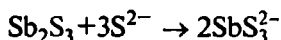


Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi surma (III) xloridning xlorid kislotadagi eritmasidan olib, oq amorf SbOCl cho'kma hosil bo'lguncha suv bilan suyultiriladi.

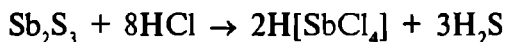
Sulfid ionlari bilan reaksiyasi. Surma (III) kislotali eritmalariga sulfid S^{2-} ioni ta'sir ettirilsa to'q sariq rangli surma (III) sulfidi Sb_2S_3 hosil bo'ladi:



Sulfid ioni keragidan ortiqcha bo'lgan eritmada, bu cho'kma tarkibida SbS_3^{3-} anioni bo'lgan tiotuz hosil qilib erib ketadi:

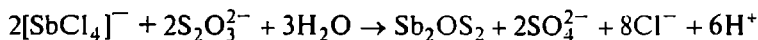


Surma (III) sulfidi konsentrlangan HCl da va isitilgan ishqor eritmasida ham eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3 tomchi surma (III) xloridni xlorid kislotadagi eritmasidan olib, 2 tomchi konsentrik HCl qo'shiladi, so'ngra tomchilab $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (yoki Na_2S) yoki vodorod sulfidi eritmasidan qo'shilganda, to'q sariq rangli surma (III) sulfidi cho'kmaga tushadi.

Natriy tiosulfat bilan reaksiyasi. Kislotali muhitdagi surma (III) ionlariga natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qo'shilsa Sb_2OS_2 tarkibli qizil cho'kma hosil bo'ladi:

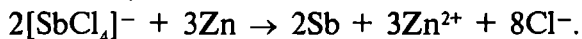


Ilgari bu cho'kma Sb_2S_3 va Sb_2O_3 aralashmasi deb qaralar

edi. Vismut (III) qora cho'kma hosil qilgani sababli bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi surma (III) xloridning xlorid kislotadagi eritmasidan olib, 2—3 tomchi natriy tiosulfat eritmasi qo'shilsa qizil cho'kma tushadi.

Surma (III) ni surma (0) gacha qaytarilish reaksiyasi. Kislotali muhitda magniy, aluminiy, rux, qalay, temir metallari ta'sirida surma (III) - surma metalligacha qaytariladi, masalan:



Surma metalli qaytaruvchi metall sirtiga qora cho'kma holda qoplanadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga bir necha tomchi surma (III) xloridining xlorid kislotadagi eritmasidan olinadi va aluminiy, rux yoki temir bo'lakchasi solinadi. Erkin amorf surmani ajralishi hisobiga metallning sirti qorayib qoladi.

Surma (III) ning boshqa reaksiyalari. Surma (III) fosfor - molibden geteropolikislotasi bilan ko'k rangli "molibden - ko'ki" deb ataluvchi, amil spirtiga ekstraksiyalanuvchi birikma hosil qiladi.

Metilfluoron $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_2(\text{OH})_3\text{CH}_3$ bilan H_2O_2 va HCl ishtirokida surma (III) qizil rangli birikma (spetsifik reaksiya, tomchi usulida filtr qog'ozida bajariladi) hosil qiladi. Piridilazonaftol $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ON}_3$ bilan surma (III) kislotali sharoitda (benzol qatlamiga ekstraksiyalanuvchi) qizil rangli kompleks birikma hosil qiladi.

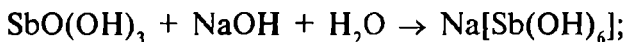
KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 va boshqa oksidlovchilar eritmadagi surma (III) ni surma (V) gacha oksidlaydi.

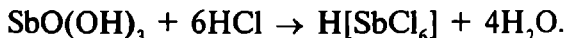
Surma (III) kationi uchun boshqa reaksiyalar ham mavjud.

Surma (V) ning analitik reaksiyalari. Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Surma (V) ishqor va ammiak ta'sirida $\text{SbO}(\text{OH})_3$ tarkibli oq cho'kma hosil qiladi:



Yangi cho'ktirilgan $\text{SbO}(\text{OH})_3$ ortiqcha ishqorda va kislotalarda eriydi:





Bajarish uslubi. Probirkaga bir necha tomchi surma (V) tuzini xlorid kislotadagi eritmasidan olib, tomchilab, oq $\text{SbO}(\text{OH})_3$ cho'kma hosil bo'lguncha, NaOH eritmasidan tomiziladi. Ishqor eritmasini qo'shish davom ettirilsa cho'kma erib ketadi.

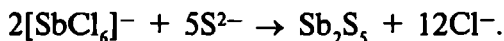
Gidroliz reaksiyasi. Surma (V) tuzlarining eritmaları suv bilan suyultirilganda gidrolizlanib, asosli tuz hosil qiladi. Masalan, $[\text{SbCl}_6]^-$ gidrolizlanib, SbO_2Cl tarkibli, oq surma (V) oksoxlorid cho'kmasini hosil qiladi:



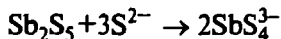
SbO_2Cl cho'kmasi ortiqcha HCl da (qaytar reaksiya) va vino kislotasi eritmasida eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi surma (V) tuzining xlorid kislotasidagi eritmasidan olib, oq SbO_2Cl cho'kma hosil bo'lguncha distillangan suv qo'shiladi.

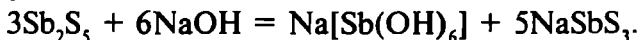
Sulfid ionlari bilan reaksiyasi. Sulfid ioni bilan surma (V) kislotali sharoitda to'q sariq rangli surma (V) sulfidi Sb_2S_5 cho'kmasini hosil qiladi:



Cho'kma ortiqcha sulfid-ionlarida tiotuzlar hosil qilib eriydi:



Sb_2S_5 cho'kma ishqorlarda ham eriydi:



Surma (V) sulfidi konsentrik HCl eritmasida isitilganda surma (V) ni surma (III) qaytarilishi va erkin oltingugurt hosil bo'lishi natijasida cho'kma eriydi:

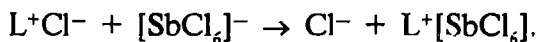


Bajarish uslubi. Probirkaga 3 tomchi surma (V) xlorid kislotadagi eritmasidan 2 tomchi konsentrik HCl va tomchilab, ammoniy sulfidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (yoki Na_2S) yoki H_2S suvli eritmasidan qo'shiladi. To'q sariq Sb_2S_5 cho'kma hosil bo'ladi. Reagentning ortiqcha miqdorida cho'kma erib ketadi.

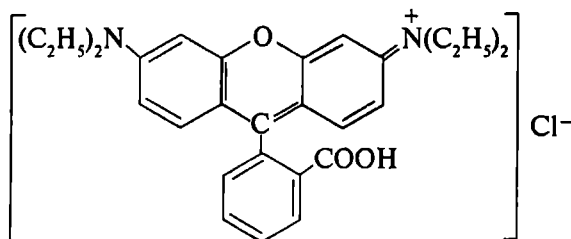
Surma (V) ni surma (0) gacha qaytarilishi. Surma (V) surma (III) kabi kislotali muhitda magniy, aluminiy, qalay, temir

metallari ta'sirida erkin surma (0) gacha qaytariladi. Surma (V) ni qaytarish sharoiti surma (III) qaytarilish reaksiyasidek (yuqorida bayon etilgan).

Rodamin B bilan reaksiyasi. Surma (V) kislotali sharoitda organik reagent — rodamin B (shartli belgici L^+Cl^-) bilan xlorid kislotali sharoitda binafsha yoki ko'k - binafsha rangli, $L^+[SbCl_6]^-$ tarkibli, birikma (ion assotsiat) hosil qiladi:



Hosil bo'lgan ion assotsiat suvli fazodan organik fazaga izopropanol bilan ekstraksiyalanadi:



Rodamin B (L^+Cl^-)

Agar eritmada surma (V) emas, surma (III) bo'lsa, avval u $NaNO_2$ bilan surma (V) gacha oksidlanadi so'ngra rodamin B ta'sir ettiriladi.

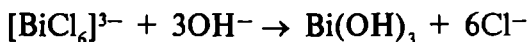
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi surma (V) ni xlorid kislotaldagi eritmasidan olib, 2—3 tomchi konsentrik HCl~ 1 ml distillangan suv, 3—4 tomchi rodamin B (odatda 0,06% eritmasidan) va 5—6 tomchi benzol qo'shiladi. Probirkadagi aralashma silkitilganda benzol qatlamida binafsha-ko'k rang hosil bo'ladi.

Eritmada surma (III) bo'lganida ham reaksiya shu tartibda olib boriladi, faqat konsentrik HCl qo'shilgach probirkaga 2—3 tomchi natriy nitrit eritmasidan qo'shiladi.

Surma (V) ni boshqa reaksiyalari. Surma (V) xlorid kislotali eritmalarda organik reagent metilbinafsha, yodidlar va ba'zi boshqa birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi. Metilbinafsha bilan ko'k rangli suspenziya qiladi. Yodidlar ta'sirida surma (V) surma (III) gacha qaytariladi va molekular yodni ajralishi hisobiga eritmada qizil qo'ng'ir rang hosil bo'ladi.

Vismut (III) analitik reaksiyalari. Vismut (III) tuzlari suvli eritmalarda gidrolizlanib, oz eriydigan oksobirikmalar — vismutil tuzlarini hosil qiladi, ularning tarkibida rasman vismut kationi emas, vismutil ioni BiO^+ bo'ladi (masalan: BiOCl , BiONO_3 va hokazo). Vismut tuzlari suvda eritilganda, gidroliz natijasida loyqa eritma hosil bo'ladi. Gidrolizni to'xtatish va tiniq eritma hosil qilish maqsadida vismut tuzlari toza suvda emas, balki kislota (odatda HCl) eritmasida eritiladi. Bunday eritmada vismut (III) xloridli kompleks $[\text{BiCl}_6]^-$ holida bo'ladi. Amalda vismut xloridning xlorid kislotalagi eritmalaridan foydalaniladi.

Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Vismut (III) tuzlar eritmalariga ishqor yoki ammiak eritmaları qo'shilganda vismut gidroksidi, oq cho'kma hosil bo'ladi.



Cho'kma mineral kislotalarda eriydi. Isitilganda vismut (III) oksogidroksidi $\text{BiO}(\text{OH})$ hosil bo'lishi hisobiga cho'kma sarg'ayadi:



Bajarish uslubi. Probirkaga bir necha tomchi vismut (III) xloridining HCl dagi eritmasidan olib, oq cho'kma hosil bo'lguncha tomchilab NaOH eritmasidan qo'shiladi.

Gidroliz reaksiyasi. Vismut (III) tuzlarining eritmaları suv bilan suyultirilganda gidrolizlanib, vismut oksoxlorid BiOCl (vismutil xloridi) oq cho'kma hosil bo'ladi:

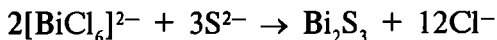


HCl eritmasidan qo'shilsa va isitilsa cho'kma eriydi (reaksiya teskari yo'nalishda boradi).

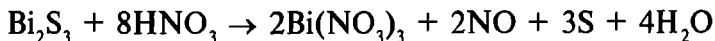
Surma oksoxlorididan farqli o'laroq vismut oksoxloridi vino kislotali va uning tuzlari eritmasida erimaydi.

Bajarish uslubi. Vismut (III) xloridining HCl kislotali eritmasining 2—3 tomchisiga, oq BiOCl cho'kma hosil bo'lguncha, tomchilab suv qo'shiladi.

Sulfid - ioni bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Vismut (III) kationi kislotali muhitda sulfid ioni bilan qora - jigarrang vismut (III) sulfidi cho'kmasini hosil qiladi:



Cho'kma suyultirilgan mineral kislotalarda (HNO_3 dan tashqari) erimaydi, HNO_3 eritmasida erkin oltingugurt ajratib eriydi:

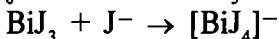
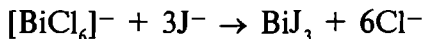


Vismut sulfidi temir (III) xlorid ishtirokida ham, sulfid ionini oksidlanishi hisobiga eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga vismut (III) xloridni 3—4 tomchi HCl kislotali eritmasidan olib, tomchilab $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yoki Na_2S yoki vodorodsulfidli suv qo'shiladi. Qora - jigarrang vismut (III) sulfidi Bi_2S_3 cho'kadi.

Yodidlar bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Vismut (III) ioni kislotali sharoitda, yodidlar ta'sirida vismut (III) yodidi qora cho'kmasini hosil qiladi. Reagent keragidan ortiq qo'shilganida cho'kma erib, to'q sariq rangli tetrayodovismutat (III) ionini $[\text{BiJ}_4]^-$ hosil qiladi:

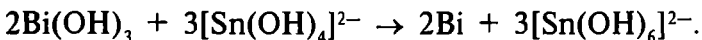


Hosil bo'lgan eritma suv bilan suyultirilsa, yana qora cho'kma BiJ_3 hosil bo'ladi va u gidrolizlanib sarg'ish - to'q sariq BiOJ (vismutil yodidi) ni hosil qiladi. Gidroliz reaksiyasini quyidagicha yozish mumkin:



Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi vismut (III) xloridni HCl dagi eritmasidan olib, qora vismut (III) yodid cho'kmasi hosil bo'lguncha, kaliy yodid eritmasidan tomchilab qo'shiladi. KJ eritmasidan qo'shish davom ettirilsa, qora cho'kma erib, to'q sariq rangli eritma hosil bo'ladi. Eritmaga suv qo'shib isitilsa, to'q sariq rangli vismutil yodid BiOJ cho'kmasi hosil bo'ladi.

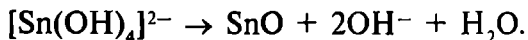
Qalay (II) birikmalari bilan vismut (III) ni vismut (0) gacha qaytarish. Ishqoriy ($\text{pH} \approx 10$) muhitda qalay (II) vismut (III) ni vismut (0) metalligacha qaytaradi, natijada qora cho'kma (Bi^0) hosil bo'ladi reaksiyada qalay (II) qalay (IV) gacha oksidlanadi:



Ishqor ortiqcha bo‘lib, isitilganda, qalayni disproporsiyalanish reaksiyasi natijasida qora rangli qalay metalli ham hosil bo‘lishi mumkin:

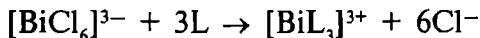


Ishqor yetarli bo‘lmasa qora rangli qalay (II) oksidi SnO hosil bo‘ladi.



Bajarish uslubi. Probirkaga 2 tomchi qalay (II) xloridning HCl kislotalagi eritmasidan olib, 8–10 tomchi 2 molarlik NaOH dan, avval hosil bo‘lgan $\text{Sn}(\text{OH})_2$ oq cho‘kma erib ketguncha qo‘shiladi va 1–2 tomchi vismut (III) tuzining eritmasidan tomiziladi. Qora rangda vismut metalli cho‘kadi.

Tiokarbamid (tiomochevina) bilan reaksiyasi. Vismut (III) kislotali muhitda tiokarbamid $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ bilan $[\text{BiL}_3]^{3+}$ tarkibli (L — tiokarbamidning shartli belgisi) sariq rangli kompleks hosil qiladi:



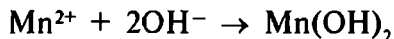
Bu reaksiyaga Hg_2^{2+} va Fe^{3+} kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Buyum oynasiga bir tomchi vismut (III) xlorid kislotali eritmasidan tomizib, tiokarbamid kristallchasi qo‘shilsa, tomchida to‘q sariq rang paydo bo‘ladi.

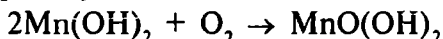
Vismut (III) ning boshqa reaksiyalari. Vismut (III) kationini analitik ahamiyatga ega bo‘lgan yana ko‘plab reaksiyalari mavjud. Masalan, natriy tiosulfat bilan isitilsa vismut sulfidi Bi_2S_3 cho‘kma hosil bo‘ladi; natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 bilan BiPO_4 oq cho‘kmasi hosil bo‘ladi; dixromatlar bilan vismutil dixromat $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sariq cho‘kmasi; 8-oksixinolin va KJ bilan sarg‘ish - qizil kompleks birikmalar hosil qiladi.

Marganes (II) kationining Mn^{2+} analitik reaksiyalari. Marganes (II) akvokompleks $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ionlari och pushti rangli, shuning uchun marganes (II) tuzlarini konsentrik eritmalari och pushti rangda bo‘ladi. Marganes (II) tuzlarini suyultirilgan eritmalari deyarli rangsiz.

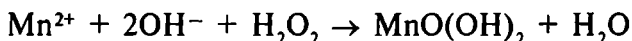
Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Tarkibida Mn^{2+} kationi bo'lgan eritmalarga ishqor yoki ammiak qo'shilsa, marganes (II) gidroksid $Mn(OH)_2$ cho'kma hosil bo'ladi.



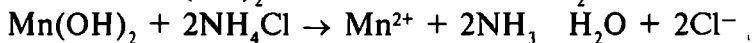
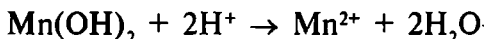
Vaqt o'tishi bilan cho'kmaning rangi qo'ng'irlashib, havodagi kislorod bilan oksidlanish hisobiga, marganes (IV) oksogidroksid $MnO(OH)_2$ (H_2MnO_3) qora jigarrangli cho'kmaga aylanadi:



Marganes (II) tuzlari eritmasiga ishqor eritmasi, vodorod peroksid ishtirokida ta'sir etilsa, hosil bo'lgan $Mn(OH)_2$ vodorod peroksid bilan oksidlanib qora - jigarrang $MnO(OH)_2$ birikmaga aylanadi:



$Mn(OH)_2$ cho'kmasi kuchli kislotalarning suyultirilgan eritmalarida va ammoniy xloridning to'yingan eritmasida eriydi:



$MnO(OH)_2$ cho'kmasi bu reagentlar ta'sirida erimaydi.

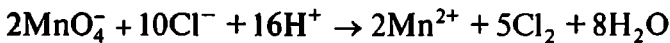
Bajarish uslubi.

a) Probirkaga marganes (II) tuzi eritmasidan 3—4 tomchi olib, oq cho'kma $Mn(OH)_2$ hosil bo'lishi to'xtaguncha, $NaOH$ eritmasidan tomchilab qo'shiladi. Vaqt o'tishi bilan cho'kma $MnO(OH)_2$ ga aylanishi sababli qoraya boshlaydi.

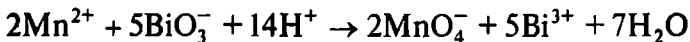
b) Yuqorida yozilganidek, yangi cho'ktirilgan $Mn(OH)_2$ cho'kmasiga 3—4 tomchi $NaOH$ va H_2O_2 eritmalaridan qo'shiladi. Oq $Mn(OH)_2$ cho'kma qora - jigarrang $MnO(OH)_2$ cho'kmaga aylanadi.

Marganes Mn^{2+} kationlarini oksidlanishi. Marganes (II) kationi Mn^{2+} turli oksidlovchilar ta'sirida permanganat ionigacha MnO_4^- oksidlanadi va eritmada binafsha rang paydo bo'ladi. Oksidlovchi sifatida natriy vismutat $NaBiO_3$, ammoniy persulfat $(NH_4)_2S_2O_8$, qo'rg'oshin IV oksidi PbO_2 va boshqalar ishlatiladi. Ko'p hollarda natriy vismutat qo'llaniladi. Mn^{2+} ni MnO_4^- gacha oksidlanish reaksiyasi eritmada marganes kationlarini ochishda ishlatiladi.

Oksidlanish reaksiyasi bajarilganda eritmada xlorid ionlari Cl^- bo'lmashligi kerak, chunki ular permanganat ionini rangsiz Mn^{2+} gacha qaytaradi:



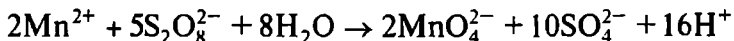
a) Kislotali muhitda natriy vismutat ta'sirida Mn^{2+} ni oksidlanishi quyidagicha boradi:



Natriy vismutatning keragidan ortiqchasi eritma rangini niqoblab qo'yadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi konsentrik HNO_3 , bir necha dona natriy vismutat kristallaridan solinadi va aralashtiriladi. Oksidlovchi aralashmaga 1–2 tomchi MnSO_4 yoki $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (faqat MnCl_2 emas!) qo'shiladi. Eritmada qizg'ish-binafsha rang hosil bo'ladi.

b) **Ammoniy persulfat bilan oksidlash.** Reaksiya kislotali sharoitda, AgNO_3 tuzi — katalizatori ishtirokida isitib olib boriladi:

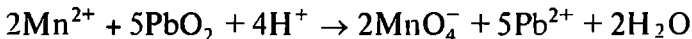


Katalizator sifatida kobalt va mis tuzlarini ishlatish ham mumkin.

Issiq eritmada permanganat ionini parchalanishi mumkin, tez parchalanmasligi uchun fosfat kislota H_3PO_4 qo'shiladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga bir necha dona ammoniy persulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kristallidan (yoki 0,5 ml $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ni to'yingan eritmasidan), 2 ml HNO_3 (yoki H_2SO_4) eritmasidan, 2–3 tomchi AgNO_3 eritmasidan va 1–2 tomchi konsentrik H_3PO_4 eritmasidan qo'shib, qaynaguncha isitiladi. Issiq oksidlovchi aralashmaga bir tomchi marganes (II) tuzining eritmasidan tomizilsa, eritmada binafsha rang hosil bo'ladi.

d) **Kislotali muhitda qo'rg'oshin (IV) oksidi bilan isitib oksidlash:**

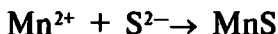


Marganes (II) tuzlaridan keragidan ortiqcha bo'lsa, permanganat ionining o'rniga $\text{MnO}(\text{OH})_2$ hosil bo'ladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga ozroq PbO_2 solib 1 ml HNO_3 eritmasi qo'shiladi. Aralashma qaynaguncha isitiladi, so'ngra bir

tomchi marganes (II) sulfati yoki nitrati eritmasidan tomizib yana qaynaguncha isitiladi. Eritmada binafsha rang hosil bo'ladi.

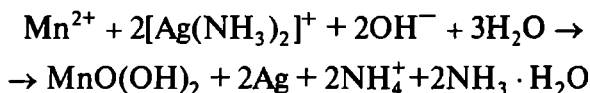
Sulfid ioni bilan reaksiyasi. Mn^{2+} kationi sulfid ioni S^{2-} bilan marganes (II) sulfidi MnS , malla rang cho'kma hosil qiladi:



Bu cho'kma suyultirilgan kislotalarda eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi marganes (II) tuzi eritmasidan olib, 1—2 tomchi ammoniy sulfidi $(NH_4)_2S$ (yoki Na_2S) yoki H_2S suvli eritmasidan qo'shiladi. Malla rang MnS cho'kmasi hosil bo'ladi.

Marganes (II) ni boshqa reaksiyalari. Mn^{2+} kationlari kumush ammiakati $[Ag(NH_3)_2]^+$ bilan qo'ng'ir rangli va $MnO(OH)_2$ kumush metalli aralashmasini hosil qiladi:



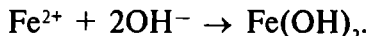
Reaksiyani filtr qog'ozida tomchi usulida bajarish mumkin (qog'ozda qora qo'ng'ir dog' hosil bo'ladi).

Shovul kislota $MnO(OH)_2$ cho'kmasi bilan pushti rangli $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ kompleks ion hosil qiladi:

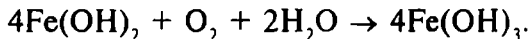


Temir (II) kationining Fe^{2+} analitik reaksiyalari. Temir (II) akvoionlari $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ deyarli rangsiz shuning uchun Fe (II) tuzlarining eritmalari ham rangsiz.

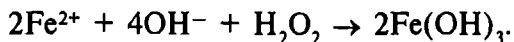
Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Temir (II) kationi ishqor va ammiak ta'sirida temir (II) gidroksidi $Fe(OH)_2$ oq cho'kma hosil qiladi:



$Fe(OH)_2$ gidroksid kislotalarda eriydi, ammo ishqorda erimaydi. Vaqt o'tishi bilan oksidlanishi sababli, rangi qo'ng'irlashib qizil-qo'ng'ir temir (III) gidroksidini $Fe(OH)_3$ hosil qiladi:



Temir (II) tuzlariga vodorod peroksid ishtirokida ishqor ta'sir etilsa, birdaniga $Fe(OH)_3$ qizil-qo'ng'ir cho'kma hosil bo'ladi:

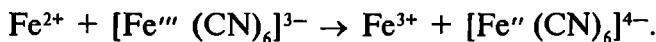


Bajarish uslubi.

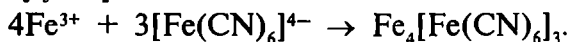
a) Probirkaga 5—6 tomchi temir (II) tuzi eritmasidan olib, tomchilab $\text{Fe}(\text{OH})_2$ cho'kmasi ajralishi to'xtaguncha NaOH eritmasidan qo'shiladi. Havoda cho'kmaning rangi sekin asta qo'ng'irlashib boradi.

b) Yuqorida yozilgandek, yangi cho'ktirilgan $\text{Fe}(\text{OH})_2$ cho'kmasiga 2—3 tomchi NaOH va H_2O_2 eritmalaridan qo'shilsa, cho'kmaning oq rangi darhol qizil qo'ng'irga aylanadi.

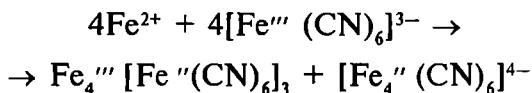
Kaliy geksasianoferrat (III) — kaliy ferrisianid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Fe^{2+} kationlari kaliy ferrisianid $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan kislotali muhitda "tumbul ko'ki" to'q ko'k rangli cho'kma hosil qiladi. Avvallari bu kompleksning tarkibi $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kabi yozilar edi. Cho'ktirilish sharoitiga ko'ra, eritmada kaliy kationlari ko'proq bo'lganda $\text{KFe}^{III}[\text{Fe}^{III}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ bo'lishi ham mumkin deb hisoblangan. Lekin keyinchalik "tashqi sferadagi" temir (II) va ichki sferadagi temir (III) orasida elektron ko'chishi bilan oksidlanish - qaytarilish reaksiyasi borishi qat'iy isbotlandi:



Fe^{3+} va $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$ anioni birikib to'q-ko'k cho'kma $\text{Fe}_4^{III} \times [\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ "tumbul ko'ki"ni hosil qiladi.



Reaksiyaning jamlangan tenglamasi:



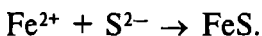
Tarkibi, tuzilishi va xossalriga ko'ra "tumbul ko'ki", kaliy ferrosianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasi temir (III) tuzlari eritmasiga qo'shilganda hosil bo'ladigan, "berlin siri" bilan aynan bir xil (quyida "temir (III) kationi Fe^{3+} analitik reaksiyalari" bayoniga qarang).

Reaksiya juda sezgir, ochish minimumi 0,05 mkg. "Tumbul ko'ki" kislotalarda erimaydi, ammo ishqoriy muhitda parchalanadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga temir (II) tuzi eritmasidan 2—3 tomchi olib, 1—2 tomchi HCl eritmasidan va 2—3 tomchi kaliy

ferrisianid $K_3[Fe(CN)_6]$ eritmasidan qo‘shiladi. Eritmada ko‘k rang paydo bo‘lib “turnbul ko‘ki” cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Sulfid ioni bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Fe^{2+} kationi sulfid ioni bilan neytral yoki ammiakli muhitda temir (II) sulfidi FeS qora cho‘kma hosil qiladi:



Cho‘kma sirka va suyultirilgan mineral kislotalarda eriydi.

Bajarish uslubi. Temir (II) tuzi eritmasining 3—4 tomchisini probirkaga solib, 2—3 tomchi ammoniy sulfidi $(NH_4)_2S$ (yoki Na_2S) eritmasidan qo‘shilsa, temir (II) sulfidi qora cho‘kma hosil bo‘ladi.

Temir (II) kationining boshqa reaksiyalari. Fe^{2+} kationlari ko‘pgina reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi ulami ayrimlari analitik ahamiyatga ega.

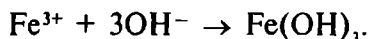
Dimetilglioksim $(CH_3CNOH)_2$ bilan Fe^{2+} qizil - pushti rangli temir (II) dimetilglioksimat kompleksini FeL_2 (HL — dimetilglioksimning shartli belgisi) hosil qiladi. Reaksiya juda sezgir (ochish minimumi $\sim 0,4$ mkg), ammo unga boshqa kationlar (ayniqsa Ni^{2+}) xalaqit beradi.

Fe^{2+} kationlari kislotali muhitda 2,2’ -dipiridil, 0-fenantrolin bilan pushti - qizil rangli kompleks birikma hosil qiladi.

Fe^{2+} kationini analitik ahamiyati bo‘lgan boshqa reaksiyalari ham ma’lum.

Temir (III) kationining Fe^{3+} analitik reaksiyalari. Temir (III) akvo ionlari $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ suvli eritmalarda sariq rangli, qisman, gidrolizlanib, suvda eruvchan sarg‘ish qo‘ng‘ir rangli gidroksokomplekslar $[Fe(OH)_n(H_2O)_{6-n}]^{3-n}$ hosil qiladi. Shu sababdan temir (III) tuzlarining eritmasi sariq yoki qizil qo‘ng‘ir rangda bo‘ladi.

Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Fe^{3+} kationi ishqor va ammiak eritmalari ta’sirida qizil qo‘ng‘ir rangli temir (III) gidroksidi cho‘kmasini hosil qiladi:



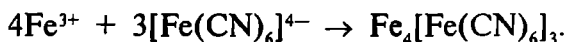
Cho‘kma suyultirilgan kislotalarda eriydi, ammoniy xlorid to‘yingan eritmasida $(Fe(OH)_2$ oq cho‘kmasidan farqli o‘laroq) va ishqorda erimaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi temir (III) tuzining eritmasidan olib, 3—4 tomchi ishqor NaOH eritmasi qo‘shiladi. Qizil qo‘ng‘ir rangli $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gidroksidi cho‘kadi.

Kaliy geksasianoferrat (II) — kaliy ferrosianid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Temir (III) kationi kislotali ($\text{pH} = 2\text{—}3$) muhitda kaliy ferrosianid bilan “berlin siri” to‘q ko‘k rangli cho‘kma hosil qiladi. Toza “berlin siri”ning tarkibi suv miqdori o‘zgaruvchan $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formula bilan ifodalanadi.

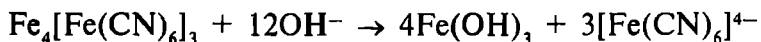
Biroq cho‘ktirish sharoitiga ko‘ra “berlin siri” cho‘kmasi “turnbul ko‘ki” kabi boshqa kationlarni ham biriktirib olishi natijasida uning tarkibi o‘zgarib, $\text{KFe}^{III}[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]$ formulasiga ega bo‘lishi mumkin. Shuning uchun shu turdagi turkum moddalar “berlin siri” deb ataladi.

“Berlin siri” cho‘kmasi ishqorda beqaror, kislotali muhitda barqaror, shuning uchun reaksiya kislotali $\text{pH} = 2\text{—}3$ muhitda olib boriladi. Toza “berlin siri” hosil bo‘lish reaksiyasi quyidagicha boradi:



Reaksiyaning sezgirligi yuqori: ochish minimumi 0,05 mkg, suyultirish chegarasi 106 ml/g. “Turnbul ko‘ki” hosil bo‘lishidagi kabi bu reaksiyaga ham oksidlovchi va qaytaruvchilar xalaqit beradi. Oksidlovchilar ferrosianid ionini ferrisianid ionigacha oksidlasa. Qaytaruvchilar temir (III) ni temir (II) gacha qaytaradi.

“Turnbul ko‘ki” kabi “berlin siri” ham kislotalarda erimaydi, lekin ishqor ta’sirida parchalanadi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi temir (III) tuzining eritmasidan olib, 1—2 tomchi HCl eritmasi va 2 tomchi $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasi qo‘shiladi. Eritmada ko‘k rang paydo bo‘lib, to‘q-ko‘k “berlin siri” cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Tiosionat ion bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Fe^{3+} kationlari tiosionat ionini NCS^- bilan ($\text{pH} \approx 3$ kislotali muhitda yaxshiroq boradi) qizil rangli temir (III) tiosionatli kompleksini hosil qiladi. Reagentlar konsentratsiyalari nisbatiga ko‘ra turli tarkibli $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) komplekslar hosil

bo'ladi. Gidroksokompleks hosil bo'lmashligi uchun reaksiya kislotali ($\text{pH} \approx 3$) muhitda olib boriladi.

Reaksiya quyidagicha boradi:

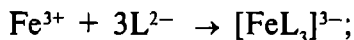


Reaksiya juda sezgir temir (III) ni ochilish minimumi 0,25 mkg. Bu reaksiyaga ko'p moddalar: oksidlovchilar, qaytaruvchilar, simob (II), ftoridlar, yodidlar, fosfatlar, sitratlar va boshqa birikmalar xalaqit beradi. Temir (II) kationi Fe^{2+} xalaqit bermaydi.

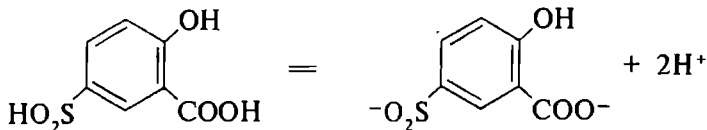
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi temir (III) tuzi eritmasidan olib, 2—3 tomchi ammoniy yoki kaliy tiosionat eritmasidan qo'shilsa eritmada qizil rang paydo bo'ladi.

Sulfosalitsil kislota bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Temir (III) kationi Fe^{3+} sulfosalitsil kislota bilan suvli eritmada rangli kompleks hosil qiladi. Eritmaning muhiti va reagentlarni miqdoriy nisbatlariga ko'ra hosil bo'layotgan kompleks rangi turlicha bo'ladi. Masalan $\text{pH} \approx 2-2,5$ bo'lganda qizil, $\text{pH} \approx 4-8$ bo'lsa qo'ng'ir va $\text{pH} \approx 9-11,5$ bo'lganda sariq rangda bo'ladi. Eng barqarori sariq rangli kompleks bo'lib, unda temir (III) va sulfosalitsilat ioni 1:3 nisbatda bo'ladi, ya'ni bitta Fe^{3+} uchta sulfosalitsilat ligandi bilan bog'langan bo'ladi. Bu kompleks ko'proq ammiakli eritmada mavjud bo'ladi. Komplekslarning eritmadagi tuzilishi aniq ma'lum emas.

$\text{pH} \approx 9-11,5$ bo'lganda reaksiya taqriban quyidagicha boradi:



bunda: H_2L — sulfosalitsil kislotalaning shartli belgisi; L^{2-} — esa sulfosalitsilat anionini shartli belgisi.



H_2L — sulfosalitsil kislota

L^{2-} — sulfosalitsilat anioni

Extimol $\text{pH} \approx 2-2,5$ bo'lganda hosil bo'layotgan qizil rangli kompleksda temir (III) va sulfosalitsilat ligandining mol nisbatlari 1:1 bo'lsa kerak, $\text{pH} \approx 4-8$ da qo'ng'ir kompleksda bu nisbat 1:2 bo'lishi mumkin.

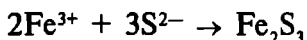
Fe^{3+} kationi sulfosalitsil kislota bilan ochilganda temir (III) ni chegaraviy konsentratsiyasi 0,05 mkg/ml, ya'ni reaksiya juda sezgir.

Fe^{3+} kationi salitsil kislota — *orto* — oksibenzoy kislota $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ bilan ham shu kabi analitik samara beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi temir (III) tuzi eritmasidan olib 10 tomchi sulfosalitsil kislota va 0,5 ml konsentrik ammiak qo'shiladi. Eritmada sariq rang paydo bo'ladi.

Agar ammiak eritmasining o'rniga 1 ml (1:1) nisbatda suyultirilgan HCl eritmasi qo'shilsa, eritmada sariq rang o'rinda qizil rang kuzatiladi.

Sulfid — ion bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Fe^{+3} kationlari neytral va kuchsiz ammiakli muhitda sulfid ioni bilan qora Fe_2S_3 cho'kma hosil qiladi:



Cho'kma mineral kislotalarda eriydi.

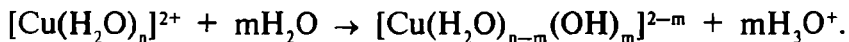
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi temir (III) tuzining eritmasidan olib, 2—3 tomchi ammoniy sulfidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (yoki Na_2S) yoki H_2S suvli eritmasi tomizilsa, temir (III) sulfidi qora cho'kma hosil bo'ladi.

Fe^{3+} kationining boshqa reaksiyalari. Temir (III) kationi uchun analitik ahamiyatga ega bo'lgan bir qator, ayniqsa organik reagentlar bilan reaksiyalari ma'lum. Masalan Fe^{3+} kationlari ferron bilan (7-yod-8 oksixinolin-5sulfon kislota) bilan kislotali ($\text{pH} \approx 2,6$) muhitda yashil rangli kompleks hosil qiladi (ochish minimumi 0,5 mkg); tayron (1,2-dioksi-3,5-disulfobenzol) bilan ishqoriy muhitda qizil rangga aylanuvchi, ko'k rangli kompleks hosil qiladi (ochish minimumi 0,05 mkg); kupferon bilan qizil rangli temir (III) kupferonati; salitsil kislota bilan binafsha yoki qizil binafsha rangli salitsilat komplekslar hosil qiladi.

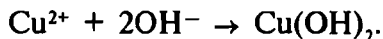
15.2- jadvalda beshinchi analitik guruh kationlarining analitik reaksiyalarining mahsulotlari haqida ma'lumot keltirilgan.

15.3. Kislota-asos tasnifi bo'yicha oltinchi analitik guruh kationlarining Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} analitik reaksiyalari

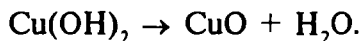
Mis (II) Cu^{2+} kationing analitik reaksiyalari. Mis (II) akvoionlari $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ havo rang, shuning uchun mis (II) tuzlari havo rangdan to'q - yashil ranglargacha ko'rinishda bo'ladi. Suvli eritmalarda mis (II) akvoionlari qisman gidrolizlanib, eruvchan asosli tuzlar gidroksoakvokomplekslar hosil qiladi:



Ishqorlar bilan reaksiyasi. Mis (II) tuzlari eritmasiga ishqor qo'shilsa, mis (II) gidroksidi $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hosil bo'ladi. Uning rangi to'q - yashildan havo ranggacha bo'lishi mumkin:



Cho'kmali eritma qaynatilganda mis gidroksidi parchalanib, mis (II) oksidi hosil bo'ladi va cho'kmaning rangi qorayadi:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ cho'kmasi kislotalarda, ammiak eritmasida ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleksini hosil qilib), kompleks hosil qiluvchi organik kislotalarda (vino, limon kislotalarida) va qisman konsentrik ishqorlarda mis (II) gidroksokomplekslarini hosil qilib eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi mis (II) tuzining eritmasidan olib, 1—2 tomchi NaOH eritmasidan qo'shiladi. Havo rang yoki to'q - yashil rangli cho'kma hosil bo'ladi.

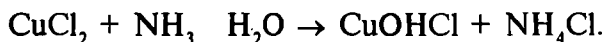
**Kislota-asos tasnifi bo'yicha beshinchi analitik guruh kationlarining
ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari**

Reagentlar	Analitik reaksiyalarining mahsulotlari						
	Mg ²⁺	Sb (III)	Sb (V)	Bi (III)	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
NaOH, KOH NH ₃ eritmasi	Mg(OH) ₂ oq cho'kma	Sb(OH) ₃ oq cho'kma	SbO(OH) ₃ oq cho'kma	Bi(OH) ₃ oq cho'kma	Mn(OH) ₂ oq cho'kma	Fe(OH) ₂ oq cho'kma	Fe(OH) ₃ qizil-qo'ng'ir cho'kma
NaOH (ortiqcha) + +H ₂ O ₂	Mg(OH) ₂ oq cho'kma	[Sb(OH) ₆] ⁻ eritmada	[Sb(OH) ₆] ⁻ eritmada	Bi(OH) ₃ oq cho'kma	MnO(OH) ₂ to'q-jigarrang cho'kma	Fe(OH) ₃ qizil-qo'ng'ir cho'kma	Fe(OH) ₃ qizil-qo'ng'ir cho'kma
Na ₂ CO ₃	(MgOH) ₂ CO ₃ oq cho'kma	Sb(OH) ₃ oq cho'kma	SbO(OH) ₃ oq cho'kma	BiOHCO ₃ oq cho'kma	(MnOH) ₂ CO ₃ oq cho'kma	FeCO ₃ oq cho'kma	FeOHCO ₃ qizil-qo'ng'ir cho'kma
Na ₂ HPO ₄	MgHPO ₄ , Mg ₂ (PO ₄) ₃ oq cho'kma NH ₃ ishtirokida MgNH ₄ PO ₄	(SbO) ₃ PO ₄ oq cho'kma	SbO(OH) ₃ oq cho'kma	BiPO ₄ oq cho'kma	MnHPO ₄ , Mn ₃ (PO ₄) ₂ oq cho'kma	FeHPO ₄ , Fe ₃ (PO ₄) ₂ yashil cho'kma	FePO ₄ sariq cho'kma

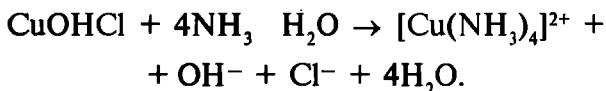
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ oq cho'kma, konsentrik eritmadan to'liq cho'kmaydi	Sb_2S_3 zarg'aldoq cho'kma	Sb_2S_5 zarg'aldoq cho'kma	Bi_2S_3 qora cho'kma	MnS Mallarang cho'kma	FeS qora cho'kma	$\text{FeS}+\text{S}$ qora cho'kma
Suv bilan suyultirish (xloridlar eritmalarini- ng gidrolizi)		SbOCl oq cho'kma	SbO_2Cl oq cho'kma	BiOCl oq cho'kma			
Alanga rangi	O'zgarmaydi	Havo rang	Havo rang	Yashil	O'zgarmaydi	O'zgarmaydi	O'zgarmaydi

Aralashma qaynaguncha sekin isitiladi va cho'kma qoray-guncha qaynatiladi.

Ammiak bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Mis (II) tuzining eritmasiga ammiak eritmasi qo'shilganda avval ko'k - yashil rangli misning asosli tuzi hosil bo'ladi, so'ngra cho'kma ortiqcha ammiakda erib, yorqin ko'k rangli $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kation kompleksini hosil qiladi. Masalan, mis (II) xlorid eritmasidan ammiak ta'sirida mis (II) oksixlorid CuOHCl havo rang cho'kmasi hosil bo'ladi:

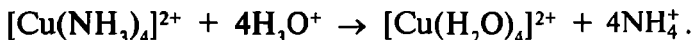


Ortiqcha ammiakda cho'kma eriydi:



Eritmada yorqin ko'k rang paydo bo'ladi.

Kislotali muhitda tetraamminmis (II)-kationi parchalanadi:

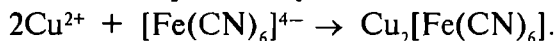


Natijada eritmaning yorqin ko'k rangi havo rangga (mis (II) akvokompleksini rangiga) aylanadi. Bu reaksiyaga Co^{2+} , Ni^{2+} , qalay (II) xalaqit beradi.

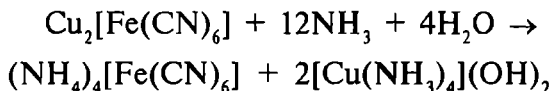
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi mis (II) tuzining eritmasidan olib, tomchilab ammiak eritmasidan aralastirib qo'shiladi. Avval hosil bo'lgan havo rang (yoki ko'k yashil) mis (II) asosli tuz cho'kmasi erib, yorqin ko'k rangli eritma hosil qiladi.

HCl , HNO_3 yoki H_2SO_4 kislotalardan birortasining eritmasidan tomchilab qo'shilsa, eritmaning yorqin ko'k rangi havo rangga aylanadi.

Kaliy geksasianoferrat (II) bilan reaksiyasi. Cu^{2+} kationlari kaliy ferrosianid $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bilan kuchsiz kislotali sharoitda mis geksasianoferrati (II) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ jigarrang cho'kma hosil qiladi:



Cho'kma suyultirilgan kislotalarda erimaydi, ammo 25% ammiakda eriydi:



Bu reaksiyaga ferrosianid bilan rangli kompleks hosil qiluvchi (Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) kationlar xalaqit beradi.

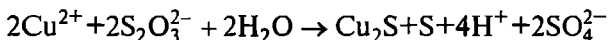
Mis (II) kationlarini kaliy ferrosianid bilan reaksiyasini filtr qog'ozida, tomchi usulida bajarsa ham bo'ladi.

Bajarish uslubi.

a) Probirkaga 3—4 tomchi mis (II) tuzi eritmasidan olib, 2—3 tomchi $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ eritmasidan qo'shilsa mis (II) ferrosianidi qizg'ish - jigarrang cho'kma hosil bo'ladi.

b) Kaliy ferrosianid shimdirilgan filtr qog'oziga bir tomchi mis (II) tuzining eritmasidan tushiriladi. Qog'ozda qizg'ish - jigarrang dog' paydo bo'ladi.

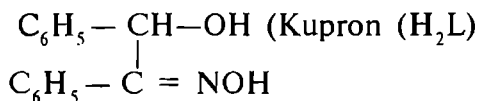
Natriy tiosulfat bilan reaksiyasi. Mis (II) tuzlarining kislotali eritmasi ortiqcha natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bilan qaynatilsa, mis (II) mis (I) gacha qaytariladi va mis (I) sulfidi Cu_2S hosil bo'ladi. Natijada mis (I) sulfidi va erkin oltingugurt aralashmasidan iborat qora cho'kma hosil bo'ladi. Reaksiya quyidagicha borsa kerak:



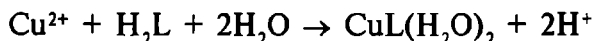
Adabiyotlarda bu reaksiyani boshqacha ko'rinishlari ham mavjud.

Bajarish uslubi. Probirkaga mis (II) tuz eritmasidan 3—4 tomchi olib, 2—3 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 eritmasi va natriy tiosulfatni bir necha kristallari solinadi. Probirkani sekin qaynaguncha isitiladi. Tarkibida Cu_2S va S bo'lgan qoramtir cho'kma tushadi.

Kupron (1-benzoinoksim) bilan reaksiyasi. Cu^{2+} kationi kupron - organik reagenti bilan (ammiakli muhitda) $\text{CuL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (H_2L^- kupronni shartli belgisi — 1-benzoinoksim) tarkibli ichki kompleks birikma, yashil rangli iviq cho'kma hosil qiladi:



Reaksiya quyidagicha boradi:



Protonlar kupron molekulasining ikkala gidroksil guruhlaridan ajraladi. Cho'kma ortiqcha ammiakda erimaydi.

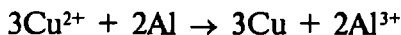
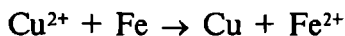
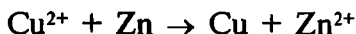
Reaksiyani tomchi usulida filtr qog'ozida ham bajarish mumkin. Ochish minimumi 0,1 mkg.

Bajarish uslubi.

a) Probirkaga 2—3 tomchi mis (II) tuzining kislotali eritmasidan olib, kupronni spirtli eritmasidan 1—2 tomchi va 2—3 tomchi ammiak eritmasi tomiziladi. Mis (II) kationini kupron bilan kompleksi — yashil cho'kma hosil bo'ladi.

b) Filtr qog'ozini bo'lakchasiga bir tomchi mis (II) tuzining kislotali eritmasidan hamda bir tomchidan kupron va ammiak eritmalaridan tomiziladi. Qog'ozda yashil dog' paydo bo'ladi.

Mis (II) ni metallar bilan mis metalligacha qaytarilish (farmakopeya) reaksiyasi. Metallarni faollik qatorida misning chap tomonida joylashgan (misdan faolroq) metallar mis (II) ni mis metalligacha qaytaradi. Ko'p hollarda bu maqsadda aluminiy, rux, temir ishlatiladi. Bu metallar mis (II) tuzlari eritmalariga tushirilsa, ularning sirti eritmadan ajralib chiqqan qizg'ish mis metallining yupqa qavati bilan qoplanadi:



Bajarish uslubi. Mis (II) tuzlari eritmasi quyilgan probirkaga aluminiy, rux yoki temir bo'lakchasi solinadi. Metallning sirti asta - sekin qizil rangli mis metallini yupqa qavati bilan qoplanadi.

Gaz alangasi rangini o'zgarishi. Mis (II) tuzlari gaz alangasida yorqin yashil rang paydo qiladi.

Bajarish uslubi. Platina yoki nixrom simini konsentrik HCl eritmasiga botiriladi, so'ngra misning quruq tuziga botirib gaz alangasiga kiritilsa alangada yashil rang paydo bo'ladi.

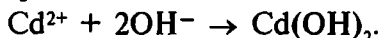
Mis (II) kationining boshqa reaksiyalari. Mis (II) kationing analitik ahamiyatga ega bo'lgan yana bir qator reaksiyalari bor. Masalan, tiosianatlar bilan sekin CuSCN hosil qilib oqaruvchi,

qora choʻkma $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ hosil qiladi. Sulfid—ionlari bilan qora rangli mis (II) sulfidi CuS ; fosfatlar bilan $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ havo rang choʻkma hosil qiladi. Turli organik reagentlar kuproin, kupferon, ditiooksamid va boshqalar bilan Cu^{2+} kationi kompleks birikmalar hosil qiladi.

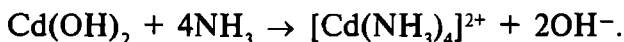
$\text{Cu}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ sariq-yashil kristallarining hosil boʻlish mikro-kristalloskopik reaksiyasi (suyultirish chegarasi 104 g/ml) ham Cu^{2+} kationini ochishda ishlatiladi.

Kadmiy kationining Cd^{2+} analitik reaksiyalari. Kadmiy kationining akvoionlari $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ suvli eritmalarda rangsiz.

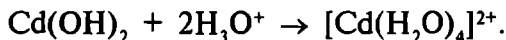
Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Ishqor yoki ammiak eritmasi kadmiy tuzlarining eritmalariga qoʻshilganda kadmiy gidroksidi $\text{Cd}(\text{OH})_2$ oq choʻkma hosil boʻladi:



Choʻkma ortiqcha ishqorda erimaydi, ammo ortiqcha ammiakda erib rangsiz ammiakli kompleks $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ hosil qiladi:



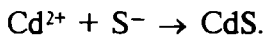
Kadmiy gidroksidi kislotalarda eriydi:



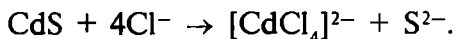
Bajarish uslubi. Ikkita probirkaga 3—4 tomchi kadmiy tuzi eritmasidan olinadi. Birinchisiga 1—2 tomchi ishqor eritmasidan qoʻshiladi oq choʻkma hosil boʻlishi kuzatiladi.

Ikkinchisiga tomchilab, ammiak eritmasi qoʻshiladi. Avval hosil boʻlgan oq choʻkma, kadmiy gidroksidi, ortiqcha ammiakda erib ketadi.

Sulfid ion bilan reaksiyasi. Cd^{2+} kationlari sulfid bilan S^{2-} kuchsiz kislotali yoki ishqoriy muhitda och sariq rangli kadmiy sulfidi CdS choʻkmasini hosil qiladi:



Choʻkma ishqor va natriy sulfid eritmasida erimaydi, natriy xloridning toʻyingan eritmasida qisman erib $[\text{CdCl}_4]^{2-}$ anion kompleksini hosil qiladi:



Kadmiy sulfidi HCl kislotalidan boshqa kislotalarda erimaydi. Xlorid kislotasida eriganida kadmiy xloridli kompleksi hosil bo'ladi:

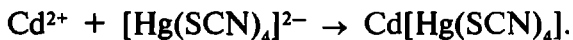


Bajarish uslubi. Probirkaga kadmiy nitrat eritmasidan 2—3 tomchi olib, 2 tomchi natriy sulfid eritmasidan tomiziladi va CdS sariq cho'kma hosil bo'lishi kuzatiladi.

Hosil bo'lgan cho'kmaga natriy xlorid to'yingan eritmasidan cho'kma erib ketguncha aralashtirib qo'shiladi.

Kadmiy sulfidi hosil bo'lish reaksiyasini vodorod sulfidli suv bilan $\text{pH} \approx 0,5$ kuchli kislotali sharoitda ham olib borish mumkin.

Ammoniy tetRARodANOMERKURAT (II) bilan reaksiyasi. Kadmiy kationi ammoniy tetRARodANOMERKURAT (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ bilan kadmiy tetRARodANOMERKURAT (II) $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, oq cho'kma hosil qiladi:

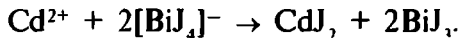


Reaksiya juda sezgir: ochish minimumi 1 mkg, suyultirish chegarasi ~103 ml/g.

Bajarish uslubi. Probirkaga kadmiy tuzining eritmasidan 2—3 tomchi olib, 2—3 tomchi $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ eritmasidan tomiziladi. Rangsiz yoki (cho'kma zarralarining o'lchamiga ko'ra) oq kadmiy tetRARodANOMERKURAT (II) kristallari hosil bo'ladi.

Reaksiyani mikrokristalloskopik usulda, ya'ni buyum oynasida, bir tomchi kadmiy tuzining eritmasini bir tomchi reagent eritmasi bilan aralashtirib bajarish mumkin. Mikroskop ostida kristallar shakli kuzatilsa, cho'ziqroq shakldagi rangsiz $\text{Cd}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ kristallarini ko'rish mumkin.

Kaliy tetRAYODOVISMUTAT (III) bilan reaksiyasi. Kadmiy kationlari kaliy tetRAYODOVISMUTAT (III) $\text{K}[\text{BiJ}_4]$ bilan qora vismut yodid cho'kmasini hosil qiladi:



BiJ_3 qora cho'kmasi ortiqcha KJ yoki natriy tiosulfat qo'shilganda erib ketadi.

Bajarish uslubi. Filtr qog'oz bo'lakchasiga bir tomchidan kaliy tetRAYODOVISMUTAT (III) va kadmiy tuzi eritmasidan tomiziladi.

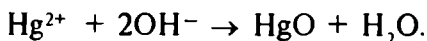
Qog'ozda qora dog' hosil bo'ladi. Tomchilab ortiqcha kaliy yodid yoki natriy tiosulfat eritmalaridan tomizilsa qora dog' yo'qoladi.

Kadmiy kationining boshqa reaksiyalari. Qator organik reagentlarni: ditizon, kadion, merkaptobenzotiazol, merkaptobenzimidazol, β -naftoxinolin, tris- α -dipiridil temir (II) ning kaliy yodid bilan aralashmasi va boshqalarni kadmiy kationi bilan analitik reaksiyalari ma'lum.

Simob (II) kationining Hg^{2+} analitik reaksiyalari. Simob (II) akvo ionlari $[Hg(H_2O)_n]^{2+}$ suvli eritmada rangsiz.

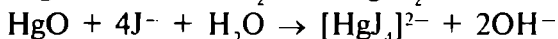
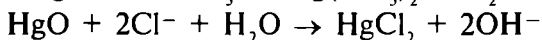
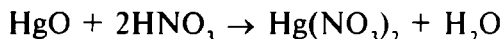
Simob (II) ni barcha tuzlari kuchli ta'sir etuvchi zahar bo'lgani sababli ular ishlatilganda ehtiyot choralari ko'rilishi kerak.

Ishqor va ammiak bilan reaksiyalari. Ishqorni suvli eritmasi Hg^{2+} kationi bo'lgan eritmaga tomizilsa, simob (II) oksidi HgO sariq cho'kma hosil bo'ladi:



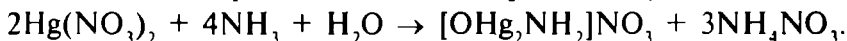
Bu reaksiya farmakopeya usuli hisoblanadi.

HgO cho'kmasi nitrat kislota va ishqoriy metallarni xlorid, yodidlarida tegishli $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$ va $[HgJ_4]^{2-}$ birikmalar hosil qilib eriydi:

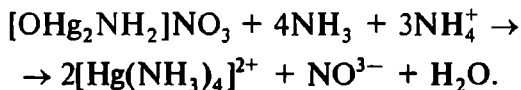


Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi simob (II) tuzining suvli eritmasidan olib, tomchilab ishqor eritmasi qo'shilganda HgO tarkibli simob (II) oksidi, sariq cho'kma hosil bo'ladi.

Ammiakning suvli eritmasi bilan Hg^{2+} kationlari oq cho'kma hosil qiladi. Simob (II) xloridining $HgCl_2$ suvli eritmasidan $HgNH_2Cl$ tarkibli oq cho'kma, simob (II) nitratining $Hg(NO_3)_2$ suvli eritmasidan $[OHg_2NH_2]NO_3$ tarkibli oq cho'kma hosil bo'ladi:

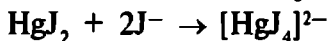
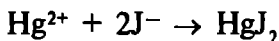


Cho'kmalar ortiqcha ammiakda (isitilganda—tezroq) eriydi, faqat eritmada ammoniy tuzlari bo'lishi shart. Erish natijasida rangsiz tetraammin simob (II) kation kompleksi hosil bo'ladi:



Bajarish uslubi. Birinchi probirkaga 3—4 tomchi simob (II) xloridi HgCl_2 suvli eritmasidan, ikkinchisiga simob (II) nitrat eritmasidan olinadi. Har bir probirkaga ammiakning suvli eritmasidan, oq cho'kma hosil bo'lishi tugaguncha, qo'shiladi. So'ngra ikkala probirkaga ham 3—4 tomchidan ammoniy xlorid NH_4Cl (yoki NH_4NO_3) eritmasidan qo'shib, cho'kmalari to'liq erib ketguncha aralastirib, turgan holda tomchilab, ammiakning suvli eritmasidan qo'shiladi.

Kaliy yodid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Simob (II) kationi Hg^{2+} yodid ioni bilan suvli eritmada qizil rangli simob (II) yodid cho'kmasini hosil qiladi. Ortiqcha KJ qo'shilganda cho'kma erib, rangsiz tetrayodomerkurat (II) anion kompleksini $[\text{HgJ}_4]^{2-}$ hosil qiladi:



Bu reaksiyaga Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , vismut (III) va boshqalar hamda oksidlovchilar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi simob (II) tuzining eritmasidan olib, kaliy yodidning 5% lik eritmasidan bir tomchi qo'shiladi. Qizil rangli simob (II) yodid HgJ_2 cho'kmasi hosil bo'ladi.

KJ eritmasidan qo'shishni davom ettirib, probirka chayqatilsa, cho'kma erib, rangsiz eritma hosil bo'ladi.

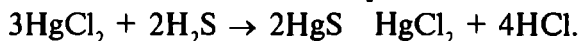
Reaksiyani filtr qog'ozida, tomchi usulida ham bajarish mumkin — qog'ozda qizg'ish to'q sariq dog' hosil bo'lib, ortiqcha kaliy yodid qo'shilganda rangi o'chib ketadi.

Bajarish uslubi. Filtr qog'oz bo'lakchasiga bir tomchi suyultirilgan kaliy yodid eritmasidan va simob (II) tuzining eritmasidan tomiziladi. Bunda qizg'ish to'q sariq dog' paydo bo'ladi. Kaliy yod eritmasidan qizg'ish dog' ustiga bir necha tomchi tomizilsa, dog'ning rangi o'chib ketadi.

Bunday uslubni Hg^{2+} kationini ochishga xalaqit beruvchi kationlar borligida ham qo'llash mumkin.

Sulfid ioni bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Hg^{2+} kationlari suvli eritmalardan sulfid S^{2-} ionlari ta'sirida qora - jigarrang simob (II) sulfidi HgS holida cho'kadi. Reaksiya bir necha bosqichda boradi. Avval oq cho'kma hosil bo'lib, qo'ng'irlashib, ortiqcha sulfid ionlari bo'lganda qora - jigarrangga aylanadi.

Masalan, simob (II) xlorid HgCl_2 suvli eritmasiga vodorod sulfidi ta'sir etilsa, avval $2\text{HgS} \cdot \text{HgCl}_2$ oq cho'kma hosil bo'ladi:

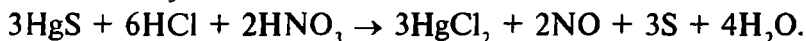


Ortiqcha H_2S ta'sirida oq cho'kma qora - jigarrangga HgS ga aylanadi:



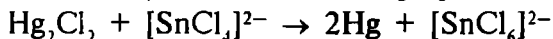
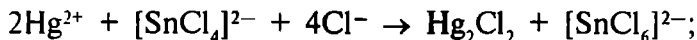
HgCl_2 ni natriy sulfidi Na_2S bilan reaksiyasi ham shu kabi boradi.

Simob (II) sulfidi suyultirilgan nitrat kislotalada erimaydi, ammo ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$ aralashmasidan iborat) zar suvda eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi simob (II) xlorid HgCl_2 olib, tomchilab natriy sulfidi Na_2S yoki H_2S eritmasidan tomiziladi. Ortiqcha Na_2S yoki H_2S eritmasi qo'shilganda qorayadigan oq cho'kma hosil bo'ladi.

Qalay (II) xlorid bilan reaksiyasi. Hg^{2+} kationlari qalay (II) bilan avval Hg_2^{+2} gacha, so'ngra simob metalligacha Hg qaytariladi. Masalan, simob (II) xloridi qalay (II) xlorid bilan avval kalomel Hg_2Cl_2 oq cho'kma hosil qiladi, so'ngra mayin dispersli simob metalli ajralishi hisobiga cho'kma qoraya boshlaydi:



Bu reaksiyaga Ag^+ , Hg_2^{2+} , Sb (III) va Bi (III) kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi simob (II) xloridi HgCl_2 eritmasidan olib, tomchilab qalay (II) xloridni xlorid kislota eritmasi qo'shilsa oq Hg_2Cl_2 cho'kma hosil bo'lib, sekin-asta qorayadi.

Reaksiyani filtr qog'ozda tomchi usulida ham bajarish mumkin: filtr qog'ozga ketma-ket bir tomchi qalay (II) xlorid va bir tomchi simob (II) xlorid tomizilsa, oq qog'ozda qoramtir dog' paydo bo'ladi.

Simob (II) tuzlarini boshqa qaytaruvchilar, masalan mis metalli bilan reaksiyasi ham shu kabi boradi. Bu reaksiyani bajarish uchun mis plastinkaga simob (II) tuzi eritmasidan bir tomchi tomiziladi. Tomchi tushgan joyda qoramtir - kulrang dog' paydo bo'ladi. Dog' filtr qog'oz bilan artilsa, u kumush rang yaltiroq holga keladi.

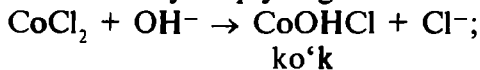
Simob (II) kationining boshqa reaksiyalari. Simob (II) kationiga qator anorganik va organik reagentlar bilan: xromat ion (sariq HgCrO_4), ortofosfat ion (oq $\text{Hg}_3(\text{PO}_4)_2$), difenilkarbazid va difenilkarbazon (ko'k binafsha rangli kompleks), ditizon (sarg'ish - to'q sariq yoki qizil kompleks) sifat reaksiyalari ma'lum.

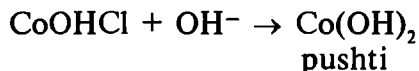
Kobalt (II) kationining Co^{2+} analitik reaksiyalari. Kobalt (II) ionini oktaedr shaklidagi $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ akvo ionlari pushti rangda, shuning uchun kobalt (II) tuzlarini suvdagi suyultirilgan eritmaları ham pushti rangda bo'ladi. Ammo suvli eritmalar bug'latilganda, ularni binafsha rangi ko'karadi. Ko'k rang kobalt (II) kationini tetraedr shaklidagi koordinatsion tuzilishga ega ekanligidan dalolat beradi.

Kobalt (II) birikmalari nisbatan osonlik bilan (hatto suvda erigan kislorod ta'sirida) kobalt (III) ga aylanadi. Uning bunday xususiyatini kobalt (II) ga sifat reaksiya o'tkazilganda hisobga olish kerak.

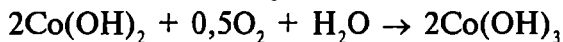
Suvli eritmalarda kobalt (II) va kobalt (III) faqat kompleks holda mavjud bo'ladi. Kobalt (III) komplekslari kobalt (II) komplekslariga nisbatan barqaror, biroq kobalt (II) ni ham barqaror komplekslari mavjud.

Ishqorlar bilan reaksiyasi. Co^{2+} kationi ishqor bilan avvalo ko'k rangli asosli tuz (masalan, CoOHCl) hosil qiladi va u pushti rang kobalt gidroksidiga $\text{Co}(\text{OH})_2$ aylanadi. Masalan, kobalt (II) xloridni ishqor bilan reaksiyasi quyidagicha boradi:

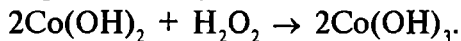




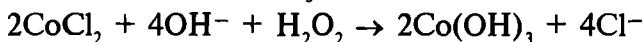
Kobalt (II) gidroksidning Co(OH)_2 pushti rangi, havodagi kislorod ta'sirida oksidlanish hisobiga qora - qo'ng'irga o'tib, kobalt (III) gidroksidi Co(OH)_3 hosil bo'ladi:



Agar Co(OH)_2 pushti rang cho'kmasiga vodorod peroksid qo'shilsa Co(OH)_2 ni Co(OH)_3 ga oksidlanishi juda tez boradi:

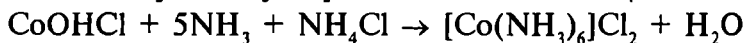
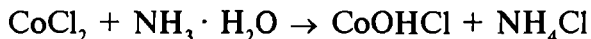


H_2O_2 ni ishqor bilan aralashmasini kobalt (II) tuzlariga ta'sir etilsa, qora - qo'ng'ir Co(OH)_3 cho'kma hosil bo'ladi.

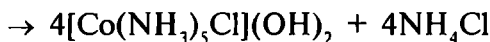
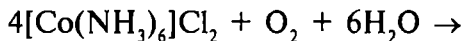


Bajarish uslubi. Probirkaga 3 tomchi kobalt (II) masalan, CoCl_2 tuzi eritmasidan olib, aralastirgan holda ishqor eritmasidan, ko'k cho'kma CoOHCl hosil bo'lguncha, tomchilab qo'shiladi. Ishqor eritmasidan tomizishni davom ettirib pushti rang cho'kma hosil bo'lishi kuzatiladi. Cho'kma vaqt o'tishi bilan oksidlanib, Co(OH)_3 hosil bo'lishi hisobiga qoraya boradi.

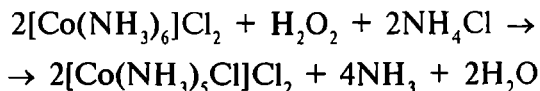
Ammiak bilan reaksiyasi. Kobalt Co^{2+} kationlari ammiak bilan avval ko'k rangli asosli tuz cho'kmasini hosil qiladi. Ammiak eritmasidan qo'shish davom ettiriltsa, cho'kma erib, xira - sariq rangli geksamminkobalt (II) kationi, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ eritmasi hosil bo'ladi:



Vaqt o'tishi bilan havodagi kislorod ta'sirida $\text{Co}(\text{II})$ $\text{Co}(\text{III})$ gacha oksidlanishi natijasida xloropentamminkobalt (II) anionlari hosil bo'lib, eritmaning rangi qizil - olcha rangga aylanadi:



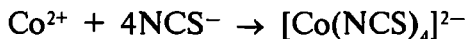
Vodorod peroksid va ammoniy tuzlari ishtirokida $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ni $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ gacha oksidlanishi juda tez boradi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3 tomchi kobalt (II) xloridi eritmasidan olib, ko‘k rangli CoOHCl cho‘kma hosil bo‘lguncha sekin tomchilab, ammiak eritmasidan qo‘shiladi. Ammoniy xloridning bir necha kristallaridan solib, cho‘kma to‘liq erib, sariq rangli eritma hosil bo‘lguncha, aralashtirib turgan holda ammiak eritmasidan qo‘shish davom ettiriladi. Vaqt o‘tishi bilan havoning ta’sirida eritma qizil - olcha rang bo‘lib qoladi.

Boshqa probirkaga 3 tomchi kobalt (II) xlorid eritmasidan olib, 2 tomchi vodorod peroksid so‘ngra tomchilab, ammiak eritmasidan, qora - qo‘ng‘ir kobalt (III) gidroksid cho‘kmasi hosil bo‘lguncha qo‘shiladi. Cho‘kma to‘liq erib qizil - olcha rang $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ eritmasi hosil bo‘lguncha ammiakni konsentrik eritmasidan tomchilab qo‘shiladi.

Tiosionat ion bilan reaksiyasi. Co^{2+} kationi kuchsiz kislotali sharoitda tiosionat ionlari NCS^- bilan ko‘k rangli tetratio-sionatokobaltat (II) anion kompleksini hosil qiladi:



Suvli eritmada bu kompleks qarorsiz bo‘lgani uchun muvozanat chappa, kobalt (II) akvokompleksi hosil bo‘lish tomoniga siljigan. Muvozanatni o‘ngga surish uchun reaksiya tiosionat ionidan keragidan ortiqcha qo‘shish bilan boriladi.

Asetonni suvli eritmsida (aseton suv bilan yaxshi aralashadi) bu muvozanat o‘ngga siljigan bo‘ladi, shuning uchun ba’zan bu reaksiya suv - asetonli muhitda olib boriladi.

Organik erituvchi (izoamil spirti, efir)larda kompleksni barqororligi ortadi. Shuning uchun reaksiyani analitik samarasini yaxshi kuzatish maqsadida, Co^{2+} kationi suvli eritmasiga ozroq organik erituvchi (odatda izoamil spirti va dietil efir aralashmasi) qo‘shiladi. Shunda kobalt (II) ning tetratio-sionatlik kompleksi organik qatlam (faza) ga o‘tib, ko‘k “halqa” hosil qiladi.

Kobalt (II) ni bu reaksiyada ochish minimumi ~ 0,5 mkg.

Mazkur reaksiyaga tiosionat ion bilan rangli birikma hosil qiluvchi temir (III) Fe^{3+} (qizil), mis (II) Su^{2+} (qo‘ng‘ir sariq)

kationlari xalaqit beradi. Fe^{3+} va Cu^{2+} kationlari xalaqit bermasligi uchun ular qalay (II) xlorid bilan temir (II) va mis (I) gacha qaytariladi.

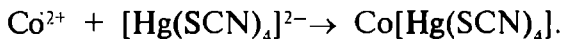
Fe^{3+} kationi xalaqit bermasligi uchun uni florid yoki tartrat anionlari bilan rangsiz kompleksga niqoblash mumkin. Buning uchun eritmaga yetarli miqdorda natriy florid NaF tuzi yoki natriy kaliy tartrat $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ qo'shiladi. Niqoblovchi anionlar sifatida aksalat $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ va ortofosfat PO_4^{3-} anionlaridan ham foydalanish mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi kobalt (II) tuzi eritmasidan olib, 8—10 tomchi KNCS yoki NH_4NCS to'yingan eritmasidan (yoki ularni bir necha kristallari) solinadi, so'ngra 5—6 tomchi organik erituvchilar aralashmasi (izoamil spirti va etil efiri) qo'shib, silkitib aralashdirilsa, suvli eritma ustidagi organik qatlam ko'karadi (ko'k halqa).

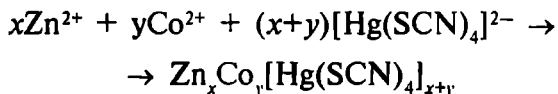
Boshqa probirkaga 2—3 tomchi kobalt (II) tuzining eritmasidan, 2—3 tomchi temir (III) tuzi eritmasidan olib, 5—6 tomchi kaliy yoki ammoniy tiosionatning to'yingan eritmasidan tomiziladi. Eritmada qizil — temir (III) tiosionatining rangi paydo bo'ladi. Qizil rang fonida ko'k rang sezilmaydi. Aralashmaga qizil rang yo'qolguncha NaF yoki $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ tuzlari kukunidan qo'shiladi. So'ngra organik erituvchidan 5—6 tomchi qo'shib silkitilsa, organik qatlamda ko'k rang paydo bo'lishi kuzatiladi.

Shu reaksiyani filtr qog'ozida tomchi usulida ham bajarish mumkin. Buning uchun filtr qog'ozining bo'lakchasiga bir tomchi kaliy yoki ammoniy tiosionatining to'yingan eritmasidan tomizilib, bir tomchi kobalt (II) tuzidan qo'shiladi, nam qog'oz havoda qurigach unda ko'k dog' paydo bo'ladi.

Ammoniy tetratiosionatomerkurat (II) (ammoniy tetra-rodonomerkurat (II)) bilan reaksiyasi. Co^{2+} kationi ammoniy tetra-tiosionatomerkurat (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ bilan $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ kompleks hosil qilib, to'q-ko'k kristallar holida cho'kadi:



Suyultirilgan eritmadan kristallar sekin hosil bo'ladi. Agar eritmada rux Zn^{2+} kationlari bo'lsa, birdaniga havo rang $\text{Zn}_x\text{Co}_y[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_{x+y}$ tarkibli aralash kompleks hosil bo'ladi:

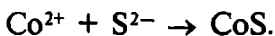


Kobalt (II) deyarli to'liq cho'kishi uchun rux tuzlarining juda oz miqdori kifoya etadi.

Bu reaksiyaga Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} kationlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi kobalt (II) tuzi eritmasidan olib, bir tomchi rux tuzining eritmasidan (masalan ZnSO_4) va 3—4 tomchi $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ eritmasidan qo'shiladi. Rux va kobaltlarning tiosionatli aralash kompleksi hosil bo'lishi kuzatiladi.

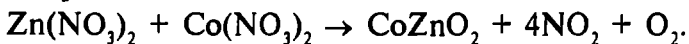
Sulfid ion bilan reaksiyasi. Co^{2+} kationi sulfid-ioni bilan kobalt (II) sulfidi CoS qora cho'kma hosil qiladi:



Yangi cho'ktirilgan CoS mineral kislotalarda eriydi, ammo vaqt o'tishi bilan suyultirilgan HCl da erimaydigan, lekin oksidlovchi ishtirokida kislotada eruvchan shaklga aylanib qoladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi kobalt (II) tuzining eritmasidan olib, 2—3 tomchi ammoniy sulfidi $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ qo'shilsa, kobalt sulfidi CoS qora cho'kma hosil bo'ladi.

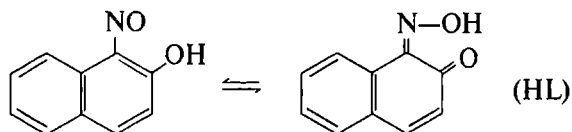
Rux tuzlari bilan reaksiyasi — “Rinman yashili”ni hosil bo'lishi. Filtr qog'oziga bir necha tomchi Rux nitrati $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ va kobalt nitrati $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ tomizib quritilgach, kuydirilsa (qog'ozni tigelga solib gaz alangasida kuydirilsa) yashil rangli kul — CoZnO_2 tarkibli “Rinman yashili” hosil bo'ladi:



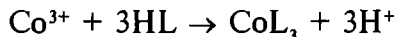
Yuqorida bayon etilgan rux kationining analitik reaksiyalariga qarang.

1-nitrozo-2-naftol (Ilinskiy reaktivi) bilan reaksiyasi. Bu reaksiyada Co (II) avval Co (III) ga oksidlanadi, so'ngra Co (III) 1-nitrozo-2-naftol bilan ichki kompleks birikma, och qizil rangli cho'kma hosil qiladi.

Agar ikki xil tautomer ko'rinishda mavjud bo'ladigan 1-nitrozo-2-naftolni



shartli ravishda HL ko‘rinishida belgilasak, Co (III) bilan boradigan reaksiyani quyidagicha yozish mumkin:

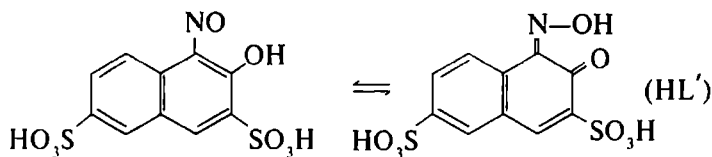


Reaksiyani neytral yoki kuchsiz kislotali muhitda olib borish mumkin. Bu reaksiyaga Cu^{2+} kationi xalaqit beradi.

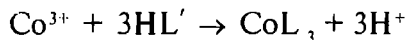
Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi kobalt (II) eritmasidan olib, 1—2 tomchi sirka kislotasi, 1-nitrozo-2-naftolning sirka kislotadagi 1% li eritmasidan 2—3 tomchi qo‘shiladi. Sekin isitilganda qizil rangli, ichki kompleks birikma cho‘kmasi hosil bo‘lishi kuzatiladi.

Reaksiyani filtr qog‘ozda tomchi usulida bajarish ham mumkin. Buning uchun filtr qog‘ozining bo‘lakchasiga bir tomchi kobalt (II) tuzining eritmasidan va bir tomchi 1-nitrozo-2-naftolni sirka kislotadagi 1% eritmasidan tomiziladi. Qog‘ozda qizil - jigarrang dog‘ paydo bo‘ladi.

Nitrozo-R-tuz bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Ilinskiy reaktivi kabi nitrozo-R-tuz ham ikki xil tautomer ko‘rinishda mavjud:



Kislotali muhitda Co (II) ni oksidlanishi natijasida hosil bo‘lgan kobalt (III) bilan CoL'_3 tarkibli (HL' — nitrozo-R-tuzning shartli belgisi) qizil rangli ichki kompleks birikma hosil qiladi.



Reaksiya kislotali muhitda isitish bilan boradi. Eritmada qizil rang paydo bo‘ladi. Reaksiyaga kiruvchi moddalarning konsentratsiyalari yuqori bo‘lsa, qizil rangli ichki kompleks birikmaning cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Reaksiya ancha sezgir, ochish minimumi 0,05 mkg.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi kobalt (II) tuzining eritmasidan olib, 3—4 tomchi suyultirilgan HCl eritmasi qo‘shiladi va qaynaguncha isitiladi. So‘ngra nitrozo-R-tuzning sirka kislotada yangi tayyorlangan 50% eritmasidan 3—4 tomchi qo‘shib, qaynaguncha isitiladi.

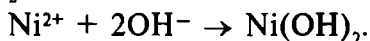
Eritmada qizil rang paydo bo‘lishi va qizil rangli cho‘kma hosil bo‘lishi kuzatiladi.

Kobalt (II) kationining boshqa reaksiyalari. Kobalt (II) kationi kaliy nitrit KNO_2 bilan sirka kislotali muhitda (kobalt (III) ga oksidlangan) kaliy geksanitrokobaltat (III) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, sariq kristallik cho‘kma hosil qiladi. Mazkur reaksiya bilan kobalt kationini nikel kationi bo‘lgan aralashmadan ham ochish mumkin.

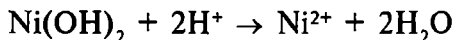
Kobalt birikmalari bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bilan ko‘k rangli dur; rubeanovodorod kislotasi $\text{NH}_2\text{CSCSNH}_2$ (formulasi $\text{NH} = \text{C}(\text{SH}) - \text{C}(\text{SH}) = \text{NH}$ kabi yozilishi ham mumkin) bilan sariq qo‘ng‘ir cho‘kma, hosil qiladi.

Nikel (II) kationining Ni^{2+} analitik reaksiyalari. Nikel (II) akvo kompleksi $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ yashil rangda, shuning uchun nikel (II) tuzlarining suvli eritmalari yashil rangda bo‘ladi. Eritmada nikel (II) kationi faqat kompleks birikma holida mavjud bo‘ladi.

Ishqorlar bilan reaksiyasi. Nikel (II) kationi Ni^{2+} , suvli eritmalardan, ishqor ta‘sirida, suvda oz eruvchan nikel (II) gidroksidi $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yashil cho‘kma hosil qiladi:

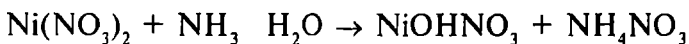


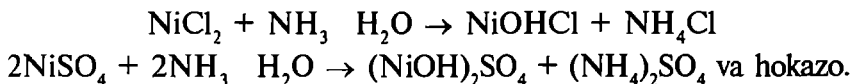
Cho‘kma kislotalarda va ammiakda eriydi.



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi nikel (II) tuzining eritmasidan olib, tomchilab ishqor qo‘shilsa, och yashil cho‘kma hosil bo‘ladi.

Ammiak bilan reaksiyasi. Ammiak ta‘sirida nikel (II) och yashil rangli oksi tuzlar (asosli tuzlar) hosil qiladi, masalan:





Ortiqcha ammiakda nikel (II) oksituzlarining cho‘kmalari erib, ko‘k rangli geksamminnikel (II) kation kompleksini hosil qiladi. Masalan:

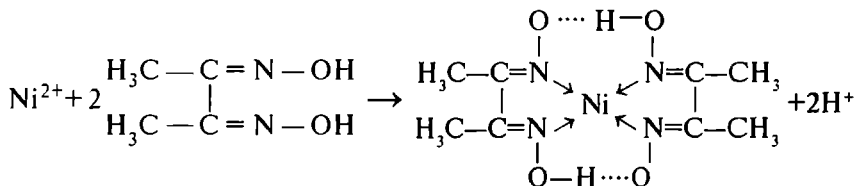


Geksamminnikel (II) xlorid, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ geksamminnikel (II) nitrat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$, geksamminnikel (II) sulfat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ tuzlari suvda yaxshi eriydi. Ba’zilari, masalan, binafsha rangli geksamminnikel (II) bromid $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}$, havo rangli geksamminnikel (II) perxlorat $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$ suvda oz eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi nikel (II) xlorid NiCl_2 (yoki nikel nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) sulfati NiSO_4 tuzi eritmasidan olib, tomchilab, aralashtirib yashil cho‘kma NiOHCl hosil bo‘lguncha ammiak qo‘shiladi. So‘ngra cho‘kma batamom erib, tiniq ko‘k eritma hosil bo‘lguncha aralashtirib, tomchilab ammiakni konsentrik 25% eritmasidan qo‘shiladi.

Aralashma sekin isitilib binafsha rangli $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ cho‘kma hosil bo‘lguncha kaliy bromid eritmasidan olinadi.

Dimetilglioksim, Chugayev reaktivi bilan reaksiyasi. Nikel (II) kationi dimetilglioksim, Chugayev reaktivi bilan $\text{pH} \approx 6-9$ bo‘lganda suvda yomon eriydigan pushti rang - qizil ichki kompleks birikma—bis-dimetilglioksimatonikel (II) (qadimgi nomi nikeldimetilglioksim) hosil qiladi:



(bunda nuqtalar bilan ichki molekular vodород bog‘lanish ko‘rsatilgan).

Reaksiya, odatda, ammiakli muhitda bajariladi. Cho‘kma kuchli kislotalarda va ishqorlarda eriydi, ammiakda erimaydi.

Kobalt (II) kationlarini oz miqdori bu reaksiyaga xalaqit bermaydi. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} kationlari xalaqit beradi. Ularni xalaqit berish ta‘sirini yo‘qotuvchi uslublar ishlab chiqilgan.

Bu reaksiya dastlab L.A.Chugayev tomonidan ixtiro etilgan bo‘lib, nikel (II) kationiga xos sezgir reaksiya hisoblanadi. Ochish minimumi 0,16 mkg, suyultirish chegarasi $3 \cdot 10^5$ ml/g.

Brom, yod kabi oksidlovchilarning ozroq miqdori nikel (II) ni nikel (III) ga oksidlashi va uning dimetilglioksim bilan hosil qilgan kompleksining rangi yanada kuchliroq bo‘lgani sababli reaksiyaning sezgirligi ortadi.

Bajarish uslub. Probirkaga 3—4 tomchi nikel (II) tuzining eritmasi, 3—4 tomchi ammiakni konsentrik eritmasi va bir tomchi dimetilglioksimni spirtidagi eritmasidan tomiziladi. Pushti - qizil rangli cho‘kma hosil bo‘ladi.

Reaksiyani filtr qog‘ozda, tomchi usulida ham bajarish mumkin. Buning uchun filtr qog‘ozning bir parchasiga nikel (II) tuzining eritmasidan, so‘ngra bir tomchi dimetilglioksimni spirtli eritmasidan tomiziladi. Qog‘ozni konsentrik ammiak bug‘lariga pushti -qizil dog‘ hosil bo‘lguncha tutib turiladi.

Nikel (II) kationining boshqa reaksiyalari. Nikel kationi Ni^{2+} sulfid ionlari S^{2-} bilan neytral muhitda qora cho‘kma, nikel (II) sulfidini hosil qiladi. Ishqor va xlorli suv ta‘sirida qora-qo‘ng‘ir nikel (III) gidroksidi $\text{Ni}(\text{OH})_3$ cho‘kmasini hosil qiladi; kaliy tiosionat KNCS va piridin (Py) bilan $[\text{NiPy}_4](\text{NCS})_2$ tarkibli havoran cho‘kma; rubeanovodorod kislotasi bilan nikel rubeanati ko‘k - binafsha cho‘kmalar hosil qiladi. Ni^{2+} kationi uchun yana boshqa reaksiyalar ham mavjud.

15.3- jadvalda oltinchi analitik guruh kationlarining ba‘zi analitik reaksiyalarining mahsulotlarining tavsiflari keltirilgan.

**Kislota - asos tasnifi bo'yicha oltinchi analitik guruh kationlarining
ba'zi analitik reaksiyalarining mahsulotlari**

Reagentlar	Analitik reaksiyalarining mahsulotlari				
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
NaOH, KOH	(Xloridli eritmalardan) CuOHCl havo rang yashil cho'kma	Cd(OH) ₂ oq cho'kma	HgO sariq cho'kma	(Xloridli eritmalardan) CoOHCl havo rang cho'kma	(Xloridli eritmalardan) NiOHCl yashil cho'kma
Ortiqcha NH ₃ eritmasi	Eritmada [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ yorqin ko'krangli	Eritmada [Cd(NH ₃) ₄] ²⁻ rangsiz	Eritmada [Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ rangsiz	Eritmada [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ sariq	Eritmada [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ ko'k-binafsha
Na ₂ CO ₃	(CuOH) ₂ CO ₃ havo rang cho'kma	(CdOH) ₂ CO ₃ oq cho'kma	HgCO ₃ yoki (HgOH) ₂ CO ₃ qizil-qo'ng'ir cho'kma	(CoOH) ₂ CO ₃ pushti-binafsha cho'kma	(NiOH) ₂ CO ₃ yashil cho'kma
Na ₂ HPO ₄	CuHPO ₄ , Cu ₃ (PO ₄) ₂ havo rang cho'kma	CdHPO ₄ , Cd ₃ (PO ₄) ₂ oq cho'kma	HgHPO ₄ , Hg ₃ (PO ₄) ₂ oq cho'kma	CoHPO ₄ , Co ₃ (PO ₄) ₂ binafshacho'kma	NiHPO ₄ , Ni ₃ (PO ₄) ₂ yashil cho'kma
(NH ₄) ₂ S, H ₂ S	CuS qora cho'kma	CdS sariq cho'kma	HgS qora cho'kma	CoS qora cho'kma	NiS qora cho'kma
Ditizon (H ₂ Dz)	CuDz jigarrang	CdDz qizil	HgDz to'q sariq	CoDz binafsha	NiDz binafsha
	Ditizonatli komplekslar suv qatlamidan organik erituvchilar bilan ekstraksiyalanadi				

*Ong — umumiyatning xususiyat
bilan bog'lanishini ko'ra bilishdir.
Immanuel Kant (1724—1804-y.)
olmon faylasufi*

XVI BOB

ANIONLARNING SIFAT TAHLILI. ANIONLARNI ANALITIK GURUHLAR BO'YICHA TASNIFI. BIRINCHI ANALITIK GURUH ANIONLARINING ANALITIK REAKSIYALARI

16.1. Anionlarni analitik guruhlar bo'yicha tasnifi

Kationlar kabi anionlar ham dori preparatlar tarkibiga kiradi. Dori vositalarining olinish jarayoni texnologik bosqichlarining dori xomashyosining sifati nazorat qilinganda va boshqa hollarda undagi anionlarni sifat va miqdorini tahlil qilish zarurati tug'iladi. Anionlarni ayniyatlash ularni ochishga imkon beruvchi analitik reaksiyalar vositasida bajariladi.

Davlat Farmakopeyasiga qator anionlarning: asetat — ionlari CH_3COO^- , benzoat — ionlari $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, bromid — ionlari Br^- , yodid — ionlari J^- , karbonat — ionlari CO_3^{3-} va gidrokarbonat — ionlari HCO_3^{3-} , arsenit — ionlari AsO_3^{3-} va arsenat — ionlari AsO_5^{3-} , nitrat — ionlari HO^{3-} , salitsilat — ionlari $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, sulfat — ionlari SO_4^{3-} , sulfit — ionlari SO_3^{3-} tartrat — ionlari $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, fosfat — ionlari PO_4^{3-} , xlorid — ionlari Cl^- , sitrat — ionlari $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ chinligini aniqlash reaksiyalari kiritilgan. Turli dorilarning vaqtincha farmakopeya maqolalariga va boshqa me'yoriy hujjatlarga yana boshqa anionlarga xos analitik reaksiyalar kiritilganki, ular umumiy Farmakopeya maqolalarida bayon etilmagan.

Dori preparatlarining tozaligi va undagi yot aralashmalar chegaraviy miqdorini aniqlashda, xlorid va sulfatlarni sifat reaksiyalarini o'tkazish nazarda tutiladi.

Farmatsevtik tahlilda anionlar, odatda, u yoki bu anionga xos analitik reaksiyalar vositasida ochiladi. Bundan tahlilni boshqa optik, xromatografik, elektrokimyoviy va boshqa usullaridan foydalanilmaydi, degan fikr chiqmasligi kerak.

Anionlarning analitik guruhlariga tasnifi kationlarning analitik guruhlariga tasnifi kabi mukammal ishlab chiqilmagan.

Anionlar uchun hamma e'tirof etgan, umumlashgan analitik guruhlar tasnifi mavjud emas, balki bir necha xil tasniflar ishlab chiqilgan.

Aksariyat hollarda, anionlarni ayrim sinflarga ajratish uchun ularning bariy va kumushli tuzlarini suvdagi eruvchanligi hamda oksidlanish-qaytarilish xossalari e'tiborga olingan. Har qanday holatda ham ma'lum anionlarni faqat bir qisminigina, mantiqiy guruhlariga ajratishga muvaffaq bo'lingan holos, binobarin, anionlarning har qanday tasnifi ham cheklangan bo'lib, analitik ahamiyatga ega bo'lgan barcha anionlarni qamray olmaydi.

16.1 va 16.2- jadvallarda anionlarni analitik guruhlar bo'yicha tasnifiga misollar keltirilgan.

Anionlar, *bariy va kumush kationlari bilan oz eruvchan tuzlar hosil qilish xususiyatiga ko'ra*, uchta guruhga ajratilgan (16.1- jadval).

Birinchi guruhga suvda (neytral va kuchsiz ishqoriy muhitda) bariy kationi Ba^{2+} bilan oz eruvchan tuz hosil qiluvchi anionlar kiritilgan. Bariy xloridning suvli eritmasi birinchi guruh anionlari uchun guruh reagenti hisoblanadi. 16.1- jadvalda ko'rsatilgandek, bu guruhga 10 ta anion: sulfat — anioni SO_4^{2-} , sulfit — anioni SO_3^{2-} tiosulfat — anioni $S_2O_3^{2-}$ oksalat — anioni $C_2O_4^{2-}$ karbonat — anioni CO_3^{2-} , tetraborat — anioni $B_4O_7^{2-}$ (metaborat kislotasining BO_2^- anioni ham shunga kiradi), fosfat — anioni (yoki orto-fosfat — anioni) PO_4^{3-} , arsenata — anioni AsO_4^{3-} , arsenit — anioni AsO_3^{3-} , fluorid — anioni F^- Ba'zan xromat — anioni CrO_4^{3-} , dixromat — anioni $Cr_2O_7^{3-}$, yodat — anioni JO_7^- , tartrat — anioni $C_4H_4O_6^{3-}$, sitrat — anionlari $C_6H_5O_7^{3-}$ ham birinchi

guruhga mansub deyiladi. 16.1- jadvalda ko'rsatilmagan quyidagi anionlarni VO_3^- , SiO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , GeO_3^{2-} , PO_3^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$, SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , TeO_3^{2-} , TeO_4^{2-} ham birinchi guruh tarkibiga kiritish taklif etilgan.

16.1- jadval

Anionlarning bariy va kumush kationlari bilan oz eruvchan tuzlar hosil qilish xususiyatiga ko'ra tasnifi

Guruhlar	Anionlar	Guruh reagent
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	BaCl_2 eritmasi, neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda
II ¹	Cl^- , Br^- , I^- , ${}^2\text{BrO}_3^-$, CN^- , NCS^- , ${}^3\text{S}^{2-}$	AgNO_3 ni suyultirilgan 2 molarlik nitrat kislotadagi eritmasi
III ⁴	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- va boshqalar	Mavjud emas

Izohlar: ¹ Ba'zan benzoat $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ anioni ham ikkinchi guruhga mansub hisoblanadi.

² Bromat-ion kumush kationi bilan suvda oz eruvchan, suyultirilgan nitrat kislotada eruvchan, AgBrO_3 tuzini hosil qilgani sababli uni ba'zan uchinchi guruhga kiritiladi.

³ Kumush sulfidi Ag_2S HNO_3 eritmasida isitilganda eriydi.

⁴ Ba'zi manbalarda perxlorat ClO_4^- , salitsilat $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ va boshqa anionlar ham III guruhga kiritilgan.

Ikkinchi guruhga kumush kationi Ag^+ bilan HNO_3 kislotasining suyultirilgan eritmalarida oz eruvchan tuzlar hosil qiluvchi anionlar kiritilgan. Kumush nitratning AgNO_3 suyultirilgan nitrat kislotadagi eritmasi ikkinchi guruh uchun guruh reagenti hisoblanadi. 16.1- jadvalda ikkinchi guruhga 7 ta anion: xlorid — anioni Cl^- , bromid — anioni Br^- , yodid — anioni I^- , bromat

anioni BrO_3^- , (kumush bromati AgBrO_3 , suyultirilgan HNO_3 , eritmasida erigani sababli, ba'zan bu anionni, II guruhga kiritilmaydi), sianid — anioni CN^- , tiosionat - anioni (rodanid - anioni) SCN^- , sulfid — anioni S^{2-} kiritilgan. Ba'zi hollarda bu guruhga benzoy kislotasining anioni $\text{S}_6\text{N}_5\text{SOO}^-$ va boshqa: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, JO_3^- , ClO^- anionlar ham mansub deb hisoblanadi.

Mazkur tasnifga muvofiq bariy va kumush kationlari bilan oz eruchan tuzlar hosil qilmaydigan anionlar uchinchi guruhga kiritilgan.

16.1- jadvalda bunday anionlarni faqat uchta nitrit — anioni NO_2^- , nitrat—anion NO_3^- va asetat — anioni CH_3COO^- ko'rsatilgan holos, aslida ularni turlari bundan ko'p. Ba'zan, salitsilat — anionni $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$, bromat — anioni BrO_3^- , perxlorat — anioni ClO_4^- lar ham kiritiladi. Uchinchi analitik guruh anionlarining barchasi bilan bir xil analitik samara beradigan guruh reagenti mavjud emas.

Oksidlanish - qaytarilish xossalariga asoslangan tasnifga ko'ra anionlar (16.2- jadval) uchta guruhga ajratilgan: oksidlovchi — anionlar, qaytrauvchi — anionlar va indifferent — anionlar, ya'ni oddiy sharoitda oksidlovchi - qaytaruvchi xossalarini namoyon etmaydigan anionlar.

16.2- jadval

Anionlarni oksidlanish-qaytarilish xossalariga muvofiq tasnifi

Guruhlar	Anionlar	Guruh reagent
I Oksidlovchilar	BrO_3^- , AsO_4^{3-} , ${}^1\text{NO}_3^-$, ${}^2\text{NO}_2^-$	KJ eritmasi sulfat kislotali muhitda
II Qaytaruvchilar	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-}	J_2 ning KJ dagi eritmasi
	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , ${}^2\text{NO}_2^-$, ${}^3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, ${}^4\text{Cl}^-$, Br^- , J^- , CN^- , SCN^-	KMnO_4 eritmasi sulfat kislotali muhitda
III Indifferent	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-)	Mavjud emas

¹ Nitrat-ion NO_3^- kuchsiz kislotali muhitda kaliy yodid bilan reaksiyaga kirishmaydi.

² Nitrit-ion NO_2^- birinchi va ikkinchi guruhga ham mansub.

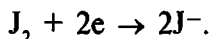
³ Oksalat-ion $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ kaliy permanganat rangini, faqat isitilgandagina o'chiradi.

⁴ Xlorid-ioni oddiy sharoitda kaliy permanganat bilan sekin reaksiga kirishadi.

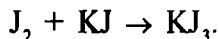
Mazkur tasnifga muvofiq birinchi guruhga yodid — anionlarni J^- , sulfat kislotalik muhitda, molekular yodgacha J_2 oksidlay oladigan anionlar kiritilgan. 16.2- jadvalda bunday anionlarni to'rttasi ko'rsatilgan: bromat — anioni BrO_3^- , arsenat — anioni AsO_4^{3-} , nitrat — anioni NO_3^- (garchand bu anion kuchsiz kislota muhitida yodid — anioni bilan deyarli reaksiyaga kirishmasa ham) va nitrit — anioni NO_2^- . Sharoitga ko'ra bu anion faqat oksidlovchi emas, balki qaytaruvchi xossalarini ham namoyon etgani sababli uni ikkinchi guruh tarkibiga ham kiritilgan. Kaliy yodidning KJ suvli eritmasi, sulfat kislotali muhitda, birinchi guruh oksidlovchi anionlar bilan bir xil analitik samara bergani sababli, ularning guruh reagenti hisoblanadi.

Ikkinchi guruhga qaytaruvchi anionlar kiritilgan bo'lib, ular molekular J_2 yodni yodid-ionigacha qaytarib yod rangini yoki marganes (VII) ni marganes (II) gacha qaytarib kaliy permanganat rangini o'chiradi. 16.2- jadvalda ikkinchi guruhga bunday qaytaruvchi anionlarning 11 tasi: sulfid — anioni S^{2-} , sulfit — anioni SO_3^{2-} , tiosulfat—anioni $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, arsenit — anioni AsO_3^{3-} nitrit — anioni NO_2^- , (ba'zan bu anion birinchi guruhga ham kiritiladi), oksalat — anioni $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, xlorid — anioni Cl^- , bromid — anioni Br^- , yodid — anioni J^- , sianid — anioni SN^- , tiosionat — anioni NCS^- kiritilgan. Kaliy permanganat KMnO_4 ning suvdagi eritmasi bu guruhdagi barcha anionlar uchun guruh reagenti hisoblanadi. Eritmada qaytaruvchi anionlardan birortasi bo'lsa, uning ta'sirida permanganat anioni MnO_4^- qaytarilib, uning pushti rangi o'chib ketadi. Birinchi qatordagi to'rtta (sulfid, sulfit,

tiosulfat va arsenit) anionlar uchun guruh reagenti sifatida molekular yodning kaliy yodididagi eritmasini ishlatish ham tavsiya etiladi. Bunda ham eritmadagi qaytaruvchining ta'sirida molekular yodning rangi o'chadi:



Kaliy yodid molekular yodning suvdagi eruvchanligini oshirish uchun qo'shiladi. Suvli eritmada kaliy yodid bo'lganida molekular yodning suvdagi eruvchanligi, suvda yaxshi eruvchan kaliy uch yodid tuzi KJ_3 hosil bo'lishi hisobiga, toza suvdagiga nisbatan ortadi:



Uchinchi guruhga oddiy sharoitda na oksidlovchi va na qaytaruvchi xossalarni namoyon etmaydigan anionlar kiritilgan. 16.2- jadvalda bunday anionlarning beshtasi keltirilgan: sulfat— anioni SO_4^{2-} , karbonat—anioni CO_3^{2-} ortofosfat—anioni PO_4^{2-} , asetat—anioni CH_3 va tetraborat—anioni $B_4O_7^{2-}$ (yoki BO_3^{3-} , BO_2^-). Guruh reagenti mavjud emas.

Turli manbalarda yuqorida keltirilgan ikki xil analitik tasnifning har xil ko'rinishlari keltiriladi. Tahlil amaliyotining boshqa turlari kabi farmatsevtik tahlilda ham anionlar aralashmasining (biror tasnif asosidagi) tizimli tahlili hech qachon qo'llanilmaydi. Ayrim guruh anionlari mavjudligi (yoki eritmada mavjud emasligi)ni aniqlash maqsadida guruh reagentlaridan foydalaniladi va shu asosda tahlil etiluvchi obyektning tahlil etish chizmasi (tartibi) belgilab olinadi.

Dori shakllari yoki dorining tarkibiy qismlari, odatda, anionlarni juda oz xillarini o'zida saqlagan bo'lib, tahlil etiluvchi preparatdagi ularni turlari odatda avvaldan ma'lum bo'ladi. Shuning uchun dori preparatlar tarkibida bo'lishi mumkin bo'lgan anionlar kasrli usulda, tegishli anionlarga mansub analitik reaksiyalar vositasida ochiladi.

Yuqoridagilarni hisobga olgan holda quyida, muhim analitik ahamiyatga ega bo'lgan analitik reaksiyalar, bariy va kumush kationlari bilan oz eruvchan tuz hosil qiluvchi anionlar tasnifi bo'yicha bayon etiladi (16.1- jadval).

O'rganilayotgan anionlar turli reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi va ularning aksariyati analitik ahamiyatga ega. Quyida shu reaksiyalardan tahlil amaliyotida ko'proq ishlatiladiganlari bayon etildi.

Ko'pchilik anionlar 14, 15- boblarda bayon etilgan va kationlarni ochishda qo'llangan, cho'ktirish, kompleks hosil bo'lish reaksiyalari vositasida ochiladi. Bu reaksiyalar avvalgilaridan faqat reagentlarni qo'shish tartibi bilan farqlanadi. Agar kationni ochishda tekshiriluvchi eritmaga u yoki bu anionlik reagent qo'shilgan bo'lsa, anionlarni ochishda, aksincha, tarkibida aniqlanuvchi anion bo'lgan tekshiriluvchi eritmaga, tegishli kation saqlagan, reagent eritmasi qo'shiladi. Bunda analitik reaksiya va uning mahsulotlari ham asl holdagidek qoladi.

16.2. Birinchi analitik guruh anionlarining: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- analitik reaksiyalari

Birinchi analitik guruh anionlarining guruh reagenti yuqorida ko'rsatilganidek, bariy xloridning BaCl_2 suvdagi eritmasi bo'lib, u neytral va kuchsiz ishqoriy muhitda, suvda oz eruvchan bariyning tegishli tuzlarini hosil qiladi. Shuning uchun guruh reagenti bilan bajariladigan reaksiyalar neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda olib boriladi. Birinchi guruh anionlarini bariy kationi bilan hosil qilgan cho'kmalari, BaSO_4 dan tashqari mineral kislotalarda eriydi.

Karbonat BaCO_3 , tetraborat BaB_4O_7 , ortofosfat $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ va arsenat $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ tuzlari sirka kislotasida ham eriydi.

Kumush kationlari Ag^+ ham birinchi guruh anionlari bilan fluorid - ioni F^- dan tashqari, cho'kmalar hosil qiladi (AgF kumush fluoridi esa suvda eruvchan). Bu cho'kmalar, ikkinchi analitik guruh anionlarining kumush kationi bilan hosil qilgan cho'kmalaridan farqli o'laroq, nitrat kislota eritmasida erib ketadi. Qo'rg'oshin kationlari birinchi guruh anionlari bilan hosil qilgan tuzlari ham suvda erimaydi (tetraborat va periodat tuzlari mustasno).

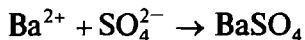
Suvli eritmalarda birinchi guruh anionlari rangsiz. Birinchi guruh anionlari tarkibida oksidlovchi anionlar (AsO_4^{3-} ba'zan

CrO_4^{2-} $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) bilan birga qaytaruvchi anionlar (AsO_3^{3-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ham bor. Mineral kislotalar taʼsirida "uchuvchan" kislota anionlari (CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) gazsimon CO_2 va SO_2 larni hosil qilib parchalanadi.

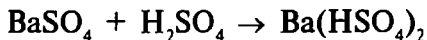
Sulfat-ionining SO_4^{2-} analitik reaksiyalari. Sulfat ion — ikki negizli sulfat kislota ning H_2SO_4 anionidir ($\text{pK}_2 = 1,94$). U suvli eritmalarda rangsiz, deyarli gidrolizlanmaydi, oksidlovchi xossaga ega, ammo suyultirilgan eritmalarda oksidlovchi boʻla olmaydi. Sulfat-ioni ligand sifatida nisbatan qarorsiz, metallarning sulfatli komplekslarini hosil qiladi.

Ammoniy sulfati va koʻpchilik metallarning sulfatlari suvda yaxshi eriydi. Kalsiy, stronsiy, bariy va qoʻrgʻoshin (II) sulfatlarining suvda erimasligi (yoki oz erishi) kimyoviy tahlilda juda keng qoʻllanadi.

Bariy kationi bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Sulfat ionlari bariy kationlari Ba^{2+} bilan oq, mayda kristallik BaSO_4 choʻkma hosil qiladi:



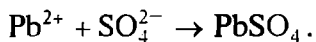
Choʻkma mineral kislotalarda erimaydi, faqat konsentrik H_2SO_4 da qisman erib nordon tuz hosil qiladi:



Agar eritmada kaliy permanganat boʻlsa, permanganat ionlarini MnO_4^- bariy sulfat sirtiga adsorbsiyalanishi natijasida, choʻkma qizil - binafsha rangga boʻyalib qoladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi natriy sulfat eritmasidan (yoki boshqa sulfatlardan) olib, bir tomchi suyultirilgan HCl va 2—3 tomchi BaCl_2 eritmasidan tomiziladi. Bariy sulfatning oq choʻkmasi hosil boʻladi.

Qoʻrgʻoshin kationlari bilan reaksiyasi. Sulfat ionlari qoʻrgʻoshin kationlari bilan qoʻrgʻoshin sulfati PbSO_4 oq kristallik choʻkma hosil qiladi:



Cho'kma mineral kislotalarda qisman eriydi: ishqorlar, natriy asetat CH_3COONa yoki ammoniy asetat $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ eritmalarida, kompleks tuz hosil qilib eriydi.

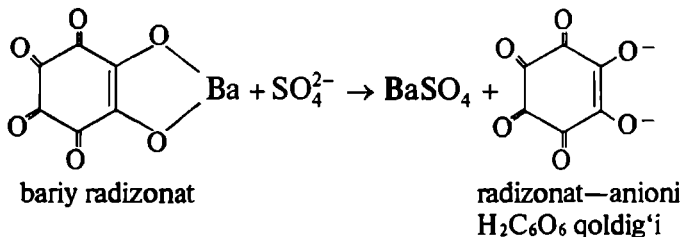
Ishqorlarda erishi:



Qo'rg'oshin sulfatni natriy va ammoniy asetatlarda erishidan hosil bo'lgan kompleks tarkibini ilmiy adabiyotda turlicha yozishadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi natriy sulfat eritmasidan olib, 2—3 tomchi qo'rg'oshin nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ qo'shilganda qo'rg'oshin sulfatning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Bariy rodizonat bilan reaksiyasi. Sulfat ionlari bariy rodizonatga ta'sir ettirilganda bariy sulfat hosil qilib, uni parchalaydi va bariy rodizonatning qizil rangi o'chib ketadi:



Reaksiyaning sezgirligi yuqori: ochish minimumi 5 mkg. Reaksiya filtr qog'ozda, tomchi usulida bajariladi.

Bajarish uslubi. Filtr qog'ozining bir parchasiga bir tomchidan bariy xlorid BaCl_2 va natriy rodizonat $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$ yoki rodizon kislotasi $\text{H}_2\text{C}_6\text{O}_6$ tomiziladi. Qog'ozda bariy rodizonatning qizil dog'i hosil bo'ladi. Shu dog'ga 1—2 tomchi tarkibida sulfat - ioni bo'lgan biror eritma (sulfat kislotaning yoki sulfatlarning suyultirilgan eritmasi) tomizilsa qizil dog' rangsizlanadi.

Sulfat ionlarining ba'zi boshqa reaksiyalari. Sulfat ionlarini ba'zi organik reagentlar — sulfanozo (III) va bariy tuzlari, bariy karbonat va fenolftalein bilan neytral sharoitda ochish mumkin.

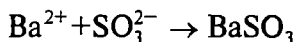
Sulfit ionining analitik SO_3^{2-} reaksiyalari. Sulfit ioni SO_3^{2-} va gidrosulfit ioni HSO_3^- , suvli eritmalarda qarorsiz, sulfit kislotasi H_2SO_3 ning qoldiqlaridir.

Bu kislota birinchi bosqich dissotsiatsiya doimiysining qiymatiga ko'ra ($pK_1=1,85$) o'rta kuchli, ikkinchi bosqichi bo'yicha ($pK_2=7,20$), esa juda kuchsiz kislota. Sulfid ion suvli eritmalarida rangsiz, gidrolizlanadi, kuchli qaytaruvchi (suvli eritmalarida havodagi kislorod ta'sirida sekin oksidlanib, sulfat ioniga aylanib qoladi). Ba'zi kuchli qaytaruvchilar, masalan rux metalli, ta'sirida sulfidlar vodorod sulfidigacha H_2S qaytarilishi ham mumkin. Ligand sifatida sulfid -ioni samarali kompleks hosil qilish xususiyatiga ega.

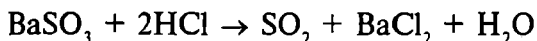
Natriy va kaliy sulfidlari suvda yaxshi eriydi, boshqa metallarning sulfidlari suvda oz eriydi.

Kislotalar ta'sirida sulfidlar parchalanadi.

Bariy xlorid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Sulfid-ionlari bariy kationi bilan bariy sulfid oq kristallik cho'kma hosil qiladi:



Cho'kma suyultirilgan HCl va HNO_3 eritmalarida eriydi va erish jarayonida oltingugurt (IV) oksidi gazi ajraladi:

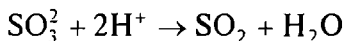


Sulfid-ionlarining stronsiy xlorid bilan reaksiyasi ham shunday boradi.

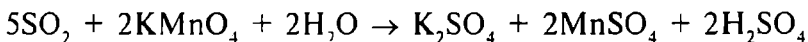
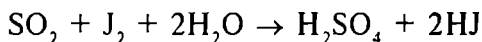
Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy sulfid eritmasidan olib, 2—3 tomchi bariy xlorid $BaCl_2$ eritmasidan tomiziladi. Bariy sulfidning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan aralashmaga tomchilab HCl eritmasidan qo'shilsa cho'kma eriydi.

Sulfidlarni kislota ta'sirida parchalash (farmakopeya) reaksiyasi. Barcha sulfidlar kislota ta'sirida sulfid anhidridi gazini hosil qilib parchalanadi:

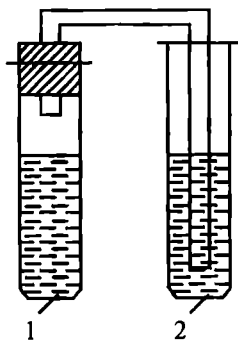


Ajralib chiqayotgan sulfid anhidridi o'ziga xos hidiga yoki yod hamda kaliy permanganat eritmalarini rangsizlantirishiga ko'ra ochiladi:



Kislota ta'sirida sulfitlarni parchalanishi, isitilganda va muhitning pH qiymati kamaytirilganda tezlashadi.

Reaksiyani gaz ajralishi kuzatiladigan (16.1- rasm), ikkita (1 va 2) probirkadan iborat asbobda bajariladi. Birinchi probirka gazlarni chiqishiga mo'ljallangan bukilgan naychali tiqin bilan jihozlangan bo'lib, naychani uchi ajralayotgan gazlarni yutuvchi eritma qo'yilgan, ikkinchi probirkaga tushirilgan bo'ladi.



16.1- rasm. Gaz aniqlash asbobi. 1— tahlil

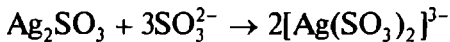
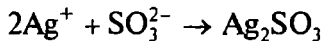
Bajarish uslubi.

Birinchi variant. Birinchi (tiqinlik) probirkaga 6—8 tomchi natriy sulfat eritmasidan tez qo'shiladi va darhol naychalik tiqin bilan berkitiladi. Naychani uchi ikkinchi probirkadagi H_2SO_4 qo'shilgan, juda suyultirilgan och-pushti rangli kaliy permanganat eritmasiga tushiriladi. Ikkinchi probirkadagi eritmani pushti rangi o'chib ketadi.

etiluvchi eritma quyilgan probirka; 2—gaz qabul etuvchi probirka.

Ikkinchi variant. Probirkaga 5—6 tomchi natriy sulfat eritmasidan olib, unga teng miqdorda HCl yoki H_2SO_4 suyultirilgan eritmasidan qo'shib, silkitiladi. Sulfat angidridi gazi ajralayotganini o'ziga xos hididan bilish mumkin.

Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Sulfat - ionlari kumush nitrat $AgNO_3$ bilan oq kumush sulfiti Ag_2SO_3 cho'kmasini hosil qiladi. Cho'kma ortiqcha sulfat-ionlari ta'sirida disulfitoargentat (I) kompleks anionini hosil qilib eriydi:



Aralashma qaynatilganda kumush sulfiti, oq cho'kmasi, kumush oksidi Ag_2O hosil bo'lishi hisobiga qoraya boshlaydi:

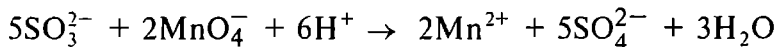


Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy sulfat eritmasidan olib, kumush sulfiti oq cho'kmasi hosil bo'lguncha,

kumush nitrat eritmasidan tomchilab qo‘shiladi. Hosil bo‘lgan aralashmadagi cho‘kma erib ketguncha tomchilab, natriy sulfit eritmasidan qo‘shiladi.

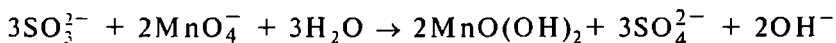
Boshqa probirkaga yuqorida yozilgandek, kumush sulfiti oq cho‘kmasini hosil qilib, aralashma qaynatiladi. Cho‘kmaning rangi qoraya boshlaydi.

Kaliy permanganat bilan reaksiyasi. Sulfit ioni kislotali sharoitda kaliy permanganat KMnO_4 ta‘sirida sulfat - ionigacha oksidlanadi:



Natijada kaliy permanganat eritmasini pushti rangi o‘chib ketadi.

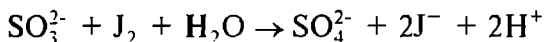
Neytral sharoitda ham sulfit - ioni kaliy permanganat ta‘sirida sulfat ionigacha oksidlanadi, ammo bunday sharoitda qora qo‘ng‘ir $\text{MnO}(\text{OH})_2$ amorf (iviq) cho‘kma hosil bo‘ladi:



Bajarish uslubi. Ikki probirkaning har biriga 2—3 tomchidan natriy sulfit eritmasidan olinadi.

Probirkalarning biriga 2—3 tomchi H_2SO_4 eritmasidan va tomchilab, och pushti ranggacha o‘ta suyultirilgan kaliy permanganat eritmasidan qo‘shiladi. KMnO_4 eritmasining pushti rangi o‘chib ketadi. Ikkinchi probirkaga tomchilatib, kaliy permanganat eritmasidan qo‘shilsa, qora qo‘ng‘ir rangli $\text{MnO}(\text{OH})_2$ iviq cho‘kma ajraladi.

Yod eritmasi bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Sulfit - ionlari neytral va kuchsiz kislotali muhitda molekular yod ta‘sirida sulfat ionigacha oksidlanadi. Bu reaksiyada yod molekulasida yodid ionigacha qaytarilishi natijasida yodning sariq rangi o‘chib ketadi:

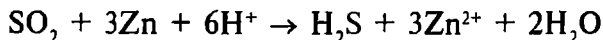
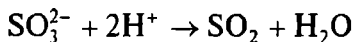


Sulfit - ionining bromli suv bilan reaksiyasi ham shu tarzda boradi.

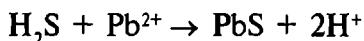
Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy sulfit olib, uning muhiti (lakmus qog‘ozida ko‘riladi) neytral bo‘lguncha

tomchilab, sirka kislota eritmasidan qo‘shiladi, so‘ngra yana tomchilab, yodning suyultirilgan (och sariq rangli) suvli eritmasidan qo‘shiladi va uning rangsizlanishi kuzatiladi.

Sulfit - ionini rux metalli ta‘sirida kislotali sharoitda qaytarilishi. Sulfit - ion kislotali muhitda rux metalli ta‘sirida vodorod sulfidigacha qaytariladi:



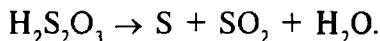
Vodorod sulfidi gazini ajralib chiqishini qo‘rg‘oshin (II) tuzi eritmasi bilan namlangan filtr qog‘ozida qo‘rg‘oshin sulfidi PbS hosil bo‘lish bilan qora dog‘ kuzatilishi orqali aniqlash mumkin:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi natriy sulfit eritmasidan olib, 2 tomchi HCl eritmasi va bir oz rux metalli solinadi. Probirkaning og‘ziga qo‘rg‘oshin tuzining eritmasi bilan namlangan filtr qog‘oz tutiladi. Qog‘oz qorayadi.

Sulfit - ionining boshqa reaksiyalari. Eritmada sulfit - ionini ochish uchun: fuksin, malaxit zangorisi kabi bo‘yoqlar va kaliy dixromatni rangsizlanishi; natriy nitroprussid bilan pushti - qizil rang hosil bo‘lishi; mis (II) asetati va benzydinni sirka kislotaldagi eritmasi bilan filtr qog‘ozda qora dog‘ hosil qilish reaksiyalaridan ham foydalaniladi.

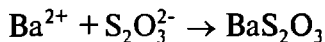
Tiosulfat - ionining $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ analitik reaksiyalari. Tiosulfat - ioni $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ qarorsiz, ikki negizli, tiosulfat kislota $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning anioni. Kislota o‘rtacha kuchga ega ($\text{pK}_1 = 0,60$, $\text{pK}_2 = 1,72$). Suvli eritmalarda, elementar oltingugurt ajratib parchalanadi:



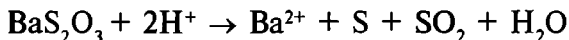
Suvli eritmalarda tiosulfat ioni rangsiz, deyarli gidrolizlanmaydi, kuchli qaytaruvchi va kompleks hosil qiluvchi samarali ligand xossalariga ega.

Ishqoriy metallar, stronsiy, rux, kadmiy, marganes (II), temir (II), kobalt (II), nikel (II) tiosulfatlari suvda eriydi. Boshqa metallarning tiosulfatlari suvda oz eriydi.

Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Tiosulfat - ion bariy kationlari ta'sirida oq, mayda kristallik bariy tiosulfat cho'kmasini hosil qiladi:



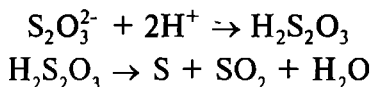
Cho'kma kislotalarda parchalanib eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ olib, 2—3 tomchi bariy xlorid eritmasidan qo'shiladi. Bariy tiosulfatning oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Cho'kma sekin hosil bo'ladi. Cho'kma hosil bo'lishini tezlatish uchun probirka devorlarining ichki qismi shisha tayoqcha bilan ishqalanadi.

Kislotalar ta'sirida tiosulfatlarni parchalanish (farmakopeya) reaksiyasi. Tiosulfatlarga mineral kislotalar ta'sir etilganda, avval qarorsiz $\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_3$ kislota hosil bo'ladi, so'ngra u sulfid angidridi va oltingugurtga parchalanishi natijasida eritma loyqalanadi:



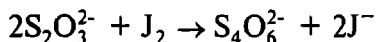
Sulfid angidridi gazining hosil bo'lishi uning o'ziga xos hididan yoki permanganat, yod eritmalarini rangsizlantirishi asosida aniqlanadi.

Bajarish uslubi. a) Probirkaga 3—4 tomchi natriy tiosulfat eritmasidan olib, teng miqdorda HCl kislotaning suyultirilgan eritmasidan qo'shiladi. Elementar oltingugurt ajralishi hisobiga eritma loyqalanadi va sulfid angidridiga xos hid seziladi.

b) Reaksiyani 16.1- rasmda ko'rsatilgan gaz aniqlash asbobida bajariladi.

Birinchi probirkaga 6—8 tomchi natriy, tiosulfat eritmasidan olib, teng miqdorda HCl suyultirilgan eritmasidan tez qo'shiladi va darhol naychali tiqin bilan berkitiladi. Naychani gaz chiqadigan uchi, och pushti rangli kaliy permanganat KMnO_4 yoki yodning suyultirilgan eritmasi quyilgan, ikkinchi probirkaga tushiriladi. Birinchi probirkadagi eritma elementar oltingugurt ajralishi hisobiga loyqalanadi. Ajralgan gazni qabul qiluvchi, ikkinchi probirkadagi eritmaning rangi o'chadi.

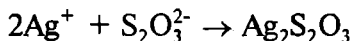
Yod bilan reaksiyasi. Tiosulfat - ion neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda yodni yodid ionigacha qaytarib, o'zi tetrationsionigacha $S_4O_6^{2-}$ oksidlanadi:



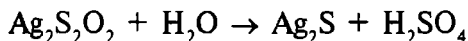
Bu reaksiya miqdoriy titrimetrik tahlilda katta ahamiyatga ega.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi yodning suyultirilgan eritmasidan olib, uni rangi o'chguncha natriy tiosulfat eritmasidan tomchilab qo'shiladi.

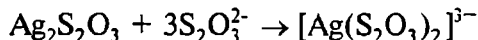
Kumush nitrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Tiosulfat ioni kumush Ag^+ kationi bilan kumush tiosulfati $Ag_2S_2O_3$ oq cho'kma hosil qiladi:



Kumush tiosulfat cho'kmasi tez parchalanib, kumush (I) sulfidi, qora cho'kmasini hosil qiladi. Cho'kmaning rangi asta-sekin avval sariqqa, keyin qo'ng'irga va nihoyat qoraga o'zgaradi:



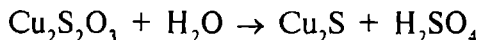
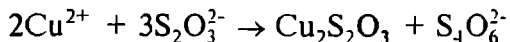
Tiosulfat ionlari mo'l bo'lganda, kumush tiosulfati ditiosulfatoargetat (I) kompleks anioni $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ hosil qilib eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy tiosulfat eritmasidan olib, 2—3 tomchi kumush nitrat eritmasidan qo'shiladi. Hosil bo'lgan oq cho'kmaning rangi sekin-asta qo'ng'irlashib qorayadi.

Boshqa probirkada oq cho'kma hosil bo'lishi bilan tezda aralastirib turib cho'kma erib ketguncha, natriy tiosulfat eritmasidan ortiqcha qo'shiladi.

Mis (II) sulfat bilan reaksiyasi. Tiosulfat-ion mis (II) kationi bilan mis (I) sulfidi Cu_2S qora cho'kma hosil qiladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy tiosulfat eritmasidan olib, teng miqdorda mis (II) sulfat $CuSO_4$ eritmasidan

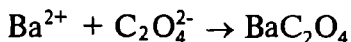
qo'shib, probirka sekin isitiladi. Mis (I) sulfidi qora cho'kma hosil bo'ladi.

Tiosulfat - ionining boshqa ba'zi reaksiyalari. Tiosulfat-ioni turli oksidlovchilar ta'sirida (H_2O_2 , $KMnO_4$, $K_2C_2O_7$ va boshqalar) tez oksidlanadi; temir (III) xlorid $FeCl_3$ bilan binafsha rangli suvli eritmada asta-sekin parchalanuvchi $[Fe(S_2O_3)_2]^-$ tiosulfatli kompleks, simob (II) tuzlari bilan simob (II) sulfidi HgS qora cho'kmasini hosil qiladi.

Oksalat-ionining $C_2O_4^{2-}$ analitik reaksiyalari. Oksalat - ion $C_2O_4^{2-}$ ikki negizli shovul kislotasining anioni. Kislota o'rtacha kuchga ega ($pK_1=1,25$; $pK_2=4,27$). Suvda nisbatan oson eriydi. Suvli eritmalarda oksalat - ion rangsiz, qisman gidrolizlanadi, kuchli qaytaruvchi, samarali ligand sifatida, ko'pchilik metallar bilan barqaror oksalatli komplekslar hosil qiladi.

Ishqoriy metallar, magniy va ammoniy oksalatlari suvda eriydi. Boshqa metallarni oksalatlari suvda oz eriydi.

Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Bariyning tuzlari suvli eritmalaridan oksalat - ionlarini bariy oksalat, BaC_2O_4 oq cho'kma, holda cho'ktiradi.



Bariy oksalat mineral kislotalarda, sirka kislotasida esa qaynatilganda, eriydi.

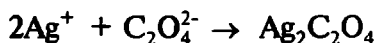
Bajarish uslubi. Ikkita probirkaning har biriga 2—3 tomchidan ammoniy oksalat $(NH_4)_2C_2O_4$ eritmasidan olib, o'shancha hajm bariy xlorid eritmasidan qo'shiladi. Ikkala probirkada ham bariy oksalat oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Probirkalarning biriga aralashtirib, cho'kma to'liq eriguncha, HCl eritmasidan tomchilab qo'shiladi.

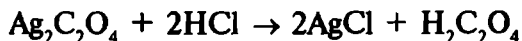
Ikkinchi probirkaga 6—7 tomchi sirka kislota eritmasidan tomizib, qaynaguncha sekin isitiladi. Aralashma isitilganda undagi cho'kma eriy boshlaydi.

Oksalat ionlarini kalsiy kationi bilan (farmakopeya) reaksiyasi ham shu tarzda boradi, hosil bo'lgan kalsiy oksalat oq cho'kmasi mineral kislotalarda eriydi, ammo sirka kislotada erimaydi.

Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Oksalat - ioni kumush kationi Ag^+ bilan kumush oksalati $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ oq, pishloqsimon cho'kma hosil qiladi:



Kumush oksalati cho'kmasi nitrat kislotada, ammiakning konsentrik eritmasida eriydi. Kumush oksalatiga HCl eritmasi ta'sir etilganda kumush xloridi hosil bo'ladi:



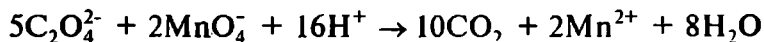
Bajarish uslubi. Uchta probirkalarning har biriga 2—3 tomchidan ammoniy oksalat $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ olib, hammasiga 2—3 tomchidan AgNO_3 eritmasidan tomiziladi. Hamma probirkalarda kumush oksalati, oq cho'kmalari hosil bo'ladi.

Probirkalarni biriga cho'kma eriguncha tomchilab HNO_3 eritmasidan qo'shiladi.

Boshqasiga cho'kma eriguncha, aralashtirib ammiakning konsentrik eritmasidan qo'shiladi.

Uchinchi probirkaga 4—5 tomchi HCl eritmasidan qo'shiladi, probirkada kumush xloridi oq cho'kmasi qoladi.

Kaliy permanganat bilan reaksiyasi. Kislotali muhitda oksalat - ioni bo'lgan isitilgan eritmaga kaliy permanganatni suyultirilgan eritmasidan ta'sir etilganda, oksalat - ioni karbonat anhidridi CO_2 gazini ajratib, oksidlanadi; kaliy permanganat eritmasining rangi, marganes (VII) ni marganes (II) gacha qaytarilishi hisobiga rangsizlanadi:



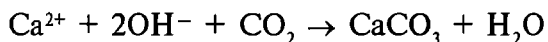
Bu reaksiyani bajarishda, sulfitlarni kislotaga ta'sirida parchalanishini kuzatishda ishlatilgan (16.1- rasmda ko'rsatilgan) gazlarni aniqlash asbobidan foydalanish mumkin.

Bajarish uslubi.

a) Probirkaga 2—3 tomchi ammoniy oksalat olib, 3—5 tomchi sulfat kislotaga qo'shib 70—80 gacha (undan ortiq emas) isitiladi va tomchilab, sekin kaliy permanganatning suyultirilgan eritmasidan qo'shiladi. Qo'shilayotgan eritmaning pushti rangi o'chadi va karbonat anhidrid gazi ajralib chiqib boshlaydi.

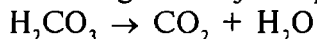
b) 16.1- rasmda ko‘rsatilgan asbobni birinchi probirkasiga 6—8 tomchi natriy oksalat (yoki boshqa eruvchan) oksalat tuzi eritmasidan olib, teng miqdori H_2SO_4 eritmasi va 5—6 tomchi suyultirilgan $KMnO_4$ eritmasi qo‘shiladi. Birinchi probirkadagi eritma kaliy permanganatning och pushti rangiga bo‘yaladi.

Birinchi probirka ~ 70 — $80^\circ C$ gacha sekin isitiladi. Isitilganda eritma rangsizlanib, undan gaz (CO_2) pufakchalari chiqq boshlaydi va naycha orqali (gazni qabul qiluvchi) ikkinchi probirkaga o‘tib, undagi bariyli yoki ohakli suvni, kalsiy (yoki bariy) karbonati, $CaCO_3$ cho‘kma hosil bo‘lishi sababli, loyqalatadi:



Oksalat - ionining boshqa ba’zi reaksiyalari. Oksalat-ionlari α -naftilamin va n-toluidin bilan mis (II) asetati ishtirokida tegishlicha sariq va yashil rangdagi kompleks birikma cho‘kmalarini hosil qiladi. Filtr qog‘ozida, benzidinni sirka kislotali eritmasi va mis asetati bilan oksalat ionlari, tomchi usulida bajariladigan reaksiyasida jigarrang kompleks birikma hosil bo‘ladi (filtr qog‘ozida jigarrang dog‘ paydo bo‘ladi).

Karbonat-ionining CO_3^{2-} analitik reaksiyalari. Karbonatlar — juda qarorsiz karbonat kislotasi H_2CO_3 ning tuzlaridir. Bu kislota kuchsiz elektrolit ($pK_1 = 6,35$; $pK_2 = 10,32$) suvli eritmalarda qarorsiz va karbonat anhidridi ajratib parchalanadi:



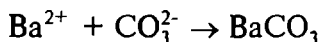
Karbonat kislotasi ikki xil tuzlar hosil qiladi: o‘rta tuzlar — tarkibida karbonat anioni CO_3^{2-} bo‘lgan tuzlar, ular **karbonatlar** deb nomlanadi va gidrokarbonatlar tarkibida gidrokarbonat anioni HCO_3^- bo‘lgan nordon tuzlar. Ammoniy, natriy, kaliy, rubidiy, seziiy karbonatlari suvda eriydi. Litiy karbonati va boshqa metallarning karbonatlari suvda oz eriydi. Gidrokarbonatlar suvda eriydi.

Suvli eritmalarda karbonat-ionlari rangsiz, oksidlanish-qaytarilish xossasiga ega emas, qator metall kationlari bilan turli barqarorlikdagi karbonatli komplekslar hosil qilish qobiliyatiga ega.

Suvli eritmalarda karbonat-ionlari gidrolizga uchraydi. Ishqoriy metall gidrokarbonatlari eritmasiga fenolftalein indikatorini

eritmasidan qo‘shilganda rang paydo bo‘lmaydi. Shu xususiyati tufayli gidrokarbonatlar eritmasini karbonatlar eritmasidan farqlash (farmakopeya) testi sifatida qabul qilingan.

Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Karbonat-ionlari bariy kationi bilan mayda kristallik bariy karbonat BaCO_3 oq cho‘kmasini hosil qiladi:

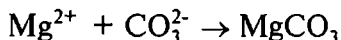


Cho‘kma mineral kislotalarda (H_2SO_4 eritmasida BaSO_4 cho‘kma hosil bo‘ladi) va sirka kislotada eriydi. Karbonat-ionlari kalsiy va stronsiy kationlari bilan ham tegishli (CaCO_3 va SrCO_3) karbonatlar hosil qiladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy karbonat Na_2CO_3 olib, 2—3 tomchi bariy xlorid eritmasidan qo‘shiladi. Bariy karbonat oq cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Cho‘kma erib ketguncha unga asta-sekin tomchilab HCl eritmasidan qo‘shiladi.

Magniy sulfat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Karbonat-ionlari magniy sulfat bilan magniy karbonat MgCO_3 oq cho‘kmasini hosil qiladi:



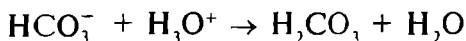
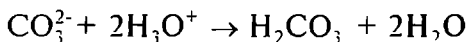
Magniy karbonat cho‘kmasi kislotalarda eriydi.

Gidrokarbonat ion HCO_3^- magniy sulfat bilan faqat qaynatilganda MgCO_3 hosil qiladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi natriy karbonat Na_2CO_3 olib, o‘shancha magniy sulfatni to‘yingan eritmasidan qo‘shiladi. Magniy karbonat oq cho‘kmasi hosil bo‘ladi.

Mineral kislotalar bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Karbonat va gidrokarbonat - ionlari kislotalar bilan karbonat angidridi gazi va suvga parchalanuvchi, beqaror va kuchsiz karbonat kislotasini hosil qiladi:

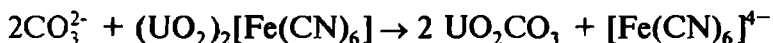




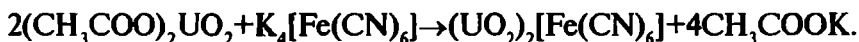
Karbonat angidridi gazini ajralib chiqqani 16.1- rasmda tasvirlangan asbobda bariyli yoki ohakli suvni loyqalanishiga ko'ra aniqlanadi.

Bajarish uslubi. Birinchi probirkaga 8—10 tomchi natriy karbonat Na_2CO_3 yoki natriy gidrokarbonat NaHCO_3 olib, o'shancha hajm HCl yoki H_2SO_4 eritmasidan solib, darhol probirkaning og'zi gaz o'tuvchi naycha o'rnatilgan tiqin bilan berkitiladi va naychanning gaz chiqadigan uchi bariyli yoki ohakii suvga (2 probirkaga) tushiriladi. Birinchi probirkada gaz (CO_2) pufakchalarini ajralishi, gazni qabul qiluvchi 2- probirkadagi eritmani loyqalanishi kuzatiladi.

Uranil geksasianoferrat (II) bilan reaksiyasi. Karbonat ionlari ta'sirida uranil geksasianoferrat (II) $(\text{UO}_2)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ jigarrang eritmasini rangi, modda parchalanib rangsiz uranil karbonat UO_2CO_3 va ferrosianid - ionlari $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ hosil bo'lishi hisobiga, rangsizlanadi:



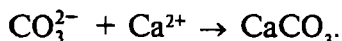
Uranil geksasianoferrat (II) jigarrang eritmasi uranil asetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{UO}_2$ eritmasini kaliy geksasianoferrat (II) eritmasi bilan aralashtirilganda hosil bo'ladi:



Reaksiya — juda sezgir: ochish minimumi 0,4 mkg.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi uranil asetat eritmasidan olib, 2—3 tomchi kaliy geksasianoferrat (II) eritmasi qo'shilganda, uranil geksasianoferrat (II) hosil bo'lishi hisobiga eritma jigarrangga bo'yaladi. Eritma aralashtirilab unga, tomchilab, jigarrang o'chib ketguncha, Na_2CO_3 yoki K_2CO_3 eritmalaridan qo'shiladi.

Kalsiy va ammoniy kationlari vositasida karbonat va gidrokarbonat ionlarini ajratib ochish. Eritmada karbonat CO_3^{2-} va gidrokarbonat HCO_3^- ionlari bo'lganda ularni har birini alohida ochish mumkin. Buning uchun tekshiriluvchi eritmaga avval ortiqcha kalsiy xlorid eritmasi qo'shiladi. Natijada karbonat CO_3^{2-} ionlari kalsiy karbonat CaCO_3 holda cho'kadi:



$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ suvda eruvchan bo'lgani uchun gidrokarbonat-ionlari eritmada qoladi.

CaCO_3 cho'kmasini eritmadan ajratib olib, eritmaga ammiak eritmasidan qo'shiladi. Gidrokarbonat ionlari ammiak va kalsiy kationlari kalsiy karbonat cho'kmasini hosil qiladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 6—8 tomchi natriy gidrokarbonat NaHCO_3 , bir tomchi natriy karbonat Na_2CO_3 eritmalaridan olib, 4—5 tomchi CaCl_2 eritmasidan qo'shiladi. Kalsiy karbonat CaCO_3 oq cho'kmasi hosil bo'ladi. Cho'kmani sentrifugalab ajratib olinadi.

Sentrifugatga, kalsiy karbonat cho'kmasi ajralishi to'xtaguncha, tomchilab, ammiak eritmasi qo'shiladi.

Karbonat-ionining boshqa reaksiyalari. Karbonat-ionlari juda ko'p reaksiyalarga kirishadi, ammo ularni ayrimlarigina analitik ahamiyatga ega.

Karbonat-ionlari temir (III) xlorid FeCl_3 bilan temir (III) gidroksokarbonati FeOHCO_3 qo'ng'ir cho'kma, kumush nitrat bilan kumush karbonati Ag_2CO_3 oq cho'kma hosil qiladi. Kumush karbonatining suvli aralashmasi qaynatilganda gaz CO_2 ajralib, qora Ag_2O cho'kma hosil bo'ladi:



Borat - ionlari $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ va BO_2^- ning analitik reaksiyalari.

Tetraborat - ion $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ kuchsiz ikki negizli tetrabor kislotasining $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($\text{pK}_1=3,74$; $\text{pK}_2=7,7$) anioni ajratib olinmagan, biroq eritmada mavjud bo'lishi mumkin.

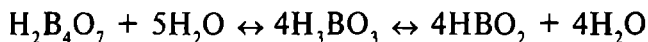
Suvli eritmalarda tetraborat ionlari rangsiz, to'liq gidrolizlanadi, oksidlanish - qaytarilish va ligand sifatida kompleks hosil qilish xossalarini namoyon etmaydi.

Metaborat - ion BO_2^- (odatda uni "borat - ion" deb atashadi) eritmada mavjud bo'lmaydigan metabor kislotasining anioni. Erkin, individual holda, metabor kislotasi uch xil kristallik modifikatsiyada mavjud.

Tetraborat - ion kabi metaborat - ion ham suvli eritmalarida r:ngsiz, gidrolizlanadi, oksidlovchi va qaytaruvchilarga nisbatan indifferant (ya'ni oksidlovchi - qaytaruvchi xossalari namoyon etmaydi); ligand sifatida kompleks hosil qilishga moyilligi o'rtacha. Metaborat-ionni eritmadagi tuzilishi va tarkibi haqida aniq ma'lumot yo'q.

Amalda qo'llanadigan bor kislotasi — uch negizli ortobor kislotasi H_3BO_3 bo'lib, uni $B(OH)_3$ ko'rinishida ham yozish mumkin. Bor kislotasi suvda yaxshi eriydi va suvli eritmada kuchsiz kislotasi hisoblanadi ($pK_1 = 9,15$; $pK_2 = 12,74$; $pK_3 = 13,8$), shuning uchun kislotali muhitda u dissotsilanmagan H_3BO_3 holda mavjud bo'ladi.

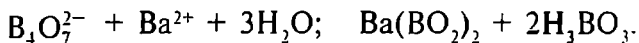
Suvli eritmalarida tetra, orto- va metaborat kislotalar quyidagidek muvozanatda bo'ladi:



Ortobor kislotasi metall kationlari bilan tuzlar hosil qilmaydi, ammo spirtlar bilan murakkab efir hosil qiladi, masalan, $(CH_3O)_3B$, $(C_2H_5O)_4B$ va hokazo. Meta va tetrabor kislotalar hosil qilgan tuzlar boratlar deb ataladi. Ularning tarkibida tegishli metaborat - anion BO_2^- va tetraborat $B_4O_7^{2-}$ anionlari bo'ladi. Ammoniy va ishqoriy metallarning boratlar suvda eriydi. Boshqa metallarning boratlar suvda oz eriydi.

Boratlar ichida natriy tetraborat dekagidrat $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, u katta amaliy ahamiyatga ega oq kristall modda odatda "Bura" deb ataladi. Sifat tahlilda bura bilan dur hosil qilishi asosida ayrim kationlar ochiladi va titrimetrik usulda kislotasi eritmalarini standartlash uchun qo'llaniladi. Metaboratlar tarkibida doimo kristallik suv bo'ladi, shuning uchun ba'zan ularga ortobor kislotasini tuzlari kabi yoziladi. Masalan, kalsiy boratning digidrat $Ca(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$ formulasini $Ca(H_2BO_3)_2$ ko'rinishida yozishadi.

Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Borat - ionlari suvli eritmalarida bariy xlorid bilan bariy metaborat $Ba(BO_2)_2$ oq kristall cho'kma hosil qiladi:

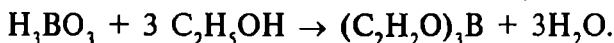
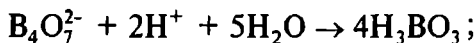


Cho'kma nitrat va sirka kislotada eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi bura eritmasidan

olib, bariy metaborat oq cho'kmasi hosil bo'lishi to'xtaguncha tomchilab, $BaCl_2$ eritmasidan qo'shiladi.

Borat kislotasi murakkab efirlari bilan gaz alangasini bo'yalish (farmakopeya) reaksiyasi. Borat-ioni yoki borat kislota konsentrik H_2CO_4 ishtirokida etanol C_2H_5OH bilan borat kislotasining etil efirini $(C_2H_5O)_3B$ hosil qiladi. Bu efir alanga rangini yashilga o'zgartiradi. Reaksiya tenglamasi quyidagicha:



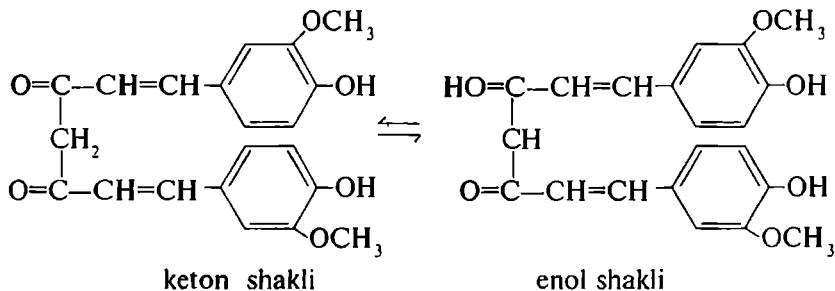
Borat kislota va boratlar metanol, glitserin va boshqa spirtlar bilan ham shu kabi mahsulotlar hosil qiladi.

Bajarish uslubi. Chinni kosacha yoki tigelga 4—6 tomchi bura eritmasidan solib, quriguncha bug'latiladi. Quruq qoldiqqa, uy haroratigacha sovitilgach, 2—3 tomchi konsentrik sulfat kislota va 5—6 tomchi etanol qo'shiladi. Aralashma aralastiriladi va yoqiladi, alangada yashil rang paydo bo'ladi.

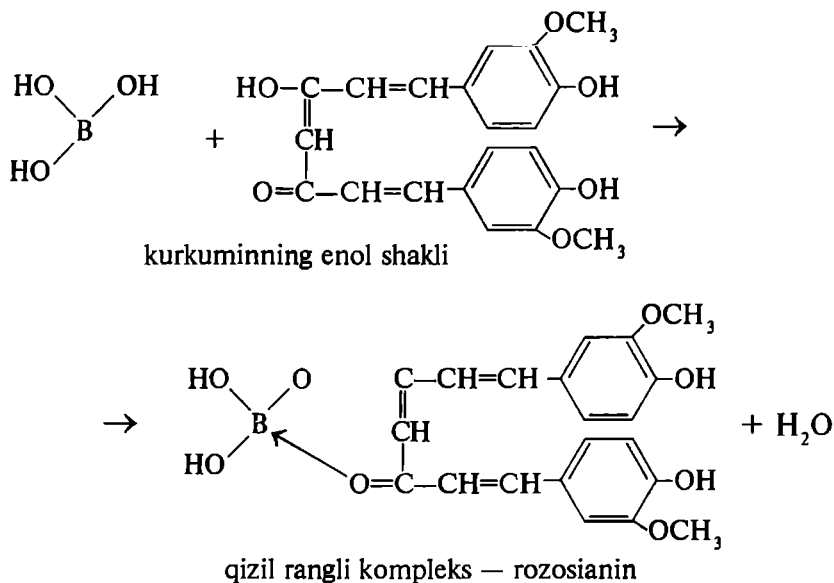
Kurkumin bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Bor kislotasi va boratlar kislotali muhitda kurkumin bo'yog'i bilan pushti yoki to'q qizil (borat kislotaning konsentratsiyasiga ko'ra) rangli kurkumin kompleksini hosil qiladi, ishqoriy yoki ammiakli muhitda bu rang qoramtir yashil yoki qoramtir - ko'k rangga aylanadi.

Kurkumin kompleksi hosil bo'lish reaksiyasini taqriban quyidagicha keltirish mumkin.

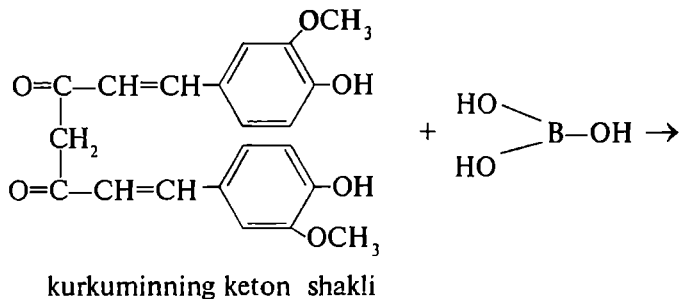
Kurkumin bo'yog'i (sariq rangli) eritmalarda 2 xil—keton va enol tautomer holatlarida bo'lib, ular orasida quyidagi muvozanat qaror topgan bo'ladi:

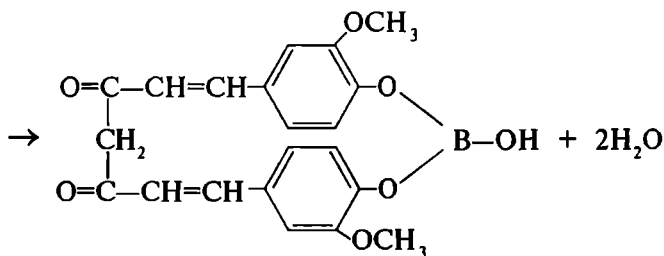


Kurkumin ishqoriy eritmalarda qizil - jigarrang, kislotali eritmalarda och sariq rangda bo‘ladi. Kurkumin kislotali sharoitda borat kislotasi bilan borning kurkuminlik kompleksini hosil qiladi. Ba’zi tadqiqotchilar fikriga ko‘ra kompleks hosil bo‘lishida kurkuminning enol shakli ishtirok etib, borning kurkuminlik kompleksi — qizil rangli rozosianin hosil bo‘ladi:



Boshqa manbalarda qizil rangli borning kurkuminli kompleksi hosil bo‘lishida, kurkuminning keton shakli ishtirok etishi ko‘rsatilgan:





borning kurkuminlik kompleksi

Reaksiyani kurkum qog‘ozini vositasida bajarish mumkin. Kurkum qog‘ozini tayyorlash uchun zich filtr qog‘oziga kurkuminni spirtli eritmasi (kurkumaning — zardcho‘baning spirtli tindirmasi) shimdirilib, havoda, yorug‘lik tushmaydigan, kislota va ammiak bug‘lari bo‘lmagan joyda quritiladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi bura eritmasi, 2—3 tomchi HCl eritmasidan olib, shu aralashmaga quritilgan kurkum qog‘ozini tushiriladi. Bir daqiqa o‘tgach, qog‘oz olib quritiladi. Kurkuminning sariq rangi to‘q qizil yoki jigarrangga o‘zgaradi. Qog‘oz ammiak eritmasi bilan namlangan, uning rangi qoramtir - yashil yoki qoramtir - ko‘kka o‘zgaradi.

Borat-ionlarini boshqa ba‘zi reaksiyalari. Sifat tahlilda buralik “dur” olish reaksiyalaridan foydalaniladi: bura suyuqlantirilganda tiniq shishasimon modda - “buraning duri” hosil bo‘ladi. Bura turli metall tuzlari bilan suyuqlantirilganda, metall kationining rangiga muvofiq turli rangdagi durlar hosil bo‘ladi.

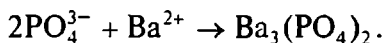
Borat kislota glitserin va mannit bilan kompleks kislotalar hosil qiladi; tarkibida gidroksil guruhi bo‘lgan boshqa qator organik reagentlar (alizarin, xinalizarin, purpurin, xromotrop 2B va boshqalar) bilan kislotali sharoitda rangli komplekslar hosil qiladi.

Ortofosfat - ionlarining analitik reaksiyalari. Fosfat - ion PO_4^{3-} , gidrofosfat - ion HPO_4^{2-} , digidrofosfat - ion H_2PO_4^- lar uch negizli ortofosfat kislota H_3PO_4 anionlaridir. Bu kislota birinchi bosqich dissotsiatsiyasi bo‘yicha o‘rta kuchli ($\text{pK}_1 = 2,15$), ikkinchi va uchinchi bosqichlar bo‘yicha esa kuchsiz kislota ($\text{pK}_2 = 7,21$; $\text{pK}_3 = 12,3$) hisoblanadi. Fosfat kislotalarning tuzlari, fosfatlarning xillari ko‘p.

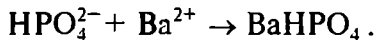
Odatda, ortofosfat kislotaning H_3PO_4 tuzlari (ortofosfatlar) **fosfatlar** deb ataladi. Pirofosfat kislotaning $H_4P_2O_7$ tuzlari — pirofosfatlar yoki difosfatlar, shuningdek turli tarkibli polifosfatlar (metafosfatlar, masalan, kaliy metafosfat KPO_3 , tripolifosfatlar, tetrapolifosfatlar va hokazolar) ma’lum. Farmatsevtik tahlilda ko‘proq ortofosfat kislotaning ortofosfat - anioni PO_4^{3-} , ya’ni “fosfat ion”, gidrofosfat - ion HPO_4^{2-} va digidrofosfat - ion $H_2PO_4^-$ lari uchraydi. Farmatsevtik tahlilda fosfat ionlarining boshqa turlarining ahamiyati kam. Shuning uchun faqat o‘rta-va nordon - fosfat ionlarini reaksiyalarinigina ko‘rib chiqamiz. Suvli eritmalarda bu anionlar rangsiz va gidrolizlanadi, oksidlanish - qaytarilish xossalari namoyon etmaydi, metall kationlari bilan turlicha barqaror fosfatli komplekslar hosil qiladi.

Ammoniy va ishqoriy metallarning ortofosfatlari hamda ishqoriy yer metallarining digidrofosfatlari suvda eriydi. Boshqa metallarning ortofosfatlari suvda oz eriydi, ammo mineral kislota va sirka kislotada ($FePO_4$, $CrPO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$, $AlPO_4$ lar sirka kislotada erimaydi) ham odatda eriydi. Vismut (III) fosfati $BiPO_4$ suyultirilgan nitrat kislotada oz eriydi.

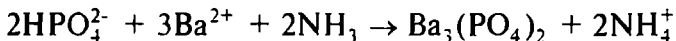
Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Fosfat ion — PO_4^{3-} bariy kationi bilan bariy fosfat $Ba_3(PO_4)_2$ oq cho‘kma hosil qiladi:



Gidrofosfat-anion HPO_4^{2-} bariy kationi bilan bariy gidrofosfat $BaHPO_4$ oq cho‘kma hosil qiladi:



Ammiakli muhitda gidrofosfat - ion bariy kationi bilan bariy ortofosfat o‘rta tuzini $Ba_3(PO_4)_2$ hosil qiladi:

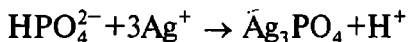
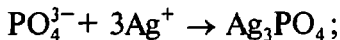


Bariy ortofosfat o‘rta tuzi, HNO_3 , HCl , CH_3COOH kislotalarda eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 va 2—3 tomchi ammiak eritmasidan olib, oq cho‘kma

$Ba_3(PO_4)_2$ hosil bo'lishi to'xtaguncha, tomchilab, bariy xlorid eritmasidan tomiziladi.

Kumush nitrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Ortofosfat PO_4^{3-} yoki gidrofosfat HPO_4^{2-} ionlari neytral sharoitda kumush kationi bilan kumush fosfat Ag_3PO_4 sariq cho'kma hosil qiladi:



Cho'kma nitrat kislota va konsentrik ammiak eritmalarida eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi natriy fosfat yoki gidrofosfat eritmasidan olib, kumush fosfati sariq cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha tomchilab, $AgNO_3$ eritmasidan qo'shiladi.

Magnezial aralashma bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Gidrofosfat-ion HPO_4^{2-} , magniy xlorid, ammoniy xlorid va ammiak eritmaları aralashmasidan iborat, magnezial aralashma ($MgCl_2 + NH_4Cl + NH_3$) bilan magniyammoniyfosfat, mayda kristallik, oq cho'kma hosil qiladi:



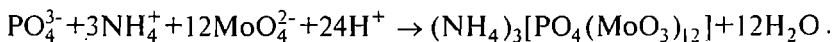
Magniyammoniyfosfat cho'kmasi kislotalarda eriydi.

Bajarish uslubi.

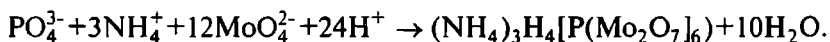
A) Probirkaga 3—4 tomchi Na_2HPO_4 eritmasi olib, teng hajmda magnezial aralashma tomiziladi va aralashtiriladi. Magniyammoniyfosfat oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

B) Probirkaga 2—3 tomchi Na_2HPO_4 eritmasidan olib, 2 tomchidan NH_4Cl va NH_3 eritmalaridan va bir tomchi $MgSO_4$ eritmasi tomiziladi. Magniyammoniyfosfat oq kristall cho'kma hosil bo'ladi.

Ammoniy molibdat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Ortofosfat-ionlari nitrat kislotali muhitda ammoniy molibdat $(NH_4)_2MoO_4$ bilan isitilganda, fosforomolibden geteropolikislotasining ammoniyli kompleks tuzi, ammoniy fosforomolibdat $(NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}]$ yoki $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ tarkibli sariq cho'kma hosil qiladi:



Ba'zan shu reaksiyani quyidagicha yoziladi:



Keyingi ko'rinishda hosil bo'lgan cho'kma fosforomolibden geteropolikislotasi $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ ning ammoniylik nordon tuzidan iborat deb qaraladi.

Ammoniy fosforomolibdat cho'kmasi HNO_3 , ishqor va ammiak eritmalarida eriydi. Cho'kma fosfat - ionlari keragidan ortiq bo'lganida ham sariq rangli eritma hosil qilib, erib ketadi, shuning uchun reaksiya barcha fosfat-ionlarni kompleksga bog'lash maqsadida, ammoniy molibdatning ortiqcha miqdorida olib boriladi.

Eritmaga kristallik NH_4NO_3 qo'shilganda reaksiyaning sezgirligi ortadi.

Xuddi shunday analitik samara beruvchi arsenat ionlari bo'lmaganda, bu reaksiya fosfat - ionlarini ochish uchun eng yaxshi usul hisoblanadi.

Geteropolianion kompleksini *molibden ko'kigacha* $\text{Mo}_2\text{O}_5 \times \times \text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qaytaruvchi SO_3^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ S^{2-} va boshqa anionlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi.

A) Probirkaga 1—2 tomchi natriy gidrofosfat Na_2HPO_4 eritmasidan olib, 6—7 tomchi konsentrik HNO_3 va 9—10 tomchi konsentrik ammoniy molibdat eritmasidan qo'shiladi. Eritma 40—50°C gacha isitilsa, rangi sarg'ayadi va ammoniy fosforomolibdat sariq cho'kma hosil bo'ladi.

B) Probirkaga 1—2 tomchi natriy gidrofosfat eritmasidan olib, 6—7 tomchi nitrat kislota, NH_4NO_3 ning bir necha kristallchasi, 6—7 tomchi ammoniy molibdat eritmasidan qo'shib, eritmani rangi sarg'ayib, ammoniy fosforomolibdat sariq cho'kmasi hosil bo'lguncha, sekin isitiladi.

Ba'zan ammoniy molibdat bilan reaksiya benzidin ishtirokida bajariladi, bu holda eritmada ko'k rang paydo bo'ladi. Benzidin reaksiya sezgirligini oshiradi (ochish minimumi 0,05 mkg, suyultirish chegarasi 10^6 ml/g).

Fosfat - ionlarining boshqa reaksiyalari. Fosfat-ionlari ko'pchilik reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi, ammo ularning ayrimlarigina analitik ahamiyatga ega va ular yuqorida bayon etildi.

Arsenit-ionining AsO_3^{3-} analitik reaksiyalari. Arsenit-ion AsO_3^{3-} - kuchsiz uch negizli *ortoarsenit kislotasining* H_3AsO_3 anioni ($pK_1 = 9,23$). Bu kislota erkin holda ajratib olinmagan va faqat eritmalardagina mavjud. Suvli eritmalarda quyidagicha dissotsilanishi mumkin:



Oddiy sharoitda muvozanat bir negizli metaarsenit $NaSO_2$ kislota hosil bo'lish tomoniga siljigan bo'ladi. Shuning uchun yuqorida keltirilgan, $pK_1 = 9,23$ qiymatini ortoarsenit kislotasi dissotsiatsiyasini birinchi bosqichi va ayni vaqtda metaarsenit kislotasining dissotsiatsiya doimiysi deb hisoblash va AsO_3^{3-} ni hamda AsO_3^- anionlarni arsenit ionlari deb hisoblash mumkin.

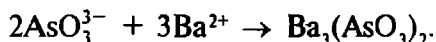
Ko'pchilik arsenitlar — metaarsenit kislota tuzlari bo'lib, tarkibida AsO_2^- anioni bor.

Arsenit - ionlari suvli eritmalarda rangsiz gidrolizlanadi. Qaytaruvchi xossaga ega. Ligand sifatida arsenit ionlarini tutgan metall komplekslari kam o'rganilgan.

Ko'pchilik arsenitlar suvda oz eriydi. Ishqoriy metallar, ammoniy va magniy arsenitlari suvda eriydi.

Mishyak birikmalari zaharli! Ular bilan ishlaganda ehtiyot choralarini ko'rish shart!

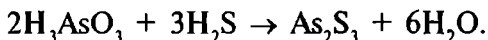
Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Arsenit - ionlari ammiakli muhitda bariy kationi bilan bariy arsenit $Ba_3(AsO_3)_2$ oq cho'kma hosil qiladi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi natriy arsenit Na_3AsO_3 va 2 tomchi ammiak eritmalaridan olib, bariy arsenit oq cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha tomchilab, $BaCl_2$ eritmasidan qo'shiladi.

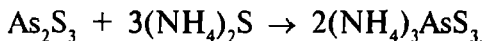
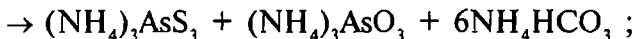
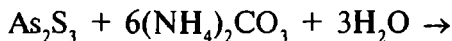
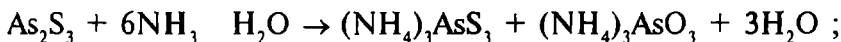
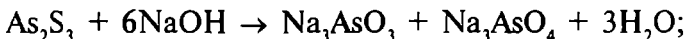
Sulfid-ioni bilan kislotali muhitda (farmakopeya) reaksiyasi. Arsenit- ionlari faqat kuchli kislotali muhitda eruvchan (natriy,

ammoniy) sulfidlar bilan mishyak (III) sulfidi As_2S_3 sariq cho‘kma hosil qiladi:



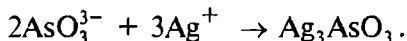
Neytral yoki ishqoriy muhitda cho‘kma hosil bo‘lmaydi.

As_2S_3 cho‘kmasi HCl da erimaydi, ammo ishqor, ammiak, ammoniy karbonat eritmalarida, keragidan ortiqcha olingan ammoniy yoki patriy sulfidida tiotuzlar hosil qilib eriydi, masalan:

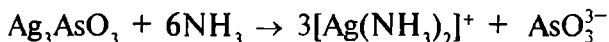
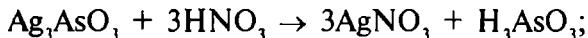


Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi natriy arsenit Na_3AsO_3 , 4—5 tomchi HCl eritmasi va tomchilab Na_2S yoki vodorod sulfidi eritmalaridan tomiziladi. Mishyak (III) sulfidi, sariq cho‘kma hosil bo‘ladi.

Kumush nitrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Arsenitlar kumush nitrat bilan kumush arseniti Ag_3AsO_3 sariq, amorf cho‘kma hosil qiladi:

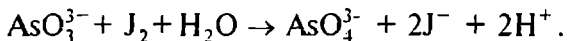


Cho‘kma HNO_3 va ammiakda eriydi:



Bajarish uslubi. 3—5 tomchi natriy arsenit Na_3AsO_3 eritmasiga, tomchilab AgNO_3 eritmasidan qo‘shilganda sariq cho‘kma hosil bo‘ladi.

Yod bilan reaksiyasi. Arsenitlar neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda yod J_2 ta’sirida arsenatgacha oksidlanadi (yodning eritmasi rangsizlanadi):

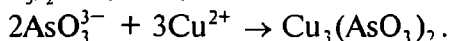


Reaksiya qaytar. Muvozanatni o'ng tomonga siljitish uchun hosil bo'layotgan vodorod ionlarini karbonat kislotasiga bog'lovchi, natriy gidrokarbonat NaHCO_3 kukunidan qo'shiladi.

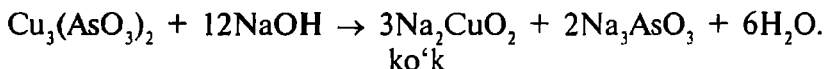
Bromli va xlorli suvlar ham arsenitlarni arsenatlargacha oksidlaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3–5 tomchi Na_3AsO_3 eritmasidan olib, biroz natriy gidrokarbonat NaHCO_3 quruq tuzidan qo'shiladi va aralastirib, tomchilab, yod J_2 eritmasidan qo'shilsa, qo'shilayotgan eritmaning rangi o'chadi.

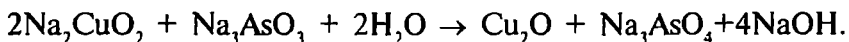
Mis (II) tuzlari bilan reaksiyasi. Arsenitlar yoki arsenit kislotasi mis (II) tuzlari bilan kuchsiz ishqoriy sharoitda mis arseniti $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ sarg'ish-yashil cho'kma hosil qiladi:



Cho'kma ortiqcha ishqorda eriydi va eritmada ko'k rang paydo bo'ladi:



Bu ko'k rangli eritma qaynatilganda mishyak (III) mis (II) ta'sirida oksidlanadi va eritmadan mis (I) oksidi, qizil cho'kma hosil bo'ladi:



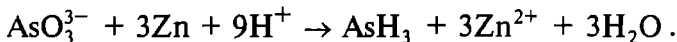
Bu reaksiya mishyak (III) ni mishyak (V) dan farqlash maqsadida qo'llaniladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3–4 tomchi mis (II) sulfatning suyultirilgan eritmasi, 1–2 tomchi o'yuvchi natriyning 2 molarlik eritmasi va 2 tomchi natriy arsenat Na_3AsO_3 yoki natriy gidroarsenit Na_2HAsO_3 eritmasi qo'shiladi. Mis (II) arseniti sarg'ish yashil cho'kma hosil bo'ladi.

Cho'kmali aralashmaga, cho'kma to'liq erib, ko'k rangli eritma hosil bo'lguncha, aralastirib, NaOH eritmasidan tomchilab qo'shiladi. So'ngra, qaynaguncha, sekin isitiladi va mis (I) oksidi qizil cho'kma ajralishi to'xtaguncha, qaynatish davom ettiriladi.

Mishyak birikmalarini arsingacha AsH_3 qaytarilish (farmakopeya) reaksiyasi. Arsenit, arsenatlar va boshqa birikmalarning 0,001–0,1 mg mishyak bo'lgan oz miqdorlarida mishyak, juda

sezgir *arsin* AsH_3 , *gazigacha* qaytarish, reaksiyasi bilan ochiladi. Arsin AsH_3 gazini ajralib chiqishi kumush nitrati AgNO_3 yoki simob (II) xloridi HgCl_2 bilan isbotlanadi. AsH_3 hosil bo'lish reaksiyasi kislotali sharoitda (H_2SO_4 yoki HCl) qaytaruvchi rux (aniqrog'i ruxni kislotaga bilan reaksiyasidan ajralib chiqqan atomar vodorod) ta'sirida bajariladi:



Rux metallining o'rniga ba'zan magniy (yoki aluminiy — ishqoriy sharoitda) ishlatiladi.

Ajralib chiqqan AsH_3 arsin gazi kumush nitrati AgNO_3 ta'sirida, avval, sariq rangli $\text{AsAg}_6(\text{NO}_3)_3$ birikma hosil qiladi:



Bu birikma parchalanishi hisobiga metallik kumush ajralib, qora cho'kma hosil bo'ladi:



Arsin AsH_3 gazi simob (II) xloridi HgCl_2 bilan ta'sirlashganda avval $\text{As}(\text{HgCl})_3$ HgCl tarkibli to'q sariq rangli birikma hosil bo'ladi. Namlik ta'sirida uning rangi, mishyak As va Hg_2Cl_2 ajralishi hisobiga qo'ng'irlashadi.

Surma, fosforli birikmalar va oksidlovchilar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Arsin o'ta zaharli gaz! Reaksiya faqat mo'rili shkafda bajarilishi shart!

Bajarish uslubi. Toza probirkaga ~1 ml H_2SO_4 eritmasi (yoki ~10% HCl eritmasi), ozroq rux metalli solib, 3—4 tomchi Na_3AsO_3 (yoki Na_2HAsO_3) suyultirilgan eritmasidan tomiziladi.

Bo'lishi mumkin bo'lgan vodorod sulfidi aralashmadan tozalash maqsadida, probirkaning yuqori qismiga qo'rg'oshin asetati $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ eritmasiga namlangan paxta qo'yiladi. Ajralayotgan bug'da vodorod sulfidi gazi bo'lsa, qo'rg'oshin sulfidi hosil bo'lishi hisobiga paxta qorayadi.

Probirkaning og'zi AgNO_3 eritmasi shimdirilgan filtr qog'oz bilan yopiladi. Reaksiya boshlangandan 3—4 daqiqa o'tgach, qog'ozda qo'ng'ir yoki qora dog' paydo bo'ladi.

Agar AgNO_3 eritmasi bilan shimdirilgan filtr qog'oz o'rniga HgCl_2 ning spirtli eritmasi shimdirilgan qog'oz (farmakopeya reaksiyasi) ishlatilsa, unda qo'ng'ir sariq dog' hosil bo'ladi.

Arsenit ionining boshqa reaksiyalari. Arsenitlar xlorid kislotasihtirokida va qalay (II) xlorid ta'sirida qaytarilib, erkin mishyak, qora jigarrang cho'kma hosil qiladi.

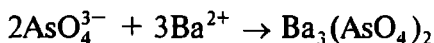
Arsenat ionining AsO_4^{3-} analitik reaksiyalari. Arsenat ioni AsO_4^{3-} uch negizli arsenat kislotasining anioni, uning kuchi, ortofosfat kislotaniki kabi qiymatlarga ega $\text{p}K_1 = 2,25$; $\text{p}K_2 = 6,77$; $\text{p}K_3 = 11,53$. Bu kislotaning o'rta va nordon tuzlari arsenatlar deb ataladi.

Suvli eritmalarda arsenat - ion rangsiz, gidrolizlanadi, kislotali sharoitda o'rtacha oksidlovchilik xossasiga ega, ligand sifatida metallar bilan kompleks hosil qilish qobiliyatiga ega, ammo arsenatli komplekslar yetarli o'rganilmagan.

Ko'pchilik kationlarning arsenatlari suvda oz eriydi. Ishqoriy metallar va ammoniy arsenatlari suvda eriydi.

Mishyakning barcha birikmalari zaharli!

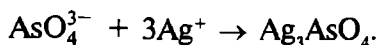
Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Arsenat - ioni AsO_4^{3-} bariy kationi bilan ammiakli muhitda bariy arsenat $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ oq cho'kma hosil qiladi:



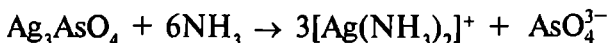
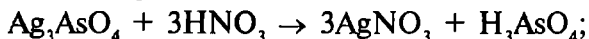
Bariy arsenat cho'kmasi mineral kislotalar va sirka kislotasida ham eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi natriy arsenat eritmasi, 2 tomchi ammiak eritmasi olib, bariy arsenat oq cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha tomchilab, bariy xlorid eritmasidan tomiziladi.

Kumush nitrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Arsenatlar kumush nitrat AgNO_3 bilan kumush arsenati, shokolad rangli, amorf cho'kma hosil qiladi:

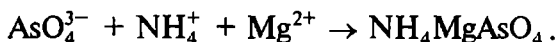


Choʻkma HNO_3 va konsentrik ammiakda eriydi:



Bajarish uslubi. Natriy arsenat eritmasining 3—4 tomchisiga tomchilab, AgNO_3 eritmasidan shokolad rangli choʻkma hosil boʻlguncha qoʻshiladi.

Magnezial aralashma bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Arsenat - ionlari magnezial aralashma bilan sekin-asta magniy ammoniy arsenat, $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ oq, mayda kristall choʻkma hosil qiladi:



Choʻkma xlorid kislotasida eriydi:

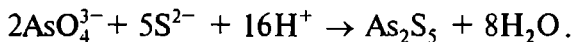


Fosfat-ionlari xalaqat beradi. Arsenit-ionlari bilan choʻkma hosil boʻlmaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi natriy arsenat eritmasidan va teng hajmda magnezial aralashma (yoki ~2—3 tomchi MgSO_4 ~1—2 tomchi ammiak va 4—5 tomchi NH_4Cl eritmasidan) qoʻshiladi. Probirka silkitiladi va devorlarining ichki tomoni shisha tayoqcha bilan ishqalanadi. Oq kristallik choʻkma cekin hosil boʻladi.

Reaksiya mikrokristalloskopik usulda ham bajarilishi mumkin.

Sulfidlar yoki vodorod sulfidli suv bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Arsenatlar sulfid ionlari S^{2-} bilan kuchli kislotali muhitda mishyak (V) sulfidi As_2S_5 , sariq, amorf choʻkma hosil qiladi:



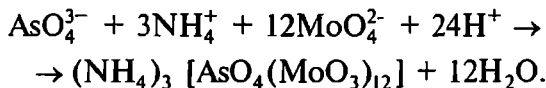
Muvozanatni oʻngga surish uchun vodorod ionlarining miqdori keragidan ortiq boʻlishi kerak, shuning uchun reaksiya konsentrik HCl muhitida olib boriladi.

Choʻkma $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, ammiak, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ishqorlarda va konsentrik HNO_3 kislotada eriydi, ammo HCl kislotasida erimaydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi natriy arsenat eritmasidan va 3—5 tomchi konsentrik HCl kislotasidan solib,

sariq cho‘kma hosil bo‘lguncha, ammoniy sulfidi yoki vodorod sulfidli suvdan tomchilab qo‘shiladi.

Ammoniy molibdat bilan reaksiyasi. Arsenat ionlar ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ bilan nitrat kislotali sharoitda ($\text{pH} \leq 1$), isitilganda mishyakmolibden kislotasining ammoniylik kompleks tuzi, $(\text{NH}_4)_3[\text{AsO}_4(\text{MoO}_3)_{12}]$ sariq kristall cho‘kma hosil qiladi:



Cho‘kma ishqorlarda eriydi, ammo HNO_3 da erimaydi.

Fosfat - ionlari, xuddi shunday cho‘kma hosil qilishi sababli, bu reaksiyaga xalaqit beradi. Arsenitlar cho‘kma hosil qilmaydi.

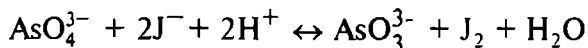
NH_4NO_3 ishtirokida reaksiyaning sezgirligi ortadi.

Bajarish uslubi.

Birinchi variant. Mikrotigel (kichik chinni idishcha) ga 3 tomchi natriy arsenat eritmasidan solib, quriguncha bug‘latiladi. Quruq qoldiqqa 3 tomchi konsentrik HNO_3 solib, nam qoldiq qolguncha yana bug‘latiladi. 5 tomchi ammoniy molibdat eritmasidan qo‘shib aralashtiriladi va sentrifuga probirkaga solib sentrifugalanadi. Sariq kristallik cho‘kma hosil bo‘ladi.

Ikkinchi variant. Probirkaga 2—3 tomchi natriy arsenat eritmasidan olib, 10—15 tomchi $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ va NH_4NO_3 ni HNO_3 dagi eritmasidan iborat “molibden suyuqligi” reagentidan tomiziladi. So‘ngra suv hammomida bir necha daqiqa, sariq kristall cho‘kma tushguncha isitiladi.

Yodidlar bilan reaksiyasi. Arsenat ioni kislotali muhitda yodid - ionlari J^- ta‘sirida arsenit-ionigacha AsO_3^{3-} qaytariladi va yod ajralib chiqishi hisobiga, eritmada sariq rang paydo bo‘ladi:



Kraxmal ishtirok etganda ko‘k rang paydo bo‘ladi. Reaksiya qaytar bo‘lgani sababli, muvozanatni o‘ng tomonga siljitish uchun reaksiya vodorod ionlarini keragidan ortiqcha miqdorida konsentrik HCl muhitida olib boriladi.

NO_2^- , NO_3^- , BrO_3^- kabi oksidlovchilar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi natriy arsenat Na_2HAsO_4 eritmasidan, 1—2 tomchi konsentrik HCl , 3—4 tomchi kaliy yodid KJ eritmasi va 2—3 tomchi kraxmal eritmasi qo'shiladi. Eritmada ko'k rang paydo bo'ladi.

Arsenat ionining boshqa reaksiyalari. Arsenat-ionlari HCl eritmasidagi qalay (II) xlorid ta'sirida erkin mishyakgacha qaytariladi va qora cho'kma hosil bo'ladi.

Eritmada arsenat ionlari juda oz bo'lganida ular arsenit-ionlari kabrarsin AsH_3 gacha qaytarilib aniqlanadi (yuqorida bayon etilgan "Mishyak birikmalarini arsingacha AsH_3 qaytarish reaksiyasi" ga qarang).

Mishyak (III) yoki mishyak (V) birikmalari alangaga kiritilsa, alangada ko'k rang paydo bo'ladi.

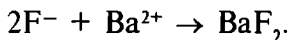
Ftorid-ionlarining analitik reaksiyalari. Ftorid-ioni F^- o'rtta kuchli bir negizli vodorod ftorid kislotasi ($\text{pK} = 3,21$) ning anionidir. HF ni suvdagi eritmasi "plavik kislota" — deb ataladi.

HF oddiy (silikat) shisha bilan suvda eruvchan birikma hosil qiladi, binobarin HF eritmasini shisha idishda saqlab bo'lmaydi.

Suvli eritmalarda ftorid-ionlari rangsiz gidrolizlanadi, turli metallar bilan turlicha barqaror komplekslar hosil qiladi, oddiy sharoitda oksidlanmaydi.

Ko'pchilik metall ftoridlari, jumladan, kumush ftoridi AgF ham suvda eriydi. Litiy, ishqoriy yer metallar, mis, rux, aluminiy, qo'rg'oshin ftoridlari suvda erimaydi.

Bariy xlorid bilan reaksiyasi. Ftorid ionlari bariy xlorid bilan bariy ftorid BaF_2 oq iviq cho'kma hosil qiladi:

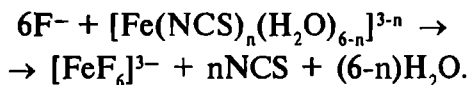


Cho'kma HCl va HNO_3 kislotalarida isitilganda hamda ammoniy kationlari ishtirokida eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi natriy yoki kaliy ftorid eritmasidan olib, oq, iviq cho'kma hosil bo'lguncha tomchilab, bariy xlorid eritmasi qo'shiladi.

Temir (III) tiosionat komplekslari bilan reaksiyasi. Temir (III) kationini $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ (bunda $n=1, 2, \dots, 6$) tarkibli qizil rangli komplekslari eritmada ftorid-ionlari ta'sirida

parchalanib, yanada barqaror, geksaftoroferrat (III) $[\text{FeF}_6]^{3-}$ rangsiz kompleksini hosil qiladi:



Eritmaning qizil rangi mutlaqo o'chib ketadi. Bu reaksiya kobalt (II) kationini ko'k rangli tiosionat kompleksi holda ochishga xalaqit beruvchi, temir (III) kationlarini niqoblashda ishlatiladi. Ftorid - ionlarining ta'sirida temir (III) kationlari, barqaror $[\text{FeF}_6]^{3-}$ kompleksga bog'lagani sababli kobalt (II) kationlarini ochishga xalaqit bermaydi.

Agar eritmada natriy ionlari bo'lsa, u holda $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ oz eruvchan kompleks tuzining oq rangli cho'kmasi hosil bo'lishi mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi temir (III) tuzining eritmasidan olib, bir tomchi kaliy tiosionatning KNCS suyultirilgan eritmasidan tomiziladi. Temirning tiosionatlik eritmasi hosil bo'lgani sababli, eritmada darhol qizil rang paydo bo'ladi. Hosil bo'lgan eritmaga eritmaning rangi o'chguncha tomchilatib kaliy ftorid eritmasidan qo'shiladi.

Ftorid-ionlarining boshqa reaksiyalari. Litiy ishqoriy - yer metallar qo'rg'oshin, aluminiy - ftoridlari suvda oz eriydi, masalan, ftorid - ionlari kalsiy kationlari Ca^{2+} bilan CaF_2 kislotalarda ham oz eruvchan oq cho'kma; temir (III) xloridi FeCl_3 bilan natriy kationi ishtirokida natriy geksaftoroferrat (III) Na_3FeF_6 kristallik oq cho'kma; sirkoniy (IV) tuzlari bilan ftorid ionlari ortiqcha bo'lganida, eruvchan geksaftorosirkonat (IV) - kompleks ionini $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ hosil qiluvchi, oq, ZrF_4 cho'kmalarini hosil qiladi.

Sirkoniy (IV) ni alizarin bilan hosil qilgan kompleksining qizil rangi kislotali muhitda ftorid - ionining F^- ta'sirida sariq rangga (erkin alizarin rangi) o'zgaradi. Bunda sirkoniyning alizarinli kompleksi parchalanib, yanada barqaror, rangsiz $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ kompleks hosil bo'lishi va erkin kompleksga bog'lanmagan alizarin ajralib qolishi hisobiga, eritmaning qizil rangi sariqqa o'zgaradi.

Bu reaksiyani filtr qog'ozida tomchi usulida bajarish ham mumkin.

**Baxt — ko‘p mehnat qilganga
nasib etadi**

Leonardo da Vinchi (1453—1519-y.)
italiyalik buyuk rassom, me‘mor,
olim, muhandis

XVII BOB

ANIONLARNING SIFAT TAHLILI. IKKINCHI, UCHINCHI ANALITIK GURUH ANIONLARI VA BA‘ZI ORGANIK ANIONLARNING ANALITIK REAKSIYALARI

17.1. Ikkinchi analitik guruh anionlarining: Cl^- , Br^- , J^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} analitik reaksiyalari

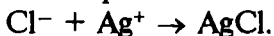
Kumush nitratning suyultirilgan nitrat kislotadagi eritmasi ikkinchi analitik guruh anionlarining guruh reagenti hisoblanadi. Kumush kationlari ta‘sirida guruh anionlari suvda va suyultirilgan HNO_3 eritmasida erimaydigan cho‘kmalar hosil qiladi, faqat kumush sulfidi Ag_2S isitilganda nitrat kislotada eriydi.

Ikkinchi analitik guruhning barcha anionlari suvli eritmalarda rangsiz, ularni bariyli tuzlari suvda eriydi.

Sulfid ioni S^{2-} kuchli qaytaruvchi hisoblanadi (yod eritmasining rangini tez o‘chiradi); xlorid Cl^- , bromid Br^- , yodid J^- , sianid CN^- , tiosionat (rodanid) SCN^- (yoki NCS^-) ionlarining qaytaruvchilik xossasi sulfid-ionining qaytaruvchilik xossasiga ko‘ra kamroq (masalan, ular kaliy permanganat rangini o‘chira oladi). Bromat BrO_3^- ioni kislotali muhitda samarali oksidlovchi hisoblanadi.

Xlorid ionining Cl^- analitik reaksiyalari. Xlorid-ioni bir negizli, kuchli, xlorid kislotaning anioni. Suvli eritmalarda xlorid-ioni rangsiz, gidrolizlanmaydi. Qaytaruvchi xossasiga ega, ko‘pchilik metallar bilan barqaror xloridli komplekslar hosil qiluvchi samarali ligand hisoblanadi. Ammoniy, ishqoriy, ishqoriy yer va boshqa ko‘pchilik metallarni xloridlari suvda yaxshi eriydi. Mis (I) xloridi CuCl , kumush (I) xloridi AgCl , simob (I) xloridi Hg_2Cl_2 , qo‘rg‘oshin (II) xloridi PbCl_2 suvda erimaydi.

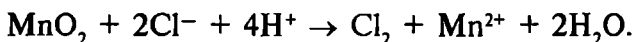
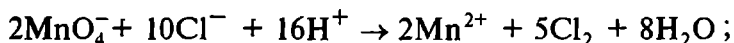
Kumush nitrati bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Xlorid ionlari Cl^- kumush kationlari Ag^+ bilan kumush xloridi AgCl oq, pishloqsimon cho'kma hosil qiladi:



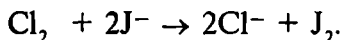
Kumush xloridi vaqt o'tishi bilan yorug'lik ta'sirida fotokimyoviy parchalanib, mayin disperslik kumush metalli ajralishi hisobiga qorayadi. Cho'kma ammiak, ammoniy karbonat, natriy tiosulfat eritmalari ta'sirida kumush (I) ni eruvchan komplekslarini hosil qilib eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi HCl , NaCl yoki KCl eritmalaridan olib, kumush xloridi, oq cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha tomchilab, kumush nitrat eritmasidan tomiziladi.

Kuchli oksidlovchilar bilan reaksiyalari. Xlorid-ionlari, kuchli oksidlovchilar (odatda kislotali sharoitda), masalan, kaliy permanganat KMnO_4 , marganes (IV) oksidi MnO_2 , qo'rg'oshin (IV) oksidi PbO_2 va boshqalar ta'sirida molekular xlogacha Cl_2 oksidlanadi:



Xlor gazi ajralib chiqishi namlangan yodid-kraxmal qog'ozni ko'karishi orqali aniqlanadi:



Molekular yod yodid-kraxmal qog'ozdagi kraxmal bilan ko'k rangli molekular kompleks hosil qiladi.

Qaytaruvchilar, jumladan Br^- , J^- ionlari bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi HCl , NaCl yoki KCl eritmalaridan olib, 5—6 tomchi konsentrik KMnO_4 eritmasi (yoki KMnO_4 bir necha kristalli) solinadi. 2—3 tomchi konsentrik sulfat kislota tomizib, aralashma isitiladi (*faqat mo'rili shkaf ostida!*). Eritmaning avvalgi pushti binafsha rangi sekin asta to'liq o'chib ketadi. Aralashmaning bir tomchisi yodkraxmal qog'ozga tomizilsa, qog'ozda ko'k dog' paydo bo'ladi.

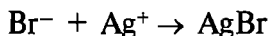
Yodid-kraxmal qog'ozga tomizish o'rninga, uni namlab, probirka og'ziga tutib tursa ham bo'ladi. Qog'oz sekin - asta ko'karadi.

Xlorid-ionining boshqa ba'zi reaksiyalari. Xlorid-ionlari kaliy dixromat bilan kislotali muhitda uchuvchan xromil xloridini CrO_2Cl_2 (qo'ng'ir bug') hosil qiladi. Xlorid-ionlarini boshqa reaksiyalari ham ma'lum lekin ular analitik ahamiyatga ega emas.

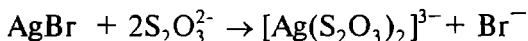
Bromid ionining Br^- analitik reaksiyalari. Bromid-ioni bir negizli kuchli vodorod bromid kislotasining anioni. Suvli eritmalarda bromid-ioni rangsiz, gidrolizlanmaydi, qaytaruvchi xossaga ega, ko'pchilik metall kationlari bilan barqaror bromidli komplekslar hosil qiladi.

Ammoniy va ko'pchilik metallarni bromidlari suvda eriydi. Mis (I) bromidi CuBr , kumush (I) bromidi AgBr , tilla (I) bromidi AuBr va tilla (III) bromidi AuBr_3 , talliy (I) bromidi TlBr , simob (I) bromidi Hg_2Br_2 , qo'rg'oshin (II) bromidlari PbBr_2 suvda oz eriydi.

Kumush nitrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Bromid-ionlari kumush kationi bilan kumush bromidi, och sariq cho'kma hosil qiladi:

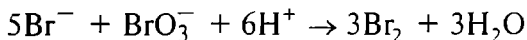
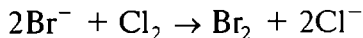
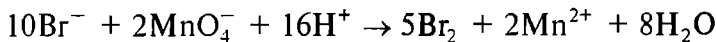


Kumush bromidning cho'kmasi suvda, nitrat kislota, ammoniy karbonatda deyarli erimaydi. Ammiakni konsentrik eritmasida qisman (kumush xloridiga nisbatan juda kam) eriydi. Natriy tiosulfat eritmasining ta'sirida kumush (I) tiosulfatli kompleksini $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$ hosil qilib eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi NaBr yoki KBr eritmasidan olib, 4—5 tomchi AgNO_3 eritmasi qo'shilganda, kumush bromidi, och sariq cho'kma hosil bo'ladi.

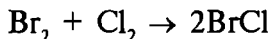
Kuchli oksidlovchilar bilan (farmakopeya) reaksiyasi. KMnO_4 , MnO_2 , KBrO_3 natriy gipoxlorid NaClO xlorli suv, xloramin kabi kuchli oksidlovchilar kislotali muhitda bromid ionlarini bromgacha oksidlaydi, masalan:



Hosil bo'lgan molekular brom suvli eritmada sariq-qo'ng'ir rangda bo'lib, uni suvga nisbatan yaxshiroq erituvchi organik erituvchilar (xloroform, uglerod to'rt xlorid, benzol) qatlamiga ekstraksiyalash mumkin. Organik qatlamda sariq-qo'ng'ir yoki to'q-sariq rang paydo bo'ladi.

Molekular brom hosil bo'lishini fuksin sulfid kislota shimdirilgan filtr qog'ozda ham aniqlash mumkin (qog'ozda ko'k binafsha rang hosil bo'ladi), fluoressein shimdirilgan qog'ozda esa qizil rang paydo bo'ladi.

Reaksiyani bajarishga oksidlovchilar bilan reaksiyaga kiruvchi boshqa qaytaruvchilar (sulfid-, sulfit-, tiosulfat-, arsenit-ionlari va hokazo) xalaqit beradi. Bromid ionlari keragidan ortiqcha xlorli suv bilan oksidlanganda sariq rangli brom (I) xloridi BrCl hosil bo'lib, eritmada sariq rang paydo bo'ladi:



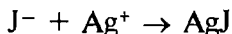
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi NaBr yoki KBr eritmasidan olib, unga 2—3 tomchi H_2SO_4 va 4—5 tomchi xlorli suv (yoki xloramin) eritmaları qo'shiladi. Eritmani silkitib 4—5 tomchi xloroform qo'shib yana silkitiladi. Probirkadagi aralashmaning ostki qismi to'q sariq yoki och jigarrangda bo'ladi. Suvli qatlam och sariq rangga bo'yaladi.

Bromid-ionlarining boshqa reaksiyalari ham ma'lum, ammo ular farmatsevtik tahlilda ahamiyatga ega emas.

Yodid-ionlarining J⁻ analitik reaksiyalari. Yodid-ioni J⁻ kuchli bir negizli vodorod yodid kislotasining HJ anionidir. Suvli eritmalarda yodid-ionlari rangsiz, gidrolizlanmaydi, sezilarli qaytaruvchi xossaga ega, ko'pchilik metall kationlari bilan ligand sifatida barqaror yodidli komplekslar hosil qiladi.

Ammoniy yodidi va ko'pchilik metall yodidlari suvda yaxshi eriydi. Mis (I) yodidi CuJ , kumush (I) yodidi AgJ , tilla (I) AuJ va tilla (III) AuJ_3 , talliy (I) TlJ , qo'rg'oshin (II) PbJ_2 (isitilganda eriydi) vismut (III) BiJ_3 suvda oz eriydi.

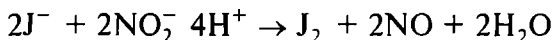
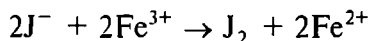
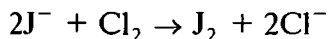
Kumush nitrat bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Yodid-ionlari kumush kationlari bilan suvli eritmalarda kumush yodidi AgJ och sariq cho'kma hosil qiladi:



Kumush yodid cho'kmasi suvda, nitrat kislota va ammiakda amalda erimaydi. Natriy tiosulfat eritmasida va konsentrik KJ eritmasida eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi KJ eritmasi solib, 4—5 tomchi $AgNO_3$ eritmasidan qo'shiladi. Kumush yodidi, och sariq cho'kma hosil bo'ladi.

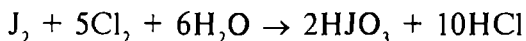
Oksidlovchilar bilan ($NaNO_2$ va $FeCl_3$, farmakopeya) reaksiyalari. Xlorli va bromli suv, $KMnO_4$, $KBrO_3$, $NaNO_2$, $FeCl_3$, H_2O_2 va boshqa oksidlovchilar kislotali muhitda yodid ionlarini yodgacha oksidlaydi, masalan:



Oksidlovchi sifatida ko'p hollarda xlorli suv ishlatiladi.

Hosil bo'layotgan yod eritmani sarg'ish jigarrangga bo'laydi. Molekular yod organik erituvchilarda yaxshiroq erigani sababli, suvli fazadan, suv bilan aralashmaydigan, organik erituvchi (xloroform, benzol yoki boshqa organik erituvchi) qatlamiga ekstraksiyalanishi mumkin. Organik qatlam binafsha, suv qatlami och - jigarrangda bo'ladi.

Xlorli suvdan keragidan ortiq qo'shilsa hosil bo'lgan yod yanada oksidlanib rangsiz yodat kislota HJO_3 hosil qiladi va eritma rangsizlanadi:



Oksidlovchilar bilan reaksiyaga kirisha oladigan (S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-}) anionlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi (yodid-ionlarini xlorli suv bilan oksidlash). Probirkaga 2—3 tomchi KJ eritmasi olib, erkin yod ajralguncha tomchilab xlorli suv qo'shiladi. So'ngra 3—5 tomchi xloroform qo'shib, aralashma silkitiladi. Hosil bo'lgan yod suvdan organik erituvchiga o'tgani sababli, organik qatlamda binafsha rang paydo bo'ladi. Xlorli suvdan tomchilab, yod rangsiz yodat kislotaligacha oksidlanguncha, probirkadagi aralashma silkitilib qo'shiladi.

Bromid- va yodid- ionlarini oksidlanish reaksiyalari Br^- va J^- ionlari birga kelgan aralashmalardan ularni ochish uchun ishlatiladi. Buning uchun tarkibida Br^- va J^- ionlari bo'lgan kislotali, suvli eritmaga xlorli suv va suv bilan aralashmaydigan brom va yodni suvdan ekstraksiyalab oluvchi, masalan, xloroform qo'shiladi.

Xlorli suv ta'sirida avval yodid ionlari J^- yodgacha J_2 oksidlanadi. Organik qatlam binafsha rangga bo'yalishiga ko'ra yodid - ionlari ochiladi.

So'ngra ortiqcha xlorli suv qo'shilganda yod yodat kislotagacha HJO_3 oksidlanadi va organik qatlamdagi binafsha rang yo'qoladi. Eritmadagi bromid ionlari xlorli suv ta'sirida molekular bromgacha Br_2 oksidlanishi natijasida organik qatlam to'q sariq rangda bo'ladi. Mazkur analitik belgi asosida bromid ionlari ochiladi. Xlorli suvdan yanada ortiqcha qo'shish sariq rangli BrCl hosil bo'lishi va organik qatlamda sariq rang hosil bo'lishiga olib keladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2 tomchi NaBr yoki KBr , 2 tomchi KJ eritmasi, 5 tomchi xloroform qo'shib, sekin- asta silkitib, tomchilab, xlorli suv qo'shiladi. Avval yod hosil bo'lishi hisobiga organik qatlamda binafsha rang paydo bo'ladi va bu dastlabki eritmada yodid - ionlari, bo'yalganidan dalolat beradi. Xlorli suvdan qo'shish davom ettirilsa, organik qatlamning binafsha rangi ($\text{J}_2 \rightarrow \text{HJO}_3$ gacha oksidlangani uchun) o'chadi va u yana to'q sariq (yoki qo'ng'ir-sariq) rangli molekular bromning rangida bo'lishi, tahlil etilayotgan eritmada bromid ionlari Br^- ham bo'lganidan dalolat beradi. Xlorli suvdan yanada ortiqcha qo'shilsa organik qatlamning rangi BrCl hosil bo'lishi hisobiga sarg'ayadi.

Yodkraxmal reaksiyasi. Turli oksidlovchilar ta'sirida yodid ionini oksidlanishi natijasida, hosil bo'ladigan molekular yod J_2 kraxmal bilan (aniqrog'i uch yodid ionini kraxmal bilan) ko'k rang hosil qilish analitik belgisi asosida ochiladi. O'ta sezgir (chegaraviy konsentratsiyasi $C_{\text{lim}} \approx 10^{-5}$ g/ml) bo'lgan bu analitik reaksiya yodni aniqlashda qadimdan ishlatib kelinadi.

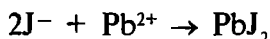
Bajarish uslubi.

a) Probirkaga 3—4 tomchi KJ eritmasi, bir tomchi HCl . 2—3 tomchi KNO_2 yoki NaNO_2 oksidlovchi eritmasi tomizib, bir

tomchi kraxmalni yangi tayyorlangan suvdagi eritmasidan qo‘shiladi. Aralashmada ko‘k rang paydo bo‘ladi.

b) Kraxmalni yangi tayyorlangan eritmasi shimdirilgan filtr qog‘oziga bir tomchi NaNO_2 yoki KNO_2 oksidlovchi eritmasi va KJ ning kislotali eritmasidan tomizilganda filtr qog‘ozda ko‘k rang hosil bo‘ladi.

Qo‘rg‘oshin tuzlari bilan reaksiyasi. Yodid ionlari qo‘rg‘oshin (II) kationlari Pb^{2+} bilan qo‘rg‘oshin yodidi PbJ_2 sariq cho‘kma hosil qiladi:



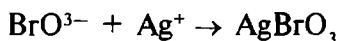
Cho‘kma suvda isitilganda eriydi. Eritma sekin sovutilganda qo‘rg‘oshin yodidining chiroyli tilla rang zarralari hosil bo‘ladi (“tilla yomg‘ir” reaksiyasi). Bu reaksiya, 14- bobda, qo‘rg‘oshin (II) kationlarining analitik reaksiyalari qatorida bayon etilgan edi.

Yodid ionlarining boshqa reaksiyalari. Yodid ionlari boshqa ko‘pgina reagentlar bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, mis (II) tuzlari bilan qo‘ng‘ir cho‘kma (mis (I) yodidi va J_2 aralashmasi); simob (II) tuzlari bilan simob (II) yodidi, qizil cho‘kma; simob (I) tuzlari bilan simob (I) yodidi Hg_2J_2 yashil cho‘kma; vismut (III) tuzlari bilan vismut (III) yodidi BiJ_3 qora cho‘kmalarini hosil qiladi.

Bromat-ionlarining BrO_3^- analitik reaksiyalari. Bromat-ioni o‘rta kuchli ($\text{pK} = 0,70$) bir negizli bromat kislotaning HBrO_3 anionidir. Deyarli gidrolizlanmaydi, sezilarli oksidlovchi xossasiga ega, ligand sifatida metall kationlari bilan barqaror kompleks hosil qilish qobiliyatiga ega emas, bromid ioni Br^- ishtirokida ko‘pchilik organik birikmalarni bromlash xossasiga ega.

Suvda natriy bromat — yaxshi, kaliy bromat esa o‘rta me‘yorda eriydi. Kumush (I) bromati AgBrO_3 , bariy $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ va qo‘rg‘oshin $\text{Pb}(\text{BrO}_3)_2$ bromatlari suvda oz eriydi.

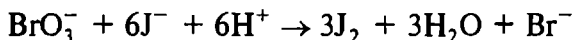
Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Bromatlarning konsentrik eritmaları kumush nitrat AgNO_3 bilan kumush bromat AgBrO_3 och sariq cho‘kma hosil qiladi:



Kumush bromat cho'kmasi suyultirilgan HNO_3 , H_2SO_4 ammiak va natriy tiosulfat eritmalarida eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi kaliy bromat KBrO_3 eritmasidan olib, 3—4 AgNO_3 eritmasidan tomiziladi. Kumush bromatning och sariq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Bromat-ionini bromid yoki yodid-ionlari bilan qaytarilish reaksiyalari. Bromat - ionlari kislotali sharoitda bromid-yoki yodid-ionlarini erkin bromgacha Br_2 yoki erkin yodgacha J_2 oksidlaydi.

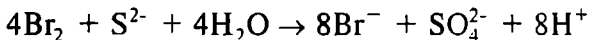
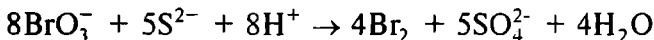


Ajralayotgan brom Br_2 va yod J_2 suvli qatlamdan organik qatlamga ekstraksiyalab aniqlanadi.

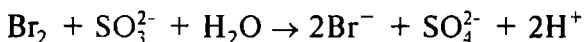
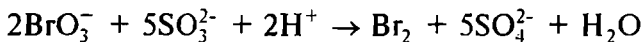
Bromat-ioni ta'sirida oksidlanuvchi (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ va boshqa) qaytaruvchilar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Ikki probirkaning har biriga 2—3 tomchidan kaliy bromat KBrO_3 , 2—3 tomchidan HCl yoki H_2SO_4 ertimalari va 5—6 tomchi xloroform qo'shiladi. Birinchi probirkaga 4—5 tomchi kaliy bromid KBr , ikkinchisiga 4—5 tomchi kaliy yodid KJ tomizib ikkala probirka silkitiladi. Birinchi probirka tubidagi organik qatlam ajralgan brom Br_2 hisobiga to'q sariq, ikkinchisida (yod hisobiga) binafsha rangda bo'ladi.

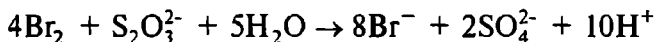
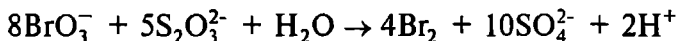
Bromat - ionlarining boshqa ba'zi reaksiyalari. Bromat-ion kislotali sharoitda qaytaruvchi S^{2-} , SO_3^{2-} va $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anionlarni sulfat SO_4^{2-} ionigacha oksidlaydi. Bromat ionining o'zi esa avval molekular bromgacha Br_2 , qaytaruvchilar miqdori keragidan ortiq bo'lganda, bromid ionigacha Br^- qaytariladi va eritma rangsizlanadi. Reaksiyalarni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Sulfit-ionlari bilan:



Tiosulfat-ionlari bilan:



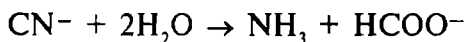
Bromat ionlari (konsentrik eritmaları) bariy xlorid bilan bariy bromat $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$, oq kristallik cho'kma hosil qiladi, cho'kma HCl va HNO_3 da eriydi. Kislotali muhitda bromat ionlari organik aminlar bilan organik reagentning tabiatiga ko'ra, turlicha rangli birikmalar hosil qiladi.

Sianid-ionining CN^- analitik reaksiyalari. Tarkibida kuchsiz ($\text{pK} = 9,30$) sianid kislotaning HCN sianid-anioni CN^- bo'lgan tuzlar **sianidlar** deb ataladi.

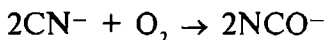
Sianid kislotasi — uchuvchan (achchiq bodom hidiga ega) **o'ta zaharli, juda oz miqdori (0,05 grammdan oz bo'lsa ham) o'limga sabab bo'ladi.**

Suvli eritmalarda sianid-ioni rangsiz, kuchli gidrolizlanadi, qaytaruvchi xossaga ega, ko'pchilik metall kationlari bilan samarali ligand sifatida, barqaror sianidli komplekslar hosil qiladi.

Ishqoriy va ishqoriy yer metallarining sianidlari hamda simob (II) sianidi $\text{Hg}(\text{CN})_2$ suvda eriydi. Boshqa metallarning sianidlari suvda oz eriydi. Suvli eritmalarda qaynatilganda sianid - ioni ammiak va formiat ionigacha to'liq gidrolizlanadi:



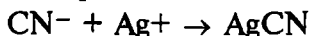
Havodagi kislorod ta'sirida sianid ionlari sianat NCO^- ionigacha oksidlanadi:



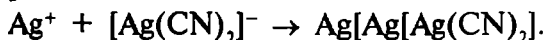
Sianid ionlarini ochishda ularni suvli eritmalaridagi bunday xususiyatlari hisobga olinishi kerak. Sianidlar, ayniqsa kaliy sianidi — kuchli zaharli modda. Shuning uchun ular bilan ishlaganda **g'oyatda ehtiyot bo'lish shart! Barcha amallar faqat mo'rili shkaf ostida bajariladi! Eritmalar sochilib ketmasin!**

Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Sianid-ioni kumush kationlari bilan sharoitga ko'ra kumush sianidi AgCN oq cho'kma yoki kumush dissianoargentat (I) $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, oq cho'kma hosil qiladi.

Agar tarkibida sianid-ioni bo'lgan eritmaga asta-sekin kumush nitrat eritmasidan qo'shilsa, hosil bo'layotgan kumush sianidi AgCN , cho'kmasi ortiqcha sianid-ionlarida, disianoargentat (I) kompleks ionini $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ hosil qilib eriydi:



Bu jarayon eritmadagi barcha CN^- ionlari kumush kationlari bilan reaksiyaga kirishmaguncha davom etadi. Kumush nitrat eritmasidan qo'shish davom ettirilsa, eritmadan oz eruvchan $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ kompleks tuzi, oq cho'kma hosil bo'ladi:



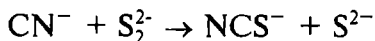
Cho'kma suyultirilgan kislotalarda erimaydi, lekin ammiak, ammoniy karbonat $(\text{HN}_4)_2\text{CO}_3$, natriy tiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmalarida eriydi.

Agar aksincha, Ag^+ kationlari bo'lgan eritmaga asta-sekin CN^- ionlari bo'lgan eritmadan qo'shila borilsa, barcha kumush kationlari qo'shilayotgan sianid-ionlar bilan birikib bo'lmaguncha, kumush sianidi AgCN , oq iviq cho'kma hosil bo'ladi. Sianid-ionlaridan qo'shish davom ettirilsa, cho'kma erib $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ komplek anion hosil bo'ladi.

Bajarish uslubi. Ehtiyot bo'ling! Kaliy sianid o'ta zaharli!

Probirkaga 3—4 tomchi kaliy sianid olib, tomchilab AgNO_3 eritmasi qo'shiladi. Avval hosil bo'lgan kumush sianid oq cho'kmasi keyin eriydi. Kumush disianoargentat (I) $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ oq cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha AgNO_3 eritmasidan tomchilab qo'shiladi.

Ammoniy bisulfid va temir (III) xlorid bilan reaksiyasi.
Sianid - ioni bisulfid - ion ta'sirida tiosionat NCS^- ioniga aylanadi.



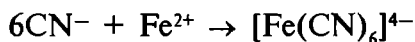
Temir (III) kationlari ishtirokida tiosionat ionlari temir (III) tiosionati, $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ tarkibli kompleks birikma hosil qilishi natijasida eritmada qizil rang paydo bo'ladi.

Bajarish uslubi. Ehtiyot bo'ling! Kaliy sianid o'ta zaharli!

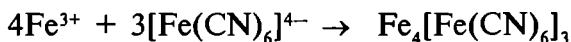
Mikrotigelga (kichik chinni kosacha) 5 tomchi konsentrik

KCN, 5 tomchi ammoniy bisulfidning yangi tayyorlangan eritmasidan qo‘shiladi. Ehtiyotlik bilan (faqat mo‘rili shkaf ostida) suv hammomida quruq qoldiq qolguncha bug‘latiladi. Quruq qoldiqqa 1—2 tomchi HCl eritmasi va 2 tomchi FeCl₃ eritmasi qo‘shiladi. Aralashmada temir (III) tiosionati hosil bo‘lgani uchun u qizaradi.

Berlin siri hosil bo‘lish reaksiyasi. Sianid ionlari ishqoriy muhitda temir (II) tuzlari bilan isitilganda ferrosianid ionlarini [Fe(CN)₆]⁴⁻ hosil qiladi.



Eritmada kislotali muhit hosil qilingach, temir (III) tuzlari eritmasidan qo‘shilsa, to‘q ko‘k rangli cho‘kma berlin siri hosil bo‘ladi:



Bajarish uslubi. Ehtiyot bo‘ling! Sianidlar o‘ta zaharli!

Probirkaga 4—5 tomchi kaliy sianid eritmasi, bir tomchi NaOH, bir tomchi temir (II) tuzi eritmalaridan olib ehtiyotkorlik bilan suv hammomida bir necha daqiqa isitiladi. Hosil bo‘lgan eritmaga 1—2 tomchi HCl va bir tomchi temir (III) tuzidan qo‘shiladi. Berlin siri, ko‘k cho‘kma hosil bo‘ladi, eritma esa ko‘k rangda bo‘ladi.

Sianid-ionlarining boshqa ba‘zi reaksiyalari. Sianid-ionlari turli metallarning tuzlari bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladi. Masalan, qora qo‘ng‘ir mis (II) sulfidi CuS sianid-ionlar ta’sirida, tetrasianokuprat (I) [Cu(CN)₄]³⁻ rangsiz kompleks ion hosil qilib eriydi. Mazkur reaksiyani ba’zan sianid ionlarini ochish uchun ishlatishadi. Bu reaksiya odatda, filtr qog‘ozda tomchi usulida bajariladi. Buning uchun filtr qog‘ozi mis (II) sulfatning ammiakli eritmasi bilan namlanadi, bir oz quritib, vodorod sulfidlik suv bilan purkaladi. Qog‘ozda mis (II) sulfidi CuS hosil bo‘lgani sababli dog‘ paydo bo‘ladi. Qog‘ozga 1—2 tomchi tarkibida sianid-ioni bo‘lgan, eritmadan tomizilganda, qog‘oz rangsizlanadi. Bu reaksiya vositasida sianid-ionini, uni ochishga xalaqit beruvchi qator anionlar (tiosionat, ferro- va ferrisianidlar) bo‘lganida ham ochish mumkin.

Sianid-ionlari pikrin kislota bilan qizil rangli birikma; mis (II) asetat va benزيدin bilan ko'k rangli (bu reaksiya sianid kislotaning havodagi juda oz miqdorini aniqlashda ishlatiladi) birikma hosil qiladi.

Tiosionat ioni (rodanid - ioni)ning SCN^- analitik reaksiyalari. O'zaro ekvivalent SCN^- yoki NCS^- ifodalanadigan tiosionat (yoki rodanid)-ion kuchli tiosionat kislotasining $HSCN$ anioni. Ba'zan (ayniqsa eski adabiyotlarda) uni CNS^- yoki SNC^- belgilashgan. Bunday belgilash *to'g'ri emas*, chunki tiosionat - ion chiziqli ($S=C\equiv N$)- tuzilishga ega. Oltingugurt uglerod $S=C$ bog'i $\sim 1,5$ tartibli, ya'ni $S-C$ da bir tartibli va $S=C$ da bog'ning tartibi 2 bo'lsa, tiosionat-ionida bu bog'ning tartibi oraliq - 1,5 ga teng. $C\equiv N$ bog'i ham $\sim 2,5$ tartibli, ya'ni qo'sh va uch bog' orasidagi qiymatga ega.

Biz SCN^- va NCS^- formulalarini, "tiosionat ion" va "rodanid ion" atamaları kabi ekvivalent (teng) ma'noda qo'llaymiz.

Shuni bilish lozimki, koordinatsion kimyoda, ligand vazifasini bajaruvchi bu ion, kompleks hosil qiluvchi markaziy metall atomiga oltingugurt yoki azot atomi orqali bog'lanishiga qarab turlicha nomlanadi. Agar ligand NCS^- metall atomi M ga oltingugurt orqali bog'langan bo'lsa ($M - SCN$), uni "tiosionatguruh" yoki "rodanoguruh" deyiladi. Agar ligand NCS^- metall (M) atomi bilan azot orqali bog'langan ($M - NCS$) bo'lsa, uni "izotiosionat" yoki "izorodanoguruh" deyiladi. Agar ligand birdaniga ikkita kompleks hosil qiluvchi metall atomlari M va M' lar bilan ko'prik hosil qilib $M-NCS-M'$ bog'langan bo'lsa, uni "ko'prikli tiosionat" yoki "ko'prikli rodanoguruh" deyiladi.

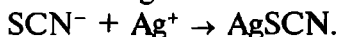
Analitik kimyoda, gap birikmaning tuzilishi emas balki tarkibi haqida borgani sababli kompleks birikmalardagi nomlanish farqlari e'tiborga olinmaydi va bu ion ichki sferada qanday bog'langanidan yoki tashqi sferada bo'lishidan qat'iy nazar "Tiosionat ion" yoki "Rodanid - ion" deb nomlanadi. Biz ham shu atamadan foydalandik.

Suvli eritmalarda tiosionat-ion rangsiz, gidrolizlanmaydi, oksidlanish qaytarilish xossalariga ega, turli metallar tuzlari

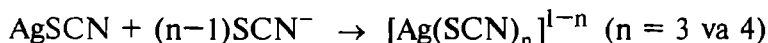
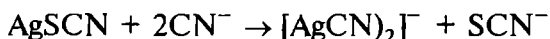
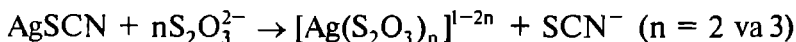
bilan, masalan, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ va hokazo tiosionatli komplekslar hosil qiladi.

Ishqoriy va ko'pchilik metall tiosionatlari suvda yaxshi eriydi, ammo mis (II) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, mis (I) CuSCN , kumush (I) AgSCN , simob (II) $\text{Ng}(\text{SCN})_2$, qo'rg'oshin (II) $\text{Pb}(\text{SCN})_2$, talliy (I) TlSCN tiosionatlari suvda oz eriydi.

Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Tiosionat-ion kumush kationlari bilan kumush tiosionati AgSCN cho'kmasini hosil qiladi:

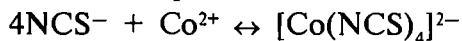


Cho'kma mineral kislotalarda va ammoniy karbonat eritmasida erimaydi. Suvli ammiakda, natriy tiosulfat, kaliy sianid eritmalarida, tiosionat ionlarini ortiqcha miqdorida, kumushning tegishli eruvchan komplekslarini hosil qilib eriydi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2–3 tomchi kaliy tiosionat KSCN yoki ammoniy tiosionat NH_4SCN eritmasidan olib, kumush tiosionat, oq cho'kma hosil bo'lguncha, tomchilab kumush nitrat eritmasidan qo'shiladi. Kumush tiosionat cho'kmasi to'liq erib ketguncha probirkani silkita turib KSCN yoki NH_4SCN eritmasidan qo'shish davom ettiriladi.

Kobalt (II) tuzlari bilan reaksiyasi. Tiosionat-ionlari kobalt (II) kationlari bilan ko'k rangli tetratiosionatokobaltat (II) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ionlari hosil qiladi va eritma ko'k rangga bo'yaladi:



Ammo bu kompleks barqaror emas. NCS^- anionlarining konsentratsiyasi yuqori bo'lmaganda muvozanat chapga siljigan va eritma ko'k rangli emas, balki pushti rangli bo'ladi. Muvozanatni o'ngga siljitish uchun reaksiya suv-aseton muhitida olib boriladi yoki kompleksni organik erituvchilarda suvga nisbatan yaxshiroq erishini hisobga olib, uni (masalan, izoamil spirti va dietil efiri aralashmasida) ekstraksiyalanadi.

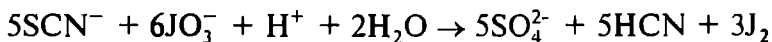
Bu reaksiya yuqorida (15- bobda) kobalt (II) kationlarining analitik reaksiyalari bayonida keltirilgan.

Temir (III) tuzlari bilan reaksiyasi. Tiosionat-ionlari temir (III) kationlari bilan kislotali sharoitda (temir (III) tuzlari gidrolizlanmasligi uchun kislotasi muhiti kerak) qizil rangli temir (III) ni tiosionatli komplekslarini hosil qiladi. $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, bunda $n = 1, 2, \dots, 6$. Tiosionat-ionining soni turlicha bo'lgan temir (III) komplekslari eritmada o'zaro muvozanatda bo'ladi. NCS^- ionlarining konsentratsiyasi ortganda eritmada n - qiymati katta, tiosionat - ion konsentratsiyasi kam bo'lgan eritmalarda n - qiymati kichik bo'lgan komplekslar mavjud bo'ladi. Hosil bo'lgan komplekslarni, dietil efiri, amil spirti kabi organik erituvchilar bilan ekstraksiya qilish mumkin.

Bu o'ta sezgir reaksiya haqida, 15- bobda, temir (III) kationining analitik reaksiyalari qatorida, ma'lumot berilgan. Uni filtr qog'ozida tomchi usulida bajarish mumkin. Reaksiyaga S^{2-} , SO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, J^- , NO_2^- va boshqa anionlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Filtr qog'oziga bir tomchi KNCS yoki NH_4NCS eritmasidan va bir tomchi temir (III) tuzining eritmasidan tomiziladi. Qog'ozda qizil rang paydo bo'ladi.

Yodat-ionlari bilan reaksiyasi. Kislotali muhitda yodat-ionlari tiosionat-ion ta'sirida erkin yodgacha qaytariladi:



Yodat-ionlariga shunday ta'sir etuvchi boshqa anionlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

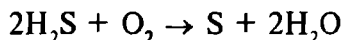
Tiosionat-ionlarini bu reaksiya bo'yicha ochish minimumi 4 mkg. Reaksiyada kuchli zahar sianid kislotasi hosil bo'layotgani sababli bu reaksiya *faqat mo'riqlik shaklida bajariladi*.

Bajarish uslubi. Filtr qog'ozini yangi tayyorlangan kraxmal eritmasi bilan namlanib, quritiladi. Hosil bo'lgan kraxmallik qog'ozga bir tomchidan HCl , KNCS va kaliy yodat KJO_3 eritmasidan tomiziladi. Reaksiyada hosil bo'layotgan molekular yod kraxmal bilan molekular kompleks hosil qilishi natijasida qog'oz ko'karadi.

Tiosionat-ionining boshqa ba'zi reaksiyalari. Tiosionat-ionlari N_2SO_4 , HNO_3 va oksidlovchilar ta'sirida oksidlanish-qaytarilish va boshqa reaksiyalarga kirishadi. Masalan, simob (II) nitrat $Ng(NO_3)_2$ bilan simob (II) tiosionati $Ng(SCN)_2$ oq cho'kma (optiqcha SCN^- ionlari bo'lganida eriydi); Cu^{2+} kationlari bilan yoqut rang yashil eruvchan kompleksi yoki (Cu^{2+} kationlari ortiqcha bo'lsa) mis (II) tiosionat $Cu(SCN)_2$ qora cho'kma hosil qiladi. Bu cho'kma isitilganda mis (I) tiosionati $CuSCN$, oq cho'kmaga aylanadi va hokazo.

Sulfid-ionining S^{2-} analitik reaksiyalari. Sulfid-ioni S^{2-} juda kuchsiz, ikki negizli vodorod sulfid kislotasining H_2S ($pK_1 = 6,99$, $pK_2 = 12,6$) anioni, rangsiz. Suvli eritmalarda to'liq gidrolizlanadi, metallar bilan kompleks hosil qilmaydi. Ammoniy, ishqoriy va ishqoriy - yer metallarining o'rta sulfidlari (o'rta tuzlari) suvda yaxshi eriydi. Boshqa metallarni o'rta sulfidlari suvda oz eriydi. Nordon gidrosulfidlar suvda yaxshi eriydi.

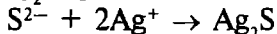
Sulfid-ioni kuchli qaytaruvchi va ko'pchilik ma'lum oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi. Masalan, vodorod sulfidli suv deb ataluvchi H_2S ning suvdagi eritmasi havodagi kislorod ta'sirida oksidlanib, elementar oltingugurt hosil qiladi:



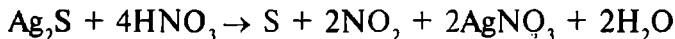
Shuning uchun vodorod sulfidli suv, vaqt o'tishi bilan, loyqalanib qoladi.

Vodorod sulfidi H_2C^- juda zaharli. **Vodorod sulfidi bilan reaksiyalar faqat mo'rili shkak ostida bajarilishi shart!**

Kumush nitrat bilan reaksiyasi. Sulfid-ionlari kumush kationi bilan kumush sulfidi Ag_2S qora cho'kma hosil qiladi:

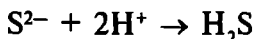


Kumush sulfidi ammiakli suvda erimaydi, suyultirilgan nitrat kislotada elementar oltingugurt ajratib eriydi:



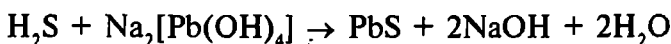
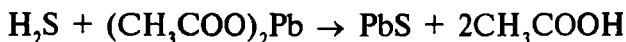
Bajarish uslubi. Probirkaga 2–3 tomchi natriy sulfidi Na_2S yoki ammoniy sulfidi $(NH_4)_2S$ eritmasidan olib, qora cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha, tomchilab $AgNO_3$ eritmasidan tomiziladi.

Kuchli kislotalar bilan reaksiyasi. Sulfid - ioniga kuchli kislota ta'sir etilsa, vodorod sulfidi kislotasi hosil bo'ladi va u gaz holida ajralib chiqadi:



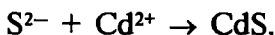
Vodorod ionlari ko'p bo'lganida muvozanat o'ngga siljiydi va reaksiya muhitidan H_2S gaz ajralib chiqa boshlaydi.

Vodorod sulfidi ajralishini, o'ziga xos hidiga shuningdek qo'rg'oshin asetatini $(CH_3COO)_2Pb$ yoki qo'rg'oshin gidroksokompleksi $Na_2[Pb(OH)_4]$ epitmasi bilan namlangan filtr qog'ozida qo'rg'oshin sulfidi PbS , qora dog' hosil bo'lishiga ko'ra bilish mumkin:



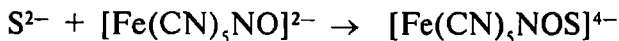
Bajarish uslubi. Probirkaga (mo'rili shkafda) 2—3 tomchi natriy yoki ammoniy sulfidi olib, 3—4 tomchi suyultirilgan HCl yoki H_2SO_4 qo'shiladi. Vodorod sulfidiga xos hid seziladi. Probirkaning og'ziga qo'rg'oshin asetat bilan namlangan filtr qog'oz tutiladi. Qog'oz qo'rg'oshin sulfidi hosil bo'lishi natijasida qorayadi.

Kadmiy kationi bilan reaksiyasi. Sulfid-ionlari kislotali va neytral muhitda kadmiy kationlari bilan CdS sariq cho'kma hosil qiladi:



Bu reaksiya 15- bobda kadmiy kationining analitik reaksiyalari qatorida bayon etilgan.

Natriy nitroprussid bilan reaksiyasi. Sulfid ion natriy nitroprussid $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ ta'sirida, ishqoriy yoki ammiakli muhitda $[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$ tarkibli binafsha rangli anion kompleksini hosil qiladi:



Vodorod sulfidli suv, yoki tarkibida gidrosulfid HS^- ion bo'lgan eritmalarda, bunday kompleks hosil bo'lmaydi (S^{2-} ni HS^- dan farqi ham shunda).

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi Na_2S yoki $(NH_4)_2S$ ni yangi tayyorlangan eritmasidan olib, bir tomchi natriy nitroprussid eritmasidan tomiziladi. Eritmada binafsha rang paydo bo'ladi.

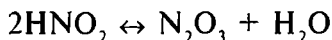
Sulfid-ionning boshqa reaksiyalari. Sulfid ion turli moddalar bilan turlicha reaksiyalarga kirishadi. Masalan, yuqorida ko'rsatilganidek qator metall kationlari bilan oz eruvchan sulfidlar hosil qiladi, kaliy permanganat yoki yodli suv (kislotali eritmalari) rangini o'chiradi va hokazo.

17.2. Uchinchi analitik guruh anionlarining NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- analitik reaksiyalari

Ma'lumki, anionlarning uchinchi anilik guruhi guruh reagentiga ega emas. 16.1- jadvalda ko'rsatilganidek bu guruhga uchta anion: nitrit - ion NO_2^- , nitrat ion NO_3^- va asetat ionlari CH_3COO^- mansub. Ba'zan bu guruhga xlorat-ion ClO_3^- , permanganat-ionlar MnO_4^- ham kiritiladi.

Mazkur bo'limda faqat uchta: nitrit, nitrat, asetat - ionlari- ning analitik reaksiyalari bayon etiladi. Ularning hammasi suvli eritmalarda rangsiz.

Nitrit - ionining NO_2^- , analitik reaksiyalari. Nitrit-ion kuchsiz, bir negizli nitrit kislotaning HNO_2 ($\text{pK} = 3,29$) anioni bo'lib, uy haroratida suvli eritmalarda beqaror va quyidagicha parchalanadi:



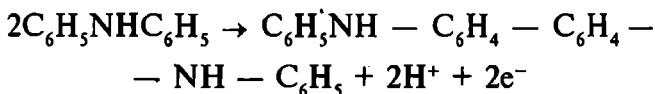
Nitritlarni kislotali eritmalari tahlil qilinganda buni nazarda tutish kerak:

Nitrit - ion kuchsiz kislotaning anioni bo'lgani uchun suvda gidrolizlanadi; redoks-amfoter ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi xossaga ega. Nitritlar suvda yaxshi eriydi (kumush nitriti AgNO_2 — isitilganda). Nitrit-ion ko'pchilik metallar bilan kompleks hosil qiladi. Bu koordinatsion birikmalarni ba'zilari masalan, kaliy geksanitrokobaltat (III) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ va $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, „oddiy“ nitritlardan farqli o'laroq suvda oz eriydi.

Nitritlar zaharli!

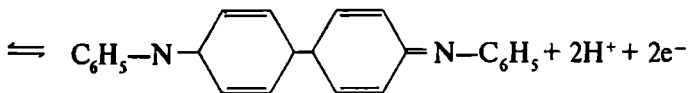
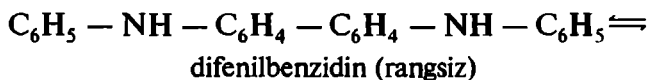
Difenilamin bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Nitrit-ion konsentrik sulfat kislota ishtirokida boshqa oksidlovchilar kabi

difenilamin $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ organik reagentini uning oksidlangan shakli — ko‘k rangli difenildifenoxinondiimin (“difenildibenzidin ko‘ki” yoki “goloxinoid”)gacha oksidlaydi. Difenilaminni kislota muhitida oksidlovchilar (jumladan nitritlar) ta’sirida difenildifenoxinondiimiga o‘zgarishi quyidagicha sodir bo‘lishi taxmin qilingan. Avval difenilaminning difenil benzidininga qaytmas oksidlanishi sodir bo‘ladi:



Difenilaminning ikkita molekulasini oksidlovchiga ikkita elektron berib ikkita vodorod ionini ajratadi.

So‘ngra benzidin molekulasini eritmadagi oksidlovchi ta’sirida difenildifenoxinondiimigacha qaytar oksidlanadi, bunda difenilbenzidin molekulasini oksidlovchiga ikkita elektron berib, ikkita vodorod ionini ajratadi:



difenildixinondiamin (ko‘k)

Natijada eritmada ko‘k rang paydo bo‘ladi. Difenilaminning oksidlanish mahsuloti avval qo‘ng‘ir, keyin sariq rangli birikmalarga qaytmas tarzda parchalanadi. Parchalanish mahsulotlarining tabiati aniq ma’lum emas.

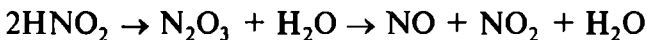
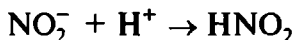
Shu sababdan vaqt o‘tishi bilan ko‘k aralashmaning rangi asta-sekin qo‘ng‘irlashib keyin sarg‘ayadi.

Bu reaksiyaga oksidlovchi (ClO_3^- , BrO_3^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ va boshqa) anionlar bilan bir qatorda qaytaruvchi (S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_3^{2-}$ J- va boshqa) anionlar ham xalaqit beradi.

Nitrat ion NO_3^- ham difenilamin bilan shunday reaksiya beradi.

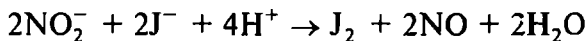
Bajarish uslubi. Chinni kosachaga yoki toza va quruq shisha yoki chinni plastinkaga 3—4 tomchi difenilaminni konsentrik sulfat kislotadagi eritmasidan tomiziladi va NaNO_2 bitta kristallchasi (yoki eritmasidan bir tomchi) qo‘shiladi. Aralashmada yorqin ko‘k rang paydo bo‘lib, biroz o‘tgach qo‘ng‘irlashadi va sarg‘ayadi.

Kuchli kislotalar bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Nitrit ion suyultirilgan kuchli kislota (HCl , H_2SO_4)lar ta‘sirida avval qarorsiz nitrit HNO_2 kislota hosil qiladi, so‘ngra gaz holdagi azot oksidlariga (sariq - qo‘ng‘ir gaz) parchalanadi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi NaNO_2 eritmasidan olib, 2—3 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 eritmasidan qo‘shiladi. Sarg‘ish - qo‘ng‘ir rangli azot oksidlari ajralib chiqadi.

Kaliy yodid bilan reaksiyasi (nitrit-ioni —(oksidlovchi). Kislotali (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH) sharoitda nitrit ion yodid ionlarini erkin yodgacha oksidlaydi:



Yod hosil bo‘lishi, kraxmal eritmasi qo‘shilganda uni ko‘karishi yoki yodni benzol, xloroform kabi organik erituvchilar vositasida ekstraksiyalanganda, organik erituvchi qatlamida binafsha rang hosil bo‘lishi asosida aniqlanadi.

Nitrat-ioni NO_3^- bu reaksiyani bajarishga xalaqit bermaydi, shuning uchun NO_2^- ionini nitrat-ioni bilan birga kelganda ham mazkur reaksiya vositasida ochish mumkin (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ va boshqa ba‘zi oksidlovchilar xalaqit beradi).

Bajarish uslubi.

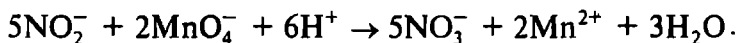
a) Probirkaga 2—3 tomchi KJ eritmasi, 3—4 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 , bir tomchi kraxmalning yangi tayyorlangan eritmasi va 2—3 tomchi NaNO_2 eritmasi qo‘shiladi. Aralashmada ko‘k rang paydo bo‘ladi.

b) Probirkaga 2—3 tomchi KJ eritmasi, 3—4 tomchi H_2SO_4 eritmasi, 3—4 tomchi organik ekstragenti (benzol yoki xloroform) va 2—3 tomchi NaNO_2 eritmasidan qo‘shib probirka silkitiladi.

Organik qatlamda hosil bo'lgan yodni ekstraksiyasi hisobiga binafsha rang paydo bo'ladi.

Kaliy permanganat bilan (nitrit-ion qaytaruvchi) reaksiyasi.

Nitrit-ion sulfat kislotali muhitda, permanganat ion MnO_4^- ta'sirida nitrat ionigacha NO_3^- oksidlanadi va kaliy permanganat eritmasining rangini o'chiradi:

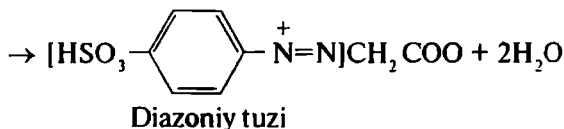
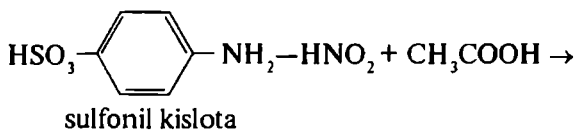


Permanganat-ioni ta'sirida oksidlanuvchi boshqa (S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, SCN^- , AsO_3^{3-} , J^- , Br^- va boshqa) qaytaruvchi anionlar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

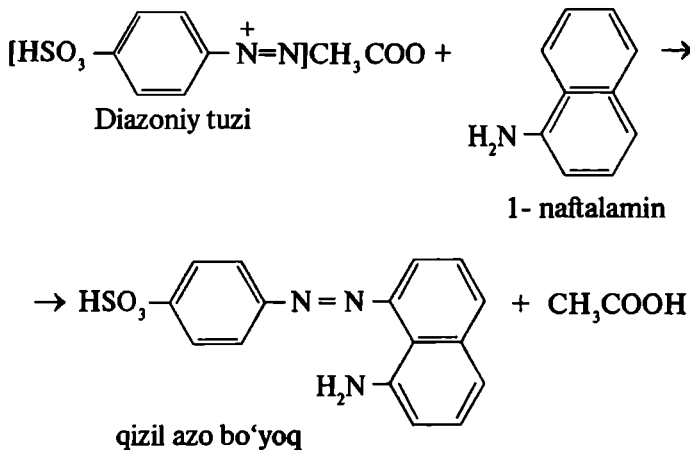
Nitrat - ion NO_3^- kaliy permanganat eritmasi rangini o'chirmaydi va shu xossasiga ko'ra nitrit ionidan NO_2^- farqlanadi (*farmakopeya testi*).

Bajarish uslubi. Probirkaga 1—2 tomchi $KMnO_4$ ni suyultirilgan eritmasi, 1—2 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 eritmasidan olib, 3—4 tomchi $NaNO_2$ eritmasi ta'sir ettirilsa, kaliy permanganat eritmasining pushti rangi o'chadi.

Griss-Iloshva (sulfanil kislota $HSO_3C_6H_4NH_2$ va 1-naftalamin $C_{10}H_7NH_2$ aralashmasi) **reagenti bilan reaksiyasi.** 8- bobda bayon etilganidek neytral yoki sirka kislotali muhitda nitrit-ioni Griss - Iloshva (ba'zan Griss reagenti deb atashadi) reagenti bilan yorqin - qizil (qirmizi) rangli birikma hosil qiladi. Bu reaksiyani "Griss reaksiyasi" deb atashadi. Kislotali muhitda NO_2^- ishtirokida hosil bo'lgan nitrit kislota HNO_2 sulfonil kislota bilan diazoniyl tuzini hosil qiladi:



Diazoniy tuzi 1-naftilamin bilan qizil rangli azo bo'yoq hosil qiladi:



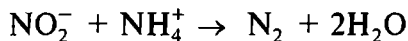
Natijada eritma qizil rangga bo'yaladi. Mazkur reaksiya nitrit-ioniga xos reaksiyalarning sezgirrog'i bo'lib, ochish minimumi 0,01 mkg. Nitrat - ion NO_3^- bunday reaksiya bermaydi.

Sulfanil kislolaning o'rniga boshqa ba'zi aromatik aminlar, 1-naftilamin o'rniga 1-amino-2 naftol, 2 naftol va boshqalar ham ishlatiladi.

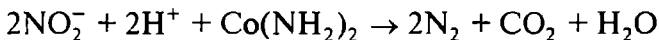
Bajarish uslubi. Buyum oynasiga 2 tomchi neytral yoki sirka kislotali NaNO_2 eritmasidan va bir tomchidan sulfanil kislota, 1-naftilamin eritmalaridan tomiziladi.

Tegishli azo bo'yoq hosil bo'lish hisobiga aralashma qirmizi rangga bo'yaladi.

Ammoniy tuzlari bilan reaksiyasi — nitrit-ionlarini parchalash (yo'qotish) reaksiyasi. Nitrit-ion, isitilganda, ammoniy kationini NH_4^+ erkin azot N_2 gacha oksidlaydi:



Shu kabi, karbamid bilan ham nitrit-ion parchalanadi:

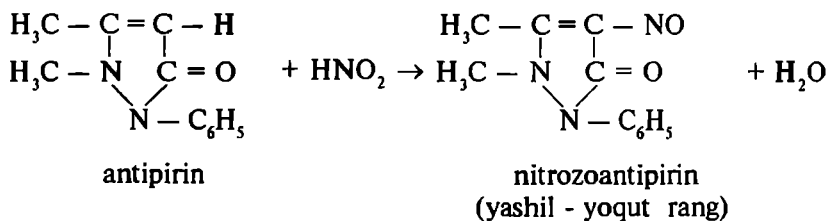


Bu reaksiyalar eritmadagi nitrit-ionini yo'qotish maqsadida qo'llanadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5 tomchi NaNO_2 eritmasi olib, to'yingan eritma hosil bo'lguncha NH_4Cl yoki $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kristallaridan solinadi (ammoniy tuzlarini bir qismi erimay qolishi shart). Aralashma sekin isitilganda gaz pufakchalarini ajralishi seziladi.

Reaksiya to'liq borgani va NO_2^- ionlari yo'qolganiga qanoat hosil qilish uchun aralashmaga 1 tomchidan KJ va kraxmal eritmaları qo'shiladi. Agar eritma ko'k rangga bo'yalmasa bu nitrit-ionlari yo'qolganidan darak beradi.

Antipirin bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Nitrit-ion organik reagent antipirin bilan kuchsiz kislotali muhitda eritmani yashil - yoqut rangga bo'yaydigan nitrozoantipirin (8- bobga qarang) hosil qiladi:



Nitrat-ion NO_3^- antipirin bilan qirmizi qizil rang hosil qiladi (quyida bayon etiladi, 8- bobda ham yozilgan).

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi NaNO_2 eritmasidan, 4—5 tomchi antipirin eritmasi va bir tomchi H_2SO_4 (yoki HCl) eritmasidan tomizib, probirka silkitiladi. Eritmada yashil - yoqut rang paydo bo'ladi.

Nitrit-ionini boshqa ba'zi reaksiyalari. Nitrit-ionini analitik ahamiyatga ega bo'lgan boshqa reaksiyalari ham bor.

Masalan, kislotali muhitda etakridin — organik reagent bilan qizil rangli diazoetakridin; sirka kislotali muhitda kobalt tuzlari va KCl bilan kaliy geksanitrokobaltat (III) $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ sariq kristall cho'kma; sirka yoki sulfat kislota ishtirokida FeSO_4 bilan

[Fe(NO)SO₄] tarkibli qo'ng'ir rangli kompleks hosil qiladi va hokazo.

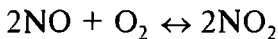
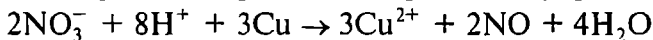
Nitrat ionining NO₃⁻ analitik reaksiyalari. Nitrat - ion NO₃⁻ bir negizli, kuchli, nitrat kislotaning HNO₃ anioni. Suvli eritmalarda rangsiz, gidrolizlanmaydi, oksidlovchi xossaga ega. Nitrat-ion samarasiz ligand hisoblanadi, ya'ni metallar bilan qarorsiz nitratokomplekslar hosil qiladi. Bunday komplekslar ichki sferasida metallga birikkan nitrat-ionlarini, ligand sifatida, suvli eritmalaridagi, suv molekullari siqib chiqaradi. Shu xususiyatiga ko'ra analitik kimyoda ishqoriy metall nitratlari (masalan, KNO₃) eritmadagi boshqa ionlar bilan ta'sirlashmaydigan indifferent elektrolit sifatida eritma ion kuchini oshirish maqsadida (fon sifatida) qo'llaniladi.

Ba'zi analitik reaksiyalar nitrit va nitrat-ionlari uchun ham bir xil analitik samara beradi. Nitritlardan farqli o'laroq nitratlar kislotali muhitda kaliy permanganat suyultirilgan eritmasini rangini o'chirmaydi (farmakopeya testi).

Difenilamin bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Bu reaksiya nitrit NO₂⁻ va nitrat NO₃⁻ ionlari uchun umumiy bo'lib, yuqorida bayon etilgandek bajariladi, faqat kaliy nitrit eritmasining o'rmiga natriy yoki kaliy nitrat olinadi. Binobarin mazkur reaksiya bilan nitritlar ishtirok etganda nitratlarni ochib bo'lmaydi.

Reaksiya sezgir: nitrat-ionini ochish minimumi ~ 0,5 mkg.

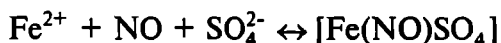
Mis metalli bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Nitrat-ion konsentrik sulfat kislota ishtirokida, isitilganda mis metalli bilan sarg'ish - qo'ng'ir rangli gazlar hosil qilib reaksiyaga kirishadi:



Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi kaliy nitrat eritmasidan olib, 3—4 tomchi konsentrik sulfat kislota, bir parcha mis metalli bo'lakchasini solib, probirka sekin (mo'rili shkaf ostida) isitiladi. Sarg'ish - qo'ng'ir rangli azot (IV) oksidi bug'lari ajralib chiqib boshlaydi.

Temir (II) sulfat va konsentrik sulfat kislota bilan reaksiyasi. Nitration FeSO₄ bilan konsentrik sulfat kislota ishtirokida

qizdirilganda $[\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4]$ tarkibli qo'ng'ir rangli birikma hosil qiladi:



Xuddi shunday analitik samara nitrit-ionida ham kuzatiladi, shuning uchun eritmada NO_2^- ioni bo'lganda nitrat-ionlarini bu reaksiya vositasida ochib bo'lmaydi.

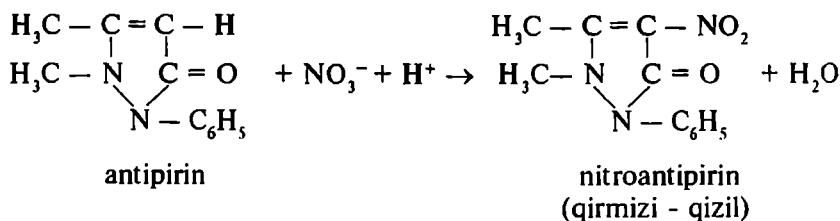
Nitrat-ionlarining ochilish minimumi ~2,5 mkg. Br^- , J^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^- , MnO_4^- anionlari xalaqit beradi.

Bajarish uslubi.

a) Probirkaga 4—6 tomchi NaNO_3 yoki KNO_3 , 8 tomchi FeSO_4 to'yingan eritmasi solib, probirkaning devoridan sekin tomchilab konsentrik H_2SO_4 tomiziladi (silkitilmaydi), H_2SO_4 probirkaning tubidagi eritmaga yetganda qo'ng'ir (yoki qo'ng'ir - jigarrang) rang paydo bo'ladi.

b) Buyum oynasiga bir tomchi NaNO_3 yoki KNO_3 eritmasidan tomizib, FeSO_4 kristallidan bir dona qo'shib, bir tomchi konsentrik H_2SO_4 tomizilsa qo'ng'ir - jigarrang dog' paydo bo'ladi.

Antipirin bilan reaksiyasi. Nitrat-ioni kislotali muhitda, antipirin bilan qizil rangli nitroantipirin hosil qiladi (8- bobga qarang):



Nitrit-ioni antipirin bilan yashil rangli nitrozoantipirin hosil qilgan edi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 2—3 tomchi NaNO_3 yoki KNO_3 eritmasi, 2—3 tomchi antipirin eritmasidan tomizib, sekin tomchilab 12—15 tomchi konsentrik H_2SO_4 qo'shiladi, probirka silkitilganda nitroantipirinni qirmizi-qizil rangi namoyon bo'ladi.

Aluminiy yoki rux metalli bilan reaksiyasi. Nitrat-ionlari ishqoriy sharoitda aluminiy (yoki rux) metalli ta'sirida ammiak-kacha qaytariladi:



Ammiakni ajralib chiqishi uning hididan va namlangan lakmus qog'ozini ko'karishidan bilinadi.

Bu reaksiyaga, ishqoriy muhitda ammiak gazini hosil qiluvchi, ammoniy NH_4^+ kationi xalaqit beradi, shuningdek ammiakkacha qaytariluvchi boshqa (NO_2^- , SCN^- , ferro- va ferrisianid - ionlari) anionlar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi NaNO_3 yoki KNO_3 eritmasi, 5—6 tomchi NaOH eritmasi va bir necha aluminiy metalli bo'lakchalaridan olib, aralashma sekin isitilsa, ammiakning hidi seziladi. Probirka og'ziga namlangan lakmus qog'oz tutilsa u ko'karadi.

Nitrat-ionining boshqa reaksiyalari. Eritmada NO_3^- ionini ochishga imkon beradigan analitik reaksiyalarning soni ko'p emas. Ulardan biri rux metalli bilan sirka kislotali sharoitda nitratlarni nitritgacha qaytarish, sirka kislota muhitida nitron $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ organik reagenti bilan (nitron nitrati $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ HNO_3 oq ignasimon kristallar hosil bo'lish) reaksiyalari ma'lum.

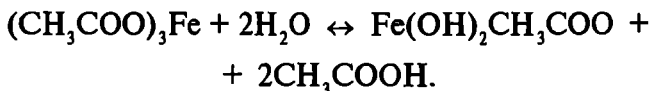
Asetat-ionining CH_3COO^- analitik reaksiyalari. Asetat-ioni CH_3COO^- kuchsiz ($\text{pK}=4,76$) bir negizli sirka kislotasining anioni, suvli eritmalarda rangsiz, gidrolizlanadi, oksidlanish - qaytarilish xossalariga ega emas. Kislotali sharoitda spirtlar bilan murakkab efir hosil qiladi.

Ammoniy, ishqoriy va boshqa ko'pchilik metallarning asetatlari suvda yaxshi eriydi. Kumush va simob (I) asetatlari boshqalarga nisbatan kamroq eriydi. Asetat-ion samarali ligand.

Temir (III) xlorid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Asetat ion $\text{pH}=5-8$ bo'lganda temir (III) kationi bilan eruvchan to'q qizil (achchiq qora choy rangida) rangli temir (III) asetati yoki oksiasetatini hosil qiladi.

Suvli eritmada bu birikma qisman gidrolizlanadi, kislota qo'shilsa, gidroliz bosilishi hisobiga, eritmaning qizil rangi yo'qoladi.

Dastlab hosil bo'lgan eritma qaynatilganda gidroliz natijasida undan temir (III) asetatning asosli tuzining $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$ pag'a - pag'a cho'kmasi hosil bo'ladi:



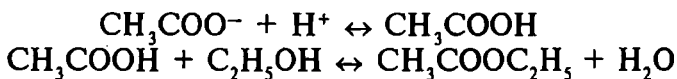
Eritmada temir (III) va asetat-ionlari konsentratsiyalarining nisbatiga ko'ra cho'kmaning tarkibi turlicha: $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_2\text{O}_3(\text{CH}_3\text{COO})$, $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_6$ yoki $\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_7$ bo'lishi mumkin.

Temir (III) bilan cho'kma hosil qiluvchi CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ anionlari va Fe^{+3} bilan qizil rangli kompleks hosil qiluvchi tiosionat SCN^- ioni, oksidlovchi ta'sirida oksidlanib qizil rangli J_2 hosil qiluvchi yodid J^- ionlari mazkur reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 6—7 tomchi natriy asetat CH_3COONa eritmasidan olib, 2—3 tomchi FeCl_3 eritmasidan qo'shilganda eritmada qizil rang hosil bo'ladi. Probirkadagi aralashma sekin qaynaguncha isitib, bir oz qaynatiladi.

Qaynatilganda eritmadan temir (III) asetati asosli tuzining qizil qo'ng'ir cho'kmasi hosil bo'ladi.

Sirka etil efiri hosil bo'lish (farmakopeya) reaksiyasi. Konsentrik kislotali (H_2SO_4) sharoitda asetat-ion spirtlar bilan sirka kislotalaning murakkab efirini hosil qiladi. Masalan, etanol bilan etilasetat hosil bo'ladi:



Etilasetat hosil bo'lishi o'ziga xos hididan ma'lum bo'ladi.

Kumush tuzlari bu reaksiyaga katalitik ta'sir etadi. Shuning uchun reaksiyani tezlatish maqsadida biroz AgNO_3 qo'shish tavsiya etiladi.

Amil spirti bilan $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ shu kabi reaksiya berib yoqimli hidli "nok essensiyasi" deb ataluvchi amil asetat $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ hosil bo'ladi.

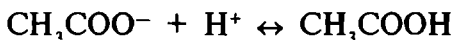
Bajarish uslubi.

a) Probirkaga ozroq quruq natriy asetat tuzidan solib, 4—5 tomchi konsentrik H_2SO_4 , 4—6 tomchi etil spirti, 1—2 tomchi

AgNO₃ eritmasidan (katalizator) tomizib, sekin isitiladi. Sirka -etil efriga xos yoqimli hid ajralib chiqa boshlaydi.

b) Shu reaksiyani 4—5 tomchi natriy asetat konsentrik eritmasida ham bajarish mumkin.

Sulfat kislota bilan reaksiyasi. Kuchli kislotali muhitda asetat-ion kuchsiz sirka kislotaga aylanadi va buni sirka hidini paydo bo'lishidan bilish mumkin:



Kislotali muhitda o'ziga xos hidli gazlar hosil qiluvchi NO₂⁻, S²⁻, SO₃²⁻, S₂O₃²⁻ anionlar xalaqit beradi.

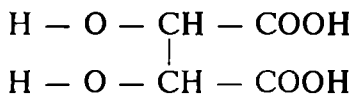
Asetat -ionini boshqa ba'zi reaksiyalari. Asetat-ion lantan nitrati La(NO₃)₃ va ammiakli muhitdagi yod eritmasi bilan ko'k yoki qo'ng'ir ko'k birikma hosil qiladi. SO₄²⁻, PO₄²⁻ anionlar xalaqit beradi.

Tarkibida asetat -ioni bo'lgan quruq tuz (birikmalar) quruq NaHSO₄ yoki KHSO₄ tuzlari bilan hovonchada ezilsa, sirka kislota CH₃COOH ajraladi, uni hididan bilish mumkin.

17.3. Ba'zi organik anionlarning: tartrat, sitrat, benzoat va salitsilat ionlarning analitik reaksiyalari

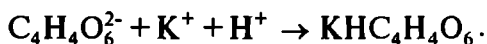
XI Davlat Farmakopeyasida ba'zi organik anionlar: tartrat -ion -OOC - CH(OH) - CH(OH) - COO⁻, sitrat ion -OOCCH₂ - C(OH)(COO⁻) - CH₂COO⁻, benzoat ion C₆H₅COO⁻ va salitsilat ion orto- HO - C₆H₄ - COO⁻ chinligini aniqlashda bir qator analitik reaksiyalar nazarda tutilgan, quyida ana shu reaksiyalar ko'rib chiqiladi.

Tartrat -OOC-CH(OH)-CH(OH)-COO⁻ ionining analitik reaksiyalari. Tartrat ion - kuchsiz (pK₁ = 3,04, pK₂ = 4,37) ikki negizli vino kislotasining anioni, suvda yaxshi eriydi. Suvli eritmalarda tartrat-ioni rangsiz, gidrolizlanadi, ko'p metall



kationlari bilan barqaror tartrat komplekslari hosil qila oladigan ligand. Vino kislotasi o'rtta va nordon tuzlar hosil qiladi. O'rtta tuzlarida ikki zaryadli $\text{CCH(OH)CH(OH)COO}^-$ tartrat-ion nordon tuzlarida $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COO}^-$ gidrotartarat-ion bo'ladi. Kaliy gidrotartrat $\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOK}$ (yoki $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) suvda deyarli erimaydi, uning bu xususiyati kaliy kationini ochishda qo'llaniladi. Vino kislotasining kalsiylik o'rtta tuzi $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ham suvda oz eriydi, kaliylik o'rtta tuz $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ esa suvda yaxshi eriydi.

Kaliy xlorid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Tartratlarining konsentrik eritmalariga kaliy xlorid eritmasi qo'shilsa, kaliy gidrotartrat $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ oq kristall cho'kma hosil bo'ladi:



Ba'zan cho'kmaning eruvchanligini kamaytirish uchun aralashmaga etanol qo'shiladi. Cho'kma mineral kislota va ishqorlarda eriydi.

Asetat-ionlari ishtirokida reaksiya yaxshiroq boradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi tartratning to'yingan eritmasi, bir dona KCl kristalli, 2—3 tomchi etanol va bir tomchi natriy asetat qo'shiladi. Kaliy gidrotartrat, oq kristall cho'kma hosil bo'ladi.

Cho'kma hosil bo'lishini tezlatish uchun probirkaning ichki devorlari shisha tayoqcha bilan ishqalanib sovuq suvda sovutiladi.

Rezorsin bilan kislotali muhitda (farmakopeya) reaksiyasi. Tartratlar rezorsin meta- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ bilan konsentrik H_2SO_4 ishtirokida isitilganda qizil - olcha rang birikma hosil bo'ladi.

Tartratlar pirogalol bilan ham aynan shunday reaksiya beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi tartrat eritmasi, 3—4 tomchi konsentrik H_2SO_4 rezorsinning bir necha kristallari solib, probirka sekin isitiladi. 30 sekund o'tgach eritmada qizil - olcha rang paydo bo'ladi.

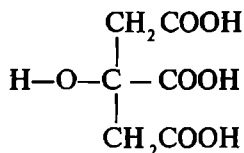
Kumushning ammiakli kompleksi bilan reaksiyasi. Tartrat eritmasiga kumush nitrat AgNO_3 va ammiak eritmasi qo'shilganda metall holidagi kumush ajraladi. Avvaliga eritma qo'ng'irlashadi, qaynatilsa, amorf kumush metalli qora cho'kma hoida cho'kadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi tartrat eritmasi, 5—6 tomchi AgNO_3 va shuncha ammiak eritmasi tomizilganda eritma qorayadi. Qaynaguncha sekin isitib, bir daqiqa qaynatiladi. Kumush metalli qora choʻkma hosil boʻladi.

Temir (II) sulfat va vodorod peroksid bilan reaksiyasi. Tartrat eritmasiga temir (II) sulfatning suyultirilgan va vodorod peroksid eritmalari qoʻshilsa, beqaror sariq rangli temir kompleksi hosil boʻladi. Aralashmaga ishqor bilan ishlov berilsa, havo rang kompleks hosil boʻladi.

Bajarish uslubi. Tarkibida ~15 mg tartrat boʻlgan 5 ml eritmaga 0,05 ml 1% FeSO_4 va 0,05 ml 10% H_2O_2 qoʻshiladi. Eritma sariq rangda boʻlib, bir oz vaqt oʻtgach sariq rang oʻchadi. Soʻngra 2 molarlik NaOH eritmasidan tomchilab qoʻshiladi. Eritmaning rangi havo rangga oʻzgaradi.

Sitrat-ionining analitik reaksiyalari. Sitrat-ion $^- \text{OOCCH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COO}^-)\text{-CH}_2\text{COO}^-$ kuchsiz ($\text{pK}_1 = 3,13$; $\text{pK}_2 = 4,66$; $\text{pK}_3 = 6,4$) uch negizli limon kislotasining anionidir:

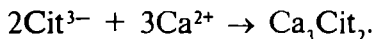


Spirt guruhidagi proton oddiy sharoitda deyarli dissotsiylanmaydi ($\text{pK}_4 = 16$). Limon kislota suvda yaxshi eriydi. Suvli eritmalarda sitrat-ion rangsiz, gizrolizlanadi, koʻpchilik metall kationlari bilan barqaror sitrat komplekslarini hosil qiladi.

Natriy sitrat oʻrta tuzi suvda eriydi.

Limon kislotasini kalsiylik oʻrta tuzi issiq suvda oz, ammo sovuq suvda yaxshi eriydi va bu xossa amalda qoʻllanadi.

Kalsiy xlorid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Sitrat-ion neytral sharoitda kalsiy kationlari (CaCl_2 yoki $\text{Ca}(\text{OH})_2$) taʼsirida choʻkma hosil qilmaydi. Eritma qaynatilganda undan kalsiy sitrat oʻrta tuzi oq choʻkma hosil boʻladi:



Bunda Cit - sitrat oʻrta ionining shartli belgisi.

Cho'kma sovitilganda va suyultirilgan HCl eritmasida eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi sitrat tuzi neytral eritmasidan olib, 5—6 tomchi kalsiy xlorid CaCl_2 eritmasidan qo'shiladi. Eritma tiniqligicha qoladi.

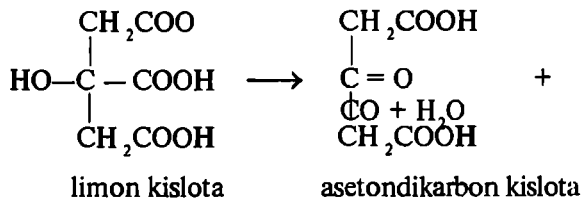
Aralashma sekin qaynaguncha isitilsa, oq cho'kma hosil bo'ladi. Probirka sovuq suv oqimida sovitilsa, cho'kma yana erib ketadi.

Sirka ангидриди bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Sitrat-ion sirka ангидриди $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ bilan qizil rangli birikma hosil qiladi.

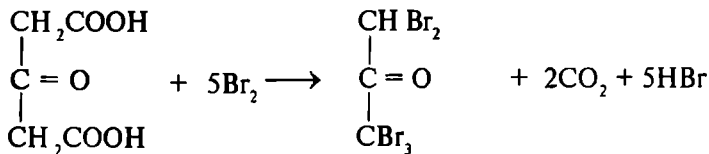
Bajarish uslubi. Probirkaga 3—4 tomchi sitrat eritmasi olib, 3—4 tomchi sirka ангидриди qo'shiladi va sekin isitiladi. Taqriban bir daqiqa o'tgach eritmada qizil rang paydo bo'la boshlaydi.

Pentabromaseton hosil bo'lish reaksiyasi. Sitrat-ion sulfat kislotali muhitda, bromli suv bilan oq kristall cho'kma pentabromaseton $\text{CBr}_2\text{COCHBr}_2$ hosil qiladi.

Taxmin qilinishicha, avval sulfat kislotali eritmada limon kislota aseton dikarbon $\text{O} = \text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ kislotasigacha oksidlanadi.



Keyin asetondikarbon kislota bromlanib pentabromaseton hosil qiladi.

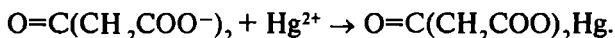
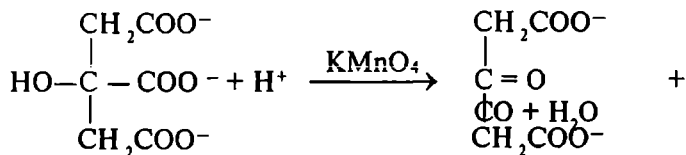


Bromlanish mahsuloti suvda erimaydigan organik kislota va fenollar bu reaksiyaga xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi sitrat eritmasi olib, unga teng miqdorda suyultirilgan H_2SO_4 va 2—3 tomchi bromli suv qo'shiladi. 5 daqiqa o'tgach pentabromaseton oq kristall

cho'kma sekin hosil bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan cho'kma yana erib ketadi.

Simob (II) bilan reaksiyasi. Sitrat ion (limon kislotasining o'zi ham) sulfat kislotali muhitda simob (II) kationlari bilan kaliy permanganat ishtirokida asetondikarbon kislotasining simobli (II) tuzi oq cho'kma hosil qiladi.

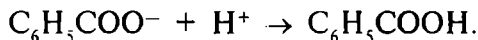


Bajarish uslubi. Probirkaga 3—5 tomchi sitrat eritmasidan olib, o'shancha suyultirilgan H_2SO_4 , 2—3 tomchi suyultirilgan KMnO_4 va 2—3 tomchi $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ eritmasi qo'shiladi. Eritma rangsizlanadi va asetondikarbon kislotasining simob (II) tuzi oq cho'kmasi hosil bo'ladi.

Benzoat-ionining $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ analitik reaksiyalari. Benzoat-ion bir negizli kuchsiz ($\text{pK}=4,2$) benzoil kislotasining $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ anioni, suvda oz eriydi ($20^\circ\text{C} \sim 0,3\%$). Suvli eritmalarda benzoat-ion rangsiz, gidrolizlanadi, metallar bilan benzoatli komplekslar hosil qiladi.

Natriy benzoat benzoil kislotasidan farqli o'laroq suvda yaxshi eriydi.

Mineral kislotalar bilan reaksiyasi. Benzoatlar bo'lgan eritma mineral kislotalar ta'sirida (masalan HCl) benzoil kislotaga oq cho'kma hosil qiladi:

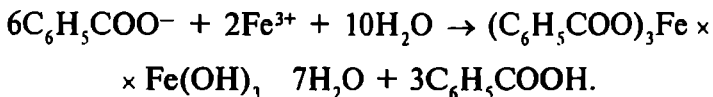


Hosil bo'lgan benzoil kislotaga eritmadan ajratilgach, qayta kristallanadi, vakuum eksikatorida 2 kPa bosimda quritib, so'ngra suyuqlanish harorati ($120-124^\circ\text{C}$) yoki IQ — yutilish spektri asosida ayniyatlanadi.

Temir (III) xlorid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Benzoat-ion temir (III) kationi bilan neytral sharoitda oz eruvchan

kompleks hosil qilib, eritmadan pushti - sariq cho'kma holida ajraladi. Turli manbalarda uning tarkibi turlicha yozilgan. Temir (III) benzoati $(C_6H_5COO)_3Fe$ yoki temir (III) asosli benzoati $(C_6H_5COO)_3Fe \cdot Fe(OH)_3 \cdot 7H_2O$.

Ko'pchilik mualliflar *neytral eritmalardan* hosil bo'lgan cho'kma, temir benzoatning asosli tuziga mansub deb cho'kma hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha yozishadi:



Agar reaksiya kislotali muhitda olib borilsa, cho'kma hosil bo'lmaydi, chunki asosli tuz kislotalarda eriydi va oz eruvchan benzoat kislotaga cho'kmaga tushishi mumkin.

Agar reaksiya ishqoriy sharoitda olib borilsa, eritmadan temir (III) gidroksid qizil - qo'ng'ir cho'kma tushadi.

Temir (III) asosli benzoat cho'kmasi efirda eriydi.

Benzoat-ionlarini mis (II) sulfat bilan shu kabi reaksiyasida ko'k - yashil rangli cho'kma hosil bo'ladi.

Turli karbon kislotalar anionlarini mis (II), temir (III), kobalt (II) va boshqa kationlar bilan turli tarkibli, rangli karboksilat komplekslarini hosil qilishi farmatsevtik tahlilda karboksil guruhi uchun guruh (reagenti) reaksiyalari sifatida qo'llaniladi. Bu reaksiyalarga fenollar xalaqit beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi benzoat ionlari bo'lgan neytral muhitli eritma olib, pushti - sariq rangli cho'kma hosil bo'lguncha, sekin - asta tomchilab $FeCl_3$ eritmasidan qo'shiladi.

Salitsilat-ionining orto — $HO-C_6H_4-COO^-$ — analitik reaksiyalari. Salitsilat-ion bir negizli, kuchsiz (orto-oksibenzoy) orto- $HO-C_6H_4-COOH$ kislotaning anioni karboksil guruh bo'yicha dissotsiatsiya doimiysi $pK_1 = 2,97$. Fenol guruhidagi protonning dissotsiatsiya doimiysi $pK_2 = 13,59$, ya'ni oddiy sharoitda fenol gidroksilidagi proton deyarli ajralmaydi (faqat kuchli ishqoriy sharoitdagina ajraladi).

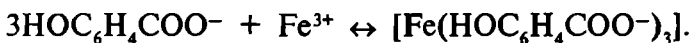
Salitsil kislotaga suvda juda oz eriydi ($20^\circ C \sim 0,22\%$), shuning uchun tuzining eritmasiga (salitsilatga) kislotaga qo'shilsa oq cho'kma holida kislotaga cho'kadi. Salitsilat-ionlari suvli eritmalarda rangsiz,

gidrolizlanadi, kompleks hosil qilish qobiliyatiga ega. Qator metallarning salitsilatli komplekslari olingan.

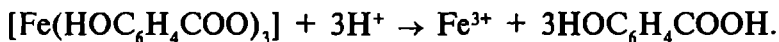
Salitsil kislota ikki xil tuzlar hosil qiladi. Ularda bitta vodorodi almashgan $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^-$ (qisqacha HSal^-) yoki ikkala vodorodi almashgan $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ (Sal^{2-}) bo'lishi mumkin. Kobalt (II) $\text{Co}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nikel (II) $\text{Ni}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, marganes (II) $\text{Mn}(\text{HSal})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Rux $\text{Zn}(\text{HSal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tegishli kation rangidagi kristall salitsilatlar, kompleks birikmalar bo'lib, suvda eriydi. Oq rangli kadmiy salitsilat $\text{Cd}(\text{HSal})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suvda oz eriydi; suvsiz $\text{Zn}(\text{HSal})_2$ suvda eriydi.

Natriy NaHSal va kaliy KHSal salitsilatlar suvda eriydi. Suvsiz ZnSal , CdSal va MnSal salitsilatlar suvda oz eriydi.

Temir (III) xlorid bilan (farmakopeya) reaksiyasi. Salitsilat-ion neytral muhitda va spirtli eritmalarda temir (III) xlorid bilan ko'k binafsha yoki qizil - binafsha rangli kompleks birikma hosil qiladi. Ozroq suyultirilgan sirka kislota qo'shilganda rangi saqlanadi, ammo mineral kislota ta'sirida kompleks parchalanib, salitsilat kislota oq cho'kma holida ajraladi:



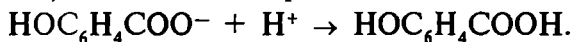
Eritmada kislota qo'shilsa:



Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi salitsilat-ionlari bo'lgan eritmadan olib, FeCl_3 eritmasidan qo'shilsa, eritma to'q binafsha (yoki qizil binafsha) rangga bo'yaladi.

Eritmaning rangi o'chib ketguncha tomchilab HCl kislotasi qo'shilsa, eritma och sariq (temir (III) akvokomplekslari rangi)da bo'ladi va salitsil kislotasi cho'kadi.

Mineral kislotalar bilan reaksiyasi. Salitsil kislota suvda oz erigani sababli, salitsilatlar eritmasiga mineral kislota qo'shilsa (masalan HCl) salitsil kislota oq cho'kma hosil bo'ladi:



Cho'kma eritmadan ajratilib, qayta kristallanib, vakuum eksikatorida ~ 2 kPa bosimda quritiladi. Hosil bo'lgan salitsil kislota suyuqlanish harorati ($156-161^\circ\text{C}$) yoki IQ yutilish spektri asosida ayniyatlanadi.

*Har qanday ishning samarasi doimo
ikkita shartga: maqsadni aniq belgilash
va unga erishish vositalarini to'g'ri
tanlashga bog'liq*
*Arastu (asrimizdan avvalgi 384—322-y.)
qadimgi yunon faylasuf olimi*

XVIII BOB

TURLI ANALITIK GURUHLAR ANIONLARI ARALASHMASINING TAHLIL USULLARI

18.1. Kirish

Ma'lumki, farmatsevtik tahlilda tahlil etilayotgan bitta obyekt-dan barcha analitik guruhlarining hamma anionlarini ochish talab etilmaydi. Dori xomashyosini, uning substansiyasi, dori shakli, sud-tibbiyoti ekspertizasining obyektlari tahlilida dori vositalarini tayyorlash texnologik jarayonlarini nazorat etishda, mavjudligi taqriban ma'lum bo'lgan, sanoqli anionlarnigina ochish talab etiladi. Masalan, aksariyat farmatsevtik tahlillarda, bir namunada, xloridlar, sulfatlar hamda boshqa anionlarni sanoqli turlarini ochish va aniqlash talab etiladi. Buning uchun tahlil etiluvchi moddaning namunasi eritilib, tarkibidagi anionlar kasrli usulda, analitik reaksiyalar yoki optik, xromatografik, elektrokimyoviy va boshqa fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar vositasida tahlil etiladi. Tahlil etiluvchi moddaning namunasida qanaqa kationlarning mavjudlik ehtimoliga ko'ra, konkret holat uchun mazkur obyektga xos bo'lgan tahlil uslubi belgilab olinida.

18.2. Anionlar aralashmasining kasrli tahlili

Quyida tarkibida faqat kaliy va natriy kationlari bor, turli analitik guruhlar aralashmasi bo'lgan eritmaning sifat tahlili variantlaridan biri qisqa bayon etiladi. Boshqa kationlar yuqorida yozilgan usulda, odatda, to'yingan natriy karbonat eritmasida qaynatish bilan yo'qotilishi kerak. Natijada boshqa metall kationlari

oz eruvchan karbonatlar yoki gidroksidlar holida cho'ktirib, eritmadan ajratib tashlanadi.

Anionlar aralashmasi tahlilining umumiy mantiqiy chizmasi quyidagidan iborat.

Avval tahlilning birinchi bosqichida, dastlabki sinovlar o'tkazilib, eritmaning pH qiymati, guruh reagentlar vositasida birinchi va ikkinchi guruh anionlari hamda oksidlovchi, qaytaruvchi anionlar mavjudligi aniqlanadi. Eritmaning alohida namunasiga kislotaga qo'shilganda gaz pufakchalari ajralishi yoki ajralmasligi kuzatiladi.

So'ngra tahlilning ikkinchi bosqichida tahlil etilayotgan eritmaning alohida namunalariidan ayrim anionlar kasrli usulda ochiladi.

18.2.1. Dastlabki sinovlar

Eritmaning pH qiymatini aniqlash. Tahlil etilayotgan eritmaning pH qiymati universal indikator qog'ozini vositasida aniqlanadi.

Agar $\text{pH} < 2$ bo'lsa, bunday eritmada, kislotali muhitda parchalanuvchi, qarorsiz kislotaga anionlari, ya'ni SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- mavjud bo'lmaydi. $\text{pH} \leq 5$ bo'lgan muhitda oksidlovchi va qaytaruvchi anionlar, masalan, J^- va NO_2^- , J^- va AsO_4^{3-} , NO_2^- va AsO_3^{3-} , SO_3^{2-} va AsO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ va AsO_4^{3-} va boshqalar o'zaro reaksiyaga kirishib ketishi sababli birgalikda mavjud bo'lmaydi.

Ishqoriy muhitda ko'rilayotgan hamma anionlar mavjud bo'lishi mumkin.

Agar $\text{pH} > 2$ bo'lsa, kislotada parchalanuvchi, qarorsiz kislotaga anionlari borligini bilish uchun probirkaga 4—5 tomchi tekshiriluvchi eritmadan olib, 4—5 tomchi suyultirilgan sulfat kislotaga eritmasidan qo'shib, sekin isitiladi (qaynamasligi shart). Agar eritmadan gaz (SO_2 , CO_2 , H_2S , NO_2) pufakchalari ajralsa, bu tahlil etiluvchi eritmada SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- anionlari borligidan darak beradi. Ajralayotgan gazlar qizil-qo'ng'ir rangda bo'lsa, eritmada boshqa qarorsiz kislotaga anionlari bilan birga nitrit ioni NO_2^- borligini bildiradi.

Kislota qo‘shilganda eritma loyqalansa, unda gaz va elementar oltingugurtga parchalanuvchi tiosulfat-ion $S_2O_3^{2-}$ borligini anglatadi.

Anionlarning birinchi analitik guruhini ochish. Tekshiriluvchi eritmaning alohida namunasida (bir necha tomchisida) birinchi analitik guruh anionlari bor yoki yo‘qligi aniqlanadi. Agar eritmada birinchi analitik guruh anionlardan mavjud bo‘lsa, ularning bariyli tuzlari oz eruvchan bo‘lgani sababli, neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda ($pH=7-9$), $BaCl_2$ eritmasidan qo‘shilganda oq cho‘kma hosil bo‘ladi. Agar cho‘kma hosil bo‘lmasa, tahlil etiluvchi eritmada bu anionlarning birortasi ham mavjud bo‘lmaydi.

Bariy tuzlarining cho‘kmasi hosil bo‘lgan taqdirda aralashmaga suyultirilgan HCl eritmasi qo‘shiladi. Bariyning barcha birinchi guruh anionlar bilan hosil qilgan cho‘kmalari erib ketib, faqat sulfat - ionigina, $BaCO_4$ holida, cho‘kmada qoladi. Agar HCl eritmasining ta‘sirida cho‘kma to‘liq erib ketse, analitik guruh anionlari eritmada mavjud, ammo ularning ichida sulfat - ionni yo‘qligini bildiradi.

Bajarish uslub. Probirkaga 4—5 tomchi tahlil etilayotgan eritmada olib, eritma muhiti $pH=7-9$ bo‘lguncha $Ba(OH)_2$ eritmasidan tomchilab qo‘shiladi, so‘ngra 4—5 tomchi $BaCl_2$ eritmasidan olinadi. Oq cho‘kmani hosil bo‘lishi eritmada birinchi analitik guruh kationlari borligidan dalolat beradi.

Eritma va cho‘kmadan iborat aralashmaga, aralashtirib tomchilab, HCl eritmasi qo‘shiladi. Agar cho‘kma to‘liq erimasa, ya‘ni cho‘kmaning bir qismi $BaCO_4$ holida erimay qolsa, dastlabki eritmada sulfat ionni SO_4^{2-} borligidan dalolat beradi. Cho‘kmani to‘liq erib ketishi eritmada sulfat - ionini yo‘qligidan darak beradi.

Anionlarning ikkinchi analitik guruhini ochish. Tahlil etilayotgan eritmaning bir necha tomchidan iborat, alohida namunasida, ikkinchi analitik guruh anionlari borligi yoki yo‘qligi isbotlanadi. Agar tahlil etilayotgan eritmada nitrat kislotali muhitda, kumushni oz eruvchan ($AgBrO_3$ dan tashqari) tuzlarini hosil qiluvchi anionlar bo‘lsa, unga $AgNO_3$ eritmasi ta‘sir etilganda kumushni ikkinchi analitik guruh anionlari bilan cho‘kmasi hosil

bo'lishi kerak. Bunda cho'kma hosil bo'lmasa, eritmada ikkinchi analitik guruh anionlari (bromat ionidan BrO_3 tashqari) yo'qligini bildiradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 4—5 tomchi tahlil etilayotgan eritmada olib, 1—2 tomchi suyultirilgan HNO_3 va 4—5 tomchi AgNO_3 eritmasidan tomiziladi. Cho'kma hosil bo'lishi eritmada ikkinchi analitik guruh anionlari mavjudligini bildiradi. Aks holda ularni (bromat ionidan BrO_3 tashqari) eritmada yo'qligi haqida xulosa chiqarish mumkin.

Oksidlovchi anionlarni ochish. Eritmada oksidlovchi anionlar (AsO_4^{3-} , BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^-), sulfat kislotali muhitda ($\text{pH} \approx 1$) kraxmal eritmasi (yoki organik ekstragent) ishtirokida tahlil etilayotgan eritmaning alohida namunasiga kaliy yodid eritmasidan qo'shib ochiladi. Oksidlovchilar yodid ionini J^- molekular yodgacha J_2 oksidlaydi, natijada kraxmal eritmasi ko'karadi (yoki organik ekstragentning qatlami binafsha rangga bo'yaladi).

Bajarish uslubi. Tahlil etilayotgan eritmaning 5—6 tomchisiga 2 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 eritmasi, 1—2 tomchi kraxmalni yangi tayyorlangan eritmasi va 2—3 tomchi KJ eritmasi qo'shiladi. Bunda ko'k rang hosil bo'lishi, eritmada oksidlovchi AsO_4^{3-} , BrO_3^- , NO_2^- , NO_3^- anionlarning borligini bildiradi. Aksincha ko'k rang hosil bo'lmasa, bu anionlar tahlil etiluvchi eritmada yo'qligiga dalolat bo'ladi.

Qaytaruvchi anionlarni ochish. Kuzatilayotgan eritmada qaytaruvchi anionlar mavjudligi, eritmaning alohida namunasiga yod (yodning rangi neytral va kislotali muhitda qaytaruvchi anionlar ta'sirida S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} qaytarilgani sababli, o'chib ketadi) va sulfat kislota ishtirokida kaliy permanganat ta'sir ettirib (Kaliy permanganat eritmasining pushti rangi S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , Cl^- , Br^- , J^- , CN^- , SCN^- , NO_2^- qaytaruvchi anionlar ta'sirida, o'chib ketadi) aniqlanadi.

Bajarish uslubi.

a) Tahlil etilayotgan eritmaning 5—6 tomchisiga 1—2 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 , 2—3 tomchi suyultirilgan KMnO_4 eritmalari

qo‘shiladi (KMnO_4 rangini o‘chishi kuzatilmasa, bir oz isitiladi). Agar eritmaning rangi o‘chib ketsa, demak unda yuqorida ko‘rsatilgan qaytaruvchi anionlar mavjud.

b) Tahlil etilayotgan eritmaning 3—4 tomchisidan olib, bir tomchi suyultirilgan H_2SO_4 va 2—3 tomchi yod eritmalaridan qo‘shiladi. Eritma rangini o‘chib ketishi uning tarkibida qaytaruvchi S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, AsO_3^{3-} anionlar borligidan darak beradi.

18.2.2. Anionlarni kasrli tahlili

Dastlabki sinov natijalari asosida eritmada u yoki bu anionlar mavjudligi haqida xulosa chiqarilgach, ayrim anionlar kasrli usulda ochiladi. Kasrli usulda ochishga xalaqit beruvchi ba‘zi anionlar biror usulda yo‘qotiladi.

Quyida yozilgan barcha amallar tahlil etilayotgan dastlabki eritmaning (bir necha tomchidan iborat) alohida ulushlarida bajariladi.

Sulfat-ionini ochish. SO_4^{2-} ionlari, dastlabki sinovlarda kislotali muhitda, bariy xlorid eritmasi ta‘sir etib (yuqorida bayon etilgandek) ochiladi.

Sulfid-ionini ochish. S^{2-} ionlari eritma namunasiga suyultirilgan HCl eritmasidan ta‘sir etib ochiladi. Agar tahlil etilayotgan eritmada sulfid ionlari bo‘lsa, undan vodorod sulfid H_2S gazi ajralib chiqa boshlaydi. Buni isbotlash uchun probirka og‘ziga qo‘rg‘oshin (II) tuzi (odatda, qo‘rg‘oshin asetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ yoki gidrokso kompleksi $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$) eritmasi bilan namlangan filtr qog‘oz tutilsa (PbS hosil bo‘lishi hisobiga) u qorayadi.

Karbonat-ionini ochish.

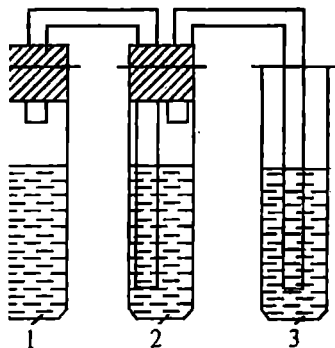
a) Tahlil etilayotgan eritmada sulfit SO_3^{2-} ion va tiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionlari mavjud bo‘lmaganida, karbonat ionlari, kislotada ta‘sirida karbonat angidridi CO_2 gaz pufakchalarini ajralishi va shu gaz ta‘sirida bariylik yoki ohakli suvni loyqalanishi asosida aniqlanadi (“Karbonat ionini analitik reaksiyalari”ga qarang).

b) Tahlil etilayotgan eritmada, kislotada parchalanib SO_2 gaz pufakchalarini hosil qiluvchi va CO_2 kabi bariyli (ohakli) suvni

loyqalatuvchi, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anionlari mavjud bo'lganda, karbonat ionini quyidagi ikki uslubning birida ochiladi.

Birinchi uslub. Tekshiriluvchi eritmaning 5—6 tomchisini probirkaga olib, 5—6 tomchi suyultirilgan 3% H_2O_2 vodorod peroksid eritmasidan qo'shib, probirka suv hammomida sekin isitiladi. Sulfit-ion SO_3^{2-} sulfat-ionigacha, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionini esa tetrionat-ionigacha $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ oksidlanadi va ular karbonat-ionini ochishga xalaqit bermaydi (sulfit va tiosulfat ionlarni KMnO_4 yoki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmali bilan ham oksidlash mumkin). Hosil bo'lgan eritmada karbonat-ionlari (a) punktda ko'rsatilgandek ochiladi.

Ikkinchi uslub. Tajriba gaz o'tkazuvchi naychalar bilan o'zaro tutashgan uchta probirkadan iborat asbobda bajariladi (18.1-rasm). 1-probirkaga tahlil etilayotgan eritmada 10—20 tomchi, 2-probirkaga KMnO_4 ning sulfat kislotadagi pushti rangli eritmasi, 3-probirkaga yangi tayyorlangan bariyli yoki ohakli suv quyiladi. Probirkalar rasmda ko'rsatilgandek tutashtiriladi. So'ngra 1-probirkaga 10 tomchi H_2SO_4 yoki HCl eritmasidan tez qo'shib, gaz o'tuvchi naycha o'rnatilgan tiqin bilan tezda berkitiladi. Agar birinchi probirkadagi tahlil etilayotgan eritmada karbonat ionlari bo'lsa, u parchalanadi va parchalanish mahsuloti (CO_2 gazi) naycha orqali 2-probirkadan o'tib, 3-probirkadagi bariyli (ohakli) suvni, oz eruvchan BaCO_3 (CaCO_3) hosil bo'lishi sababli loyqalatadi.



18.1-rasm. Sulfit va tiosulfat ionlari mavjudligida karbonat-ionini ochish uchun ishlatiladigan asbob.

Agar 2-probirkadagi eritma undagi permanganat-ionlarini oltingugurt (IV) oksidi ta'sirida qaytarilishi natijasida rangsizlansa, bu holat tahlil etiluvchi eritmada SO_3^{2-} yoki $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (yoki ikkalasi ham) bo'lganidan dalolat beradi, chunki kislota ta'sirida ular parchalanib, SO_2 gazi ajraladi.

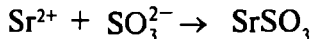
1-probirkadagi eritmaning loyqalanishi (elementar oltingugurti ajralishi) unda tiosulfat-ioni $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ borligidan darak beradi.

Shunday qilib, bayon etilgan tajribadan ma'lum bo'lishicha, faqat karbonat ionigina emas, balki birinchi probirkadagi eritmaning loyqalanishi va 2-probirkadagi eritmani rangsizlanishiga ko'ra tiosulfat-ioni $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ borligini tahlil etilayotgan eritmada tiosulfat-ioni yo'q bo'lib (1-probirka loyqalanmasa), 2-probirkadagi eritma rangsizlanishi bo'yicha, tekshiriluvchi eritmada sulfid ionlari borligini ham isbotlash mumkin.

Sulfit-ionini ochish.

a) Tahlil etiluvchi eritmada S^{2-} va $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ anionlari bo'lmasa, sulfid-ioni eritmaga kislota qo'shib ajralayotgan SO_2 gazini, gazlarni aniqlovchi asbobda yuqorida bayon etilganidek ("Sulfit ionining analitik reaksiyalariga qarang") aniqlab ochiladi.

b) Tahlil etiluvchi eritmada S^{2-} va $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionlari mavjud bo'lganda, sulfid ionlari avval stronsiy tuzlari eritmasidan qo'shib stronsiy sulfidi SrSO_3 holida cho'ktiriladi:



So'ngra stronsiy sulfid cho'kmasini eritmadan ajratib olib, kislotada eritiladi bunda kislotadan ortiqcha qo'shilmasligi kerak (cho'kma parchalanib SO_2 gazi hosil bo'lmasin). Hosil bo'lgan eritmaga yodning kaliy yodididagi sariq rangli eritmasidan qo'shiladi. Yod sulfid-ioni ta'sirida yodid-ionigacha J^- qaytarilishi hisobiga eritmaning rangi o'chadi.

Bajarish usuli. Probirkaga ~10 tomchi tahlil etiluvchi eritmadan olib stronsiy xloridi SrCl_2 yoki $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ eritmasidan, SrSO_3 cho'kmasi to'liq hosil bo'lguncha, tomchilab qo'shiladi. Aralashmadagi cho'kma, sentrifugada ajratib olinadi va 4—5 tomchi suv bilan yuvib (tiosulfat ionlari cho'kma sirtida qolmasligi uchun),

chayindi tashlab yuboriladi. Cho'kmaga 2—3 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 yoki HCl eritmasidan qo'shiladi. So'ngra yodning kaliy yodidagi eritmasidan qo'shib aralashiriladi. Cho'kmani erishi va yod eritmasini rangsizlanishi kuzatiladi.

Tiosulfat-ionini ochish.

a) $S_2O_3^{2-}$ ioni eritma namunasiga H_2SO_4 yoki HCl eritmalaridan qo'shilganda, eritmani loyqalanishiga ko'ra ochiladi.

b) Tiosulfat-ionini tahlil etilayotgan namunaga kumush nitrat suyultirilgan eritmasidan ham ta'sir etib ochish mumkin, dastlab hosil bo'lgan kumush tiosulfat $Ag_2S_2O_3$ oq cho'kmasi vaqt o'tishi bilan parchalanib qora rangli kumush sulfidiga Ag_2S aylanadi.

Sulfid-ionlari S^{2-} ham shunday cho'kma hosil qilgani sababli bu reaksiyaga xalaqit beradi. Sulfid ionlarini yo'qotish uchun tekshiriluvchi eritmaga ozroq, yangi cho'ktirilgan, kadmiy karbonat $CdCO_3$ suspenziyasidan qo'shib, aralashma chayqatiladi. Och sariq rangli CdS cho'kma hosil bo'lgani uchun suspenziya cho'kmasi och sariq rangda bo'ladi. $CdSO_3$, $CdCO_3$ cho'kmalari eritmadan ajratib tashlanadi, eritmadagi tiosulfat-ionlari kumush nitrat bilan yuqorida yozilgan kabi ochiladi.

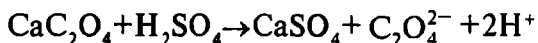
Oksalat-ionini ochish.

a) Tahlil etilayotgan dastlabki eritmada karbonat-ionlari va oksalat-ionini ochishga xalaqit beradigan qaytaruvchi anionlar bo'lmaganda u $KMnO_4$ ni sulfat kislotali eritmasi ta'sirida, 60—70°C isitilgan holda, gazlarni ochishda ishlatiladigan asbobda ochiladi ("Oksalat ionining $C_2O_4^{2-}$ analitik reaksiyalari"ga qarang). Birinchi probirkadagi $KMnO_4$ eritmasi oksalat ionini ta'sirida qaytarilib rangi o'chadi, ikkinchi probirkadagi bariyli yoki ohakli suv ajralgan CO_2 ta'sirida $BaCO_3$ yoki $CaCO_3$ cho'kmalarini hosil qilib loyqalanadi.

Bajarish uslubi. 18.1- rasmda tasvirlangan asbobni 1-probirkasiga 1 ml tahlil etilayotgan eritma quyiladi, 4—5 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 va 5—6 tomchi suyultirilgan $KMnO_4$ eritmasidan och pushti rang hosil bo'lguncha qo'shiladi. Gaz o'tuvchi naycha o'rnatilgan tiqin bilan probirka og'zi tezda berkitilib, naychanning ikkinchi uchi bariylik yoki ohakli suv

qo‘shilgan probirkaga tushiriladi. 1-probirka sekin 60—70 °C gacha isitiladi. Agar birinchi probirkadagi eritma rangsizlanib, ikkinchi probirkadagi eritma loyqalansa, tahlil etiluvchi eritma tarkibida oksalat - ioni mavjud bo‘ladi.

b) Agar tahlil etilayotgan dastlabki eritmada xalaqit beruvchi karbonat-ioni va qaytaruvchi anionlar bo‘lsa, u holda oksalat ionlari avval kalsiy xloridning CaCl_2 sirka kislotadagi eritmasining mo‘l miqdori ta’sirida, kalsiy oksalat CaC_2O_4 holida cho‘ktirib, ajratib olinadi. Hosil bo‘lgan cho‘kma issiq suvda yaxshilab (xalaqit beruvchi ionlardan) yuviladi. CaC_2O_4 cho‘kmasi, suyultirilgan H_2SO_4 bilan isitib ishlov berilganda oksalat ionlari eritmaga o‘tadi:



Hosil bo‘lgan eritmani CaSO_4 cho‘kmasidan sentrifugada ajratib, unga suyultirilgan KMnO_4 eritmasidan qo‘shiladi. Agar KMnO_4 rangi *isitilganda* o‘chsa, bu eritmada oksalat-ionlari borligidan dalolat beradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga tahlil etilayotgan eritmada 10 tomchi olinadi va muhit universal indikator qog‘ozi bo‘yicha $\text{pH} \approx 4-5$ bo‘lguncha suyultirilgan sirka kislotaga, 10 tomchi kalsiy xlorid eritmasidan qo‘shib, suv hamomida isitiladi. Hosil bo‘lgan kalsiy oksalat oq cho‘kma sentrifugada ajratib olinadi, 2—3 marta issiq distillangan suv bilan chayib tashlangach, probirkada qolgan cho‘kmaga 8—10 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 eritmasidan qo‘shib, suv hammomida bir necha daqiqa isitiladi. Hosil bo‘lgan kalsiy sulfat cho‘kmasini ajratib tashlash mumkin. Eritmaga yoki cho‘kmalik aralashmaga ($\sim 60-70^\circ\text{C}$ gacha isitib) tomchilab suyultirilgan KMnO_4 eritmasidan qo‘shib, probirka chayqatiladi. Agar qo‘shilayotgan KMnO_4 eritmasining rangi o‘chsa, bu dastlabki eritmada oksalat ionlari bo‘lganidan dalolat beradi.

Tetraborat-ionlarini ochish. Tetraborat - ioni tahlil etilayotgan eritmaning alohida 4—6 tomchisida, bor kislotaning murakkab efiri alangada yashil rang paydo qilish xususiyatiga ko‘ra ochiladi (“Borat ionlari $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ va BO_2^- analitik reaksiyalari”ga qarang).

Ortofosfat-arsenat va arsenit-ionlarini ochish.

a) Dastlabki (tahlil etilayotgan) eritmada arsenit AsO_3^{3-} va arsenat AsO_4^{3-} ionlari bo'lmaganida, ortofosfat ion xalaqit beradigan qaytaruvchi anionlar HNO_3 bilan isitib yo'qotilgach, ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ta'sirida ("Ortofosfat-ionining analitik reaksiyalari"ga qaralsin) ochiladi.

Bajarish uslubi. Mikrotigelga (kichkina chinni kosacha) 5—6 tomchi tahlil etilayotgan eritmada olib, 5—6 tomchi konsentrik HNO_3 qo'shiladi va sekin-asta quritilguncha isitib bug'latiladi. Natijada xalaqit beruvchi, qaytaruvchi anionlar parchalanib ketadi. Hosil bo'lgan quruq qoldiqqa 3 tomchi konsentrik HNO_3 , NH_4NO_3 1—2 kristallchasi (reaksiya sezgirligini oshirish uchun) va 9—10 tomchi ammoniy molibdat eritmasidan qo'shiladi. Agar ammoniy fosforolibdat $(\text{NH}_4)_3[\text{PO}_4(\text{MoO}_3)]_{12}$ sariq cho'kmasi hosil bo'lsa yoki aralashmada sariq rang paydo bo'lsa, bu dastlabki eritmada ortofosfat ionlari borligini bildiradi.

b) Agar tahlil etilayotgan eritmada arsenit va arsenat ionlari mavjud bo'lsa, ular ham (arsenit ion arsenatgacha oksidlanadi) ammoniy molibdat bilan sariq rangli birikma hosil qilgani sababli ortofosfat-ionini ochishga xalaqit beradi. Bunday holda quyidagi tadbir ko'riladi.

Avval, magnezial aralashma ($\text{pH} \approx 9$ bo'lgan MgCl_2 va NH_4Cl ning suvli ammiakdagi eritmasi) ta'sirida fosfat va arsenat ionlari, magniyammoniyarsenat $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ va magniyammoniyfosfat MgNH_4PO_4 aralashmasi, oq cho'kma holida ajratib olinadi. Cho'kma arsenit ionlarining bo'lishi taxmin qilingan eritmada ajratib, distillangan suv bilan yuvib ikkiga ajratiladi va uning bir qismidan fosfat-ion ikkinchisidan arsenat-ioni ochiladi.

Cho'kmaning bir qismi nitrat kislotada eritilib, uzum kislotasi eritmasidan ozroq qo'shiladi (arsenat ionlari uzum kislotasi bo'lganda ammoniy molibdat bilan sariq rangli birikma hosil qilmaydi) va ammoniy molibdatdan ortiqcha qo'shiladi. Agar aralashmada sariq rang paydo bo'lsa, bu ammoniy fosforolibdatning rangi bo'lib, dastlabki eritmada ortofosfat ionlari bo'lganini bildiradi.

Cho'kmaning ikkinchi qismini HCl da eritildi, KJ eritmasi va ozroq organik ekstragent (benzol, xloroform) qo'shib aralashtiriladi. Eritmada arsenat ionlari bor bo'lsa, ular yodid ionlarini yodgacha oksidlaydi, organik qatlamda ekstraksiyalangan yod binafsha rang hosil qiladi.

Magniyammoniyfosfat va magniyammoniyarsenat cho'kmalari ajratib tashlangach qolgan eritmadan arsenit-ion AsO_3^{2-} ochiladi. Buning uchun mazkur eritmaga HCl eritmasidan qo'shib, vodorod sulfidi yoki uning suvli eritmasi ta'sirida mishyak (III) sulfidini As_2S_3 sariq cho'kmani hosil qilish mumkin. Cho'kma ammiakda eriydi, kislotaga qo'shilganda yana qayta cho'kma hosil bo'ladi.

Arsenit-ion kumush nitrat eritmasi ta'sirida sariq kumush arsenit Ag_3AsO_3 cho'kmasi hosil bo'lishiga ko'ra yoki vodorod peroksid ta'sirida uni arsenat-ioni AsO_4^{3-} gacha oksidlab, magnezial aralashma ta'sirida $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ oq cho'kma holida aniqlash ham mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi tahlil etilayotgan eritmadan olib, 6—8 tomchi magnezial aralashma (yoki 3 tomchi suyultirilgan NH_4Cl ning ammiakli eritmasi universal indikator qog'ozi bo'yicha $\text{pH} \approx 9$ va ~5 tomchi MgCl_2 eritmasi) qo'shiladi. 10—15 daqiqa davomida sekin-asta NH_4MgPO_4 va $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$ oq cho'kmalar aralashmasi hosil bo'ladi. Cho'kma hosil bo'lishini tezlatish uchun probirka devorining ichki tomoni shisha tayoqcha bilan ishqalanadi. Aralashma sentrifugalanadi va sentrifugat cho'kmadan ajratilib, undagi arsenit ionlarini ochish uchun olib qo'yiladi. Cho'kma 2—3 tomchi ammiak eritmasi qo'shilgan (cho'kmani eruvchanligini kamaytirish uchun) distillangan suv bilan 2—3 marta yuviladi va ikki qismga bo'lib, yarmini qoldirib, ikkinchi yarmini boshqa probirkaga olinadi. Cho'kmaning birinchi qismidan fosfat-ionlari, ikkinchisidan esa arsenat ionlari ochiladi.

Cho'kmaning birinchi qismiga, erib ketgunicha, tomchilab suyultirilgan HNO_3 , 2—3 tomchi uzum kislotasi eritmasidan va tomchilab ammoniy molibdat $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ eritmasi qo'shiladi. Agar aralashma sariq rangga bo'yalsa (yoki sariq cho'kma hosil bo'lsa), bu tahlil etilayotgan dastlabki eritmada fosfat-ionlari borligidan dalolat beradi.

Cho'kmaning ikkinchi probirkaga olingan qismiga u erib ketguncha tomchilab, suyultirilgan HCl, 4—5 tomchi yodning kaliy yodiddagi eritmasi va 3—4 tomchi xloroform yoki benzol qo'shib silkitiladi. Agar organik qatlamda (yodid ionlari arsenat ionlari bilan oksidlanib) erkin yod hosil bo'lishi hisobiga, binafsha rang hosil bo'lsa, bu tahlil etilayotgan dastlabki eritmada, arsenat ionlari bo'lganini bildiradi.

Arsenit-ionlarni AsO_3^{2-} ochish uchun NH_4MgPO_4 va NH_4MgAsO_4 cho'kmalaridan tozalangan sentrifugat (universal indikator qog'oz bo'yicha) kislotali muhit hosil bo'lguncha tomchilab HCl eritmasi qo'shiladi, so'ngra tomchilab vodorod sulfidli suv qo'shiladi. Agar eritmada arsenit ionlari bor bo'lsa, mishyak (III) sulfidi As_2S_3 sariq cho'kma hosil bo'ladi. U holda cho'kmani sentrifugada ajratib olib, to'liq erib ketguncha ammiak eritmasi qo'shiladi. Hosil bo'lgan eritmaga tomchilab HCl eritmasi qo'shilganda qaytadan mishyak (III) sulfidi sariq cho'kma hosil bo'ladi.

Arsenit ionini ochishning *boshqa usuliga* ko'ra, magniyam-moniyfosfat va magniyammoniyarsenat cho'kmalari ajratib olingan sentrifugat (eritma)ga vodorod peroksid H_2O_2 qo'shiladi. Natijada magniyammoniyarsenat oq cho'kma hosil bo'ladi.

Ftorid ionini ochish. Ftorid ionlari temir (III) tiosionatli kompleksining ftorid ionlar F^- ta'sirida parchalanib, barqaror va rangsiz $[FeF_6]^{3-}$ kompleksini hosil bo'lishi natijasida tiosionatli kompleks qizil rangini o'chishiga ko'ra ochiladi (Ftorid F-ionlarining analitik reaksiyalari“ga qarang).

Bajarish uslubi. Avval temir (III) xlorid eritmasining ozroq hajmiga bir tomchi KNCS va 2—3 tomchi HCl suyultirilgan eritmasidan qo'shib, temir (III) tiosionati qizil rangli eritma tayyorlanadi.

Probirkaga 6—8 tomchi tahlil etilayotgan eritmada olib aralastirib, tomchilab qizil rangli temir (III) tiosionati eritmasidan qo'shiladi. Agar qo'shilayotgan eritmaning dastlabki tomchilarining rangi o'chsa, bu tahlil etilayotgan eritmada ftorid-ionlari borligini bildiradi.

Tiosionat-ionlarini ochish.

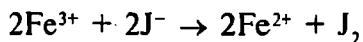
a) Eritmada *yodid-ionlari* bo'lmaganda, tiosionat-ionlari SCN^- (kislotali sharoitda $\text{pH}=2-3$) temir (III) xloridi FeCl_3 ta'sirida ochiladi. Eritmada qizil rang paydo qiluvchi temir (III) tiosionatli komplekslari $[\text{Fe}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ hosil bo'ladi. Kislotali sharoitda parchalanuvchi kislotalarning anionlari bunday sharoitda mavjud bo'la olmasligi sababli bu reaksiyaga xalaqit bermaydi. Bunday anionlarning parchalanishini tezlatish uchun HCl kislotasi qo'shilgan tahlil etiluvchi eritmaning namunasi biroz muddat isitiladi shunday keyin tiosionat-ioni ochiladi.

Agar kislota ta'sirida parchalanuvchi anionlardan sulfid-ioni S^{2-} bor bo'lsa, u temir (III) ni temir (II) gacha qaytarishi temir (II) esa tiosionat-ioni bilan qizil rangli kompleks hosil qilmasligi sababli, sulfid-ionlari rux sulfidi ZnS , oq cho'kma holda cho'ktrilib yo'qotiladi. Buning uchun tahlil etilayotgan eritmani biroz isitib unga ZnS oq cho'kma hosil bo'lishi tugaguncha rux tuzlari (ZnSO_4 yoki $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) eritmalaridan qo'shiladi. Cho'kma sentrifugada ajratib tashlanadi va sentrifugatdan tiosionat ionlari temir (III) tuzining eritmasi ta'sirida ochiladi.

Reaksiya "Tiosionat-ionining analitik reaksiyalari" da ko'rsatilgandek, filtr qog'ozda tomchi usulda yoki quyida ko'rsatilgandek, tahlil etiluvchi eritma namunasi bevosita ochilishi mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 9—10 tomchi tahlil etiluvchi eritmadan, 3—5 tomchi HCl eritmasidan qo'shib (**mo'rili shkaf ostida**), 3—4 daqiqa isitiladi (qaynab ketmasin), xona haroratigacha sovutib, tomchilab temir (III) xlorid suyultirilgan eritmasidan tomiziladi. Agar eritmada tiosionat-ionlari bor bo'lsa, temir (III) ning tiosionatli komplekslari hosil bo'lishi hisobiga qizil rang paydo bo'ladi.

b) *Eritmada yodid ionlari bo'lganida* ular temir (III) ta'sirida erkin yodgacha oksidlanib tiosionat ionini ochishga xalaqit beradi, chunki J_2 eritmada sarg'ish- jigarrang paydo qilib, tiosionatli kompleks rangini sezdirmaydi:



Yodid ionlarining xalaqit beruvchi ta'sirini yo'qotish uchun tahlil etiluvchi eritmaning namunasiga bir necha tomchi organik ekstragent (masalan, xloroform) qo'shib, temir (III) tuzi eritmasi qo'shilganda probirka silkitiladi. Hosil bo'lgan J_2 organik qatlarga o'tib, uni binafsha rangga bo'yaydi. Agar tahlil etiluvchi eritmada tiosionat ionlari bor bo'lsa, aralashmaning suv qatlami temir (III) tiosionatlariga xos qizil rangda bo'ladi.

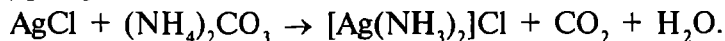
Shunday qilib, birdaniga ikki — tiosionat va yodid anionlari ochiladi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 6—8 tomchi tahlil etiluvchi eritma, 2—3 tomchi suyultirilgan HCl, 3—4 tomchi xloroform, 6—8 tomchi temir (III) xlorid eritmalaridan qo'shib, qattiq silkitiladi. Agar eritmada tiosionat va yodid-ionlari birgalikda mavjud bo'lsa, suv qatlami qizil rangda, organik qatlam binafsha rangda bo'ladi. Eritmada yodid ioni bor, ammo tiosionat-ionlari bo'lmaganda, suv qatlami och sariq (qoldiq J_2 ning oz miqdori hisobiga) organik qatlam esa binafsha rangda bo'ladi. Eritmada yodid ioni bo'lmasdan, tiosionat-ioni bo'lganida suv qatlami qizil, organik qatlam esa rangsiz bo'ladi.

Xlorid- ionlarini ochish.

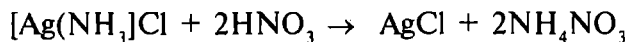
a) *Eritmada tiosionat va sianid-ionlari bo'lmaganda*, xlorid-ionlari quyidagicha ochiladi. Tahlil etilayotgan eritma namunasiga, mavjud xlorid-ionlarini barchasi tugaguncha, ya'ni AgCl cho'kmasini hosil bo'lishi to'xtaguncha, tomchilab kumush nitrat $AgNO_3$ eritmasidan tomiziladi.

Sentrifugada ajratib olingan cho'kmaga ammoniy karbonat $(NH_4)_2CO_3$ eritmasi bilan ishlov beriladi. Kumush xloridi eriydi:



Boshqa anionlarning kumushli tuzlari eritmada qoladi. Ammiakli suvda qisman eriydigan kumush bromidi, konsentrik ammoniy karbonatda erimasligi sababli cho'kmada qoladi.

Eritma cho'kmadan ajratilib, unda xlorid ionlari borligi HNO_3 eritmasi ta'sir ettirilganda AgCl, oq cho'kma hosil bo'lishi bilan isbotlanadi:



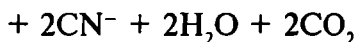
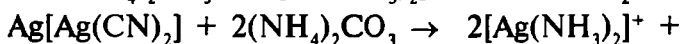
Mazkur reaksiyaga tiosionat va sianid - ionlari xalaqit beradi, chunki ularning kumushli tuzlari AgSCN va AgCN ham ammoniy karbonatda, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kation kompleksini hosil qilib eriydi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—10 tomchi tekshiriluvchi eritmadan olib, unga ~0,5 ml suyultirilgan nitrat kislotaga va tomchilab AgNO_3 eritmasidan kumush tuzlari cho‘kmasining hosil bo‘lishi to‘xtaguncha qo‘shiladi. Aralashmadan cho‘kma sentrifugat ajratib olinib, unga 10—12 tomchi ammoniy karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ to‘yingan eritmasidan qo‘shib aralastiriladi. Aralashmani sentrifugalab, ajratib olingan sentrifugatga tomchilab konsentrik HNO_3 qo‘shiladi. AgCl oq cho‘kmasining hosil bo‘lishi tahlil etiluvchi dastlabki eritmada xlorid-ioni borligini ko‘rsatadi.

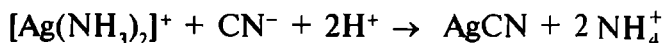
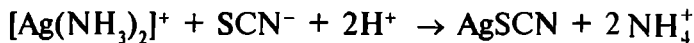
b) *Tahlil etiluvchi eritmada tiosionat va sianid-ionlari bo‘lganida*, ular kumush kationi bilan xlorid-ioni kabi oq cho‘kmalar hosil qiladi:



Bu cho‘kmalar AgCl kabi ammoniy karbonat eritmasida $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kation kompleksini hosil qilib eriydi:



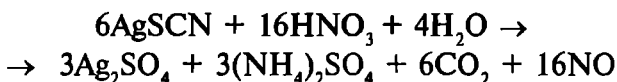
Bunday eritmaga HNO_3 eritmasi qo‘shilganda AgCl bilan birga, kumush tiosianati va sianidi ham cho‘kmaga tushadi, chunki AgCl kabi ular ham kislotalarda erimaydi:



Shuning uchun tiosionat, SCN^- va sianid CN^- ionlari Cl^- ioni bilan birga kelganda xlorid-ionini ochishdan avval SCN^- va CN^- anionlari yo‘qotilib so‘ngra, xlorid-ioni yuqorida bayon etilganidek ochiladi.

Buning uchun tahlil etiluvchi eritmaning namunasiga nitrat kislota ishtirokida AgNO_3 eritmasidan ta'sir etib cho'kma hosil qilinadi.

Ikkinchi analitik guruh anionlarining kumushli tuz cho'kmalarining aralashmasi hosil qilinadi. Cho'kma ajratiladi suv bilan yuviladi va konsentrik ammiak eritmasi bilan ishlov beriladi. Kumush xloridi, sianidi, tiosionati va qisman bromidi ammiakli kompleks $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ hosil qilib eriydi. Erimay qolgan cho'kmadan ajratib olingan eritmaga konsentrik HNO_3 qo'shilganda kumushning ammiakli kompleksi parchalanib, kumushning xlorid, bromid, tiosionat va sianidi cho'kmaga tushadi. Cho'kma sentrifugalanib ajratiladi chinni kosachaga solinadi va konsentrik HNO_3 qo'shib suv hammomida (*mo'rili shkaf ostida!*) qariyb bir soat isitiladi. Uzoq vaqt isitilganda kumush tiosionati parchalanadi:

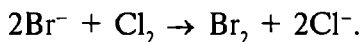


Kumush sianidi konsentrik HNO_3 da uzoq isitilganda sianid kislotasiga parchalanadi:

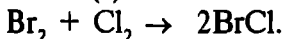


HSN qisman uchib va qisman parchalanib ketadi. Cho'kmada kumush bromidi va xloridi qoladi. Uni ajratib suv bilan yuvib, unga ammoniy karbonatning konsentrik eritmasi bilan ishlov beriladi. Kumush bromidi erimasdan cho'kmada qoladi, kumush xloridi esa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ kompleks birikma holida eritmaga o'tadi. Eritma kumush bromid cho'kmasidan ajratilgach, unga konsentrik HNO_3 eritmasidan 1—2 tomchi qo'shilganda, oq loyqa (yoki cho'kma) kumush xloridi hosil bo'lsa, tahlil etiluvchi dastlabki eritmada xlorid-ioni bo'lganini bildiradi.

Kumush bromid cho'kmasidan bromid-ionlari ochiladi. Buning uchun kumush bromid cho'kmasi suv bilan yuvilgach, unga yangi tayyorlangan xlorli suv, suyultirilgan H_2SO_4 va (bromni ekstraksiyalash uchun) xloroform qo'shiladi. Bromid-ionlari xlorli suv bilan Br_2 gacha oksidlanadi:



Hosil bo'lgan brom organik qatlarga o'tib sarg'ish - qo'ng'ir rang hosil qiladi. Xlorli suv keragidan ortiq bo'lganda, brom yanada oksidlanib sariq BrCl brom (I) xloridini hosil qiladi:



Organik qatlamni sarg'ish - qo'ng'ir rangi och sariqqa aylanadi. Shunday qilib, xlorid-ionlari bilan birgalikda bromid-ionlarni ham ochish mumkin.

Bajarish uslubi. Probirkaga 10 tomchi tekshiriluvchi eritmadan olib, 5 tomchi suyultirilgan HNO₃ va 10—15 tomchi AgNO₃ eritmasi qo'shilsa, kumush tuzlari aralashmasi, oq cho'kma hosil bo'ladi. Aralashma sentrifugalanadi va sentrifugat ajratiladi, cho'kma ikki marta ozroq distillangan suv bilan yuviladi (chayqatiladi va har gal chayindi sentrifugat tashlab yuboriladi). Cho'kmaga 8—10 tomchi konsentrik ammiak eritmasidan qo'shib aralashtiriladi. So'ngra aralashma sentrifugalanib hosil bo'lgan eritma cho'kmadan ajratiladi. Kumushning ammiakli kompleksi va Cl⁻, Br⁻, SCN⁻, CN⁻ anionlari bo'lgan sentrifugatga, kumush tuzlarining cho'kmasi hosil bo'lishi to'xtaguncha konsentrik HNO₃ tomiziladi. Aralashma sentrifugalanib, cho'kma sentrifugatdan ajratiladi va chinni kosachaga solib, 10—15 tomchi konsentrik HNO₃ qo'shilgach, (**mo'rili shka ostida!**) suv hammomida qariyb bir soat isitiladi. So'ngra qolgan qoldiqqa 5—8 tomchi suv qo'shib aralashtiriladi, sentrifugalanadi, AgCl va AgBr dan iborat cho'kma sentrifugatdan ajratib olinadi. Cho'kma 2—3 marta suv bilan yuviladi (har gal chayindi suv to'kib yuboriladi) va unga 6—8 tomchi ammoniy karbonatning to'yingan eritmasidan qo'shib aralashtiriladi. Eritmaga o'tgan kumush xloridi, kumush bromidi cho'kmasidan ajratilib, ikkala faza alohida tahlil etiladi.

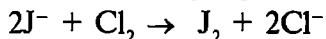
Eritmaga sekin tomchilatib konsentrik HNO₃ tomiziladi. Oq cho'kma AgCl hosil bo'lishi yoki eritmani loyqalanishi tahlil etiluvchi dastlabki eritmada xlorid-ionlari bo'lganini anglatadi.

Kumush bromid cho'kmasiga 2—3 tomchi suyultirilgan H₂SO₄, 8—10 tomchi xlorli suv, 3—4 tomchi xloroform qo'shib aralashma qattiq silkitiladi. Agar tahlil etiluvchi dastlabki eritmada bromid - ionlari bor bo'lsa, xloroform qatlami sarg'ish - qo'ng'ir yoki to'q sariq (Br₂ ning rangi) rangga bo'yilib, so'ngra och sariq (BrCl rangi) almashinadi. Rang almashinishi kuzatilmaganda

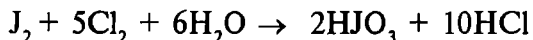
yana ozroq xlorli suv qo'shish kerak va organik qatlamning rangi o'zgarguncha, qattiq silkitish lozim.

Bromid va yodid-ionlarini ochish. Aralashmada SCN^- , Cl^- , Br^- , J^- ionlari birga kelganda bromid va yodid-ionlari yuqorida bayon etilgan tartibda ochiladi. Ammo bu ikki ionni oksidlovchi — odatda, xlorli suv yoki xloramin (“Yodid-ionlarining analitik reaksiyalari”ga qarang) ta'sirida ham ochish mumkin.

Buning uchun tekshiriluvchi eritmaning namunasiga yangi tayyorlangan xlorli suv, suyultirilgan H_2SO_4 va xloroform qo'shiladi. Avval yodid-ioni erkin yodgacha oksidlanadi:



Yod organik qatlamga o'tib, binafsha rang hosil qiladi. Xlorli suvdan qo'shish davom ettirilsa, yod rangsiz yodat-ionigacha JO_3^- oksidlanadi:



Organik qatlamning binafsha rangi o'chadi. Ayni vaqtda bromid-ionlari ham xlorli suv ta'sirida bromgacha oksidlanadi. Hosil bo'lgan brom xloroform qatlamida sarg'ish - qo'ng'ir rang hosil qiladi. Xlorli suv keragidan ortiq bo'lganda, yuqorida ko'rsatilganidek, brom xloridi BrCl hosil bo'lib, organik qatlamning sarg'ish - qo'ng'ir rangi och sariqqacha o'zgaradi.

Bajarish uslubi. Probirkaga 5—6 tomchi tahlil etiluvchi eritma, 1—2 tomchi suyultirilgan H_2SO_4 , 4—5 tomchi xloroform, 1—2 tomchi yangi tayyorlangan xlorli suvdan qo'shib qattiq silkitiladi. Agar organik qatlam binafsha rangga bo'yalsa, bu dastlabki tekshiriluvchi eritmada yodid-ionlari borligidan dalolat beradi. Xlorli suvni tomchilab qo'shishni davom ettirib, silkitilganda binafsha rang o'chadi. Shundan so'ng organik qatlamning dastlab sarg'ish-qo'ng'ir rangga, so'ngra esa och sariq rangga bo'yalishi dastlabki eritmada yodid ionini bilan birga bromid-ionlari ham bo'lganidan dalolat beradi.

Bromat-ionlarini ochish. Bromat-ionlari tahlil ettirilayotgan eritmaning alohida namunasiga, kislotali muhitda, bromid ionlari ta'sir etilganda, molekular brom ajralishiga ko'ra ochiladi (“Bromat ionini BrO_3^- — analitik reaksiyalari”).

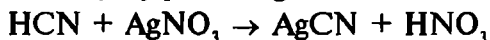


Brom hosil bo'lishi bromning qo'ng'ir bug'lari ajralishidan yoki qo'shilgan organik ekstragent (masalan xloroform)da sarg'ish - qo'ng'ir rang paydo bo'lishidan bilinadi.

Bajarish uslubi. Probirkaga tahlil etilayotgan eritmadan 3—4 tomchi, HCl eritmasidan 2—3 tomchi, 5—6 tomchi xloroform solib, 4—5 tomchi kaliy bromid KBr eritmasidan qo'shib aralashma silkitiladi. Agar aralashma ikki qatlarga ajragach, organik qatlamda sarg'ish - qo'ng'ir rang paydo bo'lsa, bu tahlil etilayotgan dastlabki eritmada bromat-ionlari bo'lganini bildiradi.

Sianid-ionini ochish. Sianid - ioni CN^- tekshiriluvchi eritmaning alohida namunalaridan ikki xil uslubda ochiladi:

a) **Birinchi uslub.** HCN juda kuchsiz kislota bo'lganligi sababli sianid anioni kuchsiz kislota muhitida ham sianid kislota holda siqib chiqariladi. Masalan, NaHCO_3 ta'sirida sirka kislotali muhitda sianid kislota bug'i ajralib chiqadi (isitilganda tezroq ajralib chiqadi). Ajralayotgan bug' tarkibida HCN borligi 16.1- rasmda tasvirlangan gazlarni aniqlovchi asbobda, 2-probirkaga quyilgan kumush nitrat AgNO_3 eritmasi, kumush sianidi AgCN cho'kmasi hosil bo'lgani sababli, loyqalanishiga ko'ra isbotlanadi:

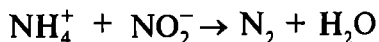


Bajarish uslubi. Barcha jarayonlar faqat mo'rili shkaf ostida bajariladi! 16.1- rasmda tasvirlangan asbobning 1-probirkasiga tahlil etilayotgan eritmadan 3—5 tomchi olib, oz miqdorda NaHCO_3 quriq tuzidan, 3—4 tomchi 30% sirka kislota qo'shib, gaz o'tuvchi naychali tiqin bilan darhol berkitiladi, naychanning ikkinchi uchi esa 2-probirkadagi kumush nitratni nitrat kislotali eritmasiga tushirilgan bo'ladi. 1-probirkaga ehtiyotkorlik bilan isitiladi. 2-probirkadagi eritmaning, oz eruvchan AgCN hosil bo'lishi hisobiga loyqalanishi, tahlil etiluvchi dastlabki eritmada sianid anionlari borligidan dalolat beradi.

b) **Ikkinchi uslub.** Sianid-ionlarini ko'k rangli berlin siri hosil bo'lish reaksiyasi bilan "Sianid ionining analitik reaksiyalari"da bayon etilganidek ham ochish mumkin, faqat KCN eritmasi o'miga tekshiriluvchi eritmaning namunasi olinadi.

Nitrit-ionini ochish. Nitrit ionini NO_2^- tahlil etilayotgan eritmaning alohida namunasiga Griss reagenti yoki antipirin (“Nitrit-ionining NO_2^- analitik reaksiyalari”da bayon etilgandek) ta’sir etib ochiladi.

Nitrit—ioni ochilgach, nitrat-ionini ochishga xalaqit berishi sababli, odatda u (NO_2^-) yo‘qotiladi. Buning uchun tahlil etiluvchi eritmaning ozroq hajmiga ammoniy tuzlari (masalan NH_4Cl) qo‘shib isitiladi, natijada nitrit-ion parchalanadi:



Nitrit ionini NO_2^- yo‘qotish uslubi (“Nitrit ionining analitik reaksiyalari”da bayon etilgan).

Nitrat-ionini ochish. Nitrat-ionlari nitrit-ioni yo‘qotilgan eritmadan “Nitrat ionlarining NO_3^- analitik reaksiyalari”da bayon etilgandek antipirin, difenilamin eritmalarini NaNO_3 yoki KNO_3 eritmalariga emas, balki tahlil etiluvchi eritmaning ayrim namunasiga ta’sir etib ochiladi.

Asetat-ionini ochish. Asetat - ion CH_3COO^- , tahlil etilayotgan eritmaning ayrim namunasidan sirka etil efiri hosil bo‘lish reaksiyasi asosida, o‘ziga xos hidiga ko‘ra ochiladi (“Asetat-ionining CH_3COO^- analitik reaksiyalari”ga qarang).

Bajarish uslubi. Probirkaga 6—8 tomchi tahlil etilayotgan eritmadan, 4—5 tomchi konsentrik H_2SO_4 , 6—8 tomchi etanol olib katalizator sifatida 1—2 tomchi AgNO_3 eritmasi tomiziladi. Aralashma suv hammomida sekin isitilganda, sirka-etil efiriga xos yoqimli hid seziladi.

Xalaqit beruvchi anionlar bo‘lmaganda asetat-ioni temir (III) xlorid ta’sirida ham ochilishi mumkin (“Asetat ionining CH_3COO^- analitik reaksiyalari”ga qarang).

18.3. Anionlar aralashmasini tizimli tahlili

Anionlar aralashmasi uchun kationlar aralashmasini tizimli tahlilida ko‘rganimizdek, umumlashgan va mukammal tizimli tahlil tartibi ishlab chiqilgan emas, biroq anionlar aralashmasi tizimli tahlilini ayrim variantlari taklif etilgan. Bu variantlarning

barchasida ham anionlarning bir qismi, kasrli usulda tahlil etilayotgan eritmaning ayrim namunasidan ochiladi. Guruh reagentlari, anionlar guruhlarini o'zaro to'liq ajratish uchun emas, balki tegishli guruh anionlarini eritmada mavjudligini aniqlash va qisman ajratish uchun ishlatiladi.

Farmatsevtik tahlilda, jumladan farmakopeya tahlilida ham anionlar aralashmasini tizimli tahlil tartibi amalda hech qachon qo'llanmaydi — anionlar ayrim analitik reaksiyalar vositasida ochiladi.

Umuman olganda, eritmadagi *anionlar aralashmasini* tizimli tahlilida bajariladigan amallar tartibi quyidagilardan iborat. Avval dastlabki sinovlar o'tkaziladi, keyin kasrli usulda tahlil etiluvchi eritmaning ayrim namunalarida ba'zi anionlar ochiladi, so'ngra anionlarni guruh reagentlar vositasida ayrim guruhlarga ajratib, ajratilgan cho'kmalar va eritmalardan har bir guruhga tegishli anionlar ochiladi.

Dastlabki sinovlar. Bunday sinovlar anionlar aralashmasini kasrli tahlilida (18.2.1 ga qarang) yozilganidek bajariladi. Kislotali sharoitda parchalanuvchi qarorsiz kislotani anionlari, oksidlovchi yoki qaytaruvchi anionlar, birinchi va ikkinchi analitik guruh anionlari, sulfat - anioni bor yoki yo'qligi aniqlanadi.

Ba'zi anionlarni kasrli usulda ochish. Dastlabki sinovlar natijalari asosida tahlil davomini aniq rejasiz tuziladi.

Tahlil etiluvchi eritmaning ayrim namunasidan, ochilishiga aralashmadagi boshqa anionlar xalaqit bermaydigan anionlar ochiladi. Bunda 18.2.2-bo'limda bayon etilgan analitik reaksiya va uslublar va kerak bo'lsa 16, 17- boblarda yozilgan boshqa analitik reaksiyalar ham qo'llanadi. Odatda, tahlilning mazkur bosqichida SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, (BO_2^-) , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , CN^- , SCN^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- va ba'zi boshqa anionlar ochiladi.

Tizimli tahlil tartibi. Tizimli tahlil tartibiga ko'ra, birinchi analitik guruh anionlarini qisman yoki to'liq ajratish uchun kalsiy asetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ yoki stronsiy nitrati $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ yoki bariy nitrati $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ to'yingan eritmaları qo'llaniladi. Ikkinchi analitik

guruh anionlarini cho'ktirish uchun AgNO_3 tuzini nitrat kislotadagi eritmasi qo'llanadi. Birinchi va ikkinchi analitik guruh anionlarini uchinchi analitik guruh anionlaridan ajratish uchun neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda Ag_2SO_4 eritmasi ta'sir ettiriladi. Bunday muhitda barcha birinchi va ikkinchi analitik guruh anionlarining kumushli tuzlari cho'kadi. Eritmada faqat uchinchi analitik guruh anionlari qoladi. Birinchi analitik guruh anionlarning umumiy cho'ktiruvchisi sifatida kuchsiz ishqoriy muhitda, kalsiy asetat eritmasi qo'llangan variantlardan birini ko'rib chiqamiz.

Tahlil etilayotgan dastlabki eritmada F^- , CN^- , SCN^- va BrO_3^- anionlaridan tashqari barcha guruh anionlari mavjud bo'lsin.

Tahlil etiluvchi eritmaning bir qismiga ($\text{pH} = 9-10$; agar $\text{pH} < 9$ bo'lsa, ammiak eritmasidan tomchilatib qo'shib, pH tegishli qiymatga keltiriladi) kalsiy asetat $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ to'yingan eritmasidan cho'kma hosil bo'lishi to'xtaguncha tomchilab qo'shiladi. Hosil bo'lgan oq cho'kma tarkibi, uni 1-cho'kma deb nomlaymiz, CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$, CaC_2O_4 aralashmasidan iborat bo'lishi mumkin. Eritmada, uni "1-eritma" deb nomlaymiz, qolgan barcha: SO_4^{2-} , S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- anionlar bo'lishi mumkin.

1-cho'kma va 1-eritmalar aralashmasi sentrifugalanadi, 1-cho'kmani 1-eritmadan ajratib olib, 2-3 marta distillangan suv bilan yuvib karbonat, sulfid ionlarini ochish asbobining 1 probirkasiga (18.1- rasm) o'tkaziladi va suyultirilgan HCl qo'shiladi. Karbonat ionini, 3-probirkadagi ohakli yoki bariyli suvni loyqalanishi, sulfid ion esa 2-probirkadagi KMnO_4 eritmasi rangini o'chishi ("Karbonat ionini ochish"ga qarang) asosida ochiladi.

1-probirkada qolgan eritmadan fosfat, arsenat, arsenit, borat va oksalat-ionlari yuqorida bayon etilgan uslubda ochiladi.

Kalsiylik tuzlar cho'ktirilgach, qolgan 1-eritma boshqa anionlarni ochish uchun ishlatiladi.

1-eritmaning alohida namunasidan sulfid ion, ammiakli muhitda rux tuzlari ta'sirida rux sulfidi ZnS oq cho'kma hosil bo'lishiga ko'ra ochiladi. Agar sulfid-ioni shu usulda ochilsa, 1-

eritmada qolgan boshqa anionlardan sulfid-ioni ZnS holda to'liq cho'ktirib olib tashlanadi. Sulfid ionlaridan tozalangan 2-eritmaning 2—3 tomchisiga 2—3 tomchi HCl eritmasidan qo'shib, suv hammomida sekin isitiladi, agar eritma loyqalansa, bu eritmada tiosulfat-ionlari borligidan dalolat beradi.

Yodid ionlari 2-eritmaning alohida namunasidan, yuqorida bayon etilganidek, ochiladi.

Agar yodid va tiosulfat ionlar ochilsa, ularni 2-eritmadan, nitrat kislota va natriy nitrit $NaNO_2$ to'yingan eritmasidan ta'sir ettirib, yodid va tiosulfat-ionlarni oksidlab yo'qotiladi. Eritma elementar oltingugurt ajralishi hisobiga loyqalanadi va yod hosil bo'lish hisobiga qo'ng'ir - sariq rangga bo'yaladi.

Yodni J_2 yo'qotish uchun aralashma isitiladi (isitilganda yod uchib ketadi). Yod to'la yo'qotilganini kraxmal bilan tekshiriladi. Aralashma sentrifugalanadi va oltingugurtning cho'kmasi sentrifugatdan ajratib tashlanadi. Sentrifugatga $AgCl$ va $AgBr$ cho'kmalarini hosil bo'lishi to'xtaguncha $AgNO_3$ ning nitrat kislotali eritmasidan tomchilab qo'shiladi. Cho'kma sentrifugada ajratib olinadi va unda bo'lishi mumkin bo'lgan Cl^- va Br^- anionlari yuqorida bayon etilganidek ochiladi.

Uchinchi analitik guruh (NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-) anionlarini ochish uchun tahlil etilayotgan dastlabki eritma (neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitli)ga kumush sulfati Ag_2SO_4 eritmasidan ta'sir ettiriladi. Natijada birinchi va ikkinchi analitik guruh anionlari kumushli tuzlari, neytral va kuchsiz ishqoriy muhitda oz erishi sababli, cho'kmaga tushadi. Eritmada uchinchi analitik guruh anionlari qoladi. Cho'kma sentrifugada ajratib tashlangach, qolgan eritmada bo'lishi mumkin bo'lgan NO_2^- , NO_3^- va CH_3COO^- anionlar ilgari bayon etilganidek ochiladi.

Yuqorida misol sifatida anionlar aralashmasini tizimli tahlil chizmalaridan biri qisqa bayon etildi, ammo shuning o'zi ham eritmada anionlarni tizimli tahlilining asosiy bosqichlari haqida tasavvurga ega bo'lish uchun kifoya qiladi. Tahlilni aniq tartibi, berilgan eritmada qanaqa ionlar bo'lishi mumkinligi haqidagi, dastlabki ma'lumot yoki farazlarga bog'liq bo'ladi.

16 va 17- boblarda, ochish uslublari va analitik reaksiyalari bayon etilgan anionlardan tashqari tekshiriluvchi obyektlarda boshqa: ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , JO_3^- , JO_4^- , SiO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ va hokazo anionlarni ochish zarurati amaliyotda uchrab turadi. Bu anionlar deyarli hamma vaqt u yoki bu analitik reaksiyalarni qo'llab, kasrli usulda (bu reaksiyalarni ko'pchiligi 14—17- boblarda yozilgan) yoki tahlil etiluvchi eritmada xalaqit beruvchi ionlar bo'lsa, ular yo'qotilgach ochiladi.

Anionlarni ochish uchun fizik va fizik-kimyoviy usullar — optik, xromatografik, elektrokimyoviy va boshqalar ham qo'llaniladi. Bu usullarning sifat tahlilga doir tasniflari 20- bobda keltirilgan.

*....barcha xatolardan saqlanishimizning kafolati yo'q.
Jorj Soros ("Mening falsafiy qarashlarim" 1996- y.)*

XIX BOB

KATION VA ANIONLAR ARALASHMASINING TAHLILI (Moddaning kimyoviy sifat tahlili)

19.1. Kirish

Mazkur bobda bayon etilgan, moddaning kimyoviy sifat tahlilidan maqsad, modda qanday kation va anionlardan tarkib topganligini aniqlash, ya'ni analitik reaksiyalar vositasida aralashmadagi har bir kation yoki anionni ochishdan iborat.

Aralashmadagi kation va anionlarni ochish uchun analitik reaksiyalardan tashqari, fizik-kimyoviy va fizikaviy usullar ham keng qo'llaniladi ular haqida keyingi 20- bobda bayon etiladi.

Tahlil etiluvchi namuna qattiq modda (bitta qattiq faza yoki bir necha xil qattiq fazalar aralashmasi) yoki cho'kmali hamda cho'kmasiz suvli eritma holda bo'lishi mumkin. Shuningdek, suvsiz erituvchidagi eritma holda ham bo'lishi mumkin, ammo aksariyat holda suvli eritmalar tahlil etiladi.

Gaz holdagi moddalarning tahlili mazkur darslikda keltirilmadi.

Tahlil etiluvchi qattiq modda tanlangan erituvchida (1- bob, 1.5.2. "Namunani eritish"ga qarang) eritiladi yoki soda, potash, natriy gidrosulfat, ishqor bilan suyuqlantirib, eriydigan holatga o'tkazilib, keyin eritiladi. Hosil bo'lgan eritmadan kation va anionlar ochiladi.

Agar tahlil etiluvchi namuna eritmasi cho'kmali bo'lsa, cho'kma eritmadan ajratib olinadi va tegishli erituvchi (CH_3COOH , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , zar suvi, ammiak, ishqorlar, kompleks hosil qiluvchi reagentlar eritmaları) ta'sirida eritiladi. Cho'kma keltirilgan erituvchilarda eritma uni qizdirib yoki biror reagent bilan suyuqlantirib, eruvchan moddaga aylantirildi, so'ngra suv yoki kislotada eritiladi. Shundan keyin bevosita cho'kmadan hosil bo'lgan eritmalar tahlil qilinadi.

Umumiy holda moddaning kimyoviy sifat tahlili quyidagi asosiy bosqichlar: moddani tahlilga tayyorlash va *o'rtacha, namuna hosil qilish* undan *esa tahlil uchun namuna* olish; dastlabki kuzatuv va sinovlar; tahlil etiluvchi namunani eritish hamda kationlar, anionlarni ochishdan iborat.

19.2. Moddani kimyoviy sifat tahlilga tayyorlash

Tahlil etiluvchi qattiq moddaning tashqi ko'rinishi, rangi, hidi, donadorligi (kukun, yirik yoki mayin zarralar aralashmasi) kristall yoki amorf fazalar mavjudligi sinchiklab kuzatiladi. Keyin namuna linza yoki mikroskop ostida kuzatiladi. Aksariyat hollarda, shunday tashqi kuzatuv natijasida modda bir jinsli yoki bir necha kristall yoki amorf fazalardan tarkib topgani, ularning o'lchamlari haqida tasavvur hosil bo'ladi.

Tahlil etilayotgan namunaning rangiga ko'ra unda mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan ba'zi kationlar haqida taxmin qilinadi. Agar tekshiriluvchi modda oq bo'lib, uning eritmasi rangsiz bo'lsa demak, unda rangli kationlar xrom (III) Cr^{3+} (ko'k-binafsha), marganes (II) Mn^{2+} (och pushti), temir (III) Fe^{3+} (sarg'ish-qo'ng'ir), kobalt (II) Co^{2+} (pushti), nikel (II) Ni^{2+} (yashil) mis (II) Cu^{2+} (ko'k) saqlanmaydi. Agar namuna rangli bo'lsa, unda rangli kationlardan biri mavjudligi taxmin qilinadi. Namunada bir necha rangli kationlar, bo'lganda turli rangdagi kationlarning kimyoviy tabiati, miqdoriy nisbatiga ko'ra, o'rtacha rang namoyon bo'ladi.

Tahlil etiluvchi qattiq namuna bir jinsli bo'lmasa va suvda yaxshi erimasa u bir jinsli bo'lguncha tuyiladi. Mayda zarralar oson aralashadi va yirik massali moddaga nisbatan tezroq eriydi. Tuyilgan namunadan analitik tarozida tortim olish tuyilmagan va yirik namunadan tortim olishga nisbatan oson kechadi.

Tahlil etiluvchi qattiq namuna sinchiklab kuzatilgach, chinni hovonchada tuyiladi maxsus elaklarda (1- bob, 1.3- jadvalga qarang) elanadi. Elakdan o'tmay qolgan yirikroq qismlari elakdan o'tadigan holga kelguncha qaytadan tuyilib elanadi. Hosil bo'lgan kukun (butun massasi bo'yicha bir jinsli bo'lishi uchun) yaxshilab

aralashtiriladi, soʻngra uning hajmi, choraklash usulida oʻrtacha namuna hajmigacha kichraytiriladi (1- bob, 1.5. “Namunani tahlilga tayyorlash”ga qarang).

Kimyoviy yarimmikrotahlilni toʻla-toʻkis bajarish uchun tahlilning konkret maqsadi va moddaning tabiatiga koʻra, 0,1 — 0,3 g *oʻrtacha namuna* va undan olinadigan 20 — 30 mg *analitik namuna* etadi.

19.3. Dastlabki kuzatuv va sinovlar

Gaz alangasini boʻyalishi. Uchi ilgak shaklida bukilgan platina yoki nixrom sim suyultirilgan HCl ga botirilib, keyin gaz alangasiga tutib tozalanadi va xona haroratigacha sovitiladi. Shunday usulda tozalangan platina yoki nixrom simini suyultirilgan HCl da namlab (baʼzan grafitli sterjen ham qoʻllanadi), uning uchida tahlil etiluvchi moddaning bir necha zarrasi olinadi va alangaga kiritiladi. Simning uchi moddaning tarkibidagi kationlar uchuvchan xlorid tuzlariga aylanishi uchun suyultirilgan HCl bilan namlanadi.

Alanga rangining oʻzgarishiga muvofiq (1- bob, 1.2- paragraf, 1.2-jadvalga qarang) namunada u yoki bu kation mavjudligi haqida fikr yuritiladi. Alangada sariq rang paydo boʻlishi natriy kationi borligidan; binafsha rang — kaliy; qizgʻish — gʻisht rang — kalsiy; qirmizi - qizil — litiy va stronsiy; yashil - sariq — bariy; yashil — bor, mis yoki vismut; och havo rang — qoʻrgʻoshin, qalay, mishyak, surma kationlari borligidan dalolat beradi.

Agar sinalayotgan namunada natriy kationlari juda koʻp boʻlsa, natriy ionlarining alangadagi ravshan sariq rangi boshqa kationlar rangidan ustun boʻlib, ularni niqoblab qoʻyadi. Bunday hollarda alanga sariq rangni oʻtkazmaydigan, koʻk shisha yoki koʻk rangli indigo prizmasi orqali kuzatiladi.

Agar tahlil etiluvchi namunaning eritmasi sinalayotgan boʻlsa, platina yoki nixrom simini eritma bilan hoʻllab alangaga kiritiladi. Aniqlanuvchi ionning eritmadagi konsentratsiyasi yetarli darajada yuqori boʻlsa, alangada tegishli rang paydo boʻladi. Agar alanga rangida (eritmadagi ion konsentratsiyasi yetarli darajadan kam boʻlgani sababli) keskin oʻzgarish kuzatilmasa, sinalayotgan

eritmaning ozroq hajmi, chinni kosachada, suv hammomida, quriguncha bug'latib, quruq qoldiq bilan yuqoridagi amal bajariladi.

Termik parchalanish mahsulotlarini sinash. Qattiq namunaning termoliz (qizdirish) mahsulotlarini tabiatiga ko'ra tahlil etilayotgan modda tarkibidagi, ba'zi kation va anionlarning borligini bilish mumkin.

Bu sinovni bajarish uchun sinalayotgan moddaning ozroq qismini issiqlikka chidamli (kvars shishadan yasalgan), uzunligi ~7 sm bo'lgan probirkaga solib, gaz alangasida (**mo'rili shikaf ostida**) qizdiriladi. Termik parchalanish natijasida namunadan termolizning gazzimon mahsulotlari chiqa boshlaydi va ularning bir qismi probirkaning yuqori qismida sovub kondensatlanadi.

Yodning binafsha rangli bug'larini ajralishi va ularni qo'ng'ir kristall holda kondensatlanishi yodid-ionlari yoki tarkibida yod bo'lgan anionlar borligidan dalolat beradi.

Yodning binafsha bug'laridan tashqari bromning qo'ng'ir bug'lari (bromid ionlari yoki boshqa bromli birikmalar termolizi), sariq qo'ng'ir rangli azot oksidlari (nitratlar va nitritlarni parchalanishi) va yana gaz holdagi CO⁻ (oksalatlarni parchalanishi) CO₂ (karbonatlarni parchalanishi), Cl₂ (xlorid-ionlari yoki xlorli birikmalardan), CO₂ (sulfit va tiosulfatlardan), O₂ (peroksidlar, xromatlar va dixromatlar) parchalanishi natijasida ajralib chiqishi mumkin.

Probirkaning ustki sovuq qismining ichki devorlarida suv tomchilarini hosil bo'lishi kristallizatsion suv yoki namunaning termoliz (gidroksidlar, nordon va asosli tuzlarni, organik birikmalarni parchalanish) mahsuloti bo'lishi mumkin.

Probirkaning ustki, sovuq qismi, devorlarida hosil bo'lgan bug' mahsulotining rangiga ko'ra, termoliz mahsulotlarining tabiati haqida, ba'zi taxminlar va farazlarni aytish mumkin.

Haydalgan bug' mahsulotining

rangi

Oq

Sariq

Ko'zgu yaltiroq'i

Taxmin etilgan termoliz

mahsulotlari

Ammoniy tuzlari, Hg₂Cl₂, HgCl₂,

As₂O₃, Sb₂O₃, HgJ₂, As₂S₃, S

Mishyak yoki simob

Fosfat va boratlik durlar rangi vositasida sinash. Modda namunasi natriy va ammoniy gidrofosfat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ yoki bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bilan aralashmasini gaz alangasida suyuqlantirib, hosil bo'lgan dur (rangli shishacha) rangiga ko'ra tekshiriluvchi namunada ba'zi kationlar mavjudligi haqida dastlabki ma'lumot olish mumkin. Hosil bo'lgan qaynoq, shishasimon tomchi — dur qattiq, tekshiriluvchi modda kukunidan sepib yana cho'g'latiladi. Natijada, rangsiz yoki tahlil etilayotgan moddada, qanaqa kationlar borligiga qarab, o'ziga xos rangli shishasimon dur hosil bo'ladi.

Natriy va ammoniy gidrofosfat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ gaz alangasida cho'g'latilsa, u termik parchalanib NaPO_3 tarkibli natriy metafosfat suyuqlanmasini hosil qiladi:



Natriy metafosfat suyuqlanmasi yuqori haroratda, tekshirilayotgan namuna tarkibidagi metall kationlari bilan rangsiz yoki rangli fosfatli durlar hosil qiladi.

Bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ gaz alangasida qizdirilganda suvini yo'qotib boratli suyuqlanmaga aylanadi. Bu suyuqlanma yuqori haroratda, tahlil etilayotgan namuna tarkibidagi metallar bilan rangsiz yoki rangli metaboratli durlar: $\text{Cu}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Cr}(\text{BO}_2)_3$, $\text{Ni}(\text{BO}_2)_2$ va hokazolar hosil qiladi.

Hosil bo'layotgan fosfatli yoki boratli durlarning rangi uning asosiy (fosfat yoki bura) tarkibiy qismiga bog'liq emas, balki kationning tabiatiga, haroratga va dur, gaz alangasi, oksidlovchi (alanganing yuqori qismi) yoki qaytaruvchi (alanganing markaziy) qismida hosil bo'lishga bog'liq. Durning rangi issiq holda bir xil, soviganda boshqa xil bo'lishi mumkin.

19.1-jadvalda misol tariqasida, fosfat va boratli durlarni qator elementlar bilan alangani oksidlovchi va qaytaruvchi qismlarida hosil qilgan ranglari keltirilgan.

Agar alangani oksidlovchi va qaytaruvchi qismlarida olingan dur qizdirilgan va sovitilgan holda ham rangsiz bo'lsa, dastlabki tahlil etilayotgan namunada mis, kumush, surma, vismut, titan, vanadiy, xrom, molibden, volfram, uran, marganes, temir, kobalt, nikel kationlari yo'qligidan dalolat beradi, ammo ishqoriy metallar, kalsiy, magniy, rux, kadmiy, aluminiy, qo'rg'oshin, qalay

kationlari bo'lishi mumkin. Agar sovitilgan dur oq (oq emal rangida) bo'lsa, unda stronsiy yoki bariy bo'lishi mumkin.

Tekshiriluvchi namuna tarkibida durga rang beruvchi bir necha xil kationlar bo'lganda, durning rangi, undagi kationlarning aralashmasidan iborat bo'lganligi sababli, kationlarni ochishga asos bo'la olmaydi.

19.1-jadval

Fosfat va boratli dur (shisha)larning ranglari

Element	Gaz alangasining oksidlovchi qismida		Gaz alangasining qaytaruvchi qismida	
	Qaynoq durning rangi	Durning sovitilgandan keyingi rangi	Qaynoq durning rangi	Durning sovitilgandan keyingi rangi
Cu	yashil	ko'k-havo rang	rangsiz yoki qizg'ish	qizil yoki qizil-qo'ng'ir
Ag	sarg'ish	xira	och kul rang	och kul rang
Sb, Bi	sariq	rangsiz	kul rang	kul rang
Ti	rangsiz	rangsiz	sariq	binafsha
V	qo'ng'ir-qizil	sarg'ish-to'q sariq	qo'ng'ir-yashil	qo'ng'ir-yashil
Cr	yashil	yashil	yashil	yashil
Mo	rangsiz	rangsiz	to'q-qo'ng'ir	yashil
W	rangsiz	rangsiz	ko'k	ko'k
U	sariq	sarg'ish-yashil	yashil	yashil
Mn	binafsha	binafsha	rangsiz	rangsiz (xira)
Fe	sarg'ish-qo'ng'ir	sarg'ish-qo'ng'ir yoki qizg'ish-sariq	sarg'ish-yashil	yashil
Co	ko'k-havo rang	ko'k-havo rang	ko'k-havo rang	ko'k-havo rang
Ni	qizil-qo'ng'ir	sarg'ish-qizil	kul rang (xira)	kul rang (xira)

Suyultirilgan va konsentrlangan sulfat kislotaning ta'siri

Suyultirilgan (~ 1 mol/l) sulfat kislotaning ta'siri. Suyultirilgan sulfat kislota kuchsiz; karbonat, sulfit, tiosulfat, sulfid, sianid, nitrit, asetat kislotalarni tuzlaridan siqib chiqaradi. Ajralib chiqqan, kislotali muhitda qarorsiz bo'lgan kislotalar uchib yoki gaz holida parchalanib ketadi. Ularning ba'zilari o'ziga xos rang yoki hidga ega.

Tahlil etiluvchi namunada karbonatlar bo'lsa, karbonat anhidridi CO_2 (rangsiz, hidsiz) gazi hosil bo'ladi; sulfit va tiosulfat-ionlari bo'lganda oltingugurt (IV) oksidi CO_2 , (gugurt yoqilgandagi hidli gaz) hosil bo'ladi; sulfidlar bor bo'lsa palag'da tuxum hidli vodorod sulfidi H_2S ; sianidlar bo'lganda — achchiq bodom hidli, sianid kislotasi HCN ; nitritlar bo'lganda (N_2O_4 bilan, $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ muvozanatda bo'lgan) azot (IV) oksidi qo'ng'ir rangli gaz hosil bo'ladi; asetat ionlari bo'lsa — sirka hidini namoyon etuvchi CH_3COOH kislotasi hosil bo'ladi.

Sinovni (**amallar faqat mo'rili shkafda bajariladi!**) o'tkazish uchun probirkaga ~0,01 g tahlil etiluvchi namunadan solib, tomchilab, suyultirilgan sulfat kislota qo'shiladi. Gaz ajralishi, tahlil etiluvchi namunada, yuqorida ko'rsatilgan, kuchsiz, qarorsiz, kislota anionlari borligidan dalolat beradi.

Konsentrik sulfat kislotaning ta'siri. Tahlil etiluvchi namunaga konsentrik sulfat kislota ta'sir ettirilganda florid, xlorid, bromid, yodid, tiosionat, oksalat, nitratlardan ham gaz mahsulotlar hosil bo'ladi.

Tahlil etilayotgan namunada floridlar bo'lsa, vodorod florid HF bug'lari: xloridlardan — HCl bug'lari va Cl_2 gazi; bromidlardan — HBr bug'i va sariq Br_2 gazi; yodidlardan — J_2 ning binafsha bug'i; tiosionatlardan — SO_2 gazi; oksalatlardan rangsiz is gazi CO va CO_2 gazlar hosil bo'ladi.

Mazkur sinov, konsentrik kislota tomchilari sochilish ehtimoli va zaharli gazlar ajralishi sababli, faqat mo'rili shkafda ehtiyotkorlik bilan bajariladi!

Tahlil etiluvchi moddaning oz (~0,01 g) qismini probirkaga solib, sekin, ehtiyotlik bilan tomchilab, konsentrik sulfat kislota qo'shiladi. Gaz ajralishi namunada yuqorida ko'rsatilgan anionlar borligini bildiradi.

Sulfat kislota sochilmasligi uchun mazkur tajribani quyidagicha bajarish mumkin. Suyultirilgan sulfat kislota bilan o'tkazilgan tajribadan qolgan probirkadagi qoldiqqa sekin tomchilatib, konsentrik sulfat kislota qo'shiladi. Konsentrik H_2SO_4 bir necha tomchisi qo'shilganda yana gaz va bug'lar ajralishi kuzatilsa, bu dastlabki namunada florid, xlorid, bromid, yodid, tiosianat, oksalat, nitratlar borligidan dalolat beradi.

19.4. Tahlil etiluvchi namunani eritish

Dastlabki kuzatuv va sinovlar, tahlil etiluvchi namunada u yoki bu kation va anionlar borligi haqida, ishonchli taxmin va xulosalar chiqarishga imkon beradi. Bu taxmin va xulosalar hamda kation va anionlarni namunada mavjudligi bevosita kasrli va tizimli tahlil natijasida isbotlanadi. Buning uchun tahlil etiluvchi qattiq namuna tegishli erituvchida eritiladi.

Tahlil etiluvchi moddaning turli erituvchilarda eruvchanligi uning alohida (2 — 3 mg) qismlarida tekshiriladi.

Suvda eritish. Suvdagi eruvchanlik, avvalo, xona haroratida (kerak bo'lsa) isitib, tekshiriladi. Buning uchun probirkaga tekshiriluvchi moddadan 2 — 3 mg solib, ~1,5 ml distillangan suv qo'shiladi, bir oz muddat aralashtiriladi. Olingan moddaning barchasi erib ketsa, tahlil uchun olingan moddaning ko'proq qismini, imkon qadar ozroq distillangan suvda eritib, tahlil uchun ishlatiladi. Tahlil etiluvchi qattiq moddaning bir qismi, kerak bo'lsa, takroriy, tekshiruv sinovlari uchun saqlab qo'yiladi.

Tahlil etiluvchi modda suvda to'liq erimasligi mumkin. Namunani suvda qisman bo'lsa-da, eriganligini tekshirish uchun aralashma sentrifugalanadi va sentrifugatning 3 — 4 tomchisini buyum oynasiga tomizib, quriguncha bug'latiladi. Agar buyum oynasida qattiq moddaning yuqi qolsa, bu modda suvda qisman eriganligidan dalolat beradi. Bunday holda tekshiriluvchi namunaning ko'proq qismiga distillangan suv qo'shib, yaxshilab aralashtiriladi, sentrifugalanadi va sentrifugat (suvli so'rim cho'kmadan ajratiladi. Cho'kma 3—4 marta oz miqdordagi distillangan suv bilan yuviladi, chayindi suvli so'rimga qo'shiladi.

Suvli so‘rim va chayindilar aralashmasi alohida tahlil etiladi, cho‘kma esa kislotalarda eritiladi.

Kislotalarda eritish. Tahlil etiluvchi modda suvda erimaganda yoki qisman erigan holda uni kislotalarda eruvchanligi sinaladi. Suvda erimas dastlabki namunaning 2—3 mg yoki qisman erigan holda sentrifugatdan ajratilgan, erimay qolgan namunaning 2—3 mg qismida kislotalarda eruvchanlik sinaladi.

Namunaning eruvchanligi, alohida probirkalarda; suyultirilgan sirka kislotada, suyultirilgan va konsentrlangan HCl va HNO₃ kerak bo‘lsa, zar suvi (xona haroratida yoki isitib), sinab ko‘riladi.

Sinovni bajarish uchun (**faqat mo‘rili shkafda!**) probirkalarga 2—3 mg qattiq tekshiriluvchi moddadan solib, tegishli kislotaning suyultirilgan yoki konsentrlangan eritmasidan bir necha tomchi tomiziladi va (CO₂, SO₂, H₂S, NO₂) gazlar ajralishi yoki ajralmasligi kuzatiladi. Agar modda xona haroratida erimasa isitiladi.

Namuna tegishli kislotada to‘liq erib ketgach, uning eritmasi tahlil uchun ishlatiladi.

Namuna HCl eritmasida ham HNO₃ eritmasida ham eruvchan bo‘lsa, nitratlar uchuvchanligi xloridlarga nisbatan kamroq bo‘lgani sababli, tahlil uchun nitrat kislotadagi eritma ishlatiladi.

Shunday qilib, kation va anionlar ochiladigan eritma, bir necha (suvli so‘rim va turli kislotalardagi) eritmalardan tarkib topgan bo‘ladi.

Natijada tahlil tartibi bir muncha osonlashadi, chunki eritish jarayonida ba‘zi, o‘zaro xalaqit beruvchi kation va anionlar bir-biridan qisman ajraladi.

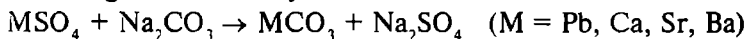
Tahlil etiluvchi namunaning tarkibida, suvda erimaydigan, qo‘rg‘oshin va uchinchi analitik guruh kationlarining sulfatlari bo‘lsa, ularga soda Na₂CO₃ yoki potash K₂CO₃ ning to‘yingan eritmasi bilan ishlov berib yoki Na₂CO₃ va K₂CO₃ tuzlari bilan suyuqlantirib, kislotada eruvchan karbonatlarga aylantirish mumkin.

Qo‘rg‘oshin sulfat konsentrik sulfat kislotada, qo‘rg‘oshin gidrosulfati Pb(HSO₄)₂ hosil qilib qisman eriydi. Shuningdek, kalsiy sulfat ham konsentrik H₂SO₄ eritmasida qisman eriydi.

Shuning uchun dastlabki qattiq namunaga konsentrik sulfat kislota bilan ishlov berilganda qo'rg'oshin va kalsiy kationlarining bir qismi eritmaga o'tib ketadi.

Qo'rg'oshin, kalsiy, stronsiy, bariy sulfatlarni karbonatlarga o'tkazish.

A) **Soda va potash bilan qaynatish.** $PbSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$ suvda erimas sulfatlar aralashmasiga (cho'kmada ularning hammasi emas, ayrimlari bo'lishi ham mumkin) Na_2CO_3 yoki K_2CO_3 to'yingan eritmasi (yoki ikkalasi)dan ortiqcha qo'shib suv hammomida ~5—10 daqiqa isitiladi va aralastiriladi. Sulfatlar karbonatlarga o'ta boshlaydi:



Natriy sulfat eritmada, qo'rg'oshin, kalsiy, stronsiy, bariy karbonatlari esa cho'kmada bo'ladi. Aralashma sentrifugalanib, sentrifugat to'kib tashlanadi. Sulfatlarni karbonatlarga to'liq o'tishi uchun bir marta isitib ishlov berish kifoya etmaydi. Shuning uchun bu amal 2—3 marta takrorlanadi. Har gal eritma cho'kmadan ajratilib, cho'kma distillangan suvda yuviladi va chayindida sulfat ionlar bor-yo'qligi $BaCl_2$ eritmasi bilan tekshiriladi. Cho'kmadan ajratib olingan chayindi suvga bariy xlorid eritmasi tomizilganda uning loyqalanmasligi, sulfat-ionlari yo'qligini bildiradi.

Shu tarzda hosil bo'lgan karbonatlar sirka kislotaning 2 molarlik eritmasida eritiladi. Hosil bo'lgan sirka kislotadagi eritma Pb^{+2} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlarini ochish uchun ishlatiladi.

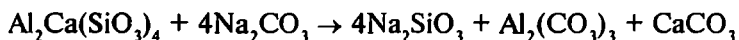
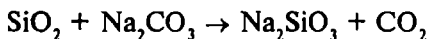
B) **Soda va potash aralashmasi bilan suyuqlantirish.** Chinni kosacha (yoki tigel)ga sulfatlar cho'kmasini solib massa jihatdan 10 marta ko'p soda va potash qo'shiladi. Suyuqlanguncha qizdiriladi. Suyuqlanish jarayonida sulfatlar karbonatlarga o'tadi. Suyuqlanma bir necha bor distillangan suvda qaynatiladi va natriy, kaliy sulfatlari va karbonatlari yuvib tashlanadi. Bunda har gal cho'kma eritmadan ajratiladi.

Suyuqlanmaga distillangan suv quyib qaynatish amali, undan ajratib olingan chayindi suv tarkibida sulfat-ionlari qolmaguncha (chayindi suvga $BaCl_2$ eritmasi qo'shilganda loyqalanmasligi kerak) davom ettiriladi.

Suv bilan bir necha marta qaynatib, sulfat-ionlaridan tozalangan, tarkibida qo'rg'oshin, kalsiy, stronsiy, bariy karbonatlari bo'lgan, suyuqlanma sirka kislotasi eritmasida eritiladi va unda Pb^{+2} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlari borligi tahlil etiladi.

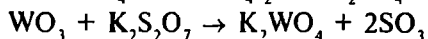
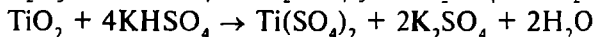
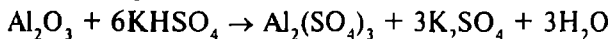
Qattiq moddani reagentlar bilan suyuqlantirish. Tahlil etiluvchi, suvda va kislotalarda erimaydigan qattiq namunani, suv yoki kislotalarda eriydigan mahsulotga aylantirish uchun, uni natriy va kaliy karbonatlaridan tashqari: ishqor, kaliy gidrosulfat $KHSO_4$, kaliy piro-sulfat $K_2S_2O_7$, shuningdek sodani oksidlovchilar ($KClO_3$, KNO_3 , $NaBiO_3$, Na_2O_2) bilan aralashmasi va boshqa (oltingugurt, kaliy sianid va hokazo) reagentlar bilan suyuqlantirish mumkin.

Masalan, kremniy (IV) oksidi va erimaydigan silikatlar soda va potash bilan (platina kosachada) suyuqlantirilsa, suvda eruvchan natriy va kaliy silikatlariga hamda tegishli karbonatlarga aylanadi:

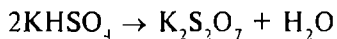


Sovitilgach qotishmaga suv bilan ishlov beriladi. Natriy silikati eritmaga o'tib, suvda erimas karbonatlar esa cho'kmada qoladi. Cho'kma HCl da eritiladi. Cho'kmada erimaydigan qoldiq sifatida kremniy kislotasi (iviq cho'kma hoida) qolishi mumkin. Uni konsentrik HCl bilan isitib (qayta bug'latib) yo'qotish mumkin. Natijada kremniy kislotasi suvsizlanib suvda erimas SiO_2 qoldiqqa aylanadi va eritmadan ajratib olib tashlanadi. Hosil bo'lgan eritmadan kationlar ochiladi.

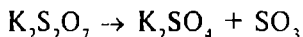
Aluminiy oksidi Al_2O_3 , temir (III) oksidi Fe_2O_3 , titan (IV) oksidi TiO_2 , sironiy (IV) oksidi ZnO_2 , xrom (III) oksidi Cr_2O_3 va hokazo erimas oksidlarni eruvchan birikmalarga aylantirish uchun ular, qopqoqlik kvarts tigel (kosacha)da $KHSO_4$ yoki $K_2S_2O_7$ bilan suyuqlantiriladi:



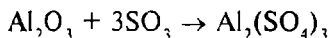
Suyuqlantirish jarayonida $KHSO_4$ kaliy piro-sulfat $K_2S_2O_7$ ga aylanadi:



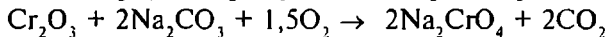
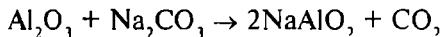
Hosil bo'lgan kaliy pirosulfat termolizga uchraydi:



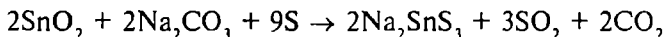
Ajralib chiqqan SO_3 metall oksidlarini eruvchan sulfatlarga aylantiradi, masalan:



Ba'zi oksidlar soda bilan suyuqlantirilganda ham eruvchan birikmaga aylanadi:



Qalay (IV) oksidi soda va oltingugurt aralashmasi bilan suyuqlantiriladi:



Natijada suvda eruvchan Na_2SnS_3 tiotuzi hosil bo'ladi.

Erimaydigan namunalarni eruvchan birikmalarga aylantirish uchun yana boshqa reagentlar biln qattiq fazalar aralashmalarini suyuqlantirish usullari ham ma'lum.

19.5. Kationlarni ochish

Dastlabki tahlil etiluvchi namuna eritilgach, bir yoki bir necha eritmalar hosil bo'lib, ulardagi kationlar 13- bobda bayon etilgan kasrli va tizimli usullarda tahlil etiladi.

19.6. Anionlarni ochish

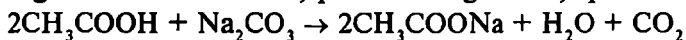
Anionlar dastlabki tahlil etiluvchi moddaning eritmasidan 18- bobda bayon etilgan tartibda ochiladi. Odatda, anionlarning tizimli tahlili bajarilmaydi, balki dastlabki kuzatuv va sinovlar hamda kationlarni ochish jarayonida to'plangan ma'lumotlar asosida, kasrli tahlil o'tkazish kifoya etadi.

Agar eritmada vodorod ionlari (N_3O^+) dan tashqari faqat natriy va kaliy kationlarigina bo'lsa (boshqa kationlar bo'lmasa), unda asosan, anionlar tahlil etiladi. Eritmada II—VI analitik guruh kationlari bo'lganda, odatda, ular, ba'zi anionlarni ochishga xalaqit

bergani sababli, ajratib tashlanadi. II—VI analitik guruh kationlarini soda yoki potash eritmalarini ta'sirida oz eruvchan karbonatlar holdida cho'ktirish yoki ion almashinish xromatografiyasi vositasida ajratish mumkin.

II—VI analitik guruh kationlarini oz eruvchan karbonatlarga o'tkazish. Dastlab, 18- bobda yozilgandek, tekshiriluvchi eritmaning alohida qismidan karbonat-va asetat-ionlari ochiladi.

So'ngra tahlil etilayotgan eritmaning (~30 tomchisiga) muhiti neytrallashguncha, tomchilab, suyultirilgan soda eritmasidan qo'shiladi, keyin yana 30 tomchi soda eritmasidan ortiqcha qo'shiladi. Aralashma qaynaguncha isitiladi va probirkadagi eritmaning hajmi kamayib qolmasligi uchun distillangan suvdan tomchilab qo'shib turib, 5 daqiqa qaynatiladi. Hosil bo'lgan aralashma sentrifugalanadi, cho'kma sentrifugatdan ajratib olinadi va (kerak bo'lsa) tahlilni davom ettirish uchun saqlab qo'yiladi. Sentrifugatga ortiqcha karbonat ionini yo'qotish uchun tomchilab suyultirilgan sirka kislotadan, $\text{pH} \approx 7$ bo'lguncha, qo'shiladi:



Hosil bo'lgan eritmadan anionlar ochiladi.

II—VI analitik guruh kationlari va litiyni karbonatlarga aylantirishni ularning eritmalarida emas, balki dastlabki qattiq namunasida ham amalga oshirish mumkin. Buning uchun ~0,2—0,3 g qattiq namunani, tigel yoki issiqlikka chidamli, kvarts stakanga solib, unga ~1 g Na_2CO_3 va ~5 ml distillangan suv qo'shiladi. Aralashma shisha tayoqcha bilan aralashirilgan holda taxminan 5 daqiqa qaynatiladi. Qaynatish vaqtida aralashmadagi suyuqlik hajmi kamayib qolmasligi uchun tomchilab distillangan suv qo'shib turiladi. So'ngra sentrifugada ajratib olingan cho'kma yuqorida yozilgandek sirka kislotada eritiladi.

Kationlarni ion almashinish xromatografiyasi usulida ajratish. Usulning mohiyati quyidagicha. Tahlil etiluvchi eritmaning muhiti $\text{pH} \approx 1,5-2$ bo'lguncha eritma muhitiga ko'ra HCl yoki NaOH ning suyultirilgan eritmasidan qo'shiladi. So'ngra bu eritma kislotali (H^+ shaklidagi) kation almashtiruvchi — kationit to'ldirilgan, ostki qismida jo'mrakli shisha naycha, xromatografik kolonka (ustun)dan o'tkaziladi. Eritma xromatografik kolonkadan o'tish

jarayonida undagi kationlar, kationitdagi H^+ - ionlari bilan almashinib, kationitning qattiq fazasida ushlanib qoladi. H^+ ionlari esa eritmaga — elyuatga — o'tib u bilan birga kolonkaning ostki qismidan yuvilib chiqadi. Shunday qilib, kolonkadan oqib chiqqan elyuatda vodorod kationidan boshqa kationlar bo'lmaydi, ya'ni elyuat, tahlil etilayotgan dastlabki mavjud bo'lgan anionlar kislotalarining aralashmasidan iborat bo'ladi. Boshqacha aytganda, barcha kationlar, kationitning qattiq fazasida ushlanib qolgani sababli eritma kationlardan butunlay tozalanadi.

Dastlabki eritmadagi anionlarning ba'zilar kolonkada qolib ketmasligi uchun kolonka distillangan suv bilan yuviladi. Kolonkadan chiqayotgan chayindi — elyuatga 2—3 tomchi metil oranj indikatorini tomizilganda, u barqaror sariq rang namoyon etmaguncha kolonkani yuvish davom ettiriladi.

Xromatografiya jarayonida eritma suyulib ketgani uchun elyuat va chayindi suvlar yig'indisi kerakli hajmgacha bug'latiladi. Hosil bo'lgan kislotali eritmadan anionlar ochildi.

Mazkur usulda vodoroddan tashqari, barcha kationlar eritmadan yo'qotiladi. Eritmaning muhiti kislotali, binobarin, uning tarkibida kislotali muhitda parchalanuvchi, kuchsiz kislota anionlarini bo'lishi mumkin emas. Bunday anionlar tahlil etiluvchi dastlabki eritmaning ayrim qismidan 18- bobda bayon etilganidek, ochildi.

Xromatografiyalash jarayoni tugallangach, kationit, yana avvalgi kislotali shakliga aylantiriladi regeneratsiyalanadi. Buning uchun kolonkadan 6 molarlik HCl eritmasining 20 millilitri, bir daqiqada 1—2 tomchi elyuat tomish tezligi bilan o'tkaziladi, so'ngra kolonkadan chiqayotgan chayindi suv tomchilariga 1—2 tomchi metil oranj qo'shilganda barqaror sariq rang hosil bo'ladigan holatgacha distillangan suv bilan yuviladi.

Regeneratsiya natijasida hosil bo'lgan elyuat va chayindi suvlar to'planadi hamda zarurat bo'lsa, undagi kationlar qo'shimcha tarzda tahlil etiladi.

*Ko‘p ulug‘lar borliq nadir bilishga
intilganlar
Bacha sirlar kalitini ilmda deb bilganlar.
Abdug‘ofir Sobir Mirzo “Insonnoma”
kitobidan*

XX BOB

FIZIKAVIY VA FIZIK-KIMYOVIY USULLARNI SIFAT TAHLILDA QO‘LLANISHI

20.1 Kirish

Sifat tahlilda, jumladan farmatsevtik tahlilda, ilgari boblarda bayon etilgan analitik reaksiyalardan tashqari, “Uskunaviy usullar” deb nomlanuvchi turli fizik – kimyoviy va fizikaviy usullar qo‘llanadi. Bunday usullarning eng ko‘p tarqalgan uch turi: *optik*, *xromatografik* va *elektrokimyoviy usullar* bo‘lib, boshqa turlari kamroq qo‘llanadi.

Fizik-kimyoviy va fizik usullarning nazariy asoslari hamda amalda qo‘llanishi, analitik kimyo kursining bu masalalarga bag‘ishlangan maxsus bo‘limida, miqdoriy tahlilga bog‘lab bayon etilgan. Bu bobda sifat tahlilda qo‘llaniladigan ba’zi *uskunaviy usullarning* imkoniyatlari haqida tasavvur beruvchi *qisqa tasniflar* bayon etiladi. Mustasno tarzda, farmakopeya sifat tahlilida keng qo‘llanishi sababli, IQ - spektroskopik usuli batafsil bayon etildi.

20.2. Tahlilning optik usullari

Tahlilning optik usullari, elektromagnit nurlar ta’sir etilgan moddaning optik: nurlanish, nur yutish, nurni tarqatish, qaytarish, sindirish, difraksiya, interferensiya yoki qutblantirish xossalari o‘lchashga asoslangan.

Elektromagnit nurlarni moddaga ta’sir etish tabiatiga ko‘ra tahlilning optik turlari: emission spektroskopiya, atom-absorbsion, molekular absorbsion spektroskopiya (fotometriya, fotoelektrokolorimetriya), luminescent, nefelometrik, turbodimetrik, refrakto-

metrik, interferometrik, polyarimetrik tahlil usullariga bo‘linadi. Bundan tashqari, nurni kombinatsion tarqatilishiga (raman samarasi) asoslangan spektral tahlil va elektromagnit maydonni moddaga ta‘sir etuvchi yadro magnit rezonans (YAMR), elektron - paramagnit rezonans (EPR), yadroviy gamma rezonans spektroskopiya (Messbauer samarasi) va hokazo turlari mavjud.

Bu usullarning barchasi ham sifat tahlilda birdek keng qo‘llanilmaydi. Masalan, farmakopeya tahlilida emission spektral tahlil atom-absorbsion, molekular absorbsion spektroskopiya, luminescent, refraktometrik, polyarimetrik tahlil EPR, YAMR spektroskopiya va boshqa optik usullar nisbatan oz qo‘llanadi.

Tahlilning optik turlarida qo‘llanadigan ba‘zi tushunchalar. Elektromagnit nurlarni (*energiya*), *to‘lqin uzunligi* (yoki *chastotalar*) bo‘yicha taqsimlanishi *spektr* deyiladi.

Atom va molekular spektroskopiya usulida moddaga yutilgan (absorbsion), ajralib chiqqan yoki undan tarqalgan (emission) nurlarni spektral tarkibi o‘rganiladi.

Absorbsion spektroskopiya — turli energiyalik nurlar to‘plami (spektri)ni moddaga tanlab (sektiv) yutilishiga asoslangan.

Emission spektroskopiya — qo‘zg‘algan energetik holatdagi modda energiyasini elektromagnit nurlar ko‘rinishida ajralib chiqishiga asoslangan.

Tahlilning optik usullarida qo‘llaniladigan ba‘zi o‘lchov birliklar. Kvant nazariyasiga ko‘ra sistemaga (molekula, atom, ion) energiya yutilganda yoki undan energiya ajralib chiqqanda energiya o‘zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu;$$

bunda: h — Plank doimiysi; ν — chastota, sm^{-1} ; E' va E'' — sistemaning qo‘zg‘algan va asosiy holatlardagi energiyasi.

Monoxromatik (to‘lqin uzunligi $\lambda \approx \text{const}$ o‘zgarmas) nur - kvant $h\nu$ energiyasi E , chastotasi ν , to‘lqin uzunligi λ va to‘lqin soni $\tilde{\nu}$ bilan tavsiflanadi:

$$E = h\nu = hc / \lambda = hc \tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = 1 / \lambda = \nu / c;$$

bunda: c — elektromagnit nurlarni vakuumda tarqalish tezligi (yorug'lik tezligi).

Polixromatik ($\lambda \neq \text{const}$) nurlar uchun yuqoridagi kattaliklarni bir qiymati emas, ma'lum oralig'i ko'rsatiladi.

Qo'llanayotgan spektr sohasiga ko'ra to'liqin uzunlik λ uzunlikning xalqaro o'lchovlar sistemasida (SI) qabul qilingan birligi metning o'nlik ulushlarida ifodalanadi. Ultrabinafsha (UB) va ko'rinadigan (K) soha nurlari — nonometrlarda ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), qisqa va o'rta infraqizil (IQ) soha nurlari — mikrometr (mikron)larda (mikron — $1 \text{ mkm} = 10^{-6} \text{ m}$) uzun IQ va mikroto'liqinlar soha nurlari mm va sm birliklarida ifodalanadi.

Elektromagnit to'liqinlar chastotasi teskari sekund c^{-1} yoki gers (Hz) larda ifodalanadi.

To'liqin soni $\tilde{\nu}$ teskari santimetr (sm^{-1}) larda yoki teskari metr (m^{-1}) larda o'lchanadi. To'liqin soni, $\tilde{\nu}$ uzunlik birligi (1 sm yoki 1 m) ga sig'adigan to'liqinlar sonini anglatadi.

Emission spektral tahlilda to'liqin uzunlik avvallari angstromda \AA ($1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ sm} = 10^{-4} \text{ mkm} = 10^{-1} \text{ nm}$) ifodalangan.

Elektromagnit nurlar uzun radio to'liqinlardan to qisqa γ nurlar oralig'igacha bo'lgan keng sohani qamrab olgan. Tahlilning optik turlarida bu sohaning mikroto'liqinlardan to qisqa UB nurlargacha bo'lgan kichik bir qismi qo'llanadi. 20.1 - jadvalda spektrni ana shu qismi tavsiflangan.

20.1 - jadval

Elektromagnit nurlar spektrining sohalari

Spektrning sohasi	To'liqin uzunligi λ , sm	To'liqin soni, sm^{-1}
Radioto'liqinlar		
Mikroto'liqinlar	$10 - 10^{-1}$	$10^{-1} - 10$
Uzun IQ	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$	$10 - 200$
O'rta IQ	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$	$200 - 5000$
Qisqa IQ	$2 \cdot 10^{-4} - 0,76 \cdot 10^{-4}$	$5000 - 13000$

Ko'rinadigan	$0,76 \cdot 10^{-4} - 0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$
Uzun UB	$0,4 \cdot 10^{-4} - 0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$
Qisqa UB	$0,2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$	$5 \cdot 10^4 - 10^4$
Rentgen va γ - nurlar		

Qaysi sohaning spektri o'rganilayotgan bo'lsa, shunga muvofiq ravishda **ultrabinafsha**, **ko'rinadigan**, **infraqizil**, **mikroto'lqinli** spektr nomlari bilan ataladi. Birinchi uch soha umumiy "**Optik spektrlar**" atamasi bilan nomlanadi. UB va ko'rinadigan sohani ba'zan "**UBI - soha**" deb atashadi (ya'ni, UB ko'rinadigan va infraqizil nurlar sohasi).

Optik usullarga aloqasi bo'lmagan mikroto'lqinli spektr hosil qilish uchun radiospektroskopiya usullaridan foydalaniladi.

20.2.1. Emission spektral tahlil

Bu usul qo'zg'atilgan holatdagi moddaning (masalan cho'g'langan plazma) atomlaridan chiqayotgan nurlarni tadqiq etishga asoslangan. Emission spektral tahlilning bir turi bo'lgan alanga fotometriyasida, qo'zg'atuvchi energiya manbai sifatida gaz alangasidan foydalaniladi.

Mazkur usul vositasida kimyoviy element, oddiy ionlar, radikallar (masalan, CN^1), eng oddiy (2 yoki 3 atomlik) molekulalar ularni nurlanish spektrlari asosida aniqlanadi. Modda gaz gorelkasi, elektr yoyi, gaz o'tadigan naychadagi elektr uchquni ta'sirida, nurlanadigan holatga qo'zg'atiladi. Natijada ayrim atomlarga tegishli **chiziqli**, ba'zi hollarda, bir necha atomlardan tarkib topgan molekula, ion, radikalga tegishli **bandli** (ya'ni, alohida chiziqlarni qo'shiluvidan hosil bo'lgan chiziqlar bog'lami) nurlanish spektrlari hosil bo'ladi va ular jadval yoki etalon spektrlar atlasiga qiyoslab tahlil etiladi.

Modda gaz alangasi yoki elektr uchquniga kiritilganda atomlarga parchalanishi **atomlanish** deyiladi.

Elektr yoyi, uchqun alanga ta'sirida atomning elektron energiyasi ortib, asosiy (qo'zg'alman) holatdan yuqori (qo'zg'algan) holatlarga o'tadi. Qo'zg'algan holatda atomning mavjudlik vaqti juda qisqa ($\sim 10^{-8}$). Atom qo'zg'algan holatdagi energiyasini nur ko'rishida tarqatib, (emissiya, rezonans nurlanish) o'zining dastlabki, asosiy holati yoki asosiy holatdan yuqoriroq bir energetik holatga qaytadi. Nurlanish spektrining ma'lum to'lqin uzunliklarida atomdan tarqalayotgan qo'zg'alish energiyasining har biriga xos chiziqlar paydo bo'ladi. Atomning qo'zg'algan energetik holatlari ko'p bo'lgani uchun nurlanish spektrida chiziqlar soni yuzta hatto mingta kuzatilishi mumkin.

Har bir atom qo'zg'algan holatlarning o'ziga xos to'plamiga ega bo'lib, u boshqa kimyoviy element atomining qo'zg'algan holatlar to'plamidan farq etadi. Shuning uchun har bir kimyoviy element atomining spektridagi chiziqlar **soni, o'rni, nisbiy intensivligi** ayni elementning o'ziga xosdir. Nurlanish spektridagi bunday xususiyat tahlil etiluvchi namunaning turli spektral asboblarda — spektrograf, spektrometrlarda yozib olingan, spektri asosida u yoki bu elementning sifat tahlilini amalga oshirishga imkon beradi.

Barcha kimyoviy elementlarning chiziqli spektrlari yaxshi o'rganilgan. Bunday spektrlar ma'lumotnoma, atlas, jadval va fotosuratlar holida nashr etilgan.

Har bir spektral chiziqning intensivligi nurlanayotgan atomlar konsentratsiyasiga bog'liq: nurlanuvchi atomlar konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, spektral chiziq intensivligi (yorqinligi) ham shunchalik katta bo'ladi. Har bir usulning sezgirlik chegarasi bo'lib, u spektral asbob seza oladigan, tahlil etilayotgan atomning minimal konsentratsiyasi bilan ifodalanadi.

Emission tahlilning sezgirlik katta, unda tekshiriluvchi namunadagi elementning $\sim 10^{-6}\%$ gacha bo'lgan miqdorini ham aniqlash mumkin.

20.2- jadvalda qator kimyoviy elementlar atomlariga xos spektral chiziqlarning holati (to'lqin uzunligi nanometrlarda) va shu chiziq asosida topiladigan elementning ochilish chegarasining

miqdoriy o'lchamlari (ochiluvchi elementning massa foizi) keltirilgan. Turli uslubiy takomillashtiruv natijasida sezgirlik 20.2-jadvalda ko'rsatilgan qiymatlaridan orttirilishi mumkin.

20.2- jadval

Qator kimyoviy elementlar atom spektrlaridagi ba'zi spektral chiziqlarning o'rni (to'lqin uzunligi λ , nm) va spektral chiziq bo'yicha elementni ochish sezgirlik chegarasi (w, %)

Element	λ , nm	w, %	Element	λ , nm	w, %
Li	670,8	10^{-4}	Sb	259,8	$3 \cdot 10^{-4}$
Na	589,0	10^{-5}	Bi	306,8	$3 \cdot 10^{-5}$
K	766,5	10^{-4}	Cu	324,8	10^{-4}
Mg	285,2	10^{-4}	Ag	328,1	$3 \cdot 10^{-5}$
Ca	422,7	10^{-4}	Zn	334,5	10^{-3}
Sr	421,6	$3 \cdot 10^{-4}$	Cd	228,8	10^{-3}
Ba	455,4	10^{-4}	Hg	253,7	$3 \cdot 10^{-2}$
B	249,7	10^{-5}	Cr	425,4	1^{-4}
Al	394,4	$3 \cdot 10^{-4}$	Mn	403,1	$3 \cdot 10^{-4}$
Sn	284,0	10^{-3}	Fe	372,0	$3 \cdot 10^{-4}$
Pb	405,8	$3 \cdot 10^{-4}$	Co	345,4	10^{-4}
P	214,9	10^{-3}	Ni	341,5	$3 \cdot 10^{-4}$
As	228,8	$3 \cdot 10^{-3}$			

Atom spektral tahlilda kimyoviy elementlar, spektral chiziqning ko'rinadigan sohadagi o'rni va rangini ko'rishga imkon beruvchi spektral asboblardan spektroskop, stiloskoplar vositasida vizual (ko'z bilan kuzatish) usulda ham ochilishi mumkin.

20.3- jadvalda ba'zi kimyoviy elementlarni vizual kuzatishda qo'llanadigan emission spektral chiziqlari keltirilgan.

Atom emission spektral tahlil eritma va qattiq namuna tarkibidagi metallarni ochish va aniqlashda ayniqsa keng qo'llaniladi.

Farmatsevtik tahlilda atom spektral tahlilning odatdagi, elektrik razryadli varianti juda oz qo'llanadi. Ko'proq (alangada qo'zg'atish) alangali fotometriya qo'llanadi.

20.3- jadval

Ba'zi kimyoviy elementlar spektral chiziqlarini (ko'rinadigan soha) atom emission spektrlardagi o'rni (to'lqin uzunligi λ , nm) va rangi

Element	λ , nm	Spektral chiziqning rangi
Li	670,8 610,4 433,4	Qizil (yorqin) To'q sariq
Na	589,6; 589,0	Sariq
K	625,0 404,4 404,7	Sariq (yorqin) Binafsha (yorqin) Binafsha
Mg	518,4; 517,3; 516,7	Ko'k-yashil
Ca	527,0; 526,6; 526,4 526,2 (ikkilangan: 526,22 va 526,17) 526,0	Yashil
Sr	460,7	Ko'k
Ba	553,6 493,4	Sarg'ish-yashil Ko'k (yorqin)
	455,4	Ko'k-binafsha
Sn	452,5	Ko'k
Pb	405,8	Binafsha
Zn	481,1; 472,2; 468,0	Havo rang
Cd	508,6	Yashil

Hg	574,1; 577,0 546,1 435,8; 434,8 404,7	Sariq Yashil Ko'k Binafsha
Cu	521,8; 515,3; 510,6	Yashil
Ag	546,6; 520,9	Yashil
Cr	520,8; 520,6; 520,5	Yashil
Fe	537,2; 532,8; 527,0	Yashil
Mn	482,4; 478,3; 476,6; 476,2; 475,4	Ko'k
Co	486,8; 484,0; 481,4	Yashil
Ni	547,7 508,1; 503,5 498,0	Yashil (yorqin) Sarg'ish-yashil Ko'k (yorqin)

20.2.2. Alangali fotometriya (alangali fotometriyasi)

Kimyoviy elementlarni ochish va aniqlash uchun alangali fotometriyaning ikki xil varianti qo'llanadi: alangali emission fotometriya (alangali emission tahlil) va alangali absorbsion fotometriya (alanga absorbsion, atom - adsorbsion tahlil). Bu usulning sezgirligi ancha yuqori bo'lib, atom yoki ionning ochilish minimal chegarasi 0,001 mkg/ml ni tashkil etadi.

Alangali emission fotometriya (spektrometriya). Yuqorida ko'rsatilgandek, bu usul emission spektral tahlilning bir ko'rinishidir. Tarkibida ochiluvchi yoki aniqlanuvchi kimyoviy element bo'lgan eritma alangaga oddiy moslama vositasida, aerosol holida kiritiladi. Alanganing haroratida tahlil etiluvchi modda parchalanib atomlarga ajraladi. Hosil bo'lgan atomlar qo'zg'algan holatga o'tib (qo'zg'algan holatda qisqa muddat bo'lgach) foton ko'rinishidagi qo'zg'alish energiyasini ajratadi, bu hol alanga fotometriyasida tegishli spektral chiziq ko'rinishida qayd etiladi.

Alanganing harorati ortgan sari qo'zg'algan atomlar soni ham orta boradi.

Amalda qo'llanadigan gaz aralashmalarini alanga harorati juda baland emas (havo atmosferasida $\sim 1900^{\circ}\text{C}$ dan 2250°C gacha, kislorod atmosferasida yoqilganda $\sim 2700^{\circ}\text{C}$ dan $\sim 4580^{\circ}\text{C}$ gacha). Shuning uchun atomlarda amalga oshadigan qo'zg'algan holatlar soni ko'p bo'lmagani sababli, nurlanish spektrida sanoqli spektral chiziqlar hosil bo'ladi va spektrni talqin etish osonlashadi. Elektr yoyi ta'sirida hosil bo'lgan emission spektrda chiziqlarni ko'pligi va ustma-ust tushgani ular talqinini qiyinlashtiradi. Alangali fotometriyada, odatda, havoning asetilen bilan aralashmasi ($\sim 1840^{\circ}\text{C}$) yoki kislorodning asetilen bilan aralashmasi ($\sim 2955^{\circ}\text{C}$) ishlatiladi.

Atom spektrda chiziqlarni talqin etish emission spektrlarni boshqa turlaridagi kabi bajariladi.

Alangali atom - absorbsion fotometriya (alangali atom-absorbsion spektrometriya). Usulning mohiyati quyidagicha:

Tarkibida aniqlanuvchi kimyoviy element (natriy, kaliy va hokazo)ni saqlagan moddaning eritmasi aerazol holda alangaga purkaladi. Alanganing yuqori harorati ta'sirida tahlil etilayotgan namuna parchalanib atomlarga ajraladi. Alangadan aniqlanuvchi elementning rezonans nurlanishiga mos, qo'zg'atuvchi nur o'tkaziladi. Qo'zg'atuvchi nur manbayi sifatida aniqlanuvchi element atomlarini rezonans qo'zg'alishiga mos keladigan nur chiqaruvchi lampa ishlatiladi. Namuna parchalanishi natijasida alangada hosil bo'lgan element atomlari (agar qo'zg'almagan asosiy energetik holatda bo'lsa) faqat shu elementga xos rezonans nur fotonlarinigina yutadi. Masalan, qo'zg'almagan natriy atomlari boshqa kimyoviy elementlar emas, balki aynan natriy atomlarining rezonans nurlarinigina yutadi.

Qo'zg'almagan atomlarga qo'zg'atuvchi nur qisman yutilishi hisobiga yorqinligi, alagadagi aniqlanuvchi element atomlarini konsentratsiyasiga bog'liq ravishda kamayadi. Aniqlanuvchi ion konsentratsiyasi qanchali yuqori bo'lsa, alangadan o'tgan nurning yorqinligi shunchalik kamayadi.

Qo'zg'atuvchi manbadan chiqqan nur yorqinligi alangadan o'tgach *kamaymasa* bu hol tahlil etilayotgan namunada, rezonans nurlanishi qayd etilayotgan element yo'qligidan dalolat beradi.

Alangada tahlil etilayotgan moddadan o'tgan rezonans nur *yorqinligini kamayishi* tahlil etilayotgan namunada tekshirilayotgan element mavjud ekanligini bildiradi.

Aniqlanuvchi elementning tahlil etilayotgan eritmadagi konsentratsiyalarining ma'lum oralig'ida *rezonans nur yorqinligini kamayishi alangadagi nur yutuvchi atomlar soniga, binobarin, eritma konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib*, ya'ni konsentratsiya ortganda nurni yutilish miqdori ortadi va alangadan o'tgan nur yorqinligi kamayadi. Tahlil etiluvchi namunadagi elementning miqdoriy tahlili shunga asoslangan.

Atom - abosorbsion spektroskopiya - farmakopeya usuli bo'lib, dori vositalardagi elementni ochishga nisbatan uning miqdorini aniqlash uchun ko'proq qo'llanadi. Masalan: vismut nitrat asosli tuzi $4\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot \text{BiOOH}$ tarkibidagi ishqoriy va ishqoriy yer metallari, mis, kumush, qo'rg'oshinlarni aniqlashda qo'llanadi.

20.5- jadvalda misol sifatida ba'zi elementlarni alanga fotometriya usulida tahlil etilishi uchun tavsiya etilgan atom spektral chiziqlarining to'lqin uzunlik qiymatlari keltirilgan.

20.5- jadval

Alanga - fotometriya usulida (aseton + havo alangasi va shisha optikali spektrofotometrda) ba'zi elementlarni ochish va aniqlash uchun tavsiya etilgan, spektrning ko'rinadigan sohasidagi, atom spektral chiziqlarning to'lqin uzunliklari, λ

Element	λ , nm	Element	λ , nm	Element	λ , nm
Li	670,8	Cs	422,7; 622,0	P	548,0
Na	589,0—589,6	Sr	460,7	Cr	425,4
K	766,5—769,9	Ba	870,0	Mn	403,1—413,4
Mg	384,0	B	545,0-548,0	Fe	386,0

20.2.3. Ultrabinafsha va ko‘rinadigan sohasidagi (~185— 760 nm) molekular absorbsion spektral tahlil (spektrofotometriya)

Usulning asosi miqdoriy tahlil kursining uskunaviy usullar bo‘limida batafsil bayon etiladi.

Bu yerda usulning sifat tahlildagi ayrim imkoniyatlarinigina ko‘rsatib o‘tamiz. Spektrofotometriya usuli ultrabinafsha (UB) va ko‘rinadigan (K) soha (UBK = 185 — 760 nm) elektromagnit yorug‘lik nurlarini moddaga selektiv, ya‘ni tanlab yutilishiga asoslangan.

Optik spektrni to‘lqin uzunligi 760 dan ~106 nm gacha bo‘lgan infraqizil (IQ) soha nurlarini sifat tahlilda qo‘llanishi mazkur bobning keyingi paragrafida bayon etiladi.

Spektrofotometriya usulining tub mohiyati quyidagidan iborat.

Chulg‘am lampasidan chiqayotgan, ko‘rinadigan (K), vodorod yoki deyeriy lampasidan chiqayotgan ultrabinafsha (UB), qo‘zg‘atuvchi nurlar spektrofotometrning kirish tirqishiga yo‘naltiriladi va monoxromatorida spektrga ajraladi. Tahlil amaliyotida qo‘llanayotgan spektrofotometrlar aralash (polixromatik) nurlarni, kvarts prizma yoki difraksion panjara vositasida, 0,2 — 5 nm aniqlikda, *monoxromatlash* (yorug‘lik nurlarini to‘lqin uzunligiga ko‘ra ajratish) qobiliyatiga ega. Bir-biridan ajratilgan *monoxromatik* (bir xil to‘lqin uzunlikdagi) nurlar birin-ketin, tiniq optik shisha (yoki kvarts)dan yasalgan, qalinligi aniq va o‘zgarmas, *kyuveta* deb ataluvchi idishga quyilgan tekshiriluvchi eritmadan o‘tkaziladi. Eritma quyilgan kyuvetadan o‘tayotgan yorug‘likning tekshiriluvchi modda elektronlarini qo‘zg‘alish energiyasiga mos kelgan qismi moddaga selektiv yutiladi, boshqa to‘lqin uzunlikdagi elektromagnit nurlar esa yutilmasdan o‘tib ketadi. Eritma quyilgan kyuvetadan chiqqan yorug‘lik spektrofotometrning fotoelementiga yo‘naltiriladi va ravshanligi o‘lchanadi. Shunday qilib, eritmadan o‘tgan yorug‘lik ravshanligini to‘lqin uzunligiga bog‘liqlik spektral egrisi yozib olinadi. Ordinata o‘qiga fotoelementda qayd etilgan yorug‘likning o‘tish foizi (T%) yoki eritmaning optik zichligi (A) qiymatlarini abssissa o‘qidagi, nurlar to‘lqin uzunliklari (λ , nm) yoki to‘lqin sonlari (ν , sm^{-1}) dan bog‘liqlik egrisi *spektral egrilik* deyiladi.

Spektral egrilikdan tekshiriluvchi moddaga xos, ya'ni uni tavsiflovchi maksimal yutilgan nurning to'liq uzunligi (λ_{\max} , nm) yoki to'liq soni ($\tilde{\nu}_{\max}$, sm^{-1}) yozib olinadi.

Odatda, spektrofotometrlarda spektral egrilikdagi maksimum yoki minimumlar ± 2 nm aniqlikda qayd etilishi farmakopeya tahlili talablariga mos keladi.

Tahlil etiluvchi moddani tavsiflovchi, alohida to'liq uzunlikdagi nurni (boshqalariga nisbatan) ko'proq yutishi modda elektronlarini qo'zg'alishi, ya'ni asosiy holatdan qo'zg'algan holatlarning biriga o'tishi natijasida sodir bo'ladi. Uy haroratida modda asosiy (qo'zg'almagan) elektron holatda bo'ladi. Tekshiriluvchi eritma quyilgan kyuvetadan o'tkazilayotgan yorug'lik nurlaridan alohida to'liq uzunlikdagi nur yutilgach, modda asosiy holatdan yuqoriroq energetik holatga o'tadi. Bunday elektron o'tish energiyasi elektromagnit to'liqlarning ultrabinafsha va ko'rinadigan (UBK) sohaga mos kelgani sababli aksariyat moddalarning elektron spektrlari aynan shu spektral sohada o'rganiladi.

Turli kimyoviy moddalarning asosiy va qo'zg'algan elektron holatlarining tabiati, har bir moddaning o'zigagina xos bo'lgani uchun ular har xil to'liq uzunlikdagi yorug'lik nurlarni yutadi.

Tarkibida bir xil tuzilishdagi xromofor guruhlar (masalan, bir xil aromatik, geterosiklik, ion yoki funksional guruh) bo'lgan moddalarning elektron spektrlarida ayni guruhlarni tavsiflovchi yutilish bandlari taqriban bir sohada namoyon bo'ladi. Tavsifiy bandlarni holati (ya'ni, maksimal yutiladigan nur to'liq uzunligi) erituvchi ta'sirida biroz o'zgarishi mumkin. Yutilish elektron spektri moddaning kimyoviy tabiatiga ko'ra bir yoki bir necha yutilish bandlaridan iborat bo'lishi mumkin.

Elektron spektrdagi har qaysi band o'zining holati (ya'ni, maksimal yoki minimal yutilayotgan nur to'liq uzunligi) dan tashqari intensivligi bilan ham tavsiflanadi. Ayni to'liq uzunlikdagi nurning yutilish (miqdori) intensivligi optik zichlik A yoki yutilish (so'nish) koeffitsiyenti E bilan tavsiflanadi.

Monoxromatik nurning yutilishi quyidagicha ifodalanadi:

$$J = J_0 e^{-k \cdot c \cdot l}; \quad (20.1)$$

bunda: J_0 — tahlil etiluvchi eritma quyilgan *kyuvetaga tushayotgan* monoxromatik nurning ravshanligi; J — eritma quyilgan *kyuvetadan chiqayotgan* ayni to‘lqin uzunlikdagi nurni ravshanligi ($J < J_0$); k — yutilish koeffitsiyenti; c — tahlil etilayotgan eritmada erigan moddaning konsentratsiyasi; l — nur yutilayotgan eritmaning qavat qalinligi (kyuvetadagi eritma qalinligi, kyuveta ichki devorlari orasidagi masofa, santimetrda); e — natural logarifm asosi.

20.1- tenglama Buger - Lambert Beer qonunining eksponensial shaklidir. 2- bobda ko‘rsatib o‘tilganidek, bu qonunni P.Buger (1729) ixtiro etgan va so‘ngra I.G.Lambert (1760), F.Beer (1852) va F.Bernar (1852) o‘rganib chiqishgan.

Ammo, farmakopeya va spektral tahlilda qonunning eksponensial shakli (20.1) qo‘llanmaydi, balki uni logarifmlash natijasida hosil bo‘lgan quyidagi shakli qo‘llanadi:

$$A = E \cdot C \cdot l; \quad (20.2)$$

bunda: $A = \lg(J_0/J)$ — eritmaning ayni to‘lqin uzunlikdagi optik zichligi (avvallari bu kattalik lotincha D harfi bilan belgilangan); $E = K/2,3$ — nurni so‘nish koeffitsiyenti.

Agar C — konsentratsiya mol/l, kyuveta qalinligi, l — santimetrda ifodalansa, E — koeffitsiyent o‘lchami — $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sm}^{-1}$ bo‘ladi. U holda E — kattalikni yutilishni molar koeffitsiyenti yoki so‘nishning molar koeffitsiyenti deb ataladi. Spektrofotometrik tahlilda yutilish bandlarini molar koeffitsiyenti $E = 10^2 - 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sm}^{-1}$ qiymatlarga ega bo‘ladi.

Ko‘p hollarda so‘nish koeffitsiyentini E yutilish yoki nurning yutilish koeffitsiyenti deb nomlashadi. Aslida so‘nish koeffitsiyenti E va yutilish koeffitsiyenti K turli kattalik bo‘lib, ular orasida ($E = K/2,3$) bog‘lanish mavjud. Amalda bu atama noaniqlik, gap nima haqida borayotgani aniq bo‘lgani uchun anglashilmovchilik yoki jiddiy xatoga sabab bo‘lmaydi.

20.6 va 20.7- jadvallarda elektron spektrlardagi ionlar va xromoforlarni tavsivlovchi yutilish bandlarining asosiy o‘lchamlari keltirilgan. Yutilish bandining holati va intensivligi erituvchining hamda kationni qurshab turgan anorganik anion yoki organik molekula tarkibidagi xromofor guruhlarning tabiatiga bog‘liq.

Farmakologik tahlilda nur yutilishining asosiy qonuni quyidagi ko‘rinishda ham qo‘llaniladi (20.3).

20.6-jadval

Ba’zi anorganik ionlarni o‘ziga xos yorug‘likni yutish tavsifiy bandlari (har bir ion uchun barcha yutilish bandlari to‘liq keltirilmagan)

Ion	λ_{\max} , nm	E_{\max} , $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sm}^{-1}$	Ion	λ_{\max} , nm	E_{\max} , $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sm}^{-1}$
Cl^-	181	10000	NO_2^-	210	5380
Br^-	199,5 190	11000 12000	NO_3^-	193,6	8800
J^-	226	12600	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$	248	4000
OH^-	194 187	12600 5000	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	440	
SH^-	230	8000	MnO_4^- (pH < 1)	528 310 225	~2000 ~1500 >3000
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	220	4000			

20.7- jadval

Ba’zi xromoforlarning o‘ziga xos yorug‘likni yutish tavsifiy bandlari

Xromofor	λ_{\max} , nm	E_{\max} , $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sm}^{-1}$
C = C	180	10000
C = C — C = C	220	20000
C = C — C = O	240	15500
C = S	240	10000
C_6H_6 (benzol)	250	7000
C_{10}H_8 (naftalin)	275	5000

$$A = E_{1,sm}^{I\%} C\% l \quad (20.3)$$

bunda: $E_{1,sm}^{I\%}$ — yorug‘likni solishtirma yutilish koeffitsiyenti (yorug‘likni solishtirma so‘nish koeffitsiyenti, solishtirma ekstinksiya koeffitsiyenti deb nomlash to‘g‘riroq bo‘ladi); $C\%$ — eritmani (100 ml eritmada erigan moddaning gramm miqdori, ya‘ni foizlarda ifodalangan konsentratsiya); l — yorug‘lik o‘tayotgan, eritma quyilgan kyuvetaning qalinligi, sm.

Optik zichlik, yorug‘likni yutilish, so‘nish koeffitsiyentlari, yorug‘lik yutilayotgan modda va erituvchining tabiati, kyuvetadan o‘tayotgan nurning to‘lqin uzunligi va haroratga bog‘liq.

Sifat tahlilda muayyan moddaning tavsiflash uchun yutilish spektrining maksimum yoki minimumlariga to‘g‘ri kelgan nurning to‘lqin uzunligidan foydalaniladi.

Buning uchun tahlil etiluvchi modda eritmasini USB spektri spektrofotometrda yozib olinadi va eritmada mavjudligi taxmin qilinayotgan moddaning spektriga solishtiriladi. Ochilishi lozim bo‘lgan biror tarkibiy qismni tahlil etiluvchi eritmada mavjudligini isbotlash uchun tekshiriluvchi dori preparat tarkibiga kiruvchi farmakologik faol modda sifat va miqdorini nazorat etishda shunday usuldan foydalaniladi. Bunday hollarda ochiluvchi tarkibiy qismni eritmada mavjudligi boshqa usullar, masalan, analitik reaksiyalar vositasida ham isbotlanishi lozim.

Optik zichlikdan tashqari eritmani yorug‘likni *o‘tkazuvchanligi* T qiymatidan ham foydalaniladi. O‘tkazuvchanlik kyuvetaga tushayotgan nur intensivligiga nisbatan foiz hisobida:

$$T = (J/J_0) \cdot 100\%$$

yoki J_0 ulushlarida quyidagicha ifodalanadi:

$$T' = J/J_0$$

Optik zichlik va o‘tkazuvchanlik T orasida quyidagicha bog‘lanish bor:

$$A = 2 - \lg T \text{ va } A = -\lg T'$$

Spektrofotometrik tahlillar, odatda, optik zichligining qiymati $A = 0,2 - 0,8$ oralig‘ida bo‘lgan eritmalarda olib boriladi, chunki aynan shu oraliqda o‘lchangan optik zichlik qiymatlarida xato kam bo‘ladi.

Molekular absorbsion spektral tahlil — farmakopeya usuli bo‘lib, ko‘pchilik dori preparatlarini shifobaxsh tarkibiy qismi va dori shaklining ham sifat va miqdoriy tahlilida qo‘llaniladi.

Anorganik va organik birikmalarning UBK soha yutilish spektrlaridagi tavsifiy yutilish bandlarining o‘lchamlari turli bildirgich, katalog va atlaslarda nashr etilgan.

20.2.4. Infraqizil spektroskopiya

Infraqizil (IQ) va yorug‘likni kombinatsion tarqalish (KR) — tebranma spektroskopiya usullari suyuq, qattiq va gazsimon moddalarni sifat hamda miqdoriy tahlilida keng qo‘llanadi.

Har bir modda o‘zigagina xos bo‘lgan, IQ — yutilish spektriga ega. IQ — nurlar yalpi sohasi bo‘yicha IQ spektri aynan bir xil bo‘lgan ikki xil modda mavjud emas. Agar ikki yoki undan ortiq tekshiriluvchi obyekt IQ spektrlari aynan bir xil bo‘lsa, bu o‘sha (modda) obyektlarning bir xilligidan dalolat beradi. Agar ikkita tekshiriluvchi namuna IQ spektrlari farq etsa, bu namunalardagi moddalar har xil degan xulosa chiqarish mumkin.

Bitta moddaning turli kristall modifikatsiyalari, izomerlarini IQ spektrlari o‘xshash bo‘lsa-da, aynan bir xil bo‘lmaydi. Bir moddaning faqat optik izomerlarigina bir xil IQ spektrga ega bo‘ladi.

Barmoq izlari bir xil bo‘lgan ikki inson mavjud bo‘lmasligiga nisbat berib ba‘zan IQ spektrlarni “barmoq izlari” deb atashadi. IQ spektrlarni $\sim 700\text{--}1500\text{ sm}^{-1}$ oralig‘i “barmoq izlari” sohasi deb hisoblangan bo‘lsa, hozir IQ spektroskopiyaning rivojlanishi natijasida bunday nom bilan kengroq ~ 400 dan $\sim 4000\text{ sm}^{-1}$ gacha bo‘lgan soha ataladigan bo‘ldi.

IQ spektroskopiya farmakologik faol dori moddalarni ayniyatlashda keng qo‘llanishi sababli (IQ- spektroskopiya — farmakopeya usuli), mazkur bo‘lim boshqa usullarga nisbatan kengroq yoritildi.

Tebranma spektroskopiya zamonaviy fizika, kimyo, farmatsiya va texnikada qo‘llaniladi. XX asming ikkinchi yarmida fanning yangi — spektral usullarni kimyoviy muammolarni yechishga tatbiq etuvchi, *spektrokimyo* bo‘limi vujudga keldi. IQ spektroskopiya

usullarining kimyo fanida keng qo'llanishining ikki sababi bor. Birinchidan — IQ spektroskopiya usullari modda molekulasining tuzilishi va tarkibiga doir muammolarning hal qilish imkonini beradi. Ikkinchidan — keyingi o'n yillikda turli mamlakatlarda murakkab bo'lmagan, ishlatilishi qulay, IQ — spektrofotometrlar sanoat miqyosida ishlab chiqarila boshlandi. XX asrning 70-yillaridan boshlab kombinatsion tarqalish (рассейание) spektrometrlari (KR) ham chiqarila boshlandi.

Tebranma spektroskopiyani ikkala IQ va KR (ruscha qisqartma “комбинационной рассеяний”) turlari muayyan bir moddaning tahliliga barobar qo'llanganda sifat va miqdoriy tarkib haqida to'liq ma'lumot olinadi.

Usulning nazariy asoslari haqida tushuncha. An'anaga ko'ra IQ spektroskopiyada nurning to'lqin uzunligi mikronlarda (mkm, μ) to'lqin soni esa teskari santimetr (sm^{-1}) da o'lchanadi. Amalda to'lqin sonini “chastota” deb nomlashadi (masalan, “to'lqin soni 1600 sm^{-1} ” o'miga “chastotasi 1600 sm^{-1} ” deb yoziladi). Bu atamaviy noaniqlik keng tarqalgan bo'lib, ma'nolari bir bo'lgani sababli tushunmovchilikni keltirib chiqarmaydi.

IQ nurlar uchta (20.1- jadvalga qarang): $0,76$ dan 2μ gacha yoki ~ 13000 dan 5000 sm^{-1} gacha — qisqa IQ; 2 dan $2,5 \mu$ yoki 5000 dan 400 sm^{-1} gacha o'rta IQ; 25 — 1000μ yoki 400 — 10 sm^{-1} gacha uzun IQ sohaga ajratilgan. Ba'zan o'rta IQ nurlar sohasi 2 — 15μ gacha belgilanadi.

Moddani IQ — yutilish spektrini hosil qilish uchun o'rganilayotgan namuna: suyuqlik, gaz, plyonka, kristall, suspenziya orqali IQ nurlar o'tkaziladi va moddaga tushayotgan nur intensivligi undan o'tgan nur intensivligiga, yorug'likning yutilish qonuni asosida solishtiriladi.

IQ spektrlar tabiati hosil bo'lish sababini, qisqacha ko'rib chiqamiz. Avval bu masalani eng oddiy qo'sh atomli molekula (bir atomdan iborat molekulalar IQ yutilish spektrlarini namoyon etmaydi) misolida ko'rib chiqamiz. So'ngra ko'p atomli molekulalarga tatbiq etamiz.

Molekula yoki ionlar ilgarilanma, elektron, tebranma va aylanma energiyalarga ega (yadrolarning ichki energiyasi hisobga

olinmadi). Molekulaning fazoda butunligicha harakatlanish energiyasi uning ilgari lanma energiyasi molekula tarkibiga kiruvchi atomlar elektronlarini energiyalari **elektron energiya**; atom yadrolarining muvozanat holati atrofida tebranma harakat energiyasi — tebranma energiya; molekula yoki ionning fazodagi aylanma harakati **aylanma energiya** deyiladi. Elektron, tebranma va aylanma energiyalari uzluksiz emas diskret o'zgaradi, ya'ni ular kvantlangan.

Masalan, ikki atomlik AB molekulasining tebranma energiyasi E_{tebranma} ni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$E_{\text{tebranma}} = hc\omega_c(\nu + 1/2) - hc\omega_c x_c(\nu + 1/2)^2 + hc\omega_c y_c(\nu + 1/2)^3 \dots \quad (20.4)$$

bunda: h — Plank universal doimiysi; c — yorug'lik tezligi; ω_c — tebranishlik doimiysi; $\omega_c y_c$, $\omega_c x_c$, $\omega_c z_c$ va hokazo — nogarmonik koeffitsiyentlar; ν — tebranma kvant soni 0, 1, 2... ν qiymatlarga ega (ν_{max} — tebranma kvant sonning maksimal qiymati). Odatda, $\omega_c \gg \omega_c x_c \gg \omega_c y_c \gg \omega_c z_c$ va hokazo.

Agar $\omega_c x_c = 0$, $\omega_c y_c = 0$, $\omega_c z_c = 0$ bo'lsa tenglik quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$E_{\text{tebr}} = hc\omega_c(\nu + 1/2). \quad (20.5)$$

(20.5) formula ikki atomli molekulaning tebranma spektrining *garmonik ifodasi*.

Molekula unga tushayotgan nurning $h\nu$ kvant energiyasini yutib (ν — yutilgan nur chastotasi) quyi tebranma ν_1 energetik holatdan yuqoriroq ν_2 tebranma holatga o'tishi natijasida nur yutilishini *tebranma spektri* hosil bo'ladi. KR spektrini hosil bo'lish sababi ham shunday, ammo mexanizmi o'zgacha. Shunday qilib, IQ yoki KR spektrlardan tebranma holat energiyalar orasidagi farqni, tebranishlik doimiysi va molekula yoki ionni angarmoniylik doimiysini bilish mumkin. Tanlov qoidasiga muvofiq faqat **qo'sh atomli qutbli molekular** tebranma holatlari orasida o'tish kuzatiladi. KR spektrlarida **qutbli geteroyadroli** molekula bilan bir qatorda **qutbsiz, gamoyadroli** qo'sh atomli molekulalarda ham yuqori tebranma holatiga o'tishni kuzatish mumkin.

Qadimgi (klassik) ta'limot (kvant nazariya emas) garmonik yondashuviga binoan asosiy tebranma chastota, qo'sh atomli AB molekulaning *garmonik tebranishi*, ya'ni A va B atomlari orasidagi kimyoviy bog'ni A—B (prujina kabi) qisqarib va uzayib turishiga muvofiq keladi.

Bu chastota quyidagicha ifodalanadi:

$$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}; \quad (20.6)$$

bunda: k — muayyan AB molekulaning kuch doimiysi; $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ — molekulaning keltirilgan massasi m_A va m_B A va B atomlarning massalari.

AB molekulaning kuch doimiysi uning A—B masofani muvozanat holatiga nisbatan cho'zilishi yoki qisqarishiga **deformatsiyaga qarshi kuchni ifodalaydi** va miqdoran atomlar orasidagi masofani bir uzunlik birlikka o'zgartiradigan kuchga ega.

(20.6) tenglikdan ma'lum bo'lishicha 2 atomli molekula uchun muayyan, bittagina tebranish chastotasi bo'lishi mumkin, ya'ni **tebranma harakat erkinlik darajasi** $n = 1$ birga teng. N — atomdan iborat molekula uchun, agar y chiziqli molekula bo'lsa, tebranma harakat erkinlik darajasi $n = 3N - 5$; chiziqli bo'lmaganda $n = 3N - 6$ ga teng. Shuning uchun istalgan ko'p atomli molekulaning tebranma energiyasi (20.5) tenglik kabi i va j tebranma holatlariga hisobga olinganda ko'p hadli tenglama bilan quyidagi ko'rinishda ifodalanadi:

$$E_{tebr} = hc \sum_i \omega(\nu_i + 1/2) + hc \sum_{ij} x_{ij}(\nu_i + 1/2)(\nu_j + 1/2). \quad (20.7)$$

(20.7) tenglikda $\nu_1 \nu_2 \dots \nu_{3n-6}$ (ν_{3n-5} — chiziqli molekula uchun) tebranma kvant sonlar; ω_i — to'liq sonida ifodalangan, ikki atomli molekulaning tebranish doimiysiga ω_e o'xshash ma'noga ega bo'lgan, tavsifiy chastota; x_{ij} — nogarmoniklik koeffitsiyenti; i va j chiziqli bo'lmagan molekulalar uchun $3N-6$ gacha, chiziqli molekulalar uchun $3N-5$ ta qiymatga ega bo'ladi. Har bir tebranma kvant soni qator turli energetik pog'onalardan iborat: $\nu_i = 1, 2, \dots, \nu_{\max}$. Bu yerda ν_{\max} ayni molekulaning eng yuqori energetik pog'onasi. (20.7) tenglamadan ma'lum bo'lishicha tebranma energiyasi absolut nol haroratda ham, ya'ni barcha tebranma kvant sonlar nolga teng bo'lganda ham noldan farqli bo'ladi.

Sof tebranma spektrda $\nu_i = 0$ pog'onadan $\nu_i = 1$ tebranma pog'onaga o'tish **asosiy o'tish** va unga tegishli chastota **asosiy tebranma chastota** deyiladi. ($\nu_i = 0$ pog'onadan $\nu_i = 2, 3, 4$ va hokazo pog'onalarga o'tish) **Obertonlar** ham kuzatilishi mumkin, bir vaqtning o'zida bir necha tebranma kvant sonlar o'zgaradigan murakkab o'tishlar kam bo'lishi mumkin. Shunday qilib, ko'p atomli molekulani tebranma spektri ikki atomli molekulaning tebranma spektridan ancha murakkab. Eng intensiv yutilish bandlari, asosiy tebranma holatdan birinchi tebranma holatga o'tishga tegishli bo'ladi. Asosiy o'tishga tegishli chastotalar, tegishli sharoitda KR spektrda ko'rinadi.

Asosiy tebranma va birinchi obertonlar energiyasi spektrning IQ sohasiga to'g'ri keladi, binobarin ular IQ spektrlarda kuzatiladi.

Garmonik yondoshuvda (20.7) tenglikdagi $x_{ij} = 0$ qabul qilinsa tebranma energiya tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$E_{tebr} = hc \sum \omega_i (\nu_i + 1/2). \quad (20.8)$$

Bu yondoshuvda har bir asosiy o'tish ω_i chastotasiga molekulaning barcha atomlari muvozanat holati atrofidagi garmonik tebranishlar ν_i chastotasi mos keladi. Ja'mi tarmoqlangan molekula 3N—6 (chiziqli molekula uchun) 3N—5 garmonik tebranishlar dan tashqari turli asosiy tebranma chastotalar bo'lishi mumkin.

Bitta kimyoviy bog'i bo'lgan qo'sh atomli molekulaning bittagina kuch doimiysi bo'lib, u ham (20.6) tenglama asosida hisoblanadi. Bir necha kimyoviy bog' va turli bog'lararo burchaklardan iborat ko'p atomli molekulaning kuch doimiylari ko'p bo'lib, ular birgalikda molekulaning kuch maydonini belgilaydi.

Ko'p atomli molekula yoki ionlardagi atomlarning murakkab tebranma harakatlari 3N—6 yoki 3N—5 mustaqil garmonik ossilyatorlarga, ya'ni har biri **o'ziga xos tebranma chastotasiga** ega bo'lgan **normal tebranishlarga** ajraladi va $\nu_i/c = \omega_i$ (normal tebranish chastotasiga) ega bo'ladi. Tebranayotgan molekuladagi (tebranmas molekula mavjud emas) hamma atomlar **bir vaqtning o'zida** muvozanat holat atrofida shunday tebranadilar-ki molekulaning tebranish markazi fazoda deyarli o'zgarmaydi.

Tanlov qoidasiga muvofiq tebranma yutilish spektrlarida molekulaning qutblilik qiymati o'zgaradigan tebranishlargina faol hisoblanadi, sof KR tebranma spektrlarda esa molekulaning qutblanuvchanligi o'zgaradigan (ya'ni, elektron bulutining deformatsiyasiga sabab bo'ladigan) tebranishlar faol hisoblanadi. Shunday qilib, tebranma IQ va KR spektrlar bir-birini to'ldiradi.

Har bir normal tebranish o'ziga xos chastota va shaklga ega. Ko'p atomli molekulaning $3N-6$ (yoki $3N-5$) asosiy tebranma chastotalarining barchasi ham IQ va KR spektrlarda faol ko'rinmasligi mumkin.

Tebranish shakli ayni chastotada tebranayotgan barcha atomlar tebranish amplitudasiga va o'z navbatda, normal tebranish vaqtidagi kimyoviy bog' uzunligi va bog'lararo burchakning o'zgarishiga bog'liq. Agar molekulaning tebranishi natijada kimyoviy bog' (yoki bog'lar) qisqarsa yoki uzaysa tebranishning bunday shakli **valent tebranish** deb ataladi. Valent tebranishlar soni molekuladagi kimyoviy bog'lar soniga teng bo'ladi. Agar tebranish jarayonida atomlar orasidagi burchaklar o'zgarsa, tebranishning bunday shakli **deformatsion tebranish** deyiladi. Ammo sof valent yoki sof deformatsion tebranishlar faqat chiziqli molekula yoki yuqori simmetrik (oktaedr, tetraedr, kvadrat va hokazo) molekula va ionlarda uchraydi. Aksariyat ko'p atomli molekula va ionlarda aralash **valent-deformatsion** tebranma shakllar birgalikda namoyon bo'lib, valent bog' masofalarining o'zgarishi bilan bir qatorda ular orasidagi burchaklar ham o'zgaradi.

Tebranish chastotalarini amalda IQ va (KR) kombinatsion tarqashini spektrlardan o'lchash mumkin, ammo tebranish shakli haqidagi ma'lumotlar murakkab hisoblar natijasida olinadi.

Tebranish shakllariga doir bir necha misollar keltiramiz. Bu misollarda musbat va manfiy ishoralar bog' yoki burchakning kattalashuvi yoki kichiklashuvini bildiradi.

a) **Tiosionat ioni** SCN^- chiziqli tuzilishga ega, ikki xil CN, CS bog'lardan iborat va tegishlicha ikkita valent tebranishga chastotalarini shartli ravishda $\nu(CN)$ va $\nu(CS)$ kabi belgilaymiz.

20.8- jadvalda hisoblangan tebranish shakllari (tebranishdagi bog' uzunligini nisbiy o'zgarishi) keltirilgan. Bular sof valent tebranishlar bo'lib, molekulani chiziqli shaklini o'zgartirmaydi.

SCN⁻ ionining normal valent tebranish shakllari

Chastota, sm ⁻¹	Tebranish shakllari	
	ΔCS	ΔCN
ν(CN)=2046	-0,60	1
ν(CS)=748	1	0,14

ν(CN) chastotali tebranishda CS bog‘ davriy ravishda 0,60 nisbiy birlikka uzayib, qisqarib turadi, CN bog‘ esa ayni vaqtda bir nisbiy birlikka qisqarib, uzayib turadi. ν(CS) chastotali tebranishda ikkala bog‘ ham davriy ravishda to‘rt qiymatga uzayadi va qisqaradi. 2046 sm⁻¹ chastotali tebranishda CS bog‘ining uzunligi ham sezilarli o‘zgarayotganligi sababli uni faqat CN bog‘ining valent tebranishi deb bo‘lmaydi. Ikkinchi tebranishda CN ga nisbatan CS bog‘i ko‘proq o‘zgarayotganligi sababli uni ko‘proq CS bog‘ining valent tebranishiga xos deyiladi.

b) *Borgidrid-ioni* BH₄⁻. Tetraedrik tuzilishga ega. 20.9- jadvalda bu ionning faqat ikki xil tebranishining tavsifi keltirilgan.

20.9-jadval

BH₄⁻ ionining (faqat ikki xil) normal tebranish shakllari

Chastota, sm ⁻¹	ΔBH	ΔHBH
ν($\overset{\cdot\cdot}{\text{B}}\text{H}$)=2244	1,10	-0,26
δ(BH ₄)=1080	0,04	1,41

2244 sm⁻¹ chastotali tebranishda, asosan, BH bog‘i HBH burchak o‘zgarishiga nisbatan ko‘proq o‘zgarayotgani uchun bu asosan valent tebranish. 1080 sm⁻¹ chastotadagi tebranishda esa,

BH bog' deyarli o'zgarasdan, asosan, HBH bog' burchagi o'zgarganligi sababli bu deformatsion tebranish shakliga mansub.

Valent va deformatsion tebranish chastotalari lotincha ν va δ harflari bilan (tegishli indekslarda) ifodalanadi. Masalan: ν (NH) — azot-vodorod bog'ining simmetrik valent tebranish chastotasi; ν_{as} (SO) — oltingurut-kislorod bog'ining antisimmetrik valent tebranish chastotasi; δ (H₂O) suv molekulasining deformatsion tebranish chastotasi va hokazo. Boshqa xil xususiy deformatsion tebranish chastotalarining ommaviy belgilari ham mavjud, masalan: metilen guruhining ω (CH₂) — elpig'ichsimon ρ (CH₂) mayatnik τ (CH₂) buralma tebranish chastotalari.

Ikki xil shakldagi tebranishning bir chastotada namoyon bo'lishi ikkilangan tebranish (tegishli chastota esa *ikkilangan chastota*) deyiladi va e yoki E (olmoncha entarten — egizak tug'ilish ma'nosida) harflari bilan belgilanadi.

Uch xil turdagi tebranishni bir chastotada namoyon bo'lishi uchlangan tebranish (tegishli chastota esa *uchlangan chastota*) deyiladi va odatda f yoki F harfi bilan belgilanadi. Tebranma spektrlarda to'rt yoki beshlangan chastotalar bo'lmaydi.

Sifat tahlilda IQ spektroskopiyaning *tavsifiy chastota tushunchasi* ko'p qo'llaniladi. (20.6) tenglikka binoan ikki atomli molekulaning asosiy tebranma chastotasi molekular bog'ning kuch doimiysi va undagi atomlar massalariga bog'liq funksiyadir. Ko'p atomli molekulaning har bir chastotasi:

$$\omega = f(M, K, R, \varphi) \quad (20.9)$$

molekuladagi atomlar massalarining yig'indisi M , kuch konstantalari K , yadrolararo masofalar R , bog'lararo burchaklar φ qiymatlaridan bog'liq bo'ladi.

Shuning uchun molekulaning istalgan geometrik parametri yoki kuch konstantasi o'zgarganda asosiy chastotalari ham o'zgaradi. Lekin qator, barqaror atom guruhlar borki (masalan: CH₃, CH₂, CN, NH₂, NO₂, NH₄⁺, NO₂⁻, SO₄²⁻ ionilar va hokazo) ularning tuzilishi qaysi molekula tarkibiga kirishidan qat'iy nazar deyarli o'zgar olmaydi. Ma'lum bo'lishicha M , K , R , φ lardan bog'liq shunday chastotalar mavjudki, ular muayyan

atomlar guruhiga (20.9) funksiyadek mansub bo‘lib, bir molekuladan boshqasiga o‘tganda deyarli o‘zgarmaydi.

Qanday modda tarkibida bo‘lishidan qat’iy nazar biror **funksional guruhagina xos bo‘lgan chastota tavsifiy chastota deyiladi**. Turli molekuladagi bir xil funksional guruhning holatidagi farqni hisobga olgan holda tavsifiy chastota ma’lum **bir oraliqda** namoyon bo‘lishi mumkin. Masalan, barcha ammoniy tuzlarida, jumladan, NH_4^+ ionida ham tavsifiy chastota 1400 sm^{-1} atrofida HNH deformatsion tebranishning intensiv yutilish bandi; anorganik sulfatlar spektrlarining 1100 sm^{-1} atrofida sulfat ionining tavsifiy valent tebranishlari kuzatiladi.

Tavsifiy chastota tushunchasi juda keng tarqalgan bo‘lib, tahlilda katta ahamiyatga ega.

20.10- jadvalda misol sifatida ba’zi atom guruhlarini tavsifiy chastotalarining chegaraviy qiymatlari keltirildi.

20.10-jadval

Ba’zi atom guruhlar, kimyoviy bog‘lar, ionlar (valent va deformatsion tebranishlari) tavsifiy chastotalarining qiymatlari

Atomlar guruhi yoki kimyoviy bog‘	Chastotasi, sm^{-1}	Tebranish shakli
Kristallizatsion ichki H_2O sferali suv	$\sim 3000-3600$ $\sim 1580-1640$	$\nu(\text{OH})$ O-H bog‘ valent tebranish $\delta(\text{H}_2\text{O})$ H-O-H def. tebr.
OH^- - anorganik birikmalarda	$\sim 3000-3600$ $\sim 700-1000$	$\nu(\text{OH})$ valent tebranish $\delta(\text{H}_2\text{O})$ metallgidroksoguruh valent tebranish
H_3O^+	$\sim 2100-2120$ $\sim 2470-3380$ $\sim 950-1200$ $\sim 1670-1750$	$\nu(\text{OH})$ O-H bog‘ni valent tebranish $\delta(\text{H}_3\text{O}^+)$ HOH- deformatsion tebranish

Spirt va fenollardagi ~OH	~3590–3650 ~3450–3670	$\nu(\text{OH})$ valent tebranish $\nu(\text{OH})$ vodorod bog' - lanishdagi guruhni valent tebranish
(COOH guruhidagi) OH	~2500–2700	$\nu(\text{OH})$ valent tebranish
C – H Alkanlar Alkinlar Aromatik Aldegidlar	~2850–2960 ~3300 ~3030 ~2820–2900	$\nu(\text{CH})$ valent tebranish
NH Aminlar Amidlar Amin tuzlari	~3300–3500 ~3140–3320 ~3030–3130	$\nu(\text{NH})$ valent tebranish
NH_4^+	~3000–3300 ~1400–1450	$\nu(\text{NH})$ valent tebranish $\delta(\text{NH})$ valent tebranish
Organik birikmada SH	~2250–2600	$\nu(\text{SH})$ valent tebranish
C = C	~1620–1680	$\nu(\text{C} = \text{C})$ valent tebranish
C \equiv C	~2190–2260	$\nu(\text{C} \equiv \text{C})$ valent tebranish
C – N, iminlar	~1250–1350	$\nu(\text{C} - \text{N})$ valent tebranish
Organik birikmalardagi C = N	~1630–1680	$\nu(\text{C} = \text{N})$ valent tebranish
Organik birikmalardagi C \equiv N	~2220–2270	$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ valent tebranish
C – O	~1060–1150	$\nu(\text{C} - \text{O})$ valent tebranish
C = O	~1650–1780	$\nu(\text{C} = \text{O})$ valent tebranish
C = S	~1050–1200	$\nu(\text{C} = \text{S})$ valent tebranish
M=O (M – o'zgaruvchan valentli metall atomi)	~800–1050	$\nu(\text{MO})$ metall-kislorod qo'sh bog'ining valent tebranish

O—O pereoksidlar	~790—900	$\nu(\text{OO})$ O—O valent tebranish
SCN^-	~2050—2070 ~750	$\nu(\text{CN})$ valent tebranish $\nu(\text{CS})$ valent tebranish
M-NCS(M—kompleks hosil qiluvchi metall atomi)	~800	$\nu(\text{CS})$ valent tebranish
M-SCN	~700	$\nu(\text{CS})$ valent tebranish
SeCN^-	~2050—2070 ~550—560	$\nu(\text{CN})$ valent tebranish $\nu(\text{CSe})$ valent tebranish
M-NCSe	~600—620	$\nu(\text{CSe})$ valent tebranish
M-SeCN	~520—540	$\nu(\text{CSe})$ valent tebranish
CN^-	~2080	$\nu(\text{CN})$ valent tebranish
M-CN sianidli komplekslar	~2120—2190	$\nu(\text{CN})$ valent tebranish
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ferrosianid-ioni	~2030—2080 ~580—590	$\nu(\text{CN})$ valent tebranish $\nu(\text{FeC})$ valent tebranish
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, ferrisianid-ioni	~2110—2130 ~510	$\nu(\text{CN})$ valent tebranish $\nu(\text{FeC})$ valent tebranish

Markazlashgan tuzilishga ega bo'lgan kristall spektrini o'rganishda kichik tebranishlar tushunchasini qo'llasa bo'ladi. Ammo kristall spektr bo'yicha jiddiy xulosalar chiqarish uchun uning tuzilish xususiyatini hisobga olish kerak. Shunda, kvant kimyoviy hisoblarni nazarga olib talqin etilganda, boshqacha natijalar hosil bo'lishi mumkin.

~400 — 4000 cm^{-1} oralig'ida deyarli barcha noorganik va organik moddalarni IQ - spektrlari o'rganilgan, natijada ko'pchilik atom guruhlar va kimyoviy bog'larning tavsifiy chastotalari aniqlangan. Tavsifiy chastotalar ko'plab jadvallarda, IQ yutilish spektrlariga oid maqola, monografiya, atlas, ma'lumotnoma va kataloglarda

chop etilgan. Dori preparatlar substansiyalariga doir IQ spektrlar to'plami (Infrared Reference Spectra). Britaniya Farmakopeyasida (British Pharmacopeia 1993, Volume I. London: HMSO) va uning qo'shimcha nashrlarida e'lon qilingan. 900 ga yaqin anorganik va organik birikmalarning IQ spektrlari (45—3800. sm^{-1}) R.A.Nikvist va R.O.Kagelning (Richard A. Nyquist, Ronaldo O. Kagel. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800—45) Academic Pres. New York and London 1971) monografik asarlarda e'lon qilingan.

Ba'zi molekula, kation va anionlarni yutilish IQ- spektrlari asosida ayniyatlash. Ikki va ko'p atomli molekula, kation, anionlar IQ spektrlaridagi asosiy tebranma chastotalarining soni, yuqorida bayon etilganidek tarmoqlangan molekula yoki ion uchun $3N-6$, chiziqli tuzilishda bo'lsa $3N-5$ ga teng. Har bir kimyoviy bog'ga xos bo'lgan chastota mazkur kimyoviy bog' (yoki guruh) turli birikmalar tarkibida (ba'zan kristallizatsion suv ta'sirida) biroz o'zgaradi. Bu o'zgarishlar bir necha o'n teskari santimetrdan ortmaydi. Shuning uchun jadvallarda muayyan atomlar guruhi yoki kimyoviy bog'ning tavsifiy chastotasining ehtimollik oralig'i keltiriladi. Spekrda mazkur yutilish bandlari, ma'lum sabablarga ko'ra biroz siljigan, bo'lingan yoki shakli bir oz o'zgargan holda namoyon bo'lishi mumkin.

Molekula, uning tarkibidagi kation, anionlar funksional guruhlarga xos bo'lgan tavsifiy band (chastota)lar asosida ayniyatlanadi. Har bir birikmaning IQ spektri faqat shu birikmaning o'ziga xos bo'lgani uchun *muayyan birikma ba'zi tavsifiy bandlar asosidagina* (garchand, bunday usul juda keng qo'llansada) *emas*, balki uning 400 — 4000 sm^{-1} gacha (yoki noorganik birikmalar uchun 200—4000 sm^{-1} gacha) yozilgan *to'liq IQ- spektri asosida ayniyatlash maqsadga muvofiqdir*. Buning uchun mazkur birikmaning etalon (standart) namunasi IQ spektri bo'lishi kerak. Etalon namuna IQ spektrini tahlil etilayotgan obyekt tarkibiga qiyoslab, etalon birikma tekshiriluvchi obyekt tarkibida borligi yoki yo'qligi haqida xulosa chiqariladi.

Anorganik tuzlar va anorganik ligandlik koordinatsion birikmalarning spektrlari (ularda yutilish bandlarining soni kamroq

bo'lganligi sababli) organik birikmalarning spektrlaridan soddaroq, shuning uchun organik birikmalarga nisbatan anorganik va koordinatsion birikmalarni IQ- spektrlari asosida ayniyatlash osonroq.

IQ- spektroskopik usul dori substansiyalari chinligini aniqlash bilan bir qatorda turli dori shakllarining tarkibiy qismlarini aniqlashda qo'llash g'oyatda istiqbollik bo'lib, bu usulda dori shaklini tarkibiy qismlarga ajratish talab etilmaydi.

Masalan, dori shakli sifatida tabletka tahlil etiladigan bo'lsa, uni tuyib, kukun holdagi namunaning IQ spektri asosida faqat farmakologik faol modda emas, balki tabletkaning boshqa tarkibiy qismlari (yordamchi va bog'lovchi moddalar)ni ham ayniyatlash mumkin.

Birikmalar yutilish IQ-spektrlarining ba'zi umumiy xususiyatlari.

1. Ko'p hollarda (masalan, CN^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ va hokazo) anionlarni ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlarini suvdagi eritmasining spektrlari o'sha anionlarning kristall holdagi spektrlariga nisbatan juda sodda bo'lib, ularni shartli ravishda "alohida ajratilgan" ionning spektri deb atashadi.

Qator murakkab kationlar (masalan, H_3O^+ , NH_4^+ , $[\text{H}(\text{CH}_3\text{O})_4]^+$, $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$, UO_2^{2+} va boshqalar)ning perxlorat va nitratlarning (ClO_4^- va NO_3^- lar suvdagi eritmalaridagi kationlar bilan kompleks hosil qilmasligi, binobarin mazkur kationlar geometrik tuzilishi va tebranish chastotalarini o'zgartirish sababli) spektrlari sodda bo'ladi.

Anion va murakkab kationlarning spektrlari amalda bir-birini to'ldiruvchi ikki xil IQ va KR spektroskopiya usullarida o'rganiladi.

2. Muayyan anionli tuz kristalining IQ- spektri, odatda, uning suvdagi eritmasining spektridan murakkab bo'lib, kristalda egizak tebranishlar yutilish bandining bo'linishi, alohida olingan ionda nazariy jihatdan faol bo'lmagan tebranishlarning namoyon bo'lishi, IQ-spektrdagi yutilish bandlarining chap yoki o'ng tomonga siljishi kuzatiladi. Ionlarning kristall holda yozilgan,

spektrlarining murakkablashuvi, turli tuzlarning kristall panjarasini o'ziga xos tuzilishi, kristalldagi nosimmetrik ta'sir ostida anionning geometrik shaklini o'zgarishi va boshqa (ilmiy adabiyotlarda bayon etilgan), sabablarga ko'ra sodir bo'ladi.

Bunday hollarda "kristall holat ta'sirida spektr murakkablashgan" — deb izohlanadi.

Kationlar spektri ham, xuddi shu sabablarga ko'ra, kristall holda (eritmadagiga nisbatan) murakkabroq bo'ladi.

3. Ishqoriy metall va ammoniy kationning tuzlaridagi anionlarning kristall holdagi spektri boshqa metall kationlari tuzlarining kristall holdagi spektriga nisbatan, ("alohida ion" spektriga o'xshash) sodda ko'rinishga ega. Anionlar bilan ion birikma hosil qiluvchi nodir metall kationlari, masalan — indiy (III) tuzlarining spektrlari ham sodda bo'ladi.

Muayyan anionning ishqoriy yer metall kationi bilan hosil qilgan tuzining spektri xuddi shu anionni ishqoriy metall bilan hosil qilgan tuzining spektriga nisbatan murakkabroq bo'ladi.

Koordinatsion birikmalarining *tashqi sferasida* joylashgan anionlarning spektrlari "alohida ion" spektriga o'xshaydi.

4. Metall komplekslarining ichki sferasiga kirgan ligand anionlarni (ayniqsa kristall holatda), spektrlari juda murakkab. Buning sababi quyidagicha: birinchidan ichki sferada markaziy atomga koordinatlangan anionning geometrik tuzilishi "alohida" anionga nisbatan ancha o'zgargan bo'lib, bu anion spektrini (hatto eritilgan holda ham) murakkablashtiradi. Ikkinchidan, kompleksda bir emas bir necha anion — ligandlar bo'lishi mumkin, bu ham tebranma spektrni murakkablashtiradi. Uchinchidan, kristallik holat kompleks tebranma spektrini murakkablashtiradi.

Tahlil etilayotgan anion tashqi yoki ichki sferada joylashganligi haqida xulosa chiqarish uchun ishqoriy metall bilan hosil qilgan tuzi va biror kompleks birikmasi spektrlarini solishtirish lozim.

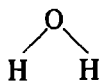
5. Bir atomli kation va anionlar o'ziga xos "ichki" tebranma chastotalariga ega emas. Kation - anion va koordinatsion metall galogen bog'larning "tashqi" tebranma chastotalari (metall - fluor bog'i tebranma chastotalaridan tashqari) IQ spektrning uzun to'lqinlarida ($\sim 50\text{--}400\text{ sm}^{-1}$) joylashgan. Ular batafsil o'rganilgan,

monografik ilmiy adabiyotlarda bayon etilgan va tegishli kimyoviy bog'larni ayniyatlashda juda keng qo'llanadi.

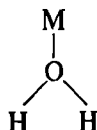
Ba'zi molekula, kation, anionlarni ularning tebranma spektrlari asosida ayniyatlashga doir aniq misollarni keltiramiz.

Suv molekulari va gidroksil guruhlari. Ma'lumki, anorganik va koordinatsion birikmalarda suv molekulari N_2O (masalan, kristallizatsion suv) va gidroksil ON^- guruhlari bo'lishi mumkin. Bu zarralarning mavjudligi yoki aksincha yo'qligini IQ- spektrlar asosida aytish mumkin.

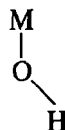
Suv molekulari yoki gidroksil guruhlari tashqi sferada bu holda ular metallga bevosita bog'lanmagan) yoki ichki sferada, ya'ni kislorod atomi metall atomi bilan bevosita bog'langan bo'ladi (soddalashtirish maqsadida quyida zaryadlar ko'rsatilmagan).



Suvning erkin molekulari



Suvning koordinatlangan molekulari



Bog'langan gidroksil guruhi

Suv molekulari va gidroksil guruhidagi O-H bog'ining valent tebranish tavsifiy chastotalari $\nu_{(OH)} \approx 3000 - 3600 \text{ sm}^{-1}$ oralig'ida bo'lib, hosil bo'ladigan vodorod bog'ining mustahkamligiga ko'ra, ular uzun to'liqin uzunliklar tomon biroz siljigan bo'lishi mumkin. Suv molekularining ichki deformatsion tebranish chastotalari $\delta(H_2O) \approx 1580 - 1640 \text{ sm}^{-1}$ oralig'ida bo'ladi. Tabiiyki gidroksil guruhida HOH burchagi yo'qligi sababli deformatsion tebranish $\delta(H_2O)$ chastotasi bo'lmaydi. $\delta_{(MOH)}$ deformatsion tebranish chastotasi esa uzunroq to'liqin uzunliklar sohasi $\sim 700-1000 \text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Metall atomining tabiati va M-OH bog'ining barqarorligiga ko'ra uning chastotasi ko'rsatilgan oraliq sohaning biror qiymatida namoyon bo'ladi. Gidroksil guruhining valent tebranish chastotasi $\nu_{(OH)}$ (ichki yoki tashqi sferada bo'lishidan qat'iy nazar) suv molekularining $\nu_{(OH)}$ chastotasidan kattaroq qiymatga ega, yutilish bandlari suv molekularinikiga nisbatan

ingichka va keskinroq shaklda bo‘ladi. Masalan, ba’zi quruq holdagi metall gidroksidlari IQ- spektrlaridagi kuchli va keskir $\nu_{(OH)}$ yutilish bandining chastotalari 20.11- jadvalda keltirilgan.

Binobarin, spektroskopik usulda, deformatsion tebranishlar asosida suv H_2O va OH^- guruhlarni bir-biridan *tekshiriluvchi moddada ikkalasidan biri bo‘lgan holdagina* farqlash mumkin, masalan suv mavjudligini deformatsion $\delta(H_2O)$, gidroksil guruhi mavjudligini kichik yoki o‘rtacha intensivlikdagi deformatsion $\delta_{(MOH)}$ yutilish bandiga ko‘ra aniqlanadi.

20.11- jadval

Ba’zi metall gidroksidlarining $\nu_{(OH)}$ chastotalari

Birkma	$\nu_{(OH)}$, sm^{-1}	Birkma	$\nu_{(OH)}$, sm^{-1}
LiOH	3678	Ca(OH) ₂	3644
LiOH H ₂ O	3574	La(OH) ₃	3645
NaOH	3635	Y(OH) ₃	3610
LiOH NaOH	3680; 3582	Pt(OH) ₃	3625
KOH	3600	Nd(OH) ₃	3625
2LiOH KOH	3678; 3648	Sm(OH) ₃	3628
Mg(OH) ₂	3698	Cd(OH) ₂	3630

Suv molekulasi bilan OH guruhi birga mavjud bo‘lgan hollarda yutilish IQ spektri asosida faqat molekular suv mavjudligini (deformatsion $\delta(H_2O)$ tebranishga oid bandga ko‘ra) aniq aytish mumkin, ammo OH ionlarining birga mavjudligini aytib bo‘lmaydi, chunki suv molekulasi va OH guruhning $\nu_{(OH)}$ yutilish bandlarini farqlash qiyin, $\delta_{(MOH)}$ bandi esa har doim ham aniq ayniyatlanmaydi.

$\nu_{(OH)}$ va $\delta(H_2O)$ chastotalari ichki va tashqi sferadagi suv molekulari uchun farqlanmasligi sababli bu ikki xil suvni

spektroskopik usulda farqlab bo'lmaydi, ($M \leftarrow OH_2$) bog'ining valent tebranish bandi ishonchli ayniyatlanmaydi, suvning deformatsion tebranishi tavsifiy xususiyatga ega emasligi sababli molekular suvni u yoki bu shaklini farqlash analitik belgi sifatida qo'llab bo'lmaydi. Shu kabi suv molekularini farqlashga urinish holatlari ilmiy adabiyotda kuzatilsa ham ularni isbot emas, taxmin sifatida qabul etish mumkin.

Gidroksoniy kationi H_3O^+ . Piramida shakllili tuzilishiga ega bo'lgan kationning eng intensiv yutilish bandlari $\sim 1070-1175$, $\sim 1600-1700$, $\sim 2780-3510 \text{ cm}^{-1}$ sohalarda kuzatiladi. Masalan, kristall holdagi kislotasi (H_3O)[PtCl₆] (platina xlorovodorod kislotasi yoki gidroksoniy geksaxlorplatinat (IV)) IQ spektrida gidroksoniy kationiga mansub ν_{OH} asosiy tebranma chastotalar; simmetrik valent tebranish $\nu_{s(OH)} = 3226$, ikkilangan antisimmetrik valent tebranish $\nu_{as(OH)} = 2825$, simmetrik deformatsion tebranish $\delta_s(H_3O^+) = 1070$ va ikkilangan deformatsion tebranish $\delta_c(H_3O^+) = 1695 \text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi (20.12-jadval).

20.12-jadval

Qattiq holdagi ba'zi kislotalarda gidroksoniy H_3O^+ kationining tebranish chastotalari

Kislotasi	$\nu_{s(OH)}$	$\delta_s(H_3O^+)$	$\nu_{as(OH)}$	$\delta_c(H_3O^+)$
$(H_3O)NO_3$	2780	1135	2780	1680
$(H_3O)ClO_4$	3280	1175	3100	1577
$(H_3O)SbCl_6$	3560	1095	3510	1600
$(H_3O)_2PtCl_6$	3226	1070	2885	1695
$(H_3O)F (-195^\circ C)$	3150	1150	2468	1705
$(H_3O)Cl (-195^\circ C)$	3235	1150	2590	1700
$(H_3O)Br (-195^\circ C)$	3250	1150	2610	1705
$(H_3O)I (-195^\circ C)$	3350	1160	2635	1705; 1640

Ba'zan 2100—2120 sm^{-1} oraliq'ida ham o'rtacha intensivlikdagi yutilish bandlari kuzatiladi.

1600—1700 sm^{-1} oraliqdagi bandlardan tashqari barcha yutilish bandlari o'rta intensivlikda kengroq shaklda namoyon bo'ladi. ~1600—1700 sm^{-1} oraliq'idagi gidroksoniy kationining ikkilangan deformatsion tebranishiga ($\delta_c(\text{H}_3\text{O}^+)$) mansub bandlar, ~1580—1640 sm^{-1} sohadagi $\delta(\text{H}_2\text{O})$ deformatsion tebranish bandlariga nisbatan kengroq va kuchsizroq bo'lsada, mavjud bandlar ichida eng ingichka va nisbatan intensivdir. Tarkibida suv molekulari va gidroksoniy ioni bo'lgan birikmalardagi gidroksoniy ioni va kristallizatsion suv molekularini ayniyatlashda bu holatdan foydalaniladi. Bunday hollarda IQ spektrdagi $\delta_c(\text{H}_3\text{O}^+)$ yutilish bandlari ingichkaroq va intensivroq bo'lib, $\delta(\text{H}_2\text{O})$ bandini yuqori chastotali tomoniga yondoshgan holda namoyon bo'ladi, binobarin namunadagi suv molekularini ham, gidroksoniy ionini ham (masalan, galliy fosfatda) ayniyatlash mumkin bo'ladi.

Ammoniy kationi NH_4^+ . Tetraedr tuzilishga ega bo'lgan kation, IQ spektrning ~1400—1450 sm^{-1} oraliq'idagi $\delta(\text{NH}_4^+)$ deformatsion tebranishga mansub intensiv tavsifiy band va ~3000—3000 sm^{-1} oraliq'idagi $\nu(\text{NH})$ valent tebranishiga mansub keng va intensiv murakkab yutilish bandiga ega (20.13-jadval). Bitta namunaning tarkibida NH_4^+ guruh bilan birgalikda suv molekulari va gidroksil ionlari bo'lganda $\nu(\text{NH})$ bandi suv va gidroksil tebranish bandlari bilan qoplanib qoladi. Ammoniy tuzlarida suv molekulari va gidroksil guruhi bo'lmagan hollarda $\nu(\text{NH})$ bandi aniq namoyon bo'ladi.

20.13-jadval

Ba'zi ammoniy tuzlarining IQ spektrlarida NH_4^+ ammoniy kationiga mansub $\nu(\text{NH})$ valent va $\delta(\text{NH}_4^+)$ deformatsion tebranish chastotalari

Birkmalar	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_4^+)$
NH_4Cl	3043, 3135	1403

NH_4Br	~3025, ~3120	1398
NH_4J	~3050	1385
NH_4NO_3	~3070, ~3260	—
NH_4N_3	~ 2960, ~3125	1408
NH_4NaSO_4	-3030, ~3225	-1415
NH_4JO_3	~3045, ~3155	-1428
NH_4BF_4	~3200	-1435
NH_4PF_6		1430
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{F}$	~3100, ~ 3290	-1430
$\text{NH}_4\text{S}_{11}\text{F}_3$	~3025, ~ 3190	1447
NH_4SnCl_3	~3200	1400
NH_4GaCl_4	~3030, ~3130	1402
NH_4AlF_4	~3120, ~3235	1430
NH_4VO_4	~2950, ~3190	-1420
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	~3030, ~3220	1409
$(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$	~3010, ~3200	-1400,-1420,-1445
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	~3000, ~3190	1406
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	3314	1427
$(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$	~3300	1425
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	~3275	1420
$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	~3070, ~3200	-1447
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	3245	1403

$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$	~3040, ~3180	1410
$(\text{NH}_4)_2\text{CdBr}_4$	~3190	1395
$(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3215	1405
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	~3085, ~3240	-1425
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	~3250	—
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$	~3075, ~3230	1430
$(\text{NH}_4)_3\text{GaF}_6$	~3050, ~3225	1430
$(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$	~3050, ~3225	1430
$(\text{NH}_4)_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$	~3210	1415

Kompleks birikmadagi ammiak. Ammiakatli komplekslarda ammiak molekulari markaziy atomga azot atomi orqali koordinatlangan bo'ladi. $M \leftarrow \text{NH}_3$ (bunda M — kompleks hosil qiluvchi metall kationi). Ammiakatlarning IQ spektlarida koordinatlangan ammiak molekulari uchun quyidagi tebranishlar kuzatiladi.

Simmetrik $\nu_s(\text{NH})$ va antisimmetrik $\nu_{as}(\text{NH})$ valent tebranish chastotalari keng oraliqda (~ 3100 — 3300 cm^{-1}) kuzatiladi. Kompleks hosil qiluvchi metallning tabiati o'zgarishi bilan bu chastotalar ham sezilarli siljiydi. Ammiak molekulasini uch xil: deformatsion - simmetrik $\delta_z(\text{NH}_3)$, ikkilangan $\delta_e(\text{NH}_3)$ va (mayatnikli tebranish deb ataluvchi) osma $\rho(\text{NH}_3)$ tebranish chastotalari taqriban quyidagi qiymatlarga ega $\delta_e(\text{NH}_3) \approx 1520$ — 1650 , $\delta_z(\text{NH}_3) \approx 1200$ — 1400 va $\rho(\text{NH}_3) \approx 650$ — 980 cm^{-1} .

$\rho(\text{NH}_3)$ chastotalari kompleks hosil qiluvchi metall kationining tabiati o'zgarishi bilan o'zgaradi. Metall-ammiak koordinatsion bog'ning barqarorligi ortgan sari bu chastotaning qiymati ham orta boradi. Masalan, platina (II)ning ammiakli komplekslari uchun bu chastota $\rho(\text{NH}_3) \approx 750$ — 890 cm^{-1} bo'lsa, nisbatan barqaror bo'lgan platina (IV)ning ammiakli kompleksida

$\rho(\text{NH}_3) \approx 890\text{--}980 \text{ sm}^{-1}$ ga teng. Koordinatlanigan ammiak molekulasini mazkur tebranish chastotalari kompleks hosil qiluvchi metall atomining oksidlanish darajasini aniqlashda ishlatiladi.

Masalan, platinaning nitrozil (ya'ni nitrozo NO guruhi bo'lgan) *trans* — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ va *trans* — $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO})\text{Cl}](\text{NO}_3)_2$ komplekslarida bittadan nitrozo guruh bor, ammo uning formal zaryadi noma'lum bo'lib, ikki xil NO^+ va NO^- taxmin bor edi. Birinchi holda (ya'ni, NO^+ bo'lsa) platinaning oksidlanish darajasi ikkiga, ikkinchi holda esa (ya'ni, NO^- bo'lganda) to'rtga teng. Ikkala kompleksda ham koordinatlanigan ammiak molekulari mavjud. Mazkur moddalarning IQ spektrlarida, $\rho(\text{NH}_3)$ bandi tegishli 912 va 910 sm^{-1} chastotalarda namoyon bo'lganiga asoslanib, bu komplekslarda platinaning oksidlanish darajasi +2 emas, balki +4 ekanligi hamda nitroguruh formal manfiy zaryadli asidoligand NO^- ekanligi isbotlandi.

Nitrozo guruhning valent tebranish chastotasi birinchi va ikkinchi komplekslar uchun tegishli 1765 va 1719 sm^{-1} , ya'ni azot - kislorod orasida qo'shbog' $\text{N} = \text{O}^-$ mavjud.

Koordinatlanigan ammiak molekulasini $\delta_c(\text{NH}_3)$ va $\delta_s(\text{NH}_3)$ chastotalari kompleks hosil qiluvchi metall tabiatiga oz, $\rho(\text{NH}_3)$ chastotasi esa sezilarli bog'liq.

Metall azot bog'ining valent tebranish $\nu(\text{MN})$ bandi ammiakli komplekslarning IQ spektrlarida, odatda, $\sim 500 \text{ sm}^{-1}$ dan pastroqda joylashgan. Ularning holati kompleks hosil qiluvchi metall tabiatiga juda sezgir bo'lganligi sababli bu bandlar analitik ahamiyatga ega emas.

Nitrit - ion NO_2^- . Chiziqli bo'lmagan simmetrik tuzilishdagi bu ion uchta tebranish chastotasiga: NO bog'ining simmetrik valent tebranishi $\nu_s(\text{NO}) \approx 1325\text{--}1330 \text{ sm}^{-1}$, NO bog'ining antisimmetrik valent tebranishi $\nu_{as}(\text{NO}) \approx 1200\text{--}1270 \text{ sm}^{-1}$ va ONO burchagining deformatsion tebranishi $\delta(\text{NO}_2) \approx 815\text{--}835 \text{ sm}^{-1}$ ega IQ — spektri asosida nitrit ionini ayniyatlash uchun uchala tavsifiy chastotalaridan foydalanish mumkin.

Azot atomi orqali koordinatsiyalangan *nitroguruhlik* nitrokomplekslarning IQ spektrlarida mazkur chastotalar quyidagicha o'zgaradi: $\nu_s(\text{NO}) \approx 1270\text{--}1370 \text{ sm}^{-1}$; $\nu_{as}(\text{NO}) \approx 1360\text{--}1515 \text{ sm}^{-1}$; $\delta(\text{NO}_2) \approx 820\text{--}850 \text{ sm}^{-1}$. Bundan tashqari nitrito kompleksning spektrida, nitrit ionining spektridan farqli ravishda, koordinatlangan nitro-guruhlarni tashqi deformatsion tebranishi $\rho(\text{NO}_2) \approx 550\text{--}650 \text{ sm}^{-1}$ va metall azot valent tebranish bandlari ham kuzatildi. Bu bandlar 400 sm^{-1} dan quyiroq sohada namoyon bo'lib, har doim ham to'g'ri ayniyatlanmaydi.

Nitroguruhning barcha bandlarining chastotasi va shakli nitroguruh bog'langan metall kationining tabiatiga sezilarli ravishda bog'liq.

20.14- jadvalda, misol sifatida, ba'zi birikmalardagi nitrit ioni va nitroguruh tebranma chastotalari keltirilgan.

20.14- jadval

Ba'zi birikmalardagi nitrit - ion va nitroguruhlarning tebranma chastotalari, sm^{-1}

Birikmalar	$\nu_s(\text{NO})$	$\nu_{as}(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$
NaNO_2	1325	1270	829
KNO_2	1329	1260	806
$\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1325; 1367	1240	820; 830; 835
$\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1320	?	812
AgNO_2	1332	1264	847
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1337	1427; 1450	848
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	1332	1381; 1396	834
$\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$	1325	1355	833
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$	1340	1374; 1400; 1434	827; 832
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$	1346	1386; 1410; 1436	829; 833; 840
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$	1335; 1373	1456; 1486	836
$(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$	1339	-1387	835

Birikmalardagi nitroguruhlarni ochish uchun analitik band sifatida intensivligi katta bo'lgan oson va xatosiz aniqlanadigan, $\nu_s(\text{NO})$, $\nu_{as}(\text{NO})$ va $\delta(\text{NO}_2)$ chastotalardan foydalaniladi.

Nitrit ion metall kationiga azot atomi emas, balki kislorod orqali M-ONO (bunday bog'langan NO_2^- guruhi *nitrito guruh* deyiladi) bog'langan bo'lsa, IQ spektrining $\sim 1040\text{--}1080\text{ cm}^{-1}$ sohasida intensiv band paydo bo'ladi, $\rho(\text{NO}_2)$ bandi esa yo'qoladi.

IQ- spektrlarni o'rganish natijasida ko'priksimon bog'langan nitroguruhni ham aniqlash mumkin: nitrito guruh ko'priksimon bog'langan (M- NO_2 -M) birikmalarning spektrida, 1500, 1200 va 800 cm^{-1} intensiv bandlar bo'lib, $\rho(\text{NO}_2)$ bandi yo'qoladi.

Nitrat-ion NO_3^- . Markazida azot atomi joylashgan teng tomonli yassi uchburchak tuzilishidagi bu ion to'rt xil asosiy tebranma chastotalariga: simmetrik valent tebranish chastotasi $\nu_s(\text{NO}) \approx 1050\text{--}1060\text{ cm}^{-1}$, nosimmetrik $\nu_c(\text{NO}) \approx 1350\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, ikkita deformatsion tebranish chastotalari $\delta(\text{NO}_3^-) \approx 810\text{--}840\text{ cm}^{-1}$ va $\sim 710\text{--}730\text{ cm}^{-1}$ ega. IQ spektrda bulardan faqat $\nu_c(\text{NO})$ va ikkita $\delta(\text{NO}_3^-)$ chastotalargina faol. $\nu_s(\text{NO})$ yutilish IQ- spektrda faol emas (ya'ni ko'rinmaydi), ammo KR- spektrda yetarlicha intensivlikda namoyon bo'ladi.

Kristall holda kation ta'sirida bu chastotalar bir oz o'zgarsada, ularning tartibi saqlanadi (20.15- jadval).

20.15- jadval

Nitrat ioning NO_3^- IQ spektrlarda faol bo'lgan $\nu_c(\text{NO})$ va $\delta(\text{NO}_3^-)$ tebranma chastotalari, cm^{-1}

Birikmalar	$\nu_c(\text{NO})$	$\delta(\text{NO})$	$\delta(\text{NO}_3^-)$
NO_3^- suvli eritmada	1390	830	720
LiNO_3	1374	840	736
NaNO_3	1405	831	725

KNO_3	1400	838	716
RbNO_3	1375	835	718
CsNO_3	-1350	833	
NH_4NO_3	1350	830	715
TlNO_3	1410	822	713
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1380	812	762
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-1400	820	720
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1360	815	741
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1365	818	738
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	1345; 1415	822	730
AgNO_3	1380	834	731
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	1370	834	
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	-1310; 1400	807	725
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-1320; 1380	820	

Analitik band sifatida intensiv $\nu_c(\text{NO})$ va ikkita o'rtacha intensiv $\delta(\text{NO}_3^-)$ ayniqsa IQ spektrda oson va aniq namoyon bo'ladigan $\nu_c(\text{NO})$ bandlari qo'llanadi.

Metall komplekslarda koordinatsiyalangan nitroguruh chastotalari nitrat - ion tebranma chastotalaridan sezilarli farq etadi. Monodentat (ya'ni, metall M atomi bilan bitta kislorod atomi orqali bog'langan) nitro guruh uchun asosiy tebranma chastotalar taqriban quyidagi oraliqlarda namoyon bo'ladi: $\sim 780\text{--}800$, $\sim 970\text{--}1040$, $\sim 1250\text{--}1370$ va $\sim 1460\text{--}1590 \text{ cm}^{-1}$.

Karbonat ion CO_3^{2-} Tuzilishi nitrat ionga o'xshash bo'lgan, yassi anion nitrat ion kabi to'rtta asosiy tebranma chastotaga (suvdagi

eritmada): simmetrik valent tebranish chastotasi $\nu_s(\text{CO}) \approx 1063 \text{ sm}^{-1}$, ikkilangan, nosimmetrik valent tebranish chastotasi $\nu_c(\text{CO}) \approx 1415 \text{ sm}^{-1}$ hamda ikkita deformatsion tebranish chastotalari $\delta(\text{CO}_3^{2-}) \approx 880$ va 680 sm^{-1} ga ega. IQ- spektrlarda faqat uchta chastota: $\nu_c(\text{CO})$ va ikkita deformatsion tebranish chastotalari namoyon bo'ladi. $\nu_s(\text{CO})$ IQ spektrlarda faol emas, ammo KR-spektrda faol namoyon bo'ladi.

Tuz kristallidagi kation ta'sirida karbonat ionining mazkur tavsifiy chastotalari biroz o'zgarsa-da, ular qiymatining tartibi o'zgaraydi.

Karbonat ionlarini ayniyatlash uchun analitik band sifatida IQ spektrda ko'rinadigan uchala yutilish bandidan ham foydalanish mumkin. Mazkur $\nu_c(\text{CO})$ ikkilangan valent tebranish chastotasi bo'lib, spektrda oson topiladi. 880 sm^{-1} atrofidagi ingichka va keskin yutilish bandi ham oson ayniyatlanadi. 680 sm^{-1} dagi yutilish bandining intensivligi kichik bo'lsa ham, odatda, oson ayniyatlanadi.

20.16- jadvalda ba'zi karbonatlardagi karbonat ionining tebranma chastotalari keltirilgan.

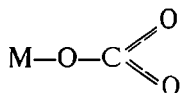
20.16- jadval

Ba'zi karbonatlardagi karbonat ionini CO_3^{2-} ning asosiy tebranma chastotalari (yutilish spektridagi murakkab bandlar yulduzcha * bilan belgilangan)

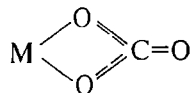
Birikmalar	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$	$\nu_c(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta(\text{CO}_3^{2-})$	$\delta_c(\text{CO}_3^{2-})$
CO_3^{2-} suvli eritmada	1063	1450	880	680
CO_3^{2-}	1085	1443; 1510	865	722
Li_2CO_3		~1445	881	720
Na_2CO_3		~1385	866	~720
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	~1060	~1400*	882	710

$K_2CO_3 \cdot xH_2O$	1038; 1050	~1340; 1425*	880; 885	~ 720
$Cs_2CO_3 \cdot xH_2O$	1096	1460		735
$MgCO_3$	~1080	~1420*	875	715
$CaCO_3$ (kalsit)	1083	~1450	850; 870	710; 740?
$CaCO_3$ (vaterit)	1070	~1470	845; 860	702; 710
$SrCO_3$	1060	~1458	840; 860	695; 722?
$BaCO_3$	1051	~1402; ~1440	825; 840	679
$PbCO_3$	1071	~1330; ~1425	785; 803	~715; ~723
Ag_2CO_3	~1070	~1440	835; 860	725
$MnCO_3$	1070	~1450*	835; 856	727
$CoCO_3$	1072	~1450*	840; 867	720; 745

Ichki sferada, asidoligand sifatida, karbonat ioni bo'lgan komplekslarining IQ spektrlarida karbonat guruhiga mansub yutilish bandlari karbonat ionining spektriga nisbatan biroz siljigan va bo'lingan holda namoyon bo'ladi. Karbonat guruhi metall M kationiga quyida tasvirlangandek, ikki xil ko'rinishda birikishi mumkin (zaryadlar soddalik uchun yozilmagan):



I tuzilish



II tuzilish

Karbonat guruhi metall ioniga bidentat bog'langan (II tuzilish) birikmalarning IQ- spektrlaridagi valent tebranish bandlari, karbonat guruhi monodentat holda birikkan (I tuzilish) komplekslar spektrlariga nisbatan ko'proq bo'lingan. II tuzilishdagi

komplekslarda valent tebranishlarga mansub $\sim 1560-1620$, $\sim 1280-1380$ va $\sim 1012-1060$ sm^{-1} chastotalar mavjud. I tuzilishdagi komplekslar spektrida esa karbonat guruhining valent tebranish chastotalari $\sim 1455-1495$, $\sim 1360-1373$, $\sim 1050-1072$ sm^{-1} sohada namoyon bo'ladi.

Binobarin, IQ spektrlarni o'rganish asosida kompleksda bu ikki xil tuzilishdan qaysi biri mavjudligini aniqlash mumkin.

$\sim 840-860$ va $\sim 750-760$ sm^{-1} sohada namoyon bo'ladigan karbonat guruhining deformatsion tebranish bandlari ham karbonat guruh mavjudligini isbotlash uchun kifoya qiladi.

Gidrokarbonat - ion. IQ spektri karbonat - ion spektridan keskin farq qiladi. Bikarbonatlar IQ- spektrlarida yettita yutilish bandi taqriban quyidagi sohalarda: $2000-3300$ (keng va murakkab), $1840-1930$ (keng va kuchsiz), $1600-1700$ (intensiv va murakkab), $940-1000$ (keng va o'rta intensiv), $830-840$ (ingichka, keskir, o'rta intensiv), $690-710$ (ingichka, keskir, o'rta intensiv) va $640-670$ (ingichka, kuchsiz) kuzatiladi.

Yutilish IQ spektrlarini solishtirib karbonat va gidrokarbonat ionlarini farqlash mumkin.

Gidrokarbonatlarni ayniyatlash uchun tegishli gidrokarbonatlarni keng $400-4000$ sm^{-1} yoki undan-da kengroq $50-4000$ sm^{-1} sohada yozilgan etalon spektrlaridan foydalaniladi.

Sulfit ion SO_3^{2-} Uch qirrali piramida ko'rinishida tuzilgan sulfit ionning IQ spektrida, uchta tavsifiy chastotalar tizimi: simmetrik $\nu_s(\text{SO}) \approx 950-990$ sm^{-1} va ikkilangan nosimmetrik $\nu_c(\text{SO}) \approx 930-950$ sm^{-1} valent tebranish bandlarini ustma ust tushishi oqibatida $\sim 930-990$ sm^{-1} sohada hosil bo'lgan band; simmetrik deformatsion tebranishga mansub $\delta_s(\text{SO}_3^{2-}) \approx 616-650$ sm^{-1} va ikkilangan deformatsion tebranishga mansub $\delta_c(\text{SO}_3^{2-}) \approx 445-530$ sm^{-1} bandlar namoyon bo'ladi (20.17- jadval).

Sulfit ionini ayniyatlash uchun analitik band sifatida uchala yutilish bandidan foydalanish mumkin.

**Kristall holdagi sulfitlarda sulfid ionining
asosiy tebranma chastotalari, sm^{-1}**

Birikmalar	$\nu_s(\text{SO})$	$\nu_e(\text{SO})$	$\delta_s(\text{SO}_3^{2-})$	$\delta_e(\text{SO}_3^{2-})$
Na_2SO_3	983	947	632	494
K_2SO_3^*	965	965	619	478
NaKSO_3^*	972	972	612	485; 512
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	969	960	?	480
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	995	915	640; (700?)	480
$\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	970	945	655	495
CaSO_3	980	941	649	487
SrSO_3	958	930	640	508
BaSO_3	951	930	630	500
$\text{BaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	990	935	633	496; 509
Ag_2SO_3	975	915	631	485
CdSO_3	965	914	649	501
PdSO_3	969	897	625	477
UO_2SO_3	972	907	633	483
$\text{Th}(\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~1000	922	633	~470
SO_3^{2-} suvli eritmada	966	925	312	471

*IQ spektrdagi bandlari ustma-ust tushgani uchun $\nu_s(\text{SO}) = \nu_e(\text{SO})$.

Kompleks birikmalarida monodentat sulfid guruhi, markaziy metall ioniga, odatda, $M-SO_3$ (zaryadi ko'rsatilmadi) kabi olingugurt atomi orqali bog'lanadi. Koordinatsion bog'langan sulfid guruhining tebranma chastotalari: $\nu_s(SO) \approx 930-1010$; $\nu_1(SO) \approx 1025-1170 \text{ sm}^{-1}$; $\delta_s(SO_3) \approx 612-682 \text{ sm}^{-1}$ va $\delta_c(SO_3) \approx 495-559 \text{ sm}^{-1}$ sohalarda namoyon bo'ladi.

Valent va simmetrik deformatsion tebranish bandlari, odatda, yuqori intensiv, ikkilangan deformatsion tebranish bandlari esa o'rta intensivlikka ega.

Sulfid guruhini ayniyatlash maqsadida barcha valent va deformatsion tebranish bandlaridan foydalanish mumkin.

Sulfat ion SO_4^{2-} . Tetraedr shaklida tuzilgan, to'rtta asosiy tebranma chastotaga: simmetrik valent tebranish chastotasi $\nu_s(SO) \approx 981 \text{ sm}^{-1}$, uchlangan valent tebranish $\delta_1(SO) \approx 1104 \text{ sm}^{-1}$; ikkilangan deformatsion tebranish $\delta_c(SO_4^{2-}) \approx 451 \text{ sm}^{-1}$ va uchlangan deformatsion tebranish $\delta_f(SO_4^{2-}) \approx 613 \text{ sm}^{-1}$ bandlariga ega. IQ spektrida faqat uchlangan tebranish faol bo'lgani uchun sulfat ionlarining IQ spektrlarida ikkita tavsifiy yutilish bandlari: intensiv $\nu_f(SO)$ va o'rta intensiv $\delta_f(SO_4^{2-})$ bandlari namoyon bo'ladi, mazkur bandlar asosida sulfat - ion ayniyatlanadi. Kristall holatda kation ta'sirida mazkur chastotalar biroz o'zgarishi, yutilish bandlari bir necha qismga bo'linishi, ionning IQ spektrida faol bo'lmagan tebranishlar $\nu_s(SO)$ va $\delta_c(SO_4^{2-})$ faollanib kichikroq intensivlikda bo'lsa ham namoyon bo'ladi. Nodir metall kationlari sulfatlarining spektrlarda shunday holat kuzatilgan.

20.18- jadvalda ba'zi sulfatlarning $\nu_f(SO)$ va $\nu_f(SO_4^{2-})$ chastotalari keltirilgan.

20.18- jadval

Ba'zi sulfatlardagi sulfat ionining uchlangan tebranish chastotalari, sm^{-1}

Birikmalar	$\nu_f(SO)$	$\delta_f(SO_4^{2-})$
Ion SO_4^{2-} suvdagi eritmada	1105—1109	609—613

$\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1114; 1125	645
Na_2SO_4	1125	617; 638
K_2SO_4	1117; (~1114)	618
Rb_2SO_4	1116	618
Cs_2SO_4	1120	617
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	~1100	615
Tl_2SO_4	1060	599
Mg_2SO_4	1088	~610
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1088 (murakkab band)	
BaSO_4	~ 1080; ~1180	609; 637
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	~1110	~610
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1116; ~ 1178	604; 641; 656
$\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	~ 1115	~617
$\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$	1062; 1127; 1230	607; 623; 668
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	1071; 1110; 1184	597; 616; 651
$\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1080; 1104; 1140; 1160; 1200; 1240; 1280	607; 631; 640; 665
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1085; 1106; 1142; 1160; 1190; 1240; 300	600; 638; 665
$\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1090; 1110; 1145; 1160; 1190; 1240; 1300	603; 635; 667
$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1085; 1105; 1132; 1160; 1220; 1248; 1300	596; 630; 640; 664

Markaziy metall ioniga koordinatsiyalangan sulfat ioni spektri erkin sulfat ionining spektriga nisbatan ancha murakkab bo'lib, ularda uchlangan tebranish bandlari bo'lingan, $\nu_r(\text{SO})$ va $\delta_r(\text{SO}_4^{2-})$ bandlari spektrda namoyon bo'ladi, chastotalari esa sulfat - ion tebranma chastotalariga nisbatan biroz o'zgargan bo'ladi.

Koordinatlangan sulfat guruhlarini to'rttala bandlar tizimi yoki ularning bir nechta asosida ayniyatlanadi.

Gidrosulfat ion HSO_4^- . Kristall holdagi gidrosulfatlar (masalan, NH_4HSO_4 , $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KHSO_4 , RbHSO_4 va boshqalar)ning IQ spektrlari sulfatlarni, o'rta tuzlarining spektrlariga nisbatan murakkab, $\sim 1000\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida bir qator intensiv bandlarga ega. Kationning tabiati gidrosulfat ionning spektri (bandlar soni, chastotalari va nisbiy intensivligi)ga ta'sir etadi. Mazkur farqlar sulfatlarning nordon tuzlarini o'rta tuzlaridan IQ spektr asosida farqlash imkonini beradi.

Tiosulfat ioni $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Tiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ioni oltita asosiy: SO va SO_3 guruhlarining $\nu_s(\text{SO}_3)=1002\text{ cm}^{-1}$, ikkilangan $\nu_e(\text{SO}_3)=1125\text{ cm}^{-1}$ valent tebranish chastotalari, S - S bog'ining valent tebranish chastotasi $\nu_{ss}=451$ va uchta 672, 541, 339 cm^{-1} deformatsion tebranish chastotalariga ega. Kristall holatda, kation ta'sirida bu tavsifiy chastotalar biroz o'zgaradi (20.19-jadval). Masalan: kristall holdagi natriy tiosulfat spektrida $\nu_e(\text{SO}_3)=1130\text{ cm}^{-1}$, 1165, $\nu_{ss}=455\text{ cm}^{-1}$ va yuqorida ko'rsatilgan uchta tebranish bandidan ikkitasi har biri ikkilangan holda, 683 va 670; 560 va 534 cm^{-1} chastotalarda namoyon bo'ladi.

20.19- jadval

Tiosulfat kristall tuzlaridagi tiosulfat ionining ba'zi asosiy chastotalari, cm^{-1}

Tiosulfatlar	$\nu_e(\text{SO}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_3)$	ν_{ss}	δ
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1130; 1165	1003	455	683; 670; 560; 534
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1130; 1145	995; 1010	436?	670; 660; 556; 547; 536

$\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	~1100; 1130	1000	425; 450	~650; 550
$\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1080; 1109; 1124	991; 1008	466	692; 673; 556; 547
PbS_2O_3	~1125; 1143	988	435?	649; 637; 627; 543; 517

Ichki sferada tiosulfat guruhi bo'lgan kompleks birikmalarning spektrlarida, mazkur chastotalar umuman olganda o'z qiymatlarini saqlasa ham $\nu(\text{SS})$ chastotasi ($\sim 420 \text{ sm}^{-1}$ gacha) kamayadi, $\nu_c(\text{SO}_3)$ chastotasi esa 1160—1190 sm^{-1} gacha ortadi.

Tiosulfat ioni va koordinatlangan tiosulfat guruhini ayniyatlash uchun barcha bandlardan foydalanish mumkin chunki ularning hammasi yetarli darajada intensiv.

Ortofosfat ioni PO_4^{3-} . Tetraedr shaklida tuzilgan, boshqa molekularlar kabi ortofosfat ioni ham to'rt turli asosiy tebranma chastotalariga ega: PO bog'ining simmetrik valent tebranishi $\nu_s(\text{PO}) = 937 \text{ sm}^{-1}$, PO bog'ining uchlangan nosimmetrik valent tebranishi $\nu_r(\text{PO}) = 1022 \text{ sm}^{-1}$, ikki xil deformatsion-uchlangan $\nu_f(\text{PO}_4^{3-}) = 562 \text{ sm}^{-1}$ va ikkilangan $\delta_e(\text{PO}_4^{3-}) = 420 \text{ sm}^{-1}$ tebranish chastotalariga ega. Mazkur asosiy tebranish chastotalari ortofosfat ionining suvdagi eritmasiga mansub.

IQ spektrlarda uchlangan tebranishlarning ikki turi - $\nu_r(\text{PO})$ va $\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$ faol bo'lgani sababli ortofosfat ionli birikmalarning (masalan: ishqoriy metall bilan) spektrlarida ikkita: intensiv $\nu_r(\text{PO})$ va o'rta intensiv $\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$ bandlari kuzatiladi. Kristall holdagi birikmalarning spektrlarida ortofosfat ionlarining asosiy chastotalari, kation ta'sirida biroz o'zgaradi, natijada $\nu_r(\text{PO})$ va $\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$ bandlari siljishi va bo'linishi mumkin. Bundan tashqari, kristall ortofosfatlar IQ spektrlarida, atrofdagi ionlar ta'sirida, fosfat guruhini tetraedrik tuzilishining og'ishi natijasida intensiv bo'lmagan $\nu_r(\text{PO})$ va $\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$ bandlari namoyon bo'lishi mumkin.

Xulosa qilib aytganda, ortoofosfatlarni o'rta tuzlarining IQ spektrlari $\sim 940\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ sohada intensiv (ba'zida alohida bandlarga bo'lingan murakkab) band va $\sim 540\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida (bu ham tarkibiy qismlarga bo'lingan holda) ko'rinishi mumkin o'rtaicha intensiv, deformatsion tebranish bandlardan tarkib topadi.

Ortofosfat ionlarini ochish, uchun analitik bandlar sifatida, spektrda oson topiladigan valent tebranish bandlarining ikkalasidan ham foydalanish mumkin.

20.20- jadvalda misol sifatida ba'zi o'rta tuzlaridagi ortofosfat ionining asosiy tebranma chastotalari keltirilgan.

20.20- jadval

Ba'zi o'rta ortofosfatlardagi asosiy tebranma chastotalar, cm^{-1}

Birikmalar	$\nu_s(\text{PO})$	$\nu_r(\text{PO}_4)$	$\delta_r(\text{PO}_4^{3-})$	$\delta_e(\text{PO}_4^{3-})$
PO_4^{3-} suvdagi eritmada	937	1022	562	420
$\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	~ 950	$\sim 1040^*$	587	
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	~ 940	$\sim 1025^*$	545	
$\text{Li}_2\text{NaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	945	~ 1050	590	445
Ag_3PO_4	~ 945	~ 970	555	
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	~ 962	$\sim 1020; \sim 1065^*$	600	475
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$		$\sim 1032; \sim 1090^*$	565; 603	
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$		$\sim 1030; \sim 1065$	$\sim 575^*$	
AlPO_4		$\sim 1085^*$	697?	440; 475
LaPO_4		980; ~ 1040 ; 1070	545; ~ 572 ; 620	

YPO_4		~1031; 1070	526; 643	
$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	~919	~965; 995; 1055	550*	~388
$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		~1050*	~570	
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		~1040	~550	~460
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		~1040	~555	~460
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$		~1055	~590	
$\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		~1030	557; 580; 612	

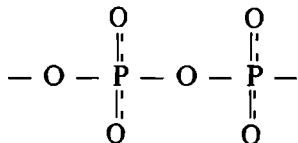
* - murakkab yutilish bandlarining maksimumlari

Monogidrofosfat HPO_4^{2-} yoki digidrofosfat H_2PO_4 anionlarining spektrlari o'zini murakkabligi bilan o'rta fosfatlarning (o'rta tuzlar) spektrlaridan farq qiladi. Monogidro va digidrofosfatlarni ochish uchun barcha yutilish bandlaridan, ya'ni ochilayotgan muayyan fosfatning to'liq IQ spektridan foydalanish lozim. Tahlil etilayotgan fosfat spektri uning standart namunasining spektriga solishtirilsa ayniyatlash osonlashadi.

Pirofosfat (difosfat) - ion $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. ($[\text{O}_3\text{P} - \text{O} - \text{PO}_3]^{4-}$) tarkibida kislorod atomi orqali bog'langan ikkita PO_3 guruhi bor. Pirofosfatlarning IQ spektrlari fosfatlarning spektrlariga nisbatan murakkab. Pirofosfatlarning IQ spektrlari kamida to'rtta tavsifiy yutilish bandlari: PO_3 guruhining valent tebranishi $\nu(\text{PO}) \approx 710 - 740 \text{ cm}^{-1}$ va 550 cm^{-1} atrofidagi deformatsion tebranish tizimidan iborat. Bu bandlar intensiv bo'lib, ularning pirofosfat ionlarini ochish uchun analitik band sifatida qo'llash mumkin.

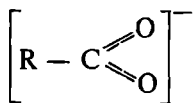
Turli kationlar pirofosfatlarining spektrlarida boshqa yutilish bandlari ham kuzatiladi. Kristall holatda, pirofosfat ionlarini yutilish IQ spektrlari kationlar ta'sirida tarkibiy bandlarga bo'linib, ancha murakkablashadi, ammo yuqorida ko'rsatilgan to'rtta asosiy yutilish bandi saqlanadi.

Trifosfat, tetrafosfat, metafosfat va boshqa polifosfatlarning IQ spektrlari juda murakkab. Ularning hammasi ham PO bog'ining valent tebranish, POP guruhining deformatsion tebranish bandlar tizimi taqriban difosfat (pirofosfat) ionidagi kabi qiymatlarga ega. Masalan: tarkibida $(PO_3)_n^{n-}$ anion saqlagan metafosfatlarning spektrlarida; $\nu_s(POP) \approx 660 - 820 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_{as}(POP) \approx 960 - 1080 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_s(PO_2) \approx 1060 - 1180 \text{ sm}^{-1}$, $\nu_{as}(PO_2) \approx 1180 - 1320 \text{ sm}^{-1}$ tavsifiy yutilish bandlaridan metafosfatlarni ayniyatlashda foydalaniladi:



Ko'pchilik fosfatlarning spektrlari yaxshi o'rganilib, adabiyotlarda chop etilgan, shunday bo'lsa ham etalon (solishtirma) spektr bo'lganda fosfatlarni ayniyatlash xatosiz va aniq bo'ladi.

Karboksilatlar. Karbon kislotalarining anioni — karboksilat ion, tarkibida



organik radikal R va ikkita bir xil “tekislangan” C = O bog'lari bo'lib, mazkur xususiyati bilan bitta qo'shbo'g' C = O va bir

yakka bog' C — O dan iborat karbon kislotalaridan $R - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - OH$

farq qiladi. Karbon kislotalar tuzlarining IQ spektrlarida karboksilat ion va organik radikal — R ga xos tavsifiy bandlar kuzatiladi.

Karboksil guruhning ichki tebranishlariga oid yutilish bandlari: CO bog'ining antisimmetrik valent tebranish $\nu_{as}(COO) \approx 1550 - 1600 \text{ sm}^{-1}$ (intensiv band), CO bog'ining simmetrik valent tebranishi $\nu_s(COO) \approx 1360 - 1460 \text{ sm}^{-1}$ (intensiv band), karboksil

guruhining deformatsion tebranish - $\delta(\text{OCO}) \approx 650 - 790 \text{ sm}^{-1}$ (o'rta intensiv band) tegishli sohalarda kuzatiladi.

Organik radikal R tarkibida, IQ spektrning keng sohasida o'ziga xos yutilish bandlariga ega bo'lgan turli bog' va funksional guruhlar bo'lishi mumkin. Masalan CH bog'ining tavsifiy valent tebranishlari, — CH₂ — va — CH₃ guruhlarida, 2800—3000 sm⁻¹ sohada, deformatsion tebranishlar bandi 1360 — 1460 sm⁻¹ oralig'ida joylashgan.

R radikalning tabiatiga ko'ra qator boshqa bandlar: masalan C—C bog'ining, R radikalining "skelet tebranishi" deb ataluvchi, valent tebranishlar bandi ham kuzatiladi.

Odatda, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ va $\delta(\text{OCO})$ chastotalar, spektrda oson aniqlanadigan, intensiv band bo'lgani uchun karboksilat guruhning tahliliy bandi hisoblanadi.

Tahlil etilayotgan obyekt tarkibida turli karbon kislotalarning tuzlari bo'lsa, IQ spektrdagi turli karboksilatlarining bandlari ustma-ust tushganligi sababli har bir karboksilatga mansub bandlarni aniq ajratib tahlil etish qiyinlashadi. Bunday hollarda ochilishi lozim bo'lgan karboksilatlarining etalon spektrlaridan foydalanish kerak. Masalan, natriy asetatni ochish uchun tahlil etilayotgan modda spektrini, toza natriy asetatning ma'lum (etalon) spektriga solishtirish lozim.

Karboksilat ionlarning tarkib jihatdan eng soddasi formiat ionidir.

Formiat - ion HCOO⁻. Yassi tuzilishga ega formiat ionning suvdagi eritmasida quyidagi: C—H bog'ining valent tebranishi $\nu(\text{CH})=2803 \text{ sm}^{-1}$, CO bog'ining antisimmetrik valent tebranish $\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1585 \text{ sm}^{-1}$, CO bog'ining simmetrik valent tebranish $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1351 \text{ sm}^{-1}$, deformatsion tebranish $\delta(\text{OCO})=760 \text{ sm}^{-1}$ chastotalari mavjud. Bundan tashqari yana ikkita 1383 va 1069 sm⁻¹ deformatsion tebranish ham mavjud. Ishqoriy metallar va ammoniy formiatning kristall holda yozilgan IQ spektrida formiat ionining tavsifiy chastotalari (20.21- jadvalda ko'rsatilgandek): $\nu(\text{CH})=2801 - 2857$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1588 - 1595$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1351 - 1387 \text{ sm}^{-1}$, $\delta(\text{OCO})=774 - 791 \text{ sm}^{-1}$; ikkita boshqa deformatsion tebranish chastotalari ~1379 — 1410 va 1060 — 1072 sm⁻¹ sohalarda kuzatiladi.

Ba'zi metall formiat va ammoniy formiat kristallarining IQ-spektridagi formiat ionining HCOO- asosiy tebranish chastotalari, sm^{-1}

Formiatlar	$\nu(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\delta(\text{OCO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\delta(\text{CH})$ va $\delta(\text{OCO})$	
HCOOLi	2857	1387	791	1587	1410; 1399	1072
HCOONa	2833	1364	775	1592	1381	1071
HCOOK	2833	1350	775	1590	1385	1064
HCOORb	2801	1350	774	1592	1383	1066
HCOOCs	2801	1351	775	1595	1379	1099
HCOONH ₄	2825	1364	775	1592	1409	1072
(HCOO) ₂ Mn	2900; 2915	1340; 1370	765; 795	1590	1390; 1400	
HCOO ⁻ suvli eritmada	2803	1351	760	1585	1383	1069

Asetat ion CH_3COO^- . Bu anionning 15 xil asosiy tebranma chastotalari bor. Eritma, spektridagi ba'zi bandlar: - CH bog'ining uchta valent tebranish chastotasi $\nu(\text{CH})$ — 2935, 2981 va 3010 sm^{-1} , CO bog'ining assimetrik valent tebranish $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ chastotasi 1556 sm^{-1} , CO bog'ining simmetrik valent tebranishi chastotasi — 1413 sm^{-1} , COO⁻ guruhning deformatsion $\delta(\text{OCO})$ tebranish chastotasi - 650 sm^{-1} , metil guruhining deformatsion $\delta(\text{CH}_3)$ tebranish chastotalari ~1340, 1420 va 1456 sm^{-1} , CC bog'ining valent tebranish chastotasi $\nu(\text{CC})$ — 926 sm^{-1} , boshqa deformatsion tebranishlar 621, 1020 va 1052 sm^{-1} tahliliy ahamiyatga ega. Shunga ko'ra turli kationlarning asetatlari IQ spektrlarida quyidagi tavsifiy bandlar: $\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1535$ — 1590 sm^{-1}

(intensiv), $\nu_s(\text{COO})=1420 - 1460$ (intensiv), $\delta(\text{OCO})=640 - 670 \text{ sm}^{-1}$ (o'rtta intensiv), $\nu(\text{CC})=930 - 970 \text{ sm}^{-1}$ (kichik intensiv) tegishli sohalarda namoyon bo'ladi. $\nu_s(\text{COO})$ tebranish bandi qisman metil guruhining deformatsion tebranish bandining ustiga tushadi. Mazkur yutilish bandlar, intensivligi kichik bo'lgan $\nu(\text{CC})$ banddan tashqari, tahliliy bandlar sifatida qo'llanadi.

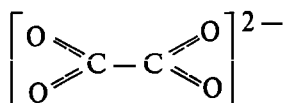
20.22- jadvalda, ba'zi metall asetatlarida uch xil tebranish chastotalari mavjudligi ko'rsatilgan.

20.22- jadval

Metall asetatlarida asetat ionining ba'zi tebranish chastotalari (sm^{-1})

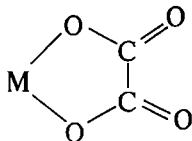
Atsetatlar	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_s(\text{COO})$	$\nu(\text{CO})$
CH_3COOLi	1588; 1579	1441	935
CH_3COONa	1574	1434; 1420	923
CH_3COORb	1570	1405	920
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Be}$	1624	1480	982
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$	1580	1427	950
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$	1559; 1538	1452; 1411	953; 942
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}$	1588	1426	946; 934
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	1545	1446; 1405	954
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}$	1543	1446; 1410	950
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$	1593	1472	950
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La}$	1609; 1525	1465; 1499	965; 955
$(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Sc}$	1535	1462; 1410	960
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Rh}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1584	1450	700; 716
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1598	1430	
$(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1570	1425	
CH_3COO suvdagi eritmada	1556	1413	926

Oksalat - ion $C_2O_4^{2-}$. Shovul kislotasining anioni bo‘lib, undagi to‘rttala CO bog‘lar ham taqriban bir xil va ulardagi kimyoviy bog‘ tartibi bir bilan ikki orasida bo‘lib quyidagicha tasvirlanadi:



Mazkur tuzilishga ko‘ra, oksalat ion ionli birikmalarining (masalan, ishqoriy va ishqoriy yer metall kationlari, indiy (III) va boshqalar bilan birikmasi) IQ spektrlari $\sim 400 - 2000 \text{ sm}^{-1}$ oralig‘ida to‘rtta yutilish sohasi: karboksil guruhining assimetrik valent tebranishining intensiv yutilish bandi $\nu_{as}(\text{COO}^-) \sim 1600 - 1650 \text{ sm}^{-1}$, karboksilat guruhining $\nu_s(\text{COO}^-) \sim 1320 - 1400 \text{ sm}^{-1}$, o‘rtacha intensivlikdagi assimetrik deformatsion tebranish $\delta(\text{COO}) \sim 780 - 815 \text{ sm}^{-1}$ va kichik intensivlik, simmetrik deformatsion tebranish $\delta_s(\text{COO}) \sim 480 - 520 \text{ sm}^{-1}$ bilan tavsiflanadi.

Kompleks hosil qiluvchi markaziy metall kationi (M) atrofida ikkita koordinatsion o‘rin egallagan oksalatlik komplekslarda CO bog‘lar teng kuchli emas; kislorod atomlari metall atomiga bevosita bog‘langan CO bog‘larning uzunligi oddiy bir bog‘lik bo‘lib qolgan kompleks hosil qilishda qatnashayotgan CO bog‘lar uzunligi qo‘sh bog‘ga yaqin bo‘ladi, uning tuzilishini sxematik tarzda quyidagicha tasvirlash mumkin:



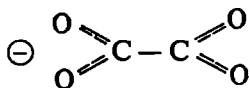
Oksalatli komplekslar IQ spektrlarida $\nu_{as}(\text{COO})$ yutilish bandi oddiy ionli oksalatlar spektridagi holatiga nisbatan yuqoriroq chastotada $\sim 1650 - 1730 \text{ sm}^{-1}$ namoyon bo‘lib, aynan qo‘shbog‘li C = O guruh valent tebranishga mansub.

Bir bog'li C - O valent tebranishga oid yutilish bandlari oksalatli komplekslarda $\sim 1390 - 1430$, $\sim 1240 - 1300$ va $\sim 880 - 920 \text{ sm}^{-1}$ sohalarda namoyon bo'ladi.

Shunday qilib, IQ spektroskopik usulda oksalat guruhini faqat ochib (ayniyatlab)gina qolmay, uni metall kompleksiga bog'langanligini ham aniqlash mumkin.

Oksalatlik kompleks IQ spektrlarini yanada batafsil tahlil etilganda ular tuzilishining boshqa jihatlari ham ma'lum bo'ladi.

Gidrooksalat ion. HC_2O_4^- . Bu ionning tarkibida qattiq bog'lik C = O, bir bog'lik C—O va ionlashgan karboksil COO^- guruhi mavjud:



Shuning uchun gidrooksalatlarning IQ spektrlarida, karboksilat guruhining yutilish bandlaridan tashqari, ancha intensiv $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1660 - 1720 \text{ sm}^{-1}$, o'rta intensiv $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1235 - 1240 \text{ sm}^{-1}$ va $\delta_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) \sim 720 \text{ sm}^{-1}$ bandlar ham kuzatiladi.

Gidrooksalat - ion, mazkur uch band hamda karboksil guruhining bandlari asosida ayniyatlanadi (ochiladi).

IQ spektroskopik usulning amaliyoti. Tahlil maqsadlari uchun yutilish IQ spektrlari $400 - 4000 \text{ sm}^{-1}$ (yoki $200 - 4000 \text{ sm}^{-1}$) sohada, odatda, turli ikki nurlik yoki (ayrim hollarda) bir nurli infraqizil spektrofotometrlarda yozib olinadi. Turli agregat fazadagi (qattiq, suyuq, gaz) moddalar spektrlarini yozish uchun quyidagi asosiy usublardan foydalaniladi.

Qattiq faza. Qattiq moddaning IQ spektr uchun namunasi ikki xil usullarda tayyorlanadi: birinchisi — tahlil etiluvchi namunani inert moddaga aralastirib taxtakachlanadi, ikkinchisi — indifferent suyuqlik bilan qattiq modda kukuni ezib aralash-tiriladi.

a) *Inert to'ldiruvchi bilan taxtakachlash uslubida* inert to'ldiruvchi modda sifatida suvsiz, spektral toza (yaxshisi — qayta suyuqlantirilgan) aksariyat holda kaliy bromid yoki ayrim hollarda KCl tuzlari ishlatiladi. Ba'zi hollarda teflon yoki polietilen kukuni

bilan taxtakachlanadi. Ko'p hollarda, $400 - 4000 \text{ sm}^{-1}$ oralig'ida yutilish bandi bo'lmagan, taxtakachlash vaqtida plastik xossalari, oson suvsizlantiriladigan, ko'p birikmalarga nisbatan, ayniqsa organik birikmalarga nisbatan kimyoviy jihatdan inert bo'lgan kaliy bromid ishlatiladi. Ammo xlorangidridlarning, ya'ni gidrok-silaminxlorogidрати HONH_2 , HCl (masalan, bromgeksin gidroxlorid, gidrozin, piridoksin gidroxlorid va hokazo) IQ spektrlarini olish uchun namuna KBr bilan emas, KCl bilan taxtakachlanishi kerak, chunki taxtakachlash jarayonida yuqori bosim ta'sirida qattiq fazada almashinish reaksiyasi borib namunadagi xlorid ionlari to'ldiruvchi moddadagi bromid ioniga almashib qolishi va namunadagi xlorogidrat bilan bir qatorda bromgidrat ham hosil bo'ladi.

Standart tajriba uchun $1 - 2 \text{ mg}$ tahlil etilayotgan modda namunasi $100 - 400 \text{ mg}$ kristallik KBr bilan aqiq toshdan yasalgan hovonchada yoki vibrotegirmonda ezib aralashiriladi. Aralashma maxsus taxtakachlash qolipida, ($\sim 2 - 5 \text{ mm}$ simob ustuni) vakuumida $8 - 10 \text{ t/sm}^2$ bosim ostida bosib tabletka yoki diametri 13 mm bo'lgan doira shakldagi — bosilma hosil qilinadi. Aksariyat holda bosilma doira shakldagi metall halqa ichida hosil qilinadi. Ba'zan presslovchi qolip shakliga ko'ra to'g'ri to'rtburchak shaklidagi bosilma hosil bo'ladi.

Ikki nurli IQ spektrofotometrning solishtirish kanaliga toza KBr bosilmasi va o'lchash kanaliga namuna bosilmasini o'rnatib IQ spektr yozib olinadi.

Ba'zan, kaliy bromid taxtakachlash jarayonida, bosim ta'sirida, tahlil etiluvchi modda bilan reaksiyaga kirishuvi mumkin. Natijada yozilgan spektr tahlil etilayotgan moddaga emas, balki uning KBr bilan reaksiya mahsulotiga yoki tahlil etiluvchi moddaning KBr bilan ta'sirlashuv mahsuloti aralashmasiga mansub bo'lib qoladi. Yuqori bosim ta'sirida tahlil etiluvchi moddaning kristall modifikatsiyasi ham o'zgarib qolishi mumkin. Mazkur hodisalar, yuqorida ko'rsatilgandek, kaliy bromidning turli xlorangidridlar hamda tarkibida perxlorat, sulfat, nitrat, nitrozo, gidrokso guruh suv molekulasini bo'lgan birikmalarni, indometatsin, metilnikotinat, teofilin, yodipamid, timoksifen

sirat va boshqa moddalar bilan taxtakachlanganda sodir bo‘ladi. Bunday hollarda kaliy bromid bilan taxtakachlash usulini qo‘llab bo‘lmaydi. Shu kabi hodisalar kaliy xlorid bilan taxtakachlanganda ham sodir bo‘ladi.

Kaliy bromid yoki kaliy xlorid bilan taxtakachlash usuli qo‘llangan barcha hollarda, olingan IQ spektrning haqiqatga mosligini bilish uchun ayni moddani indifferent suyuqlikda ezib tayyorlangan namunasi bilan solishtirish kerak.

Kaliy bromidning, agar u *yaxshilab quritilgan* va *qayta suyuqlantirilgan* bo‘lsa, IQ nurlarga nisbatan shaffof tiniqligi, taxtakachlash sharoitga (oddiy yoki vakuumda, halqa ichida yoki halqasiz taxtakachlanganiga) deyarli bog‘liq emas. Agar KBr yaxshi quritilmasa va qayta suyuqlantirilmagan bo‘lsa, taxtakachlab olingan bosilma avvaliga tiniq bo‘lsada vaqt o‘tishi bilan xiralashib qoladi. Qayta suyuqlantirilgan va yaxshilab quritilgan kaliy bromid bilan taxtakachlab olingan tabletkalar tiniqligi ular vakuumda yoki oddiy sharoitda, halqa ichida yoki halqasiz hosil qilinganidan qat’iy nazar tiniq bo‘lib, eksikatorida oylab saqlanganda ham nur o‘tkazish xususiyatini birdek saqlaydi.

Vakuumsiz taxtakachlashga yaroqli kaliy bromid olish uchun tozalgi “ч.д.а.” (tahlil uchun toza) darajasida bo‘lgan KBr kristallari suvda qayta kristallantirilgach, Byuxner voronkasida suvdan filtrlanadi, so‘ngra quritish shkafida 80 — 100 gradusda 1 — 2 kun davomida, vaqt- vaqti bilan hovonchada ezib quritiladi. Suv qoldiqlaridan batamom qutulish uchun quritilgan KBr kukuni qurutish shkafidan qizigan holda chinni tigelga solib, darhol elektropechga qo‘yib suyuqlantiriladi. Suyuqlangan KBr suyuq holda *zudlik* bilan chinni kosachaga quyiladi va suvsiz kalsiy xlorid bilan jihozlangan vakuum eksikatorga joylanadi. U yerda suyuq KBr ni sovib kristallanish jarayoni vakuum ostida amalga oshiriladi. Sovish jarayonida kristall ichida qolgan havoning mikro qoldiqlari bosilma tabletkani xiralashuviga sabab bo‘ladi.

Sanoatda ishlab chiqariladigan, spektral toza KBr bo‘lmaganda taxtakachlash uchun ishlatiladigan KBr ana shunday usulda tayyorlanadi. Suyuqlanmalar eksikatorida uzoq muddat (bir necha yil) sifati o‘zgarmay saqlanishi mumkin.

b) *Namunani indifferent suyuqliklar (vazelin moyi, ftorlangan uglevodorodlar — “ftorlangan moylar” geksaxlorbutadien va hokazo) bilan ishqalab qorishtirish.* 5 — 15 mg tahlil etiluvchi namuna minimal miqdordagi (1 — 2 tomchi) indifferent suyuqlik bilan aqiq toshdan yasalgan hovonchada ezib aralashtiriladi. Ko‘p hollarda indiferent suyuqlik sifatida suyuq uglevodorodlar aralashmasi tibbiy vazelin moyi ishlatiladi. Hosil bo‘lgan aralashmani shisha tayoqcha vositasida KBr plastinkasiga ($\sim 650 \text{ sm}^{-1}$ dan quyi soha spektriga ehtiyoji bo‘lmasa, NaCl plastinkasidan ham foydalanish mumkin) bir tekis surtib, ikkinchi shunday plastinka bilan bostiriladi.

Plastinkaning sirti barmoq ta‘sirida shikastlanmasligi uchun unga aniqlanuvchi moddaning pastasi nafis rezina perchatka kiygan holda ehtiyotkorlik bilan surtiladi. Pasta yupqa, kapillar qalinligida surtiladi. Shu tarzda tayyorlangan pastaning IQ spektrini yozish uchun ikki nurlik spektrofotometrning asosiy nur yo‘liga tayyorlangan namuna, solishtirish yo‘liga esa, shunday plastinkalar orasiga kapillar qalinlikda surtilgan indifferent suyuqlik o‘rnatiladi.

Moddaning IQ spektri indifferent suyuqlikda yozilganda, pasta zarralaridan IQ nurlar sinib tarqalishi sababli, nurni yutilish intensivligi (ayniqsa yuqori chastotalarda) kamayadi.

Bundan tashqari indifferent suyuqlik yutadigan nur chastotalari oralig‘ida yozilgan moddaning yutilish bandlari ishonchli bo‘lmaydi. Ba‘zan, modda va indifferent suyuqlikning nur sindirish koeffitsiyentlari farqi hisobiga, yutilish bandlarini shakli o‘zgarib qoladi. Moddani KBr yoki KCl bilan taxtakachlab yozilgan spektrlarda bunday muammolar yo‘q.

Sifatli spektr yozib olish maqsadida avval ikkala uslubda — KBr bilan taxtakachlash, indifferent suyuqligiga aralashtirib, tayyorlangan IQ spektrlar yoziladi. Ikkala holda ham natija bir xil chiqsa, ya‘ni spektrdagi yutilish bandlarining chastotalari va intensivligi deyarli bir xil bo‘lsa, keyinchalik KBr bilan taxtakachlash usuli qo‘llanadi. Agar bu ikki usulda yozilgan spektrlar farqli bo‘lsa, ya‘ni ba‘zi bandlar yo‘qolib, yangi bandlar hosil bo‘lsa, ularning nisbiy intensivliklari farq qilsa, KBr ta‘sirida tahlil etiluvchi moddada qandaydir o‘zgarish ketganidan dalolat

beradi. Bunday hollarda KBr bilan taxtakachlab spektr yozish uslubidan voz kechiladi va moddaning vazelin moyi bilan qorishmasining spektri yoziladi.

Moddaning vazelinlik pastasi tuz plastinkasining sirti bilan ta'sirlashuvi mumkin. Bunday hollarda plastinka sirtini himoyalash choralari ko'riladi, masalan biror inert moddaning yupqa qavati (bir necha o'n mikrometr $\sim 0,01$ mm qalinlikdagi teflon plyonkasi) bilan qoplanadi.

Suyuqliklar. Toza suvsiz modda IQ spektrini yozish uchun uning bir tomchisini KBr plastinkasiga (yoki NaCl) tomizib, ustiga xuddi shunday plastinka bostirib, plastinkalar orasidagi, kapillar qalinlikdagi suyuqlik spektrofotometrning asosiy nur yo'liga va solishtirma yo'nalishiga toza tuz plastinkasi qo'yiladi. Suyuqliklar spektrini yozishga mo'ljallangan nur o'tadigan oynalari KBr, NaCl, CaF₂ tuzlari plastinkalaridan yasalgan maxsus kyuvetalardan ham foydalanish mumkin. (Kyuvetadagi suyuqlik qatlamining qalinligi millimetr ulushidan ~ 1 millimetrgacha bo'lishi mumkin).

Eritmalar. Suvsiz eritmalarining IQ spektrlari suvsiz suyuqliklar kabi yoziladi, faqat plastinkalar orasiga joylangan kapillar qalinlikda emas, balki suyuqliklar uchun moslashgan, turli qalinlikdagi kyuvetalardan foydalaniladi. Spektrofotometrning solishtirma nur yo'liga bir xil qalinlikdagi kyuvetaga toza erituvchi qo'yib o'rnatiladi. Yutilish bandining intensivligi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq shuning uchun spektrdagi kuchsiz va intensiv bandlarning barchasini ilg'ab olish maqsadida, bir moddaning spektri turli konsentratsiyalarda yoziladi.

IQ soha nurlari suvga intensiv yutilishi, KBr va NaCl plastinkalari suvda erib ketishi sababli bu plastinkalarni suvli eritmalar uchun ishlatib bo'lmaydi binobarin, suvli eritmalarining IQ spektrlarini yozish ancha mushkul. KBr va NaCl plastinkalarining o'rni suvda oz eruvchan (taliy yodidi va bromidi, kumush xloridi, litiy va kalsiy fluoridi) tuzlardan foydalaniladi. Ammo suvning o'zi IQ nurlarni ko'p miqdorda yutishi sababli IQ spektrlar sifatisiz bo'ladi, shuning uchun suvli eritmalarining IQ spektrlari tahlil uchun deyarli ishlatilmaydi.

Gazlar. Gazlarni IQ spektrlari qalinligi ~10 sm bo'lgan (yon tomonlarida KBr, NaCl tuz plastinkalaridan iborat, gaz kyuvetalarida yoziladi. Buning uchun ikki jo'mrakli gaz kyuvetasining biridan ichidagi havo so'rib olinadi, ikkinchisidan tahlil etiluvchi gaz yoki uning IQ nurlarni to'liq o'tkazadigan inert argon, azot gazlari aralashmasi) bilan kerakli bosimgacha to'ldirib, havosi so'rib tashlangan (yoki inert gaz bilan to'ldirilgan) gaz kyuvetasi o'rnatilgach spektr yozib olinadi.

Spektr bo'yicha ayniyatlash. Barcha holatlarda ham tahlil etilayotgan modda — olingan yutilish spektrini xuddi shunday sharoitda yozilgan ayni moddaning etalon namunasining spektriga yoki biror manbada (atlas, farmakopeya maqolasi, boshqa me'yoriy hujjat, ilmiy adabiyot va hokazo) keltirilgan spektrga solishtirilgach uzil-kesil ayniyatlanadi.

IQ spektrlarini 400 sm^{-1} dan quyi sohalarda KBr kristallining o'zi ham IQ nurlarni sezilarli yutgani sababli, mazkur sohadagi IQ nurlarni yutmaydigan plastinka yoki kyuvetalar ishlatiladi, masalan $45\text{—}600\text{ sm}^{-1}$ sohasi uchun polietilen plastinkasi, $200\text{—}400\text{ sm}^{-1}$ soha uchun seziiy bromid plastinkalari ishlatiladi.

Uzoq muddatli ish jarayonida IQ spektrofotometrning dastlabki to'lqin sonlar bo'yicha darajalari biroz o'zgarib qolishi mumkin. Shuning uchun IQ spektrofotometrning odatdagi ish sohasining chastotalari muntazam ravishda polistirolning (qalinligi 0,05 mm) yupqa plyonkasi spektrini yozish bilan nazorat etib turiladi. Polistirol plyonkasi quyidagi chastotalarda qirrali va kuchli yutilish bandlarni: 698,9; 908,7; 1028; 1069,1; 1154,3; 1181; 1583,1; 1601,4; 1801; 1871; 1944; 2840,7; 2924; 3027,1 namoyon etadi. Nazorat maqsadida yozilgan polistirol spektridagi yutilish bandlarining maksimumlari yuqorida keltirilgan chastotalardan farq etsa, tahlil etiluvchi modda spektriga tegishli tuzatmalar kiritiladi yoki spektrofotometrning chastota darajalanishida jiddiy nuqson sezilganda IQ spektrofotometrning chastotalar darajasi tuzatiladi. Polistirol spektrda uning yutilish bandlarini chastotalari yuqorida keltirilgan qiymatlardan katta farq qilmagan holatlarda sifat tahlil (modda chinligini aniqlash) uchun bunday tuzatishlarga hojat yo'q.

20.2.5. Boshqa optik usullar

Sifat tahlilda optik usullarni yuqorida bayon etilgan turlaridan tashqari, (oz bo'lsa-da) boshqa usullari ham qo'llanadi. Ulardan ba'zilarini qisqa bayon etamiz.

Refraktometriya. Refraktometriya usuli suyuqlik yoki kristall unga tushgan yorug'likni sindirish xususiyati — yorug'likni sindirish ko'rsatkichini o'lchashga asoslangan.

Yorug'likni vakuumda tarqalish tezligi (C_0) ni muayyan muhitda tarqalish tezligi (C) ga nisbati **yorug'lik sindirish ko'rsatkichining absolut qiymati** (N) deb ataladi.

$$N = C_0 / C.$$

Yorug'likning havoda tarqalish tezligini (C_{havo}) muayyan muhitda tarqalish tezligi (c) ga nisbati **yorug'lik sindirish ko'rsatkichining nisbiy qiymati** deyiladi.

$$n = C_{\text{havo}} / C.$$

N va n ifodalarni solishtirsak, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$N = \frac{C_0}{C_{\text{havo}}} n = 1,00027n.$$

Yorug'likning sinish ko'rsatkichi sindiruvchi muhit, ya'ni tahlil etiluvchi moddaning tabiatiga, eritmaning konsentratsiyasiga, kristallning anizotron xossasi tahlil etilganda esa yorug'likning kristallga tushish burchagiga ham bog'liq.

Amaliyotda sindirish ko'rsatkichi natriy lampasidan ($20 \pm 0,3^\circ\text{C}$) chiqadigan $\lambda_D = 589,3$ nm to'lqin uzunlikdagi nurda o'lchanadi. Shunday usulda o'lchangan sindirish ko'rsatkichi n_D^{20} belgisida ifodalanadi. n_D^{20} ning son qiymatlari 1,3 — 1,7 oraliq'ida bo'ladi. Absolut xatolik $\pm 0,0002$ dan $\pm 0,0005$ gacha bo'lishi mumkin; dori preparatlari uchun bu qiymat $\pm 0,0002$ dan ortmasligi kerak.

Berilgan to'lqin uzunlikda tiniq va toza har qanday suyuqlik, eritma, kristall faqat o'ziga xos n_D^{20} qiymatiga ega bo'lgani uchun mazkur qiymat tahlil etiluvchi moddaning ayniyatlashda ishlatiladi.

20.23- jadvalda, ba'zi suyuqliklar, uchun 20.24- jadvalda turli konsentratsiyali eritmalarining nisbiy sindirish ko'rsatkichlari n_D^{20} keltirilgan. 20.24- jadvaldagi qiymatlardan n_D^{20} konsentratsiyaning o'zgarishiga qanchalik bog'liqligi ko'rinib turibdi.

20.23- jadval

Ba'zi toza suyuqliklarning nisbiy sindirish ko'rsatkichlari, n_D^{20}

Suyuqliklar	n_D^{20}	Suyuqliklar	n_D^{20}
Aseton	1,3591	Nitrobenzol	1,5524
Asetonitril	1,3442	Nitrometan	1,3819
Benzol	1,5011	Piridin	1,5095
1-Butanol	1,3993	1-Propanol	1,3854
2-Butanol	1,3958	2-Propanol	1,3776
Suv	1,333	Serouglerod	1,6277
Geksan	1,3751	Tetraxloruglerod	1,4603
Geptan	1,3876	Toluol	1,4969
Glitserin	1,4744	Xloroform	1,4456
1,4-Dioksan	1,4224	Sirka kislotasi	1,3718
Dietil efiri	1,3526	Fenol	1,54
m-Ksilol	1,4972	Formamid	1,4472
α -Ksilol	1,5054	Xlorbenzol	1,5248
n-Ksilol	1,4958	Etilenglikol	1,4318
Metanol	1,3288	Etanol	1,3611
Chumoli kislotasi	1,3714	Etilasetat	1,3726

**Ba'zi moddalarning suvli eritmalardagi nisbiy
sindirish ko'rsatkichlari, n_D^{20}**

Erigan modda	Tegishli foiz (%) konsentratsiyalardagi, n_D^{20}									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Metanol	1,3353	1,3381	1,3404	1,3419	1,3424	1,3417	1,3401	1,3374	1,3335	1,3288
Etanol	1,3396	1,347	1,3535	1,358	1,3612	1,3633	1,3646	1,3649	1,3642	1,3611
1-Propanol	1,3422	1,3515	1,3579	1,3639	1,3691	1,3719	1,378	1,3814	1,4842	1,3854
2-Propanol	1,3421	1,3512	1,3588	1,364	1,3684	1,374	1,3746	1,3766	1,3777	1,3776
Etilen- glikol	1,3424	1,3524	1,3625	1,3728	1,3831	1,3934	1,4034	1,4132	1,4226	1,4318
Glitserin	1,3448	1,3575	1,3707	1,3841	1,3981	1,413	1,4279	1,4429	1,4584	1,4744
Aseton	1,3403	1,3477	1,3537	1,3584	1,3624	1,3644	1,3654	1,3648	1,3625	1,3591
Sirka kislotasi	1,3402	1,3473	1,354	1,3599	1,3655	1,3702	1,374	1,3769	1,3772	1,3718
Saxaroza	1,3478	1,3638	1,3811	1,4016	1,42	1,4418	1,4651	1,4901		

Toza suyuqlik va eritmalarining sindirish ko'rsatkichi Abbe yoki Pulfrich rusumli refraktometrlarda o'lchanadi. Kristallarning sindirish ko'rsatkichi, n_D^{20} qiymatlari ma'lum bo'lgan qator immersion suyuqliklar vositasida o'lchanadi. Sindirish ko'rsatkichini o'lchashdan avval refraktometr tegishli λ_D to'lqin uzunlikda kalibrlanadi.

Refraktometriya farmakopeya usuli hisoblanadi. Undan qator dorivor suyuqlik, erituvchi va eritmalar: masalan, nikotin kislotasining dietilamidi ($n_D^{20}=1,524 - 1,526$), tokaferrolasetat — E vitamini (1,496 — 1,4985), metilsalitsilat (1,535 — 1,538), ftorotan (3,3695 — 3,3705), vinilin (1,450 — 1,457), evkalipt moyi (1,458 — 1,47), kastor moyi (1,475 — 1,48), shaftoli moyi (1,451 — 1,454) va boshqalar *chinligini aniqlashda* foydalaniladi.

Polyarimetriya. Qutblangan, monoxromatik nur optik faol moddaga tushganda nurning qutblanish tekisligini optik burilish burchagini o'lchashga asoslangan. Chiziqli qutblangan yorug'lik nur optik faol moddaga tushganda uning qutblanish tekisligi moddaga tushmasdan avvalgi holatiga nisbatan muayyan burchakka buriladi. Mazkur burilish burchagi α - qutblangan nurning optik burilish burchagi deyiladi. Graduslarda o'lchanadigan α -burchakning qiymati (o'ngga buruvchi moddalar uchun) musbat (chapga buruvchi moddalar uchun) manfiy qiymatlarga ega bo'ladi. Chiziqli qutblangan yorug'lik nuri kuzatuvchiga optik faol modda orqali yo'naltirilganda o'ngga buruvchi muhit qutblanish tekisligini kuzatuvchiga nisbatan soat strelkasi bo'yicha, chap tomonga buruvchi moddalar esa soat strelkasiga qarshi tomonga buradi. Qutblangan yorug'lik nurining burilish burchagi α - qutblangan nurning to'lqin uzunligi λ , yorug'lik o'tayotgan optik faol muhitning qavat qalinligi (l), tarkibi (tabiati) uning zichligi erituvchining tabiati, eritmadagi optik faol moddaning konsentratsiyasi va haroratga bog'liq.

α -ning qiymati yorug'lik nuri o'tayotgan muhitning qavat (l) qalinligi va (muayyan oraliqda) optik faol moddaning konsentratsiyasiga to'g'ri mutanosib.

Optik faol moddalar, muayyan sharoitda, turli o'ziga xos α -qiymati bilan tavsiflanadi. Ta'rifga ko'ra konsentratsiyasi 1 g/ml bo'lgan optik faol modda eritmasining 1 dm qalinlikdagi muhitida qutblangan nur burilish burchagi *solishtirma burilish burchagi* $[\alpha]$ deyiladi.

Amalda $[\alpha]$ qiymati to'lqin uzunligi $\lambda_D = 589,3$ nm bo'lgan natriyning sariq nurida $20^\circ \pm 0,5^\circ\text{C}$ haroratda o'lchanadi. Mazkur sharoitda o'lchangan solishtirma burilish $[\alpha]_D^{20}$ belgisi bilan ifodalanadi. Ba'zi hollarda $[\alpha]$ to'lqin uzunligi $\lambda = 546,1$ nm bo'lgan, simobning yashil nurida ham o'lchanadi.

Solishtirma burilish $[\alpha]$ optik faol moddaning tavsifiy konstantasidir.

Individual (toza) suyuq optik faol moddalarning $[\alpha]$ qiymati quyidagicha hisoblanadi:

$$[\alpha] = \alpha/pl.$$

Optik faol moddaning eritmasi uchun esa:

$$[\alpha] = 100 \alpha/cl;$$

bunda: α — burilish burchagini amalda o'lchangan qiymati; ρ —suyuqlikning zichligi, g/ml; l — optik faol moddaning qavat qalinligi, dm da; s —g/100 ml birlikda ifodalangan eritma konsentratsiyasi).

α qiymati polyarimetrlarda o'lchanadi. Dori preparatlarining tahlilida α ni xatoligi $\pm 0,02^\circ$ dan oshmasligi kerak.

Polyarimetriya — farmakopeya usuli bo'lib, u sifat tahlilda optik faol moddalarni: masalan, qator optik faol dorivor preparatlardan: askorbin kislotasi (C vitamini), adrenalin gidrotartarat, atropin sulfati, benzilpenitsilinning kaliylik va novokainlik tuzlari, kamfora, xinin gidroxloridi, digidroxloridi va sulfati; tetratsiklin gidroxloridi, xlortetratsiklin, oksitetratsiklin, kokain, morfin, efedrin; glukoza, levometsitin metanol, fenoksimetil penitsillin, prednizalon progesteron, riboflavin (B₂ vitamini), tetratsiklin va boshqalarni ayniyatlash ularni sifatini nazorat etish uchun qo'llanadi.

20.25- jadvalda, misol sifatida, optik faol moddalarni eritmalardagi solishtirma burilish qiymatlari keltirilgan.

Ba'zi optik faol moddalarning eritmadagi qutblangan nur tekisligini solishtirma burish $[\alpha]_D'$ qiymatlari

Optik aktiv moddalar	Erituvchi	t, °C	$[\alpha]_D'$, gradus
d-Adrenalin	0,3 mol/l HCl	20	+51,9
l-Adrenalin	0,4 mol/l HCl	20	-51,4
L-Askorbin kislotasi	Metanol	20	-48
D-Askorbin kislotasi	Metanol	20	+48,3
D-Askorbin kislotasi	Suv	20	+23,0
D-Uzum kislotasi	Suv	20	+11,98
L-Uzum kislotasi	Suv	20	-11,98
D-Glyukoza	Suv	20	+53,1
d-Nikotin	Suv	20	+77
l-Nikotin	Suv	20	-79,4
d-Nikotin	Toza modda	20	+163,3
l-Nikotin	Toza modda	20	-169,3
D-saxaroza	Suv	20	+66,5
Fruktoza	Suv	20	-92

Lumenissent tahlil (fluorimetriya). Lumenissent tahlilni (1- bob, 1.2- bo'limga qarang) sifat tahlilda qo'llanishi, elektromagnit nur, elektr uchqun, kimyoviy reaksiya yoki termik ta'sir natijasida energetik qo'zg'atilgan moddadan tarqalayotgan lumenissent nur intensivligini qayd etishga asoslangan. Qo'zg'atuvchi energiyani (masalan, spektrni UB yoki ko'rinadigan soha nurlarini) yutgach, modda molekulari asosiy (qo'zg'almagan) energetik holatdan qo'zg'algan elektron - tebranma holatga o'tadi. So'ngra moddaga yutilgan energiyaning bir qismi zudlik bilan yo'qoladi (energiyaning nurlanmasdan yo'qolishi) qolgan qismi esa molekula asosiy (qo'zg'almagan) holatga qaytish jarayonida

lumenissent nur ko'rinishida ajraladi. Bu nurlanish muddati juda qisqa. Spontan lumenissensiyada $\tau \approx 10^{-7} - 10^{-10}$ sekundni tashkil etadi. Mazkur qisqa muddatli lumenissent nurlanish (shu jahanish) *fluorensensiya*, fluorensensiya intensivligini qayd etuvchi usul esa *fluorimetriya* deb ataladi. Kimyoviy tahlilda, qo'zg'atuvchi UB nurlar ta'sirida sodir bo'ladigan, fluorensensiya qo'llanadi. Fluorensensiya lumenissent moddalarning har birini o'ziga xos spektral xususiyatdir.

Fluorensensiya hodisasi ko'pchilik organik birikmalarda va metall komplekslarida kuzatiladi. Nodir metallar va uranil UO_2^{2+} ion ham shunday xususiyatga ega. Fluoressent xossaga ega bo'lmagan kation, anion va molekulan bunday usulda ochishi uchun lumenissent reagentlar ta'sir etib, reaksiya mahsulotining o'ziga xos fluorensensiyasiga ko'ra tegishli xulosa chiqariladi.

Ko'p hollarda bu usul selektiv bo'lib, sezgirligi bir necha mikrogrammdan — 10^{-9} mkg ni tashkil etadi. Sezgirligi yuqori bo'lgani sababli moddalarni g'oyatda oz miqdorni ochishda ishlatiladi.

Ko'pchilik kationlar va ba'zi anionlar uchun lumenissent reaksiyalar ishlab chiqarilgan.

Moddalarning fluorensensiya xususiyatiga eritilgan modda va erituvchini tabiati, konsentratsiyasi, pH — qiymati, harorat va yot aralashmalar kuchli ta'sir etadi. Dori preparatlarining tahlilida bu usul, preparat tarkibiy qismini ochishdan ko'ra, ko'proq uni aniqlash maqsadida ishlatiladi.

20.3. Tahlilning xromatografik usullari

Sifat tahlilda: yuzaviy, qog'oz, cho'ktirish, gaz - adsorb-sion, gaz - suyuqlik, yuqori samarali suyuqlik (yuqori bosimli suyuqlik) xromatografiya usullari ko'p qo'llanadi.

Yuza, qog'oz va cho'ktirish xromatografiyasining mohiyatlari 10- bobda bayon etilgan.

Gaz-adsorb-sion (GAX), gaz-suyuqlik (GSX) va yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasi (YUSSX) usullari miqdoriy tahlilning uskunaviy usullari qatorida batafsil bayon etiladi. Bu erda mazkur usullarning sifat tahlilda qo'llash imkoniyatlarini qisqacha ko'rib chiqamiz.

GAX, GSX, YUSSX usullarining sifat tahlilda qo'llanishi tahlil etiluvchi aralashmaning xromatogrammasidan aralashma tarkibiy

qismining kolonkada ushlanish vaqtini aniqlashga asoslangan. Tahlil etiluvchi aralashma xromatografga harakatchan faza (gaz yoki suyuqlik)ga aralastirib kiritiladi. Xromatografning o'ziyozar apparatining qog'ozida yozilgan xromatogrammada aralashmadagi har bir tarkibiy qismga tegishli cho'qqisimon chiziqlar namoyon bo'ladi. Aralashma xromatografga kiritilgan vaqtdan, xromatogrammada cho'qqi maksimumi yozilgan vaqt oralig'i *ushlanish vaqti* deb ataladi. Xromatografiyalashning muayyan sharoitida *ushlanish vaqti* har bir moddaning o'ziga xos bo'lgan *tansifiy kattalik* hisoblanadi. Tahlil etiluvchi aralashma xromatogrammasidagi cho'qqilarga oid ushlanish vaqti qiymatlari aralashmada mavjudligi gumon etilayotgan moddaning (guvoh), aynan shu sharoitda yozilgan, ushlanish vaqtiga solishtirib, tegishli modda bor yoki yo'qligi haqida xulosa chiqariladi.

GAX, GSX, YUSSX farmakopeya usullaridan bo'lib, GAX, GSX lar dori preparatlarida qolgan erituvchilarni ochish va aniqlashda ishlatiladi. Dori preparati tayyorlashda organik erituvchi qo'llanadigan holatlarda, preparat tarkibida qolgan erituvchi aniqlash; farmakopeyaning dori shakliga qo'ygan asosiy shartlardan biridir.

GSX va YUSSX farmatsevtik sifat va miqdoriy tahlilda juda keng qo'llanadi.

20.4. Tahlilning elektrokimyoviy turlari

Sifat tahlilda elektrokimyoviy usullardan elektroforez va polyarografiya ko'proq qo'llanadi.

Elektroforez haqida 9- bobda qisqa tushuncha berilgan.

Polyarografik tahlilning batafsil bayoni miqdoriy tahlilning usulnaviy usullari bobida keltiriladi. Polyarografiyani sifat tahlilda qo'llanishi, tahlil etiluvchi eritma polyarogrammasida yarim to'lqin potentsiali $E_{1/2}$ ni aniqlashga asoslangan. Tahlil o'tkazilayotgan muayyan sharoitda, yarim to'lqin potentsiali har bir moddaning (masalan, kationni) o'ziga xos tansifiy kattalikdir. Bir xil sharoitda olingan tahlil etiluvchi modda va "guvoh" eritmaları polyarogrammalaridagi yarim to'lqin potentsiallar solishtirilib, tahlil etilayotgan eritmada muayyan kation bor yoki yo'qligi haqida xulosa chiqariladi.

Deyarli barcha metall kationlari va ko'pchilik boshqa moddalarni polyarografik tahlil usullari ishlab chiqilgan.

Atamalar ko'rsatkichi			
Absorbsiya	263	- kobalt	465
Suvning avtoprotolizi	127	- litiy	387
Absolut sindirish ko'rsatkichi	643	- magniy	432
Addend	199	- marganets	445
Adsorbsiya	263	- mis	454
Akvometriya	46	- mishyak (III)	429
Akvo	236	- mishyak (V)	429
Alangali bo'yalish reaksiyalari	17	- natriy	343 390
Alangili fotometriya	590	- nikel(II)	473
Emission talil	586	- qalay (II)	425
Alizarin -	424	- qalay (IV)	426
Alumin loki	425	- simob (I)	402
Aminokomplekslar	224	- simob (II)	462
1-Amino-2-naftol	257	- qo'rg'oshin	405
Aminlar	227	- kumush	399
Amperometrik titrlash	58	- stronsiy	413
Amfolitlar	125	- surma(III)	375 438

Analitika	6,34,61	- surma(V)	374, 438
Analitik faol guruhlar	252	- xrom (III)	429
Analitik tasnif	326	- rux	422
- anionlar guruhlari	475	- nitrat ion	534
- kationlar guruhlari	326	- nitrit ion	528
- tortim	23	- oksalat ion	490
- namuna	23	- organik anionlar	538
Analitik belgilar	13	- ortofosfat ioni	499
Analitik reaksiyalar:	13,18,20	- salitsilat ioni	543
- arsenat ioni	481	- selektiv	20
- arsenit ioni	482	- spetsifik	18
- asetat ioni	528	- sulfat ion	482
- benzoat ioni	538	- sulfid ioni	526
- borat ioni	496	- sulfit ioni	483
- bromat ioni	518	- tartarat ioni	538
- bromid ioni	514	- tiosulfat ioni	487
- yodid ioni	516	- tiosionat ioni	523
- karbonat ioni	492	- fluorid ioni	510
- aluminij kationi	420	- xlorid ioni	512
- ammoniy	364	- tsitrat ioni	540
- bariy	415	Anti pirin	257
- vismut	443	Arsenoza(I)	253

temir (II)	448	Arsenazo (III)	253
- temir (III)	550	Asoslar	123, 124, 125
- kadmiy	460	Atomlanish	586
- kaliy	391	Atsidoaminokomplekslar	229
- kalsiy	410	Asidokomplekslar	228
Barqarorlik doimiysi	211	- karboksilat	632
Berlin siri	449	- karbonat	622
Bufer sig'im	154	Kationlar:	614
Bufer tizimi	154	- ammoniy	615
Vodorod ko'rsatkich	76	- gidroksoniy	614
Gaz ajraluvchi reaksiya	15	- suv molekulasi	612
Garmonik tebranish	601	- nitrat ion	620
GAX	649	- nitrito guruh	619
GSX	649	- nitrit ion	620
Gellar	319	- oksalat ion	636
- dekstrinli	321	- ortofosfat	629
- qattiq	322	- gidrofosfat	629
- yumshoq	321	- pirofosfat ion	631
- yarim yumshoq	322	- eritmalar	641
Gel - filtrlash	321	- sulfat ion	626
- xromatografiya	52, 296	- sulfato guruh sulfit ion	624

Geterogen tizim	94	- sulfito guruh	624
Geterogen muvozanat	94	- qattiq faza	637
Geteropolikislotalar	235	- tiosulfat ion	628
Gidratlanish	139	- uranil asetat	390
Gidrosokomplekslar	235	Infraqizil nurlar	47
Gidroliz	139	Iodokraxmal reaksiya	518
- kuchsiz kislota anioni	147	Ion kuchi	68
- kuchsiz asos kationi	148	Ion ko'paytma(suvni)	127
- to'xtatish	142	Konstantalar:	—
Gomogen tizim	94	- avtoprotoliz	127
Gramm - usul	11	- gidroliz	139
Dentatlik	203	- dissotsiatsiya	130
Dimetilglioksim	253, 472	- qarorsizlik	211
Ditizon	233, 421	- kislotalik	129, 130
Difenilamin	256 529	- asoslik	133
Difenilbenzidin	529	- muvozanat	78
Difenildifenoksidi- amin	529	- termodinamik	80
Izopolikislotalar	228	- konsentratsion	81
IQ spektroskopiya	48, 598	- taqsimlanish	271
IQ yutilish spektrlari:	598	- bosqichli kompleks hosil bo'lish	212

- ammiak kompleksda	617	- bosqichli dissotsiatsiya	132
- asetat ioni	634	- barqarorlik doimiysi	11
- gazlar	642	Konsentratsiya:	—
- gidrokarbonat ioni	624	- faol	67
- gidroksil guruh	613	- umumiy	65
- gidrooksalat	637	- muvozanat	76
- gidrosulfat	628	- chegaraviy	20
- suyuqliklar	641	Konsentrlash	260
Ion assotsiatlar	288	- absolut	260
Choraklash	26	- nisbiy	260
Kislota	122, 123, 124	Koordinatsion sig'im	203
- nitrit kislota	528	- bog'	200,208
- nitrat	534	- sfera	199
- asetondikarbon	541	Koordinatsion son	201
- benzoy	542	Koordinatsion birikma	198
- yodovodorod	515	Koeffitsiyentlar:	
- limon	541	- faollik	66
- metabor	496	- molal	74
- metamishyak kislota	505	- molar	74

- ortoborat	495	Kulonometriya	58
- ortomishyak	503	Kurkumin	258
- ortofosfor	499	Kurkum qog'ozi	258
- salitsil	543	Kupron	458
- sulfat	482	Ligand soni	219
- vodorod sulfid	526	Ligandlar:	199
- sianid	520	- ambidentat	249
- sulfanil	531	- bidentat	204
- tetrabor	495	- monodentat	204
tiosulfat	487	- polidentat	224
karbonat	492	- geksadentat	226
sirka, atsetat	536	Ochish minimumi	22
- fluorovodorod	570	Pentadentat koordi- natsiya	205
- xlorovodorod	512	Polyarimetriya	650
- shovul kislota	490	Polyarografiya	650
Kislota- asos tasnifi	12,360	Potensial:	167
Kislota asos muvozanati	122	- oksidlanish - qaytarilish	163
Klasterlar	208	- nisbiy (shartli)	165
Klatratlar	200	- yarim to'lqin	650
Kollektor	266	- haqiqiy	171
Kolligiativ xossalar	68	- standart (normal)	167

Kolorimetriya	49	Potensiometrik titrlash	56
Kombinatsion tarqalish	52	Protolitik nazariya	122
Kompleks birikmalar	198	Protolitik muvozanat	122
Kompleksonatlar	225	Prototrop reaksiyalar	125
Kompleksonlar	226	Raman samarasi	52
Kompleks turlari	205,206	Reagentlar ekstrak-sion	270
- anion	206	- guruhiy	19,326
- gomometallik	207	- organik	250
- geterometallik	207	Reaktivlar:	
- kation	206	- Griss iloshva	18, 40, 250,531
- ko'p yadroli	207	- Dragendorf	312
- molekular	198	- Ilinskiy	255, 470
- neytral	207,237	- Nessler	340, 396
- noelektrolit	206	Lumenissent tahlil	648
Konduktometrik titrlash	57	- Fisher	46
- yuqori chastotali	57	- TSimmerman	312
Konduktometriya	56	- Chugayev	18, 254, 382
Lumenissent reaksiya	649	Reaksiyalar:	—
Lyuis nazariyasi	126	- Griss	531
Magnezial aralashma	501	- yodokraxmal	517

Makro tahlil	11	- kumush ko'zgu	401
Mikro tahlil	11	Redoksamfoterlik	163
Mikrogramm usuli	11	Refraktometriya	643
Mikro to'liqinli soha	585	Reekstragent	271
Mikrokristallaskopik reaksiya	15	Reekstrakt	271
Mikrokristallaskopik tahlil	16	Reekstraksiya	271
Milligramm usul	11	Rodamin	483
Minimal hajm	21	Rodizonat - anioni	483
Molekular elak	319	Rodizonat	483
Molibden ko'ki	502	- bariy	483
Muvozanat geterogen	94	Sulfasalitsil kislota	452
- kimyoviy	76	Tenar ko'ki	424
- ekstraksion	271	Titrimetrik tahlil	43
- suvda	126	Tortim	23
- gidrolitik	139	Tenglamalar:	—
- kislota asosli	122	- Devis	74
- protolitik	122,124	- Nernst	172
Nazariya:	—	- Peters	170

- elektrolitik dissotsiatsiya	62, 122	- Debay Xyukkel	71
- Lyuis	125	Tebranishlar:	
- protolitik	123	- deformatsion	630
- kuchli elektrolitlar	68, 70	- normal, garmonik	600
Nitroanti pirin	257, 535	- aralash	603
Nitrozoanti pirin	257, 533	- uchlangan	605
1-Nitrozo-2-naftol	255, 470	Tebranishning erkinlik darajasi	601
Nitrozo R tuzi	470	Tebranish chastotalari	—
Nanogrammlik usul	11	Xromafografiya - yuqoriga harakatlanuvchi	296
Nomenklatura (kompleks birikmalar uchun)	235	- siqib chiqaruvchi	302
Omillar:		- uchlangan	605
- Gel hajmining omili	320	- gaz	649
- taqsimlanish	272	- gaz suyuqlik	649
- ajralish	277	- snoktirish	316
Oksidlanish-qaytarilish muvozanatlari	162	- ion almashinish	265
Oksixinolin	436	Turnbul ko'ki	427, 449
Optik zichlik	395	UB soha	585

- tahlil usullari	8	- harakatchan XF	296
- kislota- asos	12, 360	- tahsimlanish xromoto grafiyasi	313
Optik usullar	47,583	- yuzaviy	303
Organik reagentlar	41,250	- frontal	297
Santigramm usuli	11	- markazdan qochma (radial)	297
Sezgirlik (analitik reaksiya)	20	- eksklyuziv	298, 316
Sefadekslar	320	- elyuent	301
Silikagel	306	Chastotalar:	—
Solvatlanish	130	- garmonik tebranish	601
Solvatokompleks	130	- elektromagnit tebranish	533
Solvaliz	130	- ikkilangan	605
Sorbent	306	- tavsifiy	606
Spektr	583	Chegaraviy konsentratsiya	21, 22
Spektrograf	49	- ochish chegarasi	22
Spektrometr	49	Chegaraviy suyultirish	22
Spektroskop	49	Cho'ktirish:	262
Spektroskopiya adsorbsion:	583	- kasrli	264
- atomli	586	- selektiv (tanlab)	105

- komplekslardagi anmiak	615	- to'liq cho'ktirish	111
- asetatlar	623	Chinligini aniqlash	11
Tuz samarasi	110	Shakl (qaytarilgan)	162
- vodorod sulfidli	326	- oksidlangan	162
- konsentrlash	260	- tebranish shakli	603
Ultramikro tahlil	11	Sharoit (cho'kmani hosil bo'lish sharoiti)	103
Fazalar:	—	Shartli barqarorlik	84
- turg'un TF	296	- muvozanat doimiysi	84
Farmakopeya: maqolasi	11	Shkala:	
- tahlilni farmakopeya turlari	11	- Brokman shkalasi	307
Farmakopeya	11	Ekstrakt	270
Fizik tahlil turlari	9,13,47	Ekstraktor	270
Fluoressensiya	649	Elektrogravimetriya	56
Fotometriya	49	Elektrodlar:	
Funksional analitik guruhlar	251	oksidlanish-qaytarilish	168
Funksiya:	—	- xingidron	164
komplekslanish funksiyasi	218	Ekstraksion reagent	270
- hosil bo'lish	219	Ekstraksion tizimlar	287
- taqsimlanish	219	Ekstraksiya: turlari	264, 267

Faollik molar	74	- suyuqlik	268
- absolut	74	- uzluksiz	271
- molal	74	- davriy	271
- nisbiy	73	- emission spektral tahlil	586
- ratsional	74	- tebranma energiya	601
- ionlar faolligi	67	- teskari fazali	314
- ligandni faol ulushi funksiyasi	218	Eruvchanlik	95, 109
Xelat komplekslar	222	Eritish:	
Xelat samarasi	225	cho'kmani	14, 111
Xemoxromatografiya	298	- namunani	28
Xemosorbsiya	262	Eruvchanlik ko'paytmasi	96, 101
Xinalizarin	437	Eritma	62
Xromatografiyalash jarayoni	309	Erituvchilar	308
Xromatografik qog'oz	315	Etakridin	258
Xromatografik usullar:	—	qator: Irving Uilms qatori	214
Xromatografiya: - adsorbsion	297	- erituvchilar qatori	109
- qog'ozdagi	309	qoida:	

- standart EYUK	165, 171	- Leshatele qoidasi	77
Elektrolitik dissotsiatsiya	62-63	- normal fazali	314
Elektrolit	62-64	Ekstrakiya tushunchalari	270
- indifferent	110	Ekstragent	270
- kuchli	62	Energiya: Gibbs energiyasi	176
Elektromagnit nurlanish	585		
Elektroforez	264		
- zonali	264		
- frontal	264		
Elektrokimyoviy usullar	56, 650		
Elementar reaksiya	80		

Mualliflar ko'rsatkichi

Abu Ali ibn Sino 35	Gapon Ye.N. 56
AbdullaQodiriy 3	Gapon T.B. 56
Abdug'ofur Sobir 583	Ganiyev.N. 38
Abbe 643	Geyne K.Yu. 49
Abney 50	Gey Lyussak J.L. 44, 60
Aleksandrov 62	Geyrovskiy Ya. 60
Alekseyev V.N. 38	Gelvetsiy K.A. 94
Azizov M.A. 38	Gerapat V.B. 49
Alimarin A.A. 38	Gershel U. 48
Alkemade K. 38	Gibbs D.U.57, 176, 183, 184
Anoxin P.K. 61	Gidli Dj. 49
Arzamashev A.P. 38	Gordon A. 56
Aristotel 545	Griss P.18, 40, 250, 257, 531
Arrenitse S.A. 62, 63, 64, 122	Guldberg K.M. 78
Babko A.K. 38, 251	Guch F. 43
Beer A. 50	Debay P. 71, 72, 73, 89, 110
Bekkerel E. 48	Dey T. 55
Benedetti - Pixler A. 42	Dekruazvil R.F. 44
Berg R. 251 35	Djeyms A. 56
Beryniy A.R.	Dirak P.A. 52
Bernar F. 50, 595	Donau Yu. 47
Bertlo P.E. 272	Dragendorf 312

Bertselius Y.Ya. 43	Dyuma J.B. 46
	Dyuflo A.F. 45
Boyl R. 43	Devis 74
	Djiyanbayeva R.X. 38, 47
Braun F. 78	Jdanov A.P. 58
Brensted Y.N. 123, 124, 126	Jakelen V.A. 49
Brokman 307	Juffrua J. 44
	Zilov V.G. 61
Buger P.49, 60, 595	Zolotov Yu.A. 7,34,35,36,61,251
Bunzen R.V.45, 48, 60, 386	Ivanov V.M. 38
Busev A.I. 38	Iloshvay L.18, 40, 250, 257, 531
Boboyev N.B.38	Ilinskiy M.A.40, 250, 255
Byurger K. 47	Irving 214
Vage P. 78	Kelday.I.U. 46
Vant Goff Ya.X. 66, 78, 183	Kant I. 475
Vasilev V.P. 38	Kessler I. 51
Venkatesvaran 52	Kirxgof G. 48, 60
Verner A.129, 198, 235, 236	Knorre. U. 250, 255
Vinkler A. 43	Koltgof.I.M. 58
Vallaston Y.G. 48, 60	Kreshov A.P. 38
Gayzenberg V. 52	Kukuckkin.Yu.N 199
Galperin J.A. 34	Kueberg.L.M. 252
Koltgof I.M. 45	Kurnakov.N.S. 43, 51
Debay.P. 71, 72, 73, 89, 93	Lavuazye.A.Y. 42, 46
Dragendorf. 312	Limber.I.Y. 50
Dyubosk J. 49	Leonardo da Vinchi. 512

Mirkomilova.M 38	Faradey.M. 166
Mendeleyev D.M 40	Frezenins.K.R. 37, 38, 39, 40, 59
Menshutkin N.A. 37	Fridrix A.
Mor. F. 37, 45	Lermontov.M.Yu. 198
Myuller E. 57	Le Shatel'ye 77, 78
Muxammad SAV 3	Lovits.T.E. 16, 41
Nakamoto K. 51	Lomonosov.M.V. 36, 42
Nakanisi K. 51	Louri.T.M. 123, 124, 126, 129, 133, 149
Nernst V. 166, 168, 179, 271	Luryc.Yu.Yu. 38, 89
Nessler 365, 396, 397	Lyuis Y.N. 66, 68, 70, 81, 126
Ostvald.V.131, 144, 170, 199	Uilkins K.X. 51
Paratsels.F.A. 6	Uilyams 214
Parpiyev.N.A. 38	Faygl F. 42, 251
Pliniys 326	Faradey M. 166
Raman.Ch. 52, 60	Farenfort 51
Raxmatullayev.K. 38	Fisher K. 45
Rendall.M. 68, 70, 71	Fisher N.V. 57
Rinman. 422, 469	Frezenius K.R. 37, 40, 59
Roze.U. 39, 40,	Haziniy. 35
Runge.F 41	Xadeyev V.A. 58
Sebelledi.L 56	Xadding 49
Severgin.V.M, 37, 49	Xartli U.N. 49
Tananayev.N.A 38, 42	Xarrik N. 52
Tenar.L.J. 39, 46	Xeveshi D. 49

Toli pov.Sn.T. 38, 46	Xlopin V.G. 265
Tosxo'jayev.A.T. 47	Xyukkel E. 71, 72, 73, 89, 93
Faygl.F. 42, 251	Shiff 223
TSvet M.S. 42, 53, 54, 55, 60, 297	Eynshteyn A. 162, 260
TSeyze V. 205	Ezop 340
TSimmerman 312	Emix F. 47
TSitseron M.T. 296	Yungfleysh 272
Chernyayev I.I. 420	Qodiriy A. 3
Chugayev L.A. 19, 32, 41, 254	

ADABIYOTLAR RO'YXATI

Asosiy

Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. ва бошқалар. Основы аналитической химии. В.2 кн. Под ред. Ю.А.Золотова. -М. Высшая школа, 1999.

Пономарев В.Д. Аналитическая химия в 2г. -М. Высшая школа, 1982.

Практикум по аналитической химии. Под ред. В.Д.Пономарева, А.И.Ивановой. -М. Высшая школа, 1983.

Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М. Химия, 1989.

Fayzullayev A. Analitik kimyo asoslari. -Т. А.Қодирiy nomidagi хalq merosi nashriyoti, 2003.

Mirkomilova M. Analitik kimyo. -Т. О'zbekiston, 2000.

Umumiy

Vasilev V.P. Analitik kimyo. -T. O'zbekiston, 1998.

Alekseyev V.N. Yarimmikrometod bilan qilinadigan sifati analiz kursi. T. O'qituvchi, 1976.

Крешков А.П. Основы аналитической химии в 3 частях. -М Химия, 1977.

Логинов Н.Я., Восресенский А.Г., Солодкин И.С. Аналитическая химии. М. Просвещения, 1979.

Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретический основы современного качественного анализа. -М. Химия, 1978.

Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 т. -М. Химия, 1990.

Xususiy

Государственная Фармакопея СССР XI издание. Вып. 1. Общие методы анализа. -М.: Медицина, 1987.

Государственная Фармакопея СССР XI издание. Вып. 2., Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. -М.: Медицина, 1987.

Государственная Фармакопея СССР X издание. -М.: Медицина, 1987.

Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. - М. Наука, 1982.

Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. - М. Химия, 1977.

Колебательные спектры в неорганической химии /Под ред. Ю.Я.Харитонов. -М. Наука, 1971.

Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. -М. Высшая школа, 1985.

Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. М. Мир 1984.

Харитонов Ю.Я., Кулешова Н.М. Учение о химическом равновесии. -М. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981.

Химия нашими глазами /Под ред. Я.И.Герасимова. -М. Наука, 1981.

MUNDARIJA

Muqaddima	3
-----------------	---

Kirish

I. bob. Analitik kimyo (analitika) va kimyoviy tahlil

1.1. Analitik kimyo (analitika)ning asosiy tushunchalari	6
1.2. Moddalarning analitik belgilari va analitik reaksiyalari	13
1.3. Analitik reaksiya va reagentlarning turlari	18
1.4. Analitik reaksiyalar sezgirligining tavsifi	20
1.5. Namunani tahlilga tayyorlash	23
1.5.1. O'rtacha namuna olish	23
1.5.2. Namunani eritish	28
1.6. I bobga doir misol va masalalar	28
1.6.1. Misollar	28
1.6.2. Masalalar	30

II bob. Analitik kimyo (analitika) rivojlanishining qisqacha tarixi

2.1. Kirish	34
2.2. Kimyoviy sifat tahlili	38
2.3. Kimyoviy miqdoriy tahlil	42
2.4. Organik moddalarning element tahlili	46
2.5. Tahlilning fizikaviy va fizik-kimyoviy (uskunaviy) usullari	47
2.5.1. Tahlilning optik usullari	47
2.5.2. Tahlilning xromatografik turlari	53
2.5.3. Tahlilning elektrokimyoviy usullari	56

II. Analitik kimyo (analitika)ning umumiy nazariy asoslari

III bob. Elektrolit eritmalar nazariyasi va massalar ta'sir qonunini analitik kimyo (analitika)da qo'llanadigan ba'zi jihatlari

3.1. Elektrolitlar eritmalar nazariyasining analitik kimyo (analitika)da qo'llanadigan jihatlari	62
3.1.1. Kuchli va kuchsiz elektrolitlar	62

3.1.2. Ionlarning umumiy konsentratsiyasi va eritmadagi faolligi	65
3.1.3. Eritmaning ion kuchi	68
3.1.4. Ionlarning faollik koeffitsiyentiga eritma ion kuchining ta'siri	70
3.1.5. Elektrolitlar suvli eritmalarining pH tavsifi	75
3.2. Massalar ta'siri qonunini analitik kimyoda qo'llanishi	76
3.2.1. Kimyoviy muvozanat	76
3.2.2. Kimyoviy muvozanat doimiysi	78
3.2.3. Muvozanatning shartli doimiysi	84
3.3. Uchinchi bobga doir misol va masalalar	88
3.3.1. Misollar	88
3.3.2. Masalalar	92

IV bob. Oz eruvchan elektrolitning to'yingan eritma cho'kma tizimidagi geterogen muvozanat va ularning analitik kimyo (analitika)dagi ahamiyati

4.1. Analitik kimyodagi geterogen muvozanatlar	94
4.2. Oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanligini ifodalash usullari	95
4.3. Oz eruvchan kuchli elektrolitning eruvchanlik ko'paytmasi	96
4.4. Oz eruvchan kuchli elektrolitlar cho'kmalarini hosil bo'lish shartlari	103
4.4.1. Cho'kmaning hosil bo'lish shartlari	103
4.4.2. Kasrli cho'ktirish va cho'kmalarni kasrli eritish	105
4.4.3. Oz eruvchan elektrolitning bir turini boshqasiga o'tkazish	107
4.5. Begona elektrolitlarning oz eruvchan kuchli elektrolit eruvchanligiga ta'siri	109
4.5.1. Bir ismli ion saqlagan elektrolit qo'shishning ta'siri	109
4.5.2. Begona (indifferent) elektrolitning ta'siri	110
4.6. Tuzli omillarning to'liq cho'ktirishga va cho'kmani eritishga ta'siri	111
4.7. To'rtinchi bob uchun misol va masalalar	113
4.7.1 Misollar	113
4.7.2. Masalalar	120

V bob. Kislota-asosli muvozanat va uning analitik kimyo (analitika)dagi ahamiyati

5.1. Protolitik muvozanatlar, kislota va asoslarning protolitik nazariyasi haqida tushuncha	122
5.2. Suvdagi protolitik muvozanatlar	126
5.3. Kislota va asos kuchining tavsifi. Kislotalik va asoslik doimiylari va ularning ko'rsatkichlari	129
5.3.1. Kuchsiz kislotalar kislotalik doimiysi va ular eritmasining pH qiymatlari	129
5.3.2. Asoslik doimiysi va kuchsiz asos eritmalarining pH qiymati	133
5.4. Hidroliz. Hidroliz darajasi va doimiysi . Hidrolizlanuvchi tuzlar eritmalarining pH qiymatlarini hisoblash	139
5.4.1. Kuchsiz kislota anionining gidrolizi	143
5.4.2. Kuchsiz asos kationining gidrolizi	145
5.4.3. Kuchsiz asos kationi va kuchsiz kislota anionidan tarkib topgan tuzlarning gidrolizi	147
5.5. Bufer tizim (eritma)lar. Bufer eritmalarning pH qiymatlari	149
5.5.1. Kuchsiz kislota va uning tuzidan iborat bufer tizim	151
5.5.2. Kuchsiz asos va uning tuzidan iborat bufer tizimlar	152
5.5.3. Bufer sig'imi. Bufer tizimlarning tahlilda qo'llanishi	154
5.6. Beshinchi bobga doir misol va masalalar	155
5.6.1. Misollar	155
5.6.2. Masalalar	160

VI bob. Oksidlanish qaytarilish muvozanatlari va ularning analitik kimyodagi ahamiyati

6.1. Oksidlanish-qaytarilish tizimlari	162
6.2. Redoks juftlarning oksidlanish-qaytarilish potentsiallari (oksidlanish-qaytarilish elektrod potentsiallari redoks potentsiallar)	163
6.3. Reaksiyaning potentsiali (reaksiyaning elektr yurituvchi kuchi). Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishi	171
6.3.1. Reaksiyaning (elektr yurituvchi kuchi) potentsiali	171
6.3.2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishi	176

6.4. Oksidlanish-qaytarilish potentsiallariga va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yo‘nalishiga ta’sir etuvchi omillar	179
6.5. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining oxirigacha borish ehtimolligi	183
6.6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining kimyoviy tahlilda qo‘llanishi	185
6.6.1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining sifat tahlilda qo‘llanilishi	185
6.6.2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini miqdoriy tahlilda qo‘llanishi	189
6.7. Oltinchi bobga doir misol va masalalar	190
6.7.1. Misollar.	190
6.7.2. Masalalar	195

VII Bob. Kompleks hosil bo‘lish muvozanatlarining analitik kimyodagi ahamiyati

7.1. Kirish	198
7.2. Metallarni kompleks (koordinatsion) birikmalarining umumiy tavsifi	199
7.3. Kompleks birikmalar eritmasidagi muvozanat. Barqarorlik va qarorsizlik doimiylari	211
7.4. Komplekslarning shartli barqarorlik doimiylari	215
7.5. Eritmada kompleks hosil bo‘lish jarayoniga ta’sir etuvchi omillar	219
7.6. Tahlilda qo‘llanadigan kompleks birikma turlari	221
7.7. Kompleks birikmalarning kimyoviy tahlilda qo‘llanishi	229
7.8. Kompleks birikmalarning nomlanishi	235
7.9. Yettinchi bobga doir misol va masalalar	239
7.9.1. Misollar.	239
7.9.2. Masalalar	247

VIII bob. Organik reagentlarning analitik kimyoda qo‘llanilishi

8.1. Kirish	250
8.2. Metallar bilan kompleks birikma hosil bo‘lishiga asoslangan reaksiyalar	251
8.3. Metallarning kompleks birikmalari ishtirok etmaydigan reaksiyalar	256

8.3.1. Ochilayotgan modda bilan rangli birikma hosil bo'lishi	256
8.3.2. Spetsifik xossaga ega bo'lgan organik birikmalarni hosil bo'lishi	259
8.3.3. Organik birikmalarni miqdoriy tahlilning titrimetrik usullarida indikator sifatida ishlatilishi	259

IX bob. Analitik kimyoda moddalarni ajratish va konsentrlash usullari

9.1. Ba'zi asosiy tushunchalar	260
9.2. Ajratish va konsentrlash usullarining tasnifi	261
9.3. Cho'ktirish va birgalashib cho'kish	264
9.4. Ekstraksiyaning analitik kimyoda qo'llanishi	267
9.4.1. Suyuqlik ekstraksiyasi usulining tamoyili	268
9.4.2. Suyuqlik ekstraksiyasining ba'zi asosiy tushunchalari	270
9.4.3. Ekstraksiyon muvozanat Nerstning taqsimlanish qonuni. Taqsimlanish doimiysi T_D	271
9.4.4. Ekstraksiya jarayoniga ta'siri etuvchi omillar	280
9.4.5. Ekstraksiyon tizimlarning tasnifi	287
9.4.6. Ekstraksiyon jarayonlarning farmatsevtik tahlilda qo'llanishi	289
9.5. To'qqizinchi bobga doir misol va masalalar	291
9.5.1. Misollar	291
9.5.2. Masalalar	293

X bob. Tahlilning ba'zi xromatografik usullari

10.1. Xromatografiya tahlilning mohiyati	296
10.2. Xromatografik tahlil usullarining tasnifi	297
10.3. Adsorbsion xromatografiya. Yupqa qavat xromatografiyasi	303
10.4. Taqsimlanish xromatografiyasi. Qog'ozli xromatografiya (qog'ozda bajariladigan xromatografiya)	313
10.5. Cho'ktirish xromatografiyasi	316
10.6. Elak (eksklyuzion) xromatografiya haqida tushuncha. Gel xromatografiyasi	319
10.7. O'ninchi bobga doir misol va masalalar	323
10.7.1. Misollar	323
10.7.2. Masalalar	324

III. Kation va anionlarni kimyoviy sifat tahlili

XI bob. Kationlarni analitik guruhlar bo'yicha tahlili.

Kationlarni vodorod sulfidli tahlili

11.1. Kirish.....	326
11.2. Kationlarning analitik guruhlar bo'yicha tasniflari	327
11.3. Kationlarni guruhlar bo'yicha vodorodsulfidni (sulfidli) tasnifi Kationlarning sulfid usulida tizimli tahlili	329
11.3.1. Kationlarning guruhlar bo'yicha vodorodsulfidli (sulfidli) tasnifi	329
11.3.2. Vodorodsulfidli (sulfidli) usulda kationlarni tizimli tahlili	333

XII bob. Kationlarni ammiak-fosfatli guruhlar bo'yicha tasnifi.

Ammiak-fosfatli usulda kationlarni tizimli tahlili

12.1. Kationlarni ammiak-fosfatli guruhlar bo'yicha tasnifi	340
12.2. Ammiak-fosfatli usulda kationlarning tizimli tahlili	342
12.2.1. Birinchi analitik guruh kationlari: Na^+ , K^+ , NH_4^+ aralashmasining tahlili	342
12.2.2. Ikkinchi analitik guruh kationlari: Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} aralashmasining tahlili	344
12.2.3. Uchinchi analitik guruh kationlari: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} aralashmasining tahlili	350
12.2.4. To'rtinchi analitik guruh: Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} kationlari aralashmasining tahlili	352
12.2.5. Beshinchi analitik guruh: Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationlari aralashmasining tahlili	354
12.2.6. Beshta analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili	355

XIII bob. Kationlarning kislota-asos tasnifi. Kislota-asos tasnifiga ko'ra kationlarning tizimli tahlili

13.1. Kationlarnik kislota-asos tasnifi	360
13.2. Kislota-asos usulida kationlarning tizimli tahlili	364

13.2.1. Birinchi analitik guruh: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ kationlari aralashmasining tahlili	364
13.2.2. Ikkinchi analitik guruh: Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+} kationlari aralashmasining tahlili	366
13.2.3. Uchinchi analitik guruh: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlari aralashmasining tahlili	366
13.2.4. To'rtinchi analitik guruh: Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} kationlarining aralashmasini tahlili	368
13.2.5. Beshinchi analitik guruh: Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} kationlari aralashmasining tahlili	374
13.2.6. Oltinchi analitik guruh: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} kationlari aralashmasini tahlili	377
13.2.7. Barcha (olti hil) analitik guruh kationlari aralashmasining tahlili	377

XIV bob. Birinchi, ikkinchi va uchinchi analitik guruh kationlarining analitik reaksiyalari

14.1. Kirish	386
14.2. Kislota-asos tasnifi bo'yicha birinchi analitik guruh: Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ kationlarining analitik reaksiyalari	387
14.3. Kislota-asos tasnifiga ko'ra ikkinchi analitik guruh Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} kationlarining analitik reaksiyalari	399
14.4. Kislota-asosli tasnifi uchinchi analitik guruh Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} kationlarining analitik reaksiyalari	410

XV bob. To'rtinchi, beshinchi va oltinchi analitik guruh kationlarining analitik reaksiyalari

15.1. Kislota-asos tasnifi bo'yicha to'rtinchi analitik guruh: kationlarining Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} analitik reaksiyalari	420
15.2. Kislota-asos tasnifi bo'yicha beshinchi analitik guruh Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} kationlarining analitik reaksiyalari	432
15.3. Kislota-asos tasnifi bo'yicha oltinchi analitik guruh kationlarining Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} analitik reaksiyalari	454

XVI bob. Anionlarning sifat tahlili. Anionlarni analitik guruhlar bo'yicha tasnifi. Birinchi analitik guruh anionlarining analitik reaksiyalari

16.1. Anionlarni analitik guruhlar bo'yicha tasnifi	475
16.2. Birinchi analitik guruh anionlarining SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^{2-}), PO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , AsO_3^{3-} , F^- analitik reaksiyalari	481

XVII bob. Anionlarning sifat tahlili. Ikkinchi, uchinchi analitik guruh anionlari va ba'zi organik anionlarning analitik reaksiyalari

17.1. Ikkinchi analitik guruh: anionlarning Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} analitik reaksiyalari	512
17.2. Uchinchi analitik guruh anionlarining NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- analitik reaksiyalari	528
17.3. Ba'zi organik anionlarning: tartarat, sitrat, benzoat va salisilat ionlarini analitik reaksiyalari	538

XVIII bob. Turli analitik guruhlar anionlari aralashmasining tahlil usullari

18.1. Kirish	545
18.2. Anionlar aralashmasining kasrli tahlili	545
18.2.1. Dastlabki sinovlar	546
18.2.2. Anionlarni kasrli tahlili	549
18.3. Anionlar aralashmasini tizimli tahlili	564

XIX bob. Kation va anionlar aralashmasining tahlili (Moddaning kimyoviy sifat tahlili)

19.1. Kirish	569
19.2. Moddani kimyoviy sifat tahlilga tayyorlash	570
19.3. Dastlabki kuzatuv va sinovlar.	571
19.4. Tahlil etiluvchi namunani eritish	576
19.5. Kationlarni ochish	580
19.6. Anionlarni ochish	580

**XX bob. Fizikaviy va fizik-kimyoviy usullarni
sifat tahlilda qo'llanishi**

20.1 Kirish	583
20.2. Tahlilining optik usullari	583
20.2.1. Emission spektral tahlil	586
20.2.2. Alangali fotometriya (alangali fotometriyasi)	590
20.2.3. Ultrabinashfa va ko'rinadigan sohasidagi (~ 185—760 nm) molekular absorbsion spektral tahlil (spektrofotometriya)	593
20.2.4. Infraqizil spektroskopiya	598
20.2.5. Boshqa optik usullar	643
20.3. Tahlilning xromatografik usullari	649
20.4. Tahlilning elektrokimyoviy turlari	650
Atamalar ko'rsatkichi	651
Mualliflar ko'rsatkichi	664
Adabiyotlar ro'yxati	668

Yuriy Yakovlevich Xaritonov,
Axmatxodja Nigmonovich Yunusxo'jayev,
Azatdjan Axmetovich Shabilalov,
Saduloxon Djalalovich Nasirdinov

ANALITIK KIMYO

ANALITIKA

I jild

UMUMNAZARIY ASOSLAR
SIFAT TAHLILI

Muharrir X. Po'latxo'jayev
Badiiy muharrir Sh. Xo'jayev
Texnik muharrir D. Hamidullayev
Musahhah B. Tuyogov

Nashriyot raqami 3-144. Bosishga 12. 05. 2008 yilda ruxsat etildi. Bichimi 60×84 1/16. Ofset bosma qog'oz. 42,5 shartli bosma taboq. 36,0 nashr taboq. Adadi 500 nusxa. 139-raqamli buyurtma. Narxi shartnoma asosida.

O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasi «Fan» nashriyoti: 100170, Toshkent, I. Mo'minov ko'chasi, 9-uy.

«YUNAKS-PRINT» MCHJ bosmaxonasida bosildi. Toshkent sh. Qamarniso ko'chasi, 3-uy. *Tel:* 246-15-86; 338-17-23.