



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

TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI

Qo‘lyozma huquqida

**Chorshanbiyev Toshpo‘latning
D-metallarning gidroksilamin metilli hosilalari
koordinatsion birikmalari**

Mutaxassislik: 5A140501 – “Kimyo (Noorganik kimyo)”

DISSERTATSIYA

Kimyo magistri akademik darajasini olish uchun

Ish ko‘rildi va himoya qilishga
ruhsat berildi.
Umumiy kimyo kafedrası
mudiri

Ilmiy rahbar
prof.Sharipov X.T.

dots.Aliqulov R.V.
«__» _____ 2015 y.

Termiz – 2016 y.

OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI

TERMIZ DAVLAT UNIVERSITETI

Qo‘lyozma huquqida
UDK

Chorshanbiyev Toshpo‘latning

**D-metallarning gidroksilamin metilli hosilalari
koordinatsion birikmalari**

Mutaxassislik: 5A140501 – “Kimyo (Noorganik kimyo)”

DISSERTATSIYA

Kimyo magistri akademik darajasini olish uchun

Ilmiy rahbar:

prof. Sharipov X.T.

Termiz – 2016 y.

MAVZU: D-METALLARNING GIDROKSILAMIN XOSILALARI KOORDINATSION BIRIKMALARI

R E J A

Kirish.

I. Adabiyotlar tahlili.

- I.1. Tarkibida azot va kislorod bo'lgan sorbentlarning umumiy tasnifi.
- I.2. Kadmiy va marganes kimyosi va ularning koordinatsion birikmalari.

II. Tanlangan ob'ekt va tadqiqot metodlari.

- II.1. Tadqiqot ob'ekti va usullari.
- II.2. Mahalliy xom ashyolar asosida tarkibida azot va kislorod bo'lgan sorbentlar sintezi va ularning reaksiya xossalarini o'rganish.
- II.3. Olingan sorbentlar bilan kadmiy va marganesning koordinatsion birikmalari sintezi va ularning tadqiqoti

III. Tajriba natijalari tahlili.

- III.1. Sintez qilingan sorbentlar va ularning kadmiy va marganes bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalarining elementlar analizi.
- III.2. $M \rightarrow L$ bog'ining infraqizil spektroskopik tavsifi.
- III.3. Olingan koordinatsion birikmalarning termik analizi
- III.4. Kompleks birikmalar tarkibi, tuzilishi va xossalarining markaziy ionning elektron konfiguratsiyasiga va ligand tabiatiga bog'liqligi.

IV. Xulosa va takliflar.

V. Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati.

Kirish

Mavzuning dolzarbligi. Respublikamiz tabiiy resurslarga boy bo'lib, ulardan maqsadli ravishda samarali foydalanish hamma vaqt ham dolzarb bo'lib kelgan. Mamlakat iqtisodiyotining tayanchi bo'lgan eksportning bir qismini kimyo sanoati mahsulotlari tashkil etadi. Shunday ekan mahalliy xom-ashyolar asosida ehtiyojga ega bo'lgan kimyo sanoati mahsulotlarini ishlab chiqarish va yangi, turdosh, yuqori qo'shimcha qiymatga ega bo'lgan mahsulotlar yaratish bugungi kunning muhim vazifasidir [1]. Jumladan, Prezidentimiz I.A.Karimovning «Jahon moliyaviy - iqtisodiy inqirozi, O'zbekiston sharoitida uni bartaraf etishning yo'llari va choralari» nomli asarida ta'kidlanganidek, jahon bozorida talabning pasayib borishi oqibatida O'zbekiston eksport qiladigan qimmatbaho va rangli metallar, paxta, uran, neft maxsulotlari, mineral o'g'itlar va boshqa maxsulotlarning narxi tushib bormoqda. Bu esa, o'z navbatida, xo'jalik yurituvchi sub'ektlar va investorlarning eksportdan oladigan tushumlari kamayishiga olib keladi.

Jahon moliyaviy inqirozining ta'sirini kamaytirish va uning oqibatlarini bartaraf etish uchun bizda barcha zarur shart-sharoitlar mavjud. Mamlakatimizda global inqirozning oqibatlarini, bugungi va ertangi kutiladigan ta'sirini hisobga olgan holda, qat'iy, har tomonlama o'ylangan keng ko'lamli loyihalar bugun amalga oshirilmoqda [2].

O'zbekiston Respublikasi sharoiti, iqlimi va tabiiy boyliklari jihatidan jahonda o'z mavqeiga egadir. Ayniqsa rangli va nodir metallarning katta zahiralariga egamiz [3]. Bu zahiralaridan foydalanish, hamda ularni ma'lum maqsadlarda ishlab chiqarishga tadbqiq etish hozirgi vaqtda dolzarb muammodir. Bu muammolarni hal qilishda koordinatsion birikmalar sohasida ko'pgina ilmiy tadqiqot ishlari olib borilmoqda.

Metallarni konsentrlash va ajratishning texnologik va analitik tajribasida sorbsiya keng qo'llanilib, bu o'zining 60-65 yillik tarixiga ega. Bu vaqt davomida jarayonning nazariy asoslari ishlab chiqildi, ko'p xollarda ma'lum erituvchilarning qo'llanilish sohalari aniqlandi. Shuningdek, ularni qayta tiklash vazifalari hal etildi va bundan kelib chiqib, gidrometallurgiya va analizda sorbentlarni qo'llash uchun optimal sharoitlar yaratildi.

Analitik kimyoning dolzarb yo'nalishlaridan biri d-metallar ionlari uchun samarali xelat xosil qiluvchi ligandlar izlashdir. Ko'pgina tadqiqotlardan ma'lumki, alkilmashingan fosfat kislota va uning eruvchan tuzlari ko'pchilik d-metallar bilan barqaror kompleks birikmalar hosil qiladi. Respublikamizda kimyo fanini rivojlantirishning asosiy yo'nalishlaridan biri yangi kimyoviy birikmalar sintez qilishdir. Shu jihatdan tarkibida donor atomlar azot, oltingugurt va kislorod bo'lgan reagentlar sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalarni zamonaviy metodlar yordamida o'rganish hamda ularning 3d-metallari bilan koordinatsion birikmalarini olish ushbu **tadqiqot ishining asosiy maqsadidir.**

Ma'lumki, optimal sorbsion xususiyatli reagentlarni izlash yo'llaridan biri o'rinbosarlarni turli variantlarini tadqiq qilishdir. Shunga ko'ra azot atomi o'rinbosarlarida metall xalqadagi va metall – azot bog'ida elektron holatiga ko'ra ta'sirlashish kuzatiladi. Bu o'z navbatida birikmaning reaksiya qobiliyati va xossalari flotatsiyada foydalanilayotgan ekstraksiya sistemalar, sifat analizi va qo'llaniladigan analitik reagentlarda aks etadi. Masalan, azot atomidagi alkoksiguruhi alkil guruhi bilan bosqichli almashinganda gidroksilaminning rangli metall rudalari tarkibidan rangli metallarni flotatsiyalashda to'plash xususiyatining ortishi o'rganilgan. Shundan kelib chiqib aytish mumkinki, tarkibida azot bo'lgan yangi sorbent va sorbentlar sintezi, shuningdek rangli va nodir metallarga nisbatan selektivligi yuqori xossali reagentlar sintezi koordinatsion birikmalar kimyosi, nodir metallar

kimyoviy texnologiyasining dolzarb vazifasi bo'lib muhim ilmiy va amaliy ahamiyatga ega.

Tadqiqot ishining vazifasi:

- Gidroksilaminning metilli va boshqa guruhlariga tutgan hosilalarining qayta sintez qilish;

- sintez qilingan birikmalarning kadmiy va marganes metallariga nisbatan sorbentlik xususiyatlarini o'rganib sorbsiya jarayoni uchun optimal sharoit tanlash;

- birikmalar ichidan kadmiy va marganes metallariga nisbatan selektiv, samarador sorbentlarni tanlash hamda ularni amaliy maqsadlar uchun qo'llashga tavsiya etish;

- sintez qilingan analitik reagentlar va azotorganik birikmalarning kadmiy va marganes metallari ionlariga nisbatan sorbentlik xossalarini xlorid, sulʼfat va nitrat kislotali muhitlarda tekshirish;

- gidroksilamin molekulasida alkil radikali zanjirining uzayishining metallar (Cd, Mn,) sorbsiyasi samaradorligiga ta'sirini o'rganish;

- sintez qilingan kompleks birikmalar tarkibi, tuzilishi, xossalarining markaziy ionning elektron konfiguratsiyasiga va ligand tabiatiga bog'liqligini o'rganish, sorbsiya mexanizmini aniqlash;

- olingan komplekslarning tarkibi, individualligi va tuzilishi element, rentgenfazoviy, derivatografik, shuningdek IQ,- PMR-, elektron yutilish, spektroskopik analizlar va ba'zi bir moddalar uchun RSA yordamida isbotlash;

- ligand va kompleks eritmalarining PMR va elektron yutilish spektrlarini o'rganish natijasida eritmada komplekslar tuzilishidagi umumiylik va alohidaliklarning borligi, shuningdek kadmiy va marganes metallari komplekslaridagissis- va trans- holatlarini aniqlash, kompleks birikmalarning termik xususiyatlari o'rganilib, ularning termik holati ligandlarning tabiatiga,

birikmaning tarkibiga va metall-ligand bog'ining mustahkamligiga bog'liqligini o'rganish.

Ishning ilmiy yangiligi. Mazkur dissertatsiya ishida kadmiy va marganesning gidroksilamin asosidagi sorbentlar bilan sorbsiyasi o'rganilgan. Sorbsiya metall ioni va gidroksilamin asosidagi sorbent tarkibidagi donor atom (P, S, O) lar bilan koordinatsiyalanishi hisobiga amalga oshiriladi. Bu borada ko'pgina ishlar amalga oshirilgan. Jumladan, gidroksilamin xosilalarining ko'pgina rangli va nodir metallar bilan koordinatsion birikmalari sintez qilinib tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari zamonaviy usullar yordamida o'rganilgan.

Ishning amaliy ahamiyati. Murakkab ko'p komponentli sistemalarda turli konsentratsiyali rangli va nodir metallarni ajratishda va ishlab chiqarishdagi texnik jarayonlarda sorbsiya va ion almashinish usullaridan keng foydalaniladi. Bu usullar universalligi bilan ahamiyatlidir. Rangli va nodir metallar texnologiyasida organik reagentlar orasida asosan tarkibida oltingugurt bo'lgan birikmalar keng ishlatiladi. Metallarning birmuncha turg'un ichki kompleks birikmalari tarkibida ikkita donor atom bo'lgan: azot va oltingugurt, azot va kislorod, azot va oltingugurt bo'lgan reagentlar bilan xosil bo'ladi. Rangli va nodir metallarni sorbsiyalash va sorbsiyalash uchun ishlatiladigan tarkibida azot bo'lgan reagentlarning ko'pchiligi selektiv va metallarni to'la yutish kabi talablarga javob bermaydi. Ulardan kam qismigina mikromiqdordagi rangli metallarni ajratish uchun selektivlikka ega. Yuqoridagi vazifalarni hal qilishda rangli va nodir metallarni tarkibida azot, oltingugurt, azot bo'lgan organik ligandlar bilan kompleks hosil qilishini sistemali tadqiq etishga alohida e'tibor qaratilmoqda.

Ishning aprobatsiyasi. Mavzuga oid ilmiy tadqiqot natijalari akademik A.G'.G'anievning 85 yilligiga bag'ishlangan «Analitik Kimyo fanining dolzarb muammolari» IV Respublika ilmiy-amaliy

konferensiyasining ilmiy maqolalar to'plamida 1 ta tezisda va universitet magistrLARining ilmiy-tadqiqot ishlari yakuniga bag'ishlangan ilmiy xabarnomasi maqolalari to'plamida 1 ta tezisda o'z aksini topgan. Shuningdek universitet magistrLARining ilmiy-tadqiqot ishlari yakuniga bag'ishlangan ilmiy xabarnomasi maqolalari to'plamida 3 ta maqola chop etilgan.

Ishning tuzilishi va xajmi. Dissertatsiya ishi kirish, adabiyotlar tahlili, tajribaviy qism, sintez qilingan komplekslarning fizik-kimyoviy analizi natijalari, xulosa va adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Ish 60 bet, 2 ta rasm va 12 ta jadval asosida yoritilgan. Bibliografik ko'rsatkichi 50 tadan ortiq.

I . Adabiyotlar tahlili

I.1. Tarkibida azot va kislorod bo‘lgan sorbentlarning umumiy tasnifi

Tarkibida oltingugurt bo‘lgan sorbentlar

Palladiy (II) ning 0,5 M li di-n-butilsulfidning benzoldagi eritmasida sorbsiyasining nitrat kislota konsentratsiyasiga bog‘liqligi o‘rganilganda ma’lum bo‘ldiki, nitrat kislota konsentratsiyasi ortishi bilan palladiyning DBS va neft maxsulotlari bilan sorbsiyasi birmuncha kamayadi, lekin bunda taqsimlanish koeffitsienti etarlicha yuqori darajada qoladi. Aksincha uran ekstraksiyasi nitrat kislota konsentratsiyasi ortib borishi bilan o‘sib boradi bunga sabab kislotaning yuqori konsentratsiyasida DBS ning dibutilsulfoksidgacha oksidlanishi bo‘lishi mumkin. Bir nechta metallarning sorbsiyasini o‘rganishda ularning sulfoksidlari hosil bo‘lishi kuzatilgan. Uran, plutoniy va boshqa elementlarni palladiy bilan birga sorbsiyasi neft maxsulotlarida ularning DBS dagi sorbsiyasiga nisbatan sezilarlicha kam va oz miqdorda u nitrat kislota konsentratsiyasiga bog‘liq. Palladiy (II) uchun dizel yoqilg‘isi benzolda birmuncha sezgir sorbent hisoblanadi [4].

Iridiy uchun ekstraksion konsentrlashda tiobenzanimid reagent bo‘lib [5], 20-40 mikrogrammini ajratishda mis, nikel va temirning milligramm miqdori qatnashganda tiokarbamid sorbent sifatida ishlatiladi [6]. Shuningdek oltin, kumush va evropiyni suyultirilgan eritmalaridan ajratishda sorbent sifatida yog‘ kislotalar aralashmasi, ba’zi yuqori qaynash haroratiga ega neft xom-ashyolari va neftni qayta ishlash maxsulotlarini qo‘llash mumkinligi o‘rganilgan. Sorbsiya darjasi va taqsimlanish koeffitsientini aniqlash usuli oltin, kumush va evropiy radionuklidlaridan foydalanishga asoslangan. Erituvchi sifatida xloroformdan foydalanildi. Suvli faza sifatida HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 va HCl eritmaları o‘rganildi. Sorbsiya darajasiga metallar konsentratsiyasi, suvli faza pH i,

sorbentning erituvchida suyultirilishi va boshqa ko'rsatkichlarning ta'siri o'rganildi.

Platinoid metallardan oltinni ajratishda R-S-R tipidagi tarkibida oltingugurt bo'lgan birikma ishlatildi [7]. Bunda oltingugurt uglerod atomi bilan bevosita bog'langan. R va R shunday tanlandiki, bunda ular faol funksional yoki kompleks hosil qiluvchi guruhga ega bo'lib, ionalmashuvchi smola sifatida ta'sir ko'rsatishi kerak. Oltinni platinadan ekstraksion ajratish uchun 2 N li oktildisulfiddan foydalanildi. Bunda eritmadan faqat palladiy va oltin ajraldi. Organik fazadagi palladiyni oltindan ajratish uchun ammiakli suv, oltin uchun esa Na_2SO_3 dan foydalanildi. Platinoidlarni, ko'pincha oltin va palladiyni ajratishda sorbent sifatida texnik tioefirlar keltirilgan. Texnik tioefirlardan sorbentlar sifatida foydalanishda turg'un emulsiyalar olindi. Texnik tioefirlar - di-n-oktilsulfid, detsimetilsulfid va di-n-geksilsulfidlarni yo'qotish uchun yumshoq oksidlovchilar bilan yaxshilab qayta ishlash taklif qilingan. Tioefirlar oksidlash xossasiga ega emas. Oksidlovchi sifatida Fe^{+3} ning qisman Cu^{+2} ishtirokida kislotali suvli eritmasi tavsiya etilgan.

Rodiyning nitrat kislota eritmasidagi sorbsiyasida organik sulfidlarning qo'llanilishi o'rganilgan. Bunda rodinyning dialkilsulfidlarning 60°C gacha qizdirilgan eritmalaridagi sorbsiyasi keltirilgan. Bu usul radioaktiv va sanoat chiqindilaridan rodiny ajratishda qo'llaniladi [8].

Oltinni bir qancha ketosulfidlar yordamida sorbsiyasi o'rganilgan. Mualliflarning keltirishicha oltin uchun neft maxsulotlari va individual sulfidlarga nisbatan ketosulfidlar samarali sorbentlar hisoblanadi.

Palladiy va kumushni miqdoriy ajratishda sorbent sifatida uchlamchi fosfinsulfidlar, aynan 3-n-oktilfosfinsulfid, 3-n-butilfosfinsulfid va 3-n-geksilfosfinsulfid keltirilgan [5]. Sorbentlarningssiklogeksan yoki toluoldagi konsentratsiyasi - 2-25% [9].

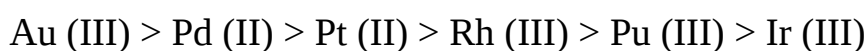
Platinoid metallar sorbsiyasi bo'yicha kam sonli ishlarda tarkibida oltingugurt bo'lgan sodda sorbentlar keltirilgan. Bunda dialkilsulfidlar va

dialkilsulfoksidlar palladiyni yaxshi sorbsiyalaydi, platinani qisman, boshqa platinoidlarni amalda sorbsiyalamasligi ko'rsatilgan.

Nodir metallar sulfidlari va sulfoksidlari sorbsiyasi o'rganilgan. Bunda nodir metallar sorbsiyasi solvat mexanizmi bo'yicha sodir bo'lishi ta'kidlangan. Sulfoksidlar metallarni ion assotsiatlar xolida anion kompleks ko'rinishida ajratadi va uning tarkibiga suv kiradi (gidrat-solvatli mexanizm). Ekstraksion solvatlarning dastlabki birikmalarga nisbatan yuqori turg'unlikka egaligi koordinatsion bog'lanishdan dalolat beradi.

Sulfoksid sorbentlarning IQ-spektroskopik va polyarografik usullarda ular Me-S va Me-O bog'i hosil qilishi isbotlangan. Bunda birinchi Me-O va so'ngra ko'proq turg'un bo'lgan Me-S assotsiati hosil bo'ladi [10].

Nodir metallarning xlorokomplekslari organik sulfid va sulfoksidlarda sorbsiya qiliganda metallarning suvli fazadan organik fazaga o'tishi quyidagi qator bo'yicha ortadi:



Au (III), Pd (II) va Pt (II) lar tekis kvadrat tuzilishli birikmalar, boshqalari oktaedrik tuzilishli birikmalar hosil qiladi.

Ditiokarbamid va uning xosilalari nodir metallarni mis, nikel kobalt, rux va marganes bo'lgan xlorid, nitrat va sulfat kimlota eritmalaridan ajratishda ishlatiladi. Bu reagentdan texnologik eritmalarda nodir metallarni konsentrlashda foydalanilib, spektral analiz metodlari bilan o'rganilgan [11].

Palladiy, oltin va kumushni miqdoriy aniqlashda neft sulfidlaridan foydalanish mumkin.

Keltirilgan ma'lumotlarda platinoid metallar, oltin va kumush sorbsiyasi tarkibida oltingugurt bo'lgan sodda sorbentlar bilan mufassal o'rganilgan. Ular faqat palladiy, oltin va kumushni samarali sorbsiyalaydi. Qolgan platinoid metallar qisman sorbsiyalaydi yoki umuman sorbsiyalamaydi [12].

Xulosa qilib shuni ta'kidlash kerakki, nodir metallarni sulfid va sulfoksidlar bilan sorbsiyasida oltin va palladiyda yuqori taqsimlanish

koeffitsienti olingan, boshqa platinoid metallar yuqori haroratda qalay (II) xlorid ishtirokida qiyin sorbsiyalanib, reagent selektivligi kamayadi. Bu sinf sorbentlari quyidagi kamchiliklarga ega: oksidlanishga barqaror, ko'p xollarda metallar resorbsiyasi qiyinlashadi, juda mustaxkam komplekslar hosil bo'ladi [13].

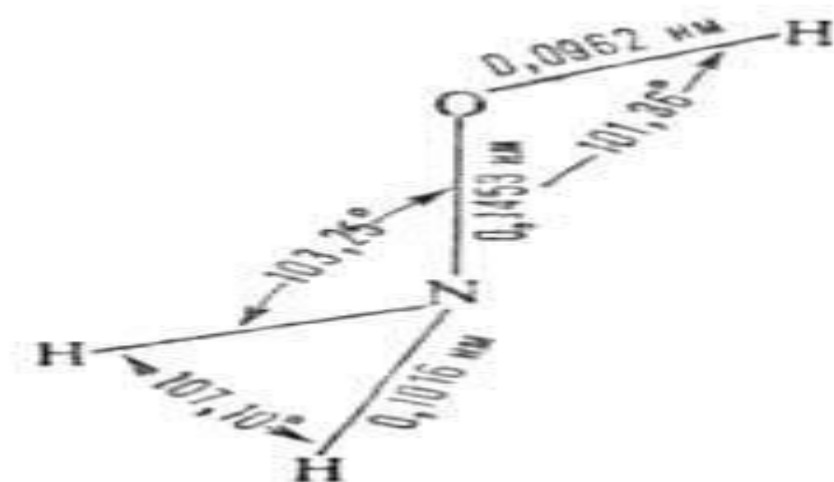
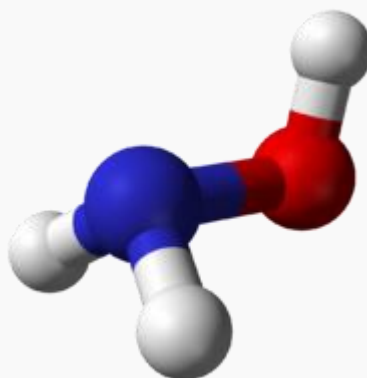
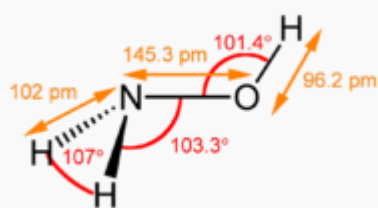
Tarkibida azot va kislorod bo'lgan sorbentlar, gidroksilaminning umumiy xossalari va metall ionlari bilan birikmalari

Gidroksilamin oson sintez qilinadigan birikmadir. O,O- gidroksilaminni olishning asosiy usuli spirtlarni azot (V) oksid, ammiak bilan ta'sirlashishiga asoslangan [14].

Gidroksilamin kislotali muhitda turg'unligi bilan dialkilditiokarbamid va ksantogenatlardan farq qiladi. Oksidlovchilar qatnashmagandan gidroksilamin 10n va 15n H_2SO_4 eritmalarida barqaror. Gidroksilamin kam dissotsilanuvchi ditiokarbamin va ksantogen kislotalardan farq qilib, bir muncha kuchli va ishqorlarda titrlanadi. Kislotani ishqor bilan titrlashda kaliy karbonat yoki gaz holidagi ammiak bilan ishqoriy yoki ammoniyli tuzi olinadi. Uning tuzlari barqaror. Gidroksilamin anionlari qaytaruvchi va oksidlovchi (yod, ba'zi yuqori oksidlanish darajasiga ega metall ionlariga nisbatan) bo'lib, ular neytral ammiak molekulasiga gacha oksidlanadi [15].

Gidroksilamin oraliq bo'lmagan metallar bilan kompleks birikmalarida bir vaqtning o'zida ham, xelat ham ko'priqli ligand holatida namoyon bo'ladi. [16].

Гидроксиламин



1-jadval. Gidroksilamin $RR^1 P(S)SH$ ning standart oksidlanish qaytarilish potensiali.

R	R¹	E₀ B
C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₅ O	0,255
C ₃ H ₇ O	C ₃ H ₇ O	0,187
i-C ₃ H ₇ O	i-C ₃ H ₇ O	0,196
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ O	0,174
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉ O	0.151
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	0,114

Azot atomidagi o‘rinbosarlar metall xalqasidagi azot-oltingugurt va metall-oltingugurt bog‘ining elektron holatiga ta’sir qiladi va o‘z novbatida birikmaning xossasi va reaksiya qobiliyatida, foydalanilayotgan flotatsion va ekstraksion sistemada aks etadi [18]. Odatda metallokomplekslar metallarning atsetat yoki xloridlarining gidroksilaminlar yoki ularning ishqoriy metall tuzlari bilan almashinish reaksiyasidan olinadi. Birikmani tozalash uchun spirt, alkilxlorid yoki boshqa erituvchilarda qayta kristallanadi.

Azot organik kislotalar komplekslari uchun eritmada va qattiq holda assotsiyanish hoCdir. Metall gidroksilamini ham assotsiyanishga moyil bo‘lib, lekin monogidroksilaminga nisbatan assotsiatsiya xossasi kam [19].

Quyidagi jadvalda platina va palladiyni gidroksilaminlar bilan sorbsiyasi natijalari keltirilgan.

**2-jadval. Platina va palladiy metallarining tioazot kislotalarining ba'zi
hosilalari bilan sorbsiyasi**

($C_R = 0,1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $C_{me} = 0,1 \times 10^{-6} \text{ M}$) $R = -\text{CN}_2 - \text{C} = \text{CN}_2$ $R' = -\text{CN}_2 - \text{C}_6\text{N}_5$,

$R'' = -\text{CN}_2 \text{ CH} - \text{CH}_2\text{O}$

Birikmalar	Kis. Kon.	Pt				Pd			
		HCl		H ₂ SO ₄		HCl		H ₂ SO ₄	
		D	E, %	D	E, %	D	E, %	D	E, %
GA-R	0,1	9,1	90,09	3,4	77,27				
	1,0	6,7	87,01	2,0	66,66				
	3,0	6,05	86,70	2,2	68,75				
GA-R	0,1					0,58	36,70	5,1	38,60
	1,0					0,12	10,71	2,3	69,69
	3,0					0,05	4,76	2,1	67,74

Assotsiatsiya darajasi metall tabiatiga, alkil guruh tuzilishiga, erituvchi tabiati va kompleks konsentratsiyasiga bog'liq.

Assotsiatsiya darajasi $\text{CCl}_4 > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{CHCl}_3$ erituvchilar qatorida kamayadi. Oraliq metallarning oktaedrik va kvadratli komplekslari monomer va organik erituvchilarda yaxshi eriydi [20]. Dimer va boshqa murakkab tuzilishlar tetraedrik komplekslarda kuzatiladi. Turlicha koordinatsiyalanish qobiliyatiga ega bo'lgan metall ionlari hosil qilgan komplekslari stexometriyasi bir-biridan keskin farq qiladi. Zn va Cd gidroksilamin kristallari diskret dimerlardan iborat bo'lib bunda markaziy atom to'rtta oltingugurt atomi bilan tetraedrda qurshalgan [21].

Adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarga asoslanib komplekslarning molekulyar va kristall strukturasi bo'yicha quyidagicha xulosa qilish mumkin: gidroksilamin - metall ionlari bilan koordinatsiyalanib bidentatli bo'ladi. Lekin ko'priqli monodentatli ham bo'lishi mumkin. Mono va dimer komplekslar to'rt

a'zoli xalqa hosil qiladi, ba'zan dimerlar uchun sakkiz a'zoli bo'lishi mumkin [22].

I.2. Kadmiy va marganes kimyosi, ularning koordinatsion birikmalari

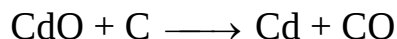
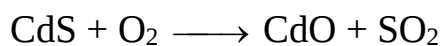
D.I.Mendeleevning kimyoviy elementlar davriy sistemasining 3d-metallari koordinatsion bog' hoil qilishga moyil elementlar hisoblanadi. Ulardan biri marganes hosil qilgan koordinatsion birikmalar muhim amaliy ahamiyatga ega.

3-jadval. Kadmiy va marganes metallari haqida umumiy ma'lumot

Element	Cd(48)	Mn(z=25)
Valent elektronlari	$4d^{10}5s^2$	$3d^54s^2$
Atom radiusi, A^0	1.56	1,30
Ion radiusi	$(E^{+2}), ^0A \quad 0.99$	$E^{+2}, ^0A \quad 0,52$ $E^{+7}, ^0A \quad 0,46$
Zichligi, g/sm^3	8.7	7,4
Suyuq. temp. 0C	321	1244
elektr. Utkazuvchanligi	13	17
$E^0_{ok/kayt} \quad E^0 - 2e - E^{+2};$ v	-0.402	-1,18
Er kobigida tarkal. at %	$8 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-2}$
NEM	1,7	1,5

Kadmiy kimyosi. Bu metall asosan turli mineral va polimetall rudalar tarkibida sulʼfidlar xolida uchraydi: CdS (grikonit) va boshkalar.

Olinishi: Pirometalurgiya usuli bilan bu metallar sulʼfidlarni kuydirib oksid xoliga utkaziladi. Oksidlarini keyingi boskichda kaytarib erkin xoldagi metallar ajratib olinadi:



Gidrometallurgiya usuli bilan ajratib olishda Zn va Cd rudalari sulfat kislotada eritilib MeSO_4 xoliga utkaziladi va eritmadan Cd, Zn elektroliz yoki kaytarish usullari bilan ajratib olinadi.

Suv bilan bu metallar ta'sirlashmaydi. Kislotalarda Cd kiyin eriydi. Ta'sirlashganda Cd(II) birikmalari xosil bo'lib, eritma konsentratsiyasiga kura azotning (agar sulfat kislota bo'lsa, uning xam) turli birikmalari xosil bo'ladi.

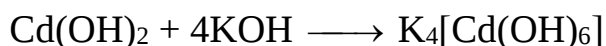
Cd ning amalgamasi xona xaroratida suyuq bo'ladi. Oltin bu elementning asosiy ko'p tarkalgan birikmalari +2 oksidlanish darajalarida bo'ladilar. Ular katoriga oksidlari, gidroksidlari, tuzlari va kompleks birikmalari kiradi. Bu birikmalarda Cd(II) ning gibridlanish turiga kura koordinatsion soni $4(\text{sp}^3)$ va $6(\text{sp}^3\text{d}^2)$ bo'ladi.

CdS va CdSe larda koordinatsion sonlari 4 bo'lib, ular tetraedrik tuzilishga ega.

CdO , CdBr_2 , CdJ_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ larda koordinatsion soni 6 bo'lib, ular oktaedrik tuzilishli bo'ladi.

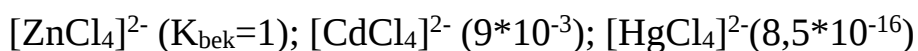
CdO jigar rangli modda. Kislotalarda erib, ishqorlar bilan ta'sirlashmaydi.

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ ning asosli xossasi ancha kuchli bo'lib, kislota xossasi kuchsiz. Shu sababli $\text{Cd}(\text{OH})_2$ uzoq vaqt konsentrlangan ishqor eritmalarida gidroksikadmiatlarga aylanadi [22]:



Sulfidi CdS (Sarik) bo'lib suvda erimaydi. Bu ionlarning eritmalariga H_2S ta'sir ettirilsa, yuqoridagi cho'kmalar xosil bo'lib, bu reaksiyadan Cd(II) ionini sifat reaksiyalari xolida foydalaniladi.

Ionlarning Zn(II)-Cd(II)-Hg(II) qatorida bir xil tarkibli komplekslarning barqarorligi ortadi:



Shu sababli Zn(II) galidlari qo'sh tuzlar deyilsa, Hg(II) galidlari tipik komplekslar deyiladi. Turli galogenlar bilan bitta ioning xosil qilgan komplekslari barqarorligi F-Cl-Br-J qatorida kuchayib boradi:

Cd qotishmalari oson suyuqlanuvchi metall qotishmalari xolida foydalaniladi.

Hg turli manometr, termometr va elektrolizerlarda elektrod sifatida ishlatiladi.

CdS lar qaytaruvchi, bo'yoqlar tayyorlashda pigment, fotoqarshiliklar sifatida qo'llaniladi.

Kadmiy oq-yaltiroq rangga ega bo'lib, yumshoq egiluvchan metallidir. Kadmiy metalli ruxga nisbatan yuqori kimyoviy barqarorlikka egadir. U quruq xavo bilan o'zaro ta'sirlanmaydi. Nam xavoda ingichka himoya plyonkasi bilan qoplangan bo'ladi. Eritilgan kadmiy xavoda yonishi natijasida kadmiy oksidini CaO xosil qiladi. U gamogenlar bilan o'zaro ta'sirlashib, (CaF₂, bu erda G=F, Cl,Br) J gamogenitlarni hosil qiladi. Oltingugurt bilan kimyoviy reaksiyaga kirishib, Cd₃P₂ va CdP₂ kadmiy fosfidlarni hosil qiladi. Shuni alohida takidlash kerakki, kadmiy vodorod, azot, uglerod, kremniy va bor bilan kimyoviy reaksiyaga kirishmaydi. Lekin kadmiy gidridi CdH₂ va nitridi Cd₃N₂ bilvosita usulida sentiz qilinadi.

Kadmiy ruxga nisbatan kislotalar bilan sekin kimyoviy reaksiyaga kirishadi, kuchli asoslarning eritmalari bilan ta'sirlashmaydi.

Cd⁺² kationi Zn⁺² ga nisbatan ancha katta o'lchamga ega. Shuning uchun ko'p hollarda kadmiyning koordinatsion soni oltiga teng bo'lgan birikmalari uchraydi.

Kadmiyning geokimyoviy xossalari ko'p hollarda ruxning xossalariга o'xshaydi. Lekin u ko'p hollarda oltingugurtga o'xshash va kislotali muhitga moyilligi katta. Tabiiy madanlarni eritish davrida kadmiy oson eritmaga o'xshadi, natijada u akvakation yoki boshqa kompleks ion ko'rinishida bo'ladi.

Kadmiy tuproqda pH 4.5 dan 5.5 gacha bo'ganda, harakatchan, muhitning kislotaligi kamayishi natijasida kadmiyning eruvchanligi kamayadi. Kadmiy eritma shaklida o'simliklarda tez so'riladi.

Kadmiyning asosiy qismi o'simliklar hujayralariga joylashadi. Kadmiy yuqo'ri konsentratsiyaga ega bo'lganda zaharli bo'lib kadmiy fermentlar faoliyatini buzadi.

Kadmiy mikroorganizmlarda nitrit ionining manooksidiga qaytarilishini tezlashtiradi. O'simliklarda kadmiyning to'planishi hayvonlar va odamlar uchun, juda havfli bo'lib, ushbu o'simliklardan tayyorlangan oziq-ovqatlar juda zaharli bo'ladi. Inson va hayvonlar uchun o'ta zaharli bo'lib, bir marta organizimga kirgandan keyin, uni chiqishi sekin kechadi. Muntazam ravishda kadmiy bilan zaharlanishi-jigar va buyrakning funksiyasini buzadi, suyaklar tarkibidagi Ca ning keskin kamayishiga olib keladi. Inson uchun kadmiy manbayi tovuq go'shti va undan tayyorlangan oziq-ovqat mahsulotidir.

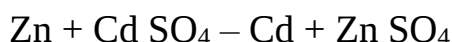
Atrof-muhit va ekalogiyaning kadmiy bilan zaharlanishiga qurg'oshin-ruxli tabiiy manbalar, rangli metallurgiya korxonalari suzot suvlari chiqadigan dalalar va ba'zi azotli o'g'itlardir.

Kadmiy halq xo'jaligining turli sohalarida va texnikada muhim ahamiyatga ega bo'lib, yadro reaktorlari uchun kerakli bo'lgan reguliyatorlar ishlatishda qo'llaniladi. O'zbekiston Respublikasi fanlar akademiyasi yadro fizikasi institutida ilmiy tadqiqot ishlari uchun mo'ljallangan atom reaktorida ham kadmiydan tayyorlangan reguliyatorlar ishlatiladi. Shuningdek kadmiyning ba'zi birikmalari tibbiyotda keng qo'llaniladi.

Kadmiyning barqaror izatoplari tarkibidagi kadmiy miqdori quydagicha; $^{106}\text{Cd}(1,215)$, $^{108}\text{Cd}(0,875)$, $^{110}\text{Cd}(12,75)$, $^{112}\text{Cd}(24,07)$, $^{113}\text{Cd}(12,26)$, $^{114}\text{Cd}(28,87)$, $^{116}\text{Cd}(7,58)$.

Kadmiyning ko'pincha rux rudalari tarkibida CdSO_3 holida 1% gacha uchraydi.

Kadmiy sanoatda rux bilan birga olinadi. Kadmiyni ruxdan ajratish uchun kadmiy va ruxdan aralashma maydalab bug‘latiladi. Kadmiyning qaynash temperaturasi ruxnikidan past, shuning uchun kadmiy rux changi bilan birga ajralib chiqadi. Rux changidan kadmiyni quruq va ho‘l usullar bilan ajratib olish mumkin. Quruq usulda rux changiga koks qo‘shilib qizdiriladi. Bunda hosil bo‘lgan bug‘da kadmiy olinadi. Ho‘l usulda tarkibida kadmiy bo‘lgan rux changi HCl yoki H₂SO₄ da eritiladi va hosil bo‘lgan eritmadagi kadmiy rux bilan qaytariladi.



Toza kadmiy olish uchun xomaki kadmiy vakumdan yoki vadorod oqimida bug‘lantiriladi, yohud, elektroliz usulda tozalanadi.

Kadmiy yumshoq, oq rangli yaltiroq metall, geksagonal shaklida kristallanadi. Kadmiy standart elektrod potentsiali- 0,4 vol’t bo‘lib, ruxnikidan (-0,76v) katta, shuning uchun rux kadmiy birikmalaridan kadmiyni siqib chiqara oladi.

Kadmiy ham d-element, tipik metall, birikmalarida hamma vaqt ikki valentli bo‘ladi. Suyultirilgan kislotalardagi vadorodni qaytaradi.

Kadmiy havoda oksidlanganda uning sirti oksid parda bilan qoplanadi. Cho‘g‘lantirilganda CdO bilan birga juda oz miqdorda kadmiy peroksid CdO₂ ham hosil qiladi. Yuqori temperaturada juda aktiv metall, galogenlar bilan birikib, gologenidlarga aylanadi.

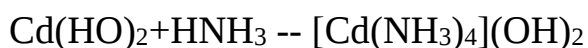
Kadmiy birikmalari CdH₂ kadmiy yodidga LiAlH₄ ta’sir etirib hosil qilinadi. U o‘z xossalari bilan alyumniy gidritga o‘xshaydi.

Kadmiy ikkita kislorodli birikmasi (CdO va CdO₂) ma’lum bo‘lib, bulardan faqat CdO amalda ko‘proq ishlatiladi. Toza kadmiy oksid qo‘ng‘ir jigarrang bo‘lib, havoda asta-sekin oqaradi, chunki havodagi CO₂ ni yutib oq rangli CdCO₃ ga aylanadi. Kadmiy oksid suvda oz eriydigan asosli oksidlar. U 700 °C dan yuqori parchalana boshlaydi.

Agar vodorod atmosferasida 300 °C gacha qizdirilsa CdO qaytarilib toza kadmiy hosil bo‘ladi.

Kadmiy gidroksid $\text{Cd}(\text{HO})_2$ kadmiy tuzlariga ishqor ta’sir etirilganda oq kristall cho‘kma holida hosil bo‘ladi. U 300 °C da o‘zidan suvni chiqarib CdO ga aylanadi.

Kadmiy gidroksid ammoniy gidroksidda eriydi.



Kadmiy galogenitlari CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 va CdJ_2 lar kadmiy gidroksidiga tegishli galoid vodorod ta’siri natijasida hosil qilinadi.

Kadmiy ftorid CdF_2 suvda oz eriydi. Kadmiy xlorid $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suvda yaxshi eriydi. Kadmiy bromid CdBr_2 termik jihatidan juda barqaror modda 700°C da parchalanmay bug‘lanadi. Kadmiy yodid CdJ_2 suvda yaxshi eriydigan rangsiz qattiq modda, fatografiyada ishlatiladi. Kadmiy yodid koordinatsion birikmalar hosil qiladi, masalan $\text{K}_2 [\text{CdJ}_4]$ [23].

Kadmiy olitngugurt bilan CdSli birikma hosil qiladi. Bu modda tabiatda rux rudalarida qo‘shimcha modda holida uchraydi.

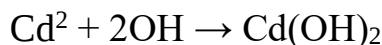
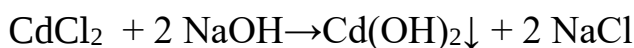
Qo‘llanilishi. Metall holidagi kadmiy past temperaturada suyuqlanadigan qotishmalar tayyorlanadi(masalan Vud qotishmasida 12,5% kadmiy bo‘ladi). Veston elementi nomli normal galvanik element hosil qilishda ishlatiladi. Temirning sirti kadmiy bilan qoplansa temir zanglamaydi. Kadmiy bilan qoplash rux bilan qoplashdan avzal, chunki temirning standart oksidlanish potensiali kadmiynikiga yaqin. Kadmiy atom texnikasida katta ahamiyatga ega, uning massa soni 113 bo‘lgan izatopi sust neytrallarni qamrab olishga qobilyatiga ega bo‘lganligi sababli kadmiy yadro reaktorlari uchun kerakli regulyator tayyorlashda ishlatiladi. Kadmiyning ba’zi birikmalari tibbiyyotda ishlatiladi.

Ma’lumki kadmiy ko‘pgina ximyaviy xossalari jihatidan ruxga juda yaqin bo‘lib, kimyoviy birikmalarda ikki valentlikga ega. Kadmiy va ruxning xossalari o‘rtasidagi asosiy tafovut kadmiy ionining radiusi rux ionining

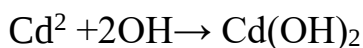
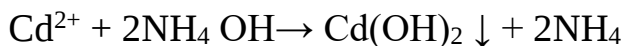
radiusiga nisbatan katta. Tarkibida kislorod kabi donor atomlari bo'lgan ligandlar kadmiy bilan kompleks birikmalari hosil qilish xossasini juda sust namayon qiladi. Lekin tarkibidagi azot va oltingugurt donor atomlari bo'lgan ligandlar kadmiy bilan barqaror kompleks hosil qiladi. Kadmiyning galogenitli kompleks birikmalari F^- , Cl^- , Br^- , J^- qator bo'yicha nisbatan barqaror kompleks birikmalaridir. Kadmiyning kompleks birikmalari o'ziga xos bo'ladi, oktaedrik va tetraedrik konfiguratsiyalarga egadir.

Kadmiy kationining reaksiyalari.

1. O'yuvchi ishqorlar eritmasining 2-3 tomchisiga bir necha tomchi Cd^{2+} tuzi eritmasi tomizilsa kislotalarda eriydigan cho'kma hosil bo'ladi.

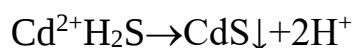


2. NH_3 eritmasi Cd^{2+} ioni bilan ta'sirlashganda $Cd(OH)_2$ tarkibi oq cho'kma tushadi. Agar reagent mulroq olinsa, cho'kma reagent ta'sirida erib, rangsiz ammiakli kompleksga aylanadi.



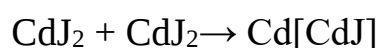
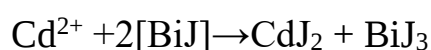
Bu hodisadan Cd^{2+} va Cu^{2+} ionlarini Vi^{3+} ning NH_4OH erimaydigan asosli tuzi cho'kmasidan ajratib olishda foydalaniladi.

3. Natriy yoki kaliy karbonat ta'sirlashganda kadmiyning oq rangli oksid-karbonati hosil bo'ladi.
4. Natriy gidrofosfat kadmiy ioni bilan ta'sirlashganda nitrat kislota va ammiakda eriydigan oq rangli kadmiy fosfat cho'kmasi hosil bo'ladi.
5. Vodorod sul'fid Cd^{2+} bilan kislotali neytral va ishqoriy ($pH \leq 0,5$) muhitida ta'sirlashib ishqorlar sulfidlarda erimaydigan sariq rangli CdS cho'kmasi hosil qiladi



Reaksiyani bajarishda Cd^{2+} tuzi eritmasiga kislotali muhitga kelguncha $2\text{NH}_4\text{Cl}$ eritmasi qo'shib aralashtiriladi va chayqatilib turilgan holda eritmaga NH_4Cl tuzi qo'shiladi. Eritma isitilib unga H_2S eritmasi qo'shiladi. Agar eritmada Cu^{2+} ioni bo'lsa qora rangli CuS cho'kmasi tushadi. Cho'kma ajratilgach sentrafuga suv bilan bir necha marta suyultirilib unga H_2S eritmasidan yana qo'shiladi. Bunda sariq rangli cho'kmaning hosil bo'lishi eritmada Cd^{2+} ioni borligidan dalolat beradi. Kislota va galogenitlarning mo'l miqdori reaksiyaning borishiga xalaqit beradi. Eruvchanlik ko'paytmasi ancha kichik bo'lgan mis sulfid kadmiy sulfiddan farqli ravishda kuchli kislotali va ammoniy xloridning ko'p miqdori ishtirokida bo'kadi. Misni kadmiydan ajratishda uning bu xossalariidan foydalaniladi.

6. Kaliy yodid kadmiy ioni bilan CdJ kompleksi ionini hosil qiladi.
7. Glitserin yordamida Cd^{2+} ioni Cu^{2+} va Bi^{2+} ionlari aralashmasidan ajratiladi. Cu^{2+} Pb^{2+} Bi^{2+} ionlari bilan ta'sirlashib glitsiratlar hosil qiladi. Glitsirat komplekslarning hosil bo'lishi tufayli NaOH ta'siridan gidroksidlar yoki asosli cho'kmalar hosil bo'lmaydi. Cd^{2+} ioni esa glitserin ishtirokida NaOH bilan $\text{Cd}(\text{OH})$ cho'kmasini hosil qiladi. Hosil qilgan cho'kma ajratilib bir necha marta distillangan suv bilan yuvilgan HCl eritmasida Cd ioniga xos reaksiyalari o'tkaziladi. Sentrafugatga CH_3COOH ta'sir etirib gletsiratlar parchalanadi. So'ngra Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{2+} tenglama kengligida alohida xususiyat reaksiyalar yordamida ionlar topiladi.
8. Kaliy tetroyodidovismutat tomchisini filtr qog'ozga tomizib unga bir tomchi kadmiy tuzi eritmasi tomizilsa BiJ_3 ning qora dog'i paydo bo'ladi.



Qora dog' KJ va $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ qo'shilganda yo'qotiladi.

Murakkab aralashmalar tarkibidagi kadmiyni aniqlash va ajratish uchun turli xil reagentlar qo'llaniladi. 4-jadvalda kadmiyni aniqlash va ajratishdagi

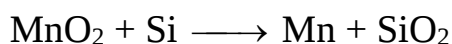
organik reagentlar keltirilgan.

4-jadval. Kadmiy uchun organik reagentlar

Reagent	Metod	Sharoit	Aniqlash integrali	Izoh
Antronil kislota	Grav, brom, titr	rN 5,5-6,5		105-110°C da quritiladi, tortim shakli $\text{Cd}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$
Benzoxinolin	Titrlash	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}$ tartrat H_2SO_3 0,2M	<50 mg Cd	Co, Ni, Mn, Fe, Cr, Al, Mg xalaqit qilmaydi
Di-2-naftiltio-karbazon	Sifat an. 450 nm da	2 N NaOH MeOH xolida, reagent CH_3Cl dagissitrat k-ta, pH=8,3	pD 5H, 0.01-0.5 min ⁻¹	Cu, Co, Ni, Pb, Bi xalaqit qiladi
8-oksixinolin	Gravimetrik analiz, bromatometrik titrlash	Kisl. muhit, Dauks 50W-X ioniti bilan, elyuent 0,5 N xlorid kisl.		105-110°C da quritiladi, tortim shakli $\text{Cd}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$

Marganes kimyosi. Marganesning eng ko'p tarqalgan minerali pirollyuzit - MnO_2 .

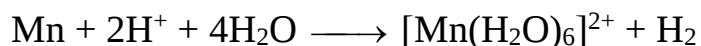
Olinishi: Marganes sulfat tuzi eritmasini elektroliz qilish bilan olinadi. Mn ni kremniytermiya usuli bilan olish mumkin:



Re ni vodorod bilan kaytarib olinadi:

Oddiy birikmalari. Mn oq-kumush rang metall. 4 xil modifikatsiyada mavjud bo'ladi.

Reaksion qobiliyati yuqori bo'lgani uchun Mn oson oksidlanadi. Kukun xolida metallmaslar bilan juda tez reaksiyaga kirishadi. Yaxlit metall xolidagi marganes oksid parda bilan qoplangani uchun ancha passiv. Bu parda sovuq HNO_3 ta'sirida yanada barqarorlashadi. Mn suyultirilgan HCl va H_2SO_4 eritmaları shiddatli eriydi:

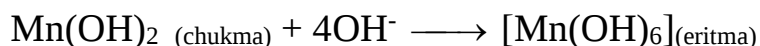


Eritmalarda Mn(II) ioni geksakvokompleks ioni xolida (rangsiz) bo‘ladi. Ishqorlar Mn ga ta’sir etmaydi. Boshqa metallar (Fe) bilan turli qotishmalar xosil qiladi.

Mn(II) birikmalari paramagnit moddalardir. Ko‘pchilik xollarda yuqori spinli kompleks birikmalar (koordinatsion soni 6) xosil qiladi, CN-li birikmalari bundan mustasno.

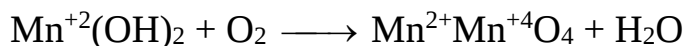
MnO va Mn(OH)₂ lar oq rangli suvda kam eruvchan, qisman amfoter xossali moddalardir. Kislotalarda yaxshi eriydi:

$\text{MnO} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bu reaksiya eritmada boradi va xaqiqatda marganes (II) ioni $\text{MnO} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ geksakva ion xolida bo‘ladi. Mn(OH)₂ konsentrlangan ishqorning qaynoq eritmasida eriydi:

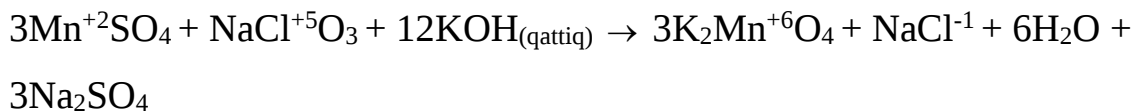


geksagidroks o anion kompleks ko‘rinishida bo‘ladi. Bulardan tashqari Mn(OH)₄; H₂MnO₄ va HMnO₄ tarikibli gidroksidlari xam mavjud bo‘lib ularda marganesning oksidlanish darajasi (+2, +4, +6, +7) ortib borishi bilan asoslik xossa kuchsizlanib kislotalik xossa kuchayib boradi.

Mn(II) birikmalari qaytaruvchilik xossaga ega. Mn(OH)₂ ochiq xavoda qolsa qorayadi. Sababi xavo kislorodi ta’sirida Mn(II) oksidlanadi va Mn₂MnO₄ ni xosil qiladi:



Ishqoriy muxitda Mn(II) yanadi yuqoriroq darajagacha oksidlanadi:



Agar Mn(II) birikmalariga yanada kuchliroq oksidlovchilar ta’sir etilsa (PbO₂); (NaBiO₃+ HNO₃ (kons)) Mn(VII) gacha oksidlanadi va eritma binafsha (MnO₄⁻) rangga kiradi:



Bu reaksiyadan analitik kimyoda Mn(II) ionlarini aniqlashda foydalaniladi.

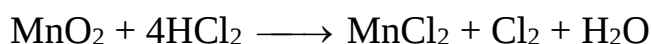
Mn(II) ning MnS, MnF₂, MnCO₃, Mn₃(PO₄)₂, MnSiO₃ kabi birikmalari suvda kam eriydi. Sulfatlari, nitratlari, xlorid, bromid, yodidlari, atsetatlari suvda yaxshi eruvchi moddalar bo'lib, suvli eritmaları kislotali muxit (pH < 7) ga ega bo'ladi. Chunki Mn(II) ioni gidroliz natijasida kuchsiz asos xossasini namoyon qiladi.

Mn(II) ning yaxshi eruvchan tuzlari asosan kristallogidratlar:

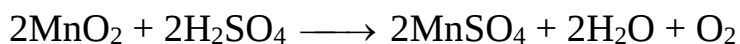
Mn(NO₃)₂*6H₂O; Mn(ClO₄)₂*6H₂O; MnCl₂*4H₂O; MnSO₄*H₂O;
Mn(CH₃COO)₂ * 4H₂O.

Mn(II) ning MnO₂ va Mn(OH)₄ birikmalari va manganitlar (oksomanganat (VI)) MnMnO₃; K₂MnO₃; CaMnO₃ lari mavjud. Bu moddalar tipik amfoter oksid va gidroksidlardir.

MnO₂- oksidlovchi. Undan foydalanib laboratoriyada xlor olinadi:



MnO₂ sulfat yoki nitrat kislota eritmalarida erib, kislorod chiqaradi:



Mn(IV) birikmalari Mn(II)-singari kuchli oksidlovchilar ta'sirida qaytaruvchilik xossalarini namoyon etadi va Mn(VI) va Mn(VII) birikmalarini xosil qiladi.

Mn(VI) birikmalari ancha beqaror birikmalar bo'lib, asosan, manganatlar (K₂MnO₄; Na₂MnO₄) xolida mavjuddir. Manganatlar yashil (MnO₄²⁻) rangli moddalardir.

Manganatlarda marganes +6 (oralik) oksidlanish darajasida bo'lgani uchun disproporsiyalanish reaksiyalariga kirishib Mn(IV) va Mn(VII) birikmalarini xosil kiladi:

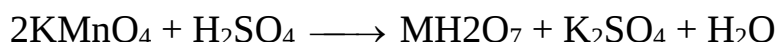


Manganat ionining shu xususiyati tufayli suvli eritmada H_2MnO_4 manganat kislota xosil bo'lmaydi.

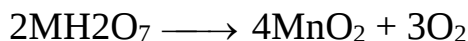
Mn(VI) birikmalari kuchli oksidlovchi moddalar sifatida ishlatiladi.

Mn(VII) birikmalari. Bu birikmalar katoriga KMnO_4 , NaMnO_4 , HMnO_4 va MH_2O_7 lar kiradi.

MH_2O_7 -marganes (VII)-oksid yoki permanganat angidridi deyiladi. MH_2O_7 – to'q (qora) yashil suyuqlik. Beqaror modda. Uni olish uchun permanganat kislota tuzlariga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettiriladi:

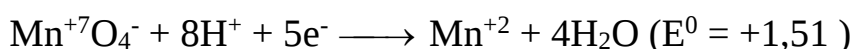


Bu moddani olishda juda ehtiyotlik bilan xavfsizlik choralari ko'rilmasa parchalanishi tufayli portlashi mumkin:



HMnO_4 permanganat kislota deyiladi va kuchli kislota xisoblanadi: $\text{HMnO}_4 \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{MnO}_4^-$. Hosil bo'lgan permanganat- (MnO_4^-) ioni to'q binafsha rangli bo'lgani uchun uning barcha tuzlari to'q binafsha rangga egadir. Suvli eritmaları "margansovka" nomi bilan ishlatiladi. Mn(VII) ning barcha birikmalarida marganes +7 oksidlanish darajasida bo'lgani uchun juda kuchli oksidlovchilardir. MnO_4^- ionining oksidlovchilik xossasi eritma muhiti (pH) ga juda bog'liq. Shunga ko'ra MnO_4^- ionining oksidlovchilik xossasi:

a) Kislotali muhitda



b) Neytral muhitda



v) Ishqoriy muhitda



ko'rinishda namoyon bo'ladi. Bularidan ko'rinib turibdiki MnO_4^- ioni kislotali muhitda kuchli oksidlovchilik xossasiga egadir.

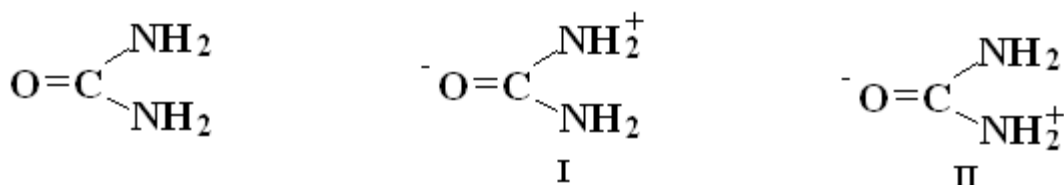
Permanganatlar kizdirilganda parchalanib Mn(VI) , Mn(IV) birikmalari va erkin xoldagi kislorodni xosil qiladi:



Marganes va uning birikmalari quyidagi soxalarda ishlatiladi. Marganes po'latlarga legirlovchi qo'shimcha sifatida qo'shiladi (10% gacha). MnO_2 -pirolyuzit marganes saqllovchi asosiy mineral xomashyo bo'lib, marganesning boshqa birikmalarini olishda dastlabki modda sifatida ishlatiladi. KMnO_4 kuchli oksidlovchi sifatida laboratoriyalarida, meditsinada yaralarni yuvishda, mikroob, mikroorganizmlarni "o'ldirish" da ishlatiladi. MnO_2 - galvanik elementlar (batareyalar) tayyorlashda foydalaniladi.

Karbamid va u asosidagi ligandlar bilan komplekslari

Mochevina komplekslarining IQ spektrlarini birinchi bo'lib Penlend va uning hamkasblari o'rgandilar. Bunda koordinatsiya kislorod yoki azot atomlari orqali bo'linishini ko'rsatib o'tdilar. Mochevinani rezonansli gibriz tizimini quyidagicha ko'rsatish mumkin [24].



Agar koordinatsiya azot atomlari orqali sodir bo'lsa, II va III tuzilishlar kichrayadi. Bu CO guruhning valent tebranishlar chastotasining ortishi va CN bog'i valent tebranishlar chastotasining kamayishiga bog'liq. Agar koordinatsiya kislorod orqali sodir bo'lsa, I tuzilish kamayadi. Bunda CO bog'i valent tebranishlar chastotasi kamayadi, lekin NH bog'ida sezilarli o'zgarish kuzatilmaydi. [25].

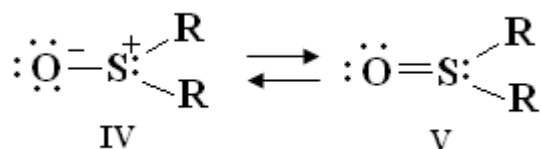
Fe(III) , Zn(II) , Cd(II) ionlarida koordinatsiya kislorod atomlari orqali boradi.

Yamachuti va hamkasblari IQ - spektroskopiya usuli yordamida tiomochevina komplekslarida $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ o'rganilgan metallar bilan (Rt, Pd, Zn va Cd) M-S bog'i hosil bo'lishini, bunda CN- bog'i valent tebranishlar

chastotasi ortib, CS- bog‘i valent tebranishlar chastotasi kamayishi, NH- bog‘i valent tebranishlar chastotasi o‘zgarmasligini ko‘rsatib berdilar. M-S bog‘i valent tebranishlar chizig‘i $300\text{-}200\text{ sm}^{-1}$ intervalida bo‘lishi uzun to‘lqinli IK-spetroskopiyada aniqlandi [26].

Sulfoksidlar va ular qatori birikmalar komplekslari

Kotton va hamkasblari sulfoksidli komplekslarning IQ-spektrlarini o‘rganib, koordinatsiya kislorod va oltingugurt atomlari sodir bo‘lishini aniqladi. Sulfoksidlarning elektron tuzulishini quyidagi rezonans gibrid tuzilish bilan ko‘rsatish mumikn.



Agar koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo‘lsa $\nu(\text{S=O})$ chastota kamayishi xisobiga V tuzilishi kichiklashadi. Shunga ko‘ra Mn (II), Fe (II, III), Ni(II), Cd(II), Zn(II) metallari komplekslarda koordinatsiya kislorod atomi orqali sodir bo‘lib, DMSO dagi $\nu(\text{S=O})$ bog‘i chastotasi $960\text{-}910\text{ sm}^{-1}$ soxasida kuzatiladi. Berni va Ueber $[\text{M}(\text{DMCO})_6]^{n+}$ ionidagi $\nu(\text{MO})$ chastotasining o‘zgarish qatori kuzatiladi.

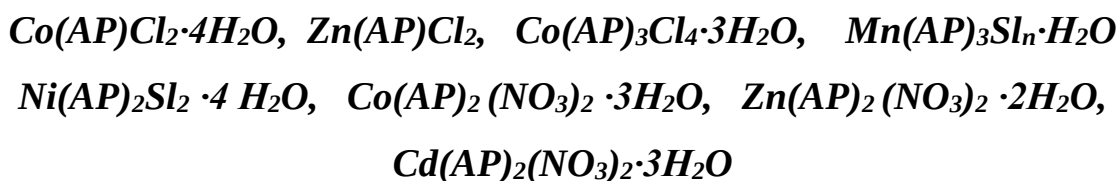
M = Cr(III), Cd(II), Co(II), Zn(II), Fe(II), Mn(II)

$\nu(\text{MO}), \text{ sm}^{-1}$ 529 > 444 > 436 > 431 > 438 > 418

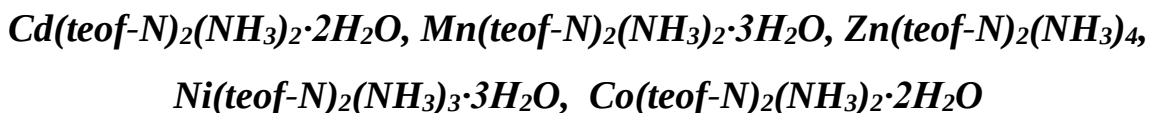
$[\text{M}(\text{DTGO}_2)_3]^{2+}$ da (M=So(II), Cd(II), Mn(II)) va boshqa metall kislorod atomi orqali koordinatsiyalanadi, shunga ko‘ra $\nu(\text{S=O})$ chizig‘i $40\text{-}22\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi. Erkin ligand chastotasi $1055\text{-}1015\text{ sm}^{-1}$ da kuzatiladi.

Selenokarbamid tiokarbamidga o‘xshab metallar tuzlari bilan mustahkam komplekslar xosil qiladi. Birinchi bo‘lib selenokarbamidning metallar tuzlari bilan kompleks hosil qilishini 1886 yil Vernail aniqladi. U $\text{HgCl} \cdot 2\text{CSeN}_2\text{H}_4$ va $\text{AgCl} \cdot 2\text{CSeN}_2\text{H}_4$ tarkibli komplekslarni preparativ sintez qildi [29].

E.V.Xlistunov va boshqalar individual xolatdagi **$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CSeN}_2\text{H}_4$** , **$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CSeN}_2\text{H}_4$** birikmalarini ajratdilar. Erkin selenokarbamid va olingan **Co(II)** va **Cd(II)** birikmalarining IQ - spektrlari taqqoslanganda koordinatsiya selenokarbamidagi selen atomi orqali sodir bo‘lishini ko‘rsatdi. Atsetonli muhitda amidopirin (AP) kobalt (II), rux (II), marganes (II) va mis (II) xlorid va nitratlari bilan quyidagi tarkibli mahsulotlar hosil qiladi:

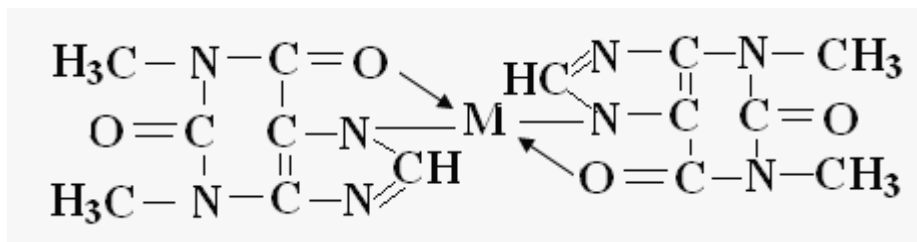


Teofillinning natriyli tuzi bilan kadmiy (II), marganes (II), rux (II) va kobalt (II) xloridlari cho‘kmasini ammiakning suvli eritmasida yuvgandan so‘ng quyidagi tarkibli birikmalar xosil qiladi.



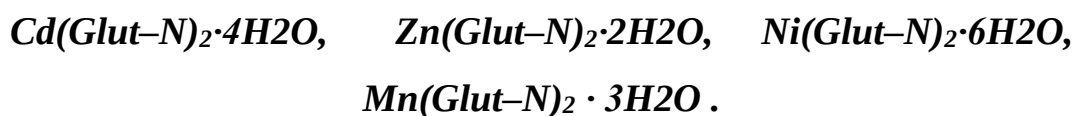
$\text{M}(\text{teof-H})$ tarkibli kompleks birikmalarining IQ - spektrlari o‘raganilganda ($M = \text{Cd (II)} \text{ } \text{Mn(II)} \text{ } \text{Co(II)} \text{ } \text{Ni (II)} \text{ } \text{Zn (II)}$) ularning tuzilishi o‘xshash ekanligi aniqlandi. Komplekslardagi $\nu(\text{C=O})$ ning past chastotali IQ - spektr chiziqlari, erkin teofillindagidan farq qiladi. Bu metallarning karbonildagi kislorod atomi orqali koordinatsiyalanishi bilan bog‘liq. Erkin teofillinning spektri 3130 cm^{-1} intensiv chiziqda kuzatiladi. **N-H** bog‘ining valent tebranishi kompleks birikma spektridan yo‘qoladi [30].

Bunday o‘zgarish **N-H** bog‘idagi vodorod xarakatchan bo‘lib, metall bilan almashinish natijasida mustahkam 5 a‘zoli xalqa hosil bo‘lishi bilan bog‘liq.



Ikki valentli metallarning xlorid va nitratlari bilan amidopirinning xosil qilgan kompleks birikmalari IQ - spektrlari o'xshashdir. Erkin amidopirindagi karbonil guruhning valent tebranishlar chizig'i 1670 cm^{-1} sohada joylashgan kompleks birikmalardagi bu chiziqli kam chastotali sohada o'zgaradi. Bu esa koordinatsiya karboksil guruhdagi kislorod orqali sodir bo'lishini ko'rsatadi. Amidopirinning spektri 2785 cm^{-1} sohada intensiv chiziqli beradi. Bu guruhiga bog'liqlik holda yuzaga keladi. Kompleks hosil bo'lish intensivligi chizig'i yuqori chastotali sohada kamayadi. Bundan ko'rinib turibdiki xalqadagi uchlamchi azot ligandda metalning koordinatsiyalanishini ta'minlaydi, bunda besh a'zoli metall xalqasi hosil bo'ladi.

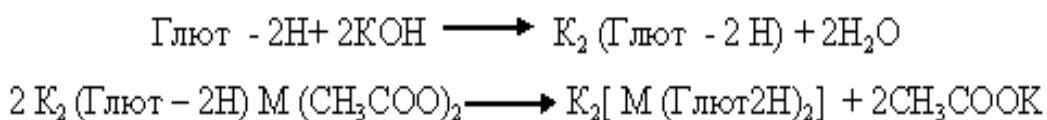
Aminokislotalar bilan komplekslari. Glutamin kislotaning kaliyli tuzi kadmiy (II), rux (II), nikel (II) va marganes (II) atsetatlar bilan quyidagicha kompleks birikmalar hosil qiladi [31]:



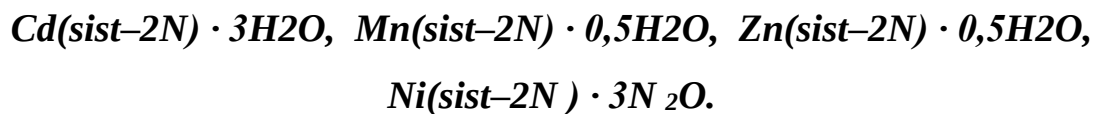
Suvli eritmada nikel va kadmiy xloridlari glutamin bilan ta'sirlashib, atsetonda yuvilgandan so'ng quyidagi tarkibli mahsulotlar hosil qiladi.



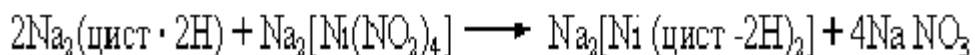
Putalin kislotaning ikkita kaliyli tuzi metall atsetatlari bilan suvli eritmadan $\text{K}_2[\text{M}(\text{Glyut-2N})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ tarkibli, tegishli rangdagi birikma hosil qiladi. Konsentrlangan suvli eritmada $80-90^\circ\text{C}$ ga qizdirilganda bu birikma suvda kam eriydigan, suyuqlanish temperaturasi, fizik va kimyoviy xossalari boshqa bo'lgan moddaga aylanadi. Reaksiya quyidagicha boradi.



Sistinning ikki natriyli tuzi kadmiy (II), marganes (II), rux (II) va nikel (II) xloridlari bilan quyidagi tarkibli birikmalar hosil qiladi: [32].



Bu reaksiya quyidagicha amalga oshadi:



5 - jadval. 3d - metallarining ba'zi aminokislotalar bilan olingan kompleks birikmalarning tarkibi va fizik-kimyoviy xossalari

№	Birikma	Rangi	Suyuqlanish temperaturasi, K	elektro- o'tkazgichlik, 298 K Om ⁻¹	298 K da 100 g suvda eruvchanligi
1	2	3	4	5	6
1	$\text{Co}[\text{Cu}(\text{Glyut} \cdot 2\text{N})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	To'q sariq	476	219	Yaxshi eriydi
2	$\text{Mn}[\text{Cu}(\text{Glyut} \cdot 2\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Havorang	543	-	Erimaydi
3	$\text{Mn}[\text{Cu}(\text{Glyut} \cdot 2\text{N})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	To'q havo rang	493	210	Yaxshi eriydi
4	$\text{Mn}[\text{Co}(\text{Glyut} \cdot 2\text{N})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Qo'ng'ir rang	583	-	Erimaydi
5	$\text{Mn}[\text{Co}(\text{Glyut} \cdot 2\text{N})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pushti rang	499	214	Yaxshi eriydi
6	$\text{Mn}(\text{Gist} \cdot 2\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sutsimon	503	25	Yaxshi eriydi
7	$\text{Co}(\text{Met-H})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Pushti rang	443-445	3	0,3
8	$\text{Cd}(\text{sist} \cdot 2\text{H}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Havo rangli	583-	-	Erimaydi

			585		
9	Ni(sist -2H) 3H ₂ O	Yashil rangli	499-501	-	Erimaydi
10	Mn(sist -2H) ₂ 0,5 H ₂ O	Sutsimon	571	-	Erimaydi
11	Mn ₂ (AP) ₃ Cl ₄ · H ₂ O	Sutsimon	405-408	202	63
19	Co(Teof- H) ₂ (NH ₃) ₂ · 2H ₂ O	Och qizil	589-591	-	Erimaydi
20	Mn(Teof- H) ₂ (NH ₃) ₃ · 3H ₂ O	Sutsimon	561-563	-	Erimaydi
21	Cd(etnon) Cl ₂ · 3H ₂ O	Sarg'ish qo'ng'ir rangli	445-447	-	Erimaydi
22	Cd(SM)Sl ₂ · 0,5 H ₂ O	Och yashil	368	-	Erimaydi
23	Cd(SM)HCl ₃ · H ₂ O	Och yashil	487-429	-	Yaxshi eriydi
24	(SMH ₂) ₂ [MnCl ₄]	Oq rangli	515-621	-	Yaxshi eriydi

3d – ionlarning glutamin bilan koordinatsion birikmalarini ikki tipga bo'lish mumkin.

Birinchi tipdagi birikma ***M(glut-N)***₂ tarkibli bo'lib olingan spektrlari metalning ligandga koordinatsiyasi analogik ekanini ko'rsatadi. Glutamin molekulasida ikkita ***NH***₂ guruh bor amid va amin. ***NH*** bog'ning valent tebranishi ikkala guruhda ham o'xshash. Sintez qilingan birikmadagi metall ionini ***NH*** guruhga koordinatsiyalanishini aniqlash uchun ***Na***₂(***Glyut2N***) va ***Na***₂[***Cd(Glyut-2N)***₂] tarkibli birikmalarning IQ - spektrlarini ko'rib chiqamiz.

Ikkita natriyli glyutamin kislota tuzi spektridan ***v***_{as}***NH***₂ va ***v***_s***NH***₂ chiziqlari 3410 va 3270 sm⁻¹ sohasida joylashgan. Kompleks birikma

spektridagi kam chastotali sohada chiziqlar analog ekani kuzatiladi. Bu koordinatsiya aminoguruh orqali $M \leftarrow NH_2$ bo'ladi deyish mumkin.

Cd (glut-N)₂ spektrida maksimum 3410 cm^{-1} sohasida, glutaminning boshqa metallar bilan birikmalarida kam 3370, 3380, 33350 cm^{-1} sohalarida bo'lish holati saqlanadi. Ko'rinib turibdiki, koordinatsiyada guruh qaynashmaydi. Ko'rilayotgan tipdagi birikmalarda metall atomi karboksildagi kislorod atomi va aminoguruhdagi azot atomi bilan koordinatsiyalanib besh a'zoli xalqa hosil qiladi [33].

Ikkinchi tipdagi birikmalarga glutaminning metall tuzlari bilan birikishi mahsulotlari kiradi. **Cd(Glut)₄Cl₂** tarkibli birikmaning IQ – spektrida NH_3^+ uchun harakterli keng intensiv chiziq mavjud. Aniqlanishicha **RC(NH₃⁺)COO⁻** guruh metalning ligandga koordinatsiyalanishida qatnashmaydi. $\nu(C=O)$ chizig'i bu birikmada past chastotali sohada og'adi. Bunda $C=O \rightarrow M$ bog'i hosil bo'ladi. Shunga ko'ra bu birikmalarning DSO spektri mis ioni oktaedr hosil qilishni ko'rsatadi. Bunday tuzilish xlor ioni mis atomlari orasida ko'prik hosil qilganda monodentatli ligandlar bilan hosil bo'lishi mumkin [34].

II. Tanlangan ob'ekt va tadqiqot metodlari

II.1. Reaktivlar, asboblari, tadqiqot usullari

Sintezda ishlatilgan reaktivlar tozalangan va tozalik darajasi kimyoviy analiz yo'li bilan tekshirilgan. Olingan sorbentlar tarkibiga kiritilgan azot miqdori Keldal usuli bilan aniqlandi. Bunda katalizator sifatida Rb (II) tuzlaridan foydalanildi. Komponentlarning suyuqlanish harorati spravochnik ma'lumotlaridagi kattaliklar bilan taqqoslanadi.

Olingan sorbentlarda kadmiy va marganes metallari tuzlarining sorbsiyasini o'rganishda tuzlarining 0,1 normalli eritmasi olindi. Uning konsentratsiyasi trilonometrik titrlash orqali aniqlandi. Sorbsiya natijasida hosil bo'lgan kompleks birikma tarkibi, markaziy ionning liganddagi koordinatsiyasi tebranish spektrlari orqali, termik barqarorligi va ba'zi moddalarning elektron spektrlari o'rganildi. Olingan natijalar adabiyotlardagi keltirilgan kattaliklarga taqqoslanadi.

Sintez qilingan birikmalar va ligandlarning IQ-yutilish spektrlari spektrofotometr IR-20 bilan $400-4000\text{ cm}^{-1}$ oralig'ida va $200-4000\text{ cm}^{-1}$ diapazonda, spektrofotometr SF-46 da moddalarni zichlash va vazilinli moyga surkash usuli bilan aniqlanadi. Kompleks birikmalarning termik analizi Paulik-Paulik-Erdey sistemali derivatograf bilan 6-10 grad/min tezlikda 0,05 g hamda 0,10 g tortilgan xolatida tekshirilgan. Bunda galvanometr sezgirliigi T-500-1000; TG-50,100; DTA – 1/5, 1/10%; DTG-1/10, 1/20 ga teng. Analiz atmosfera sharoitida ajralib chiqqan gaz aralashmasini suv haydovchi nasos yordamida doimiy xaydab turish yo'li bilan olib borildi. Modda turuvchi tigel sifatida qopqoqsiz 7 mm diametrli platina hovonchadan foydalanildi. Etalon sifatida Al_2O_3 qo'llanildi.

II.2. Mahalliy xom ashyolar asosida tarkibida azot va kislorod bo'lgan sorbentlar sintezi va ularning ekstraksion xossalari o'rganish

Gidroksilamin metilli hosilalari va O,O-dialkilditioazot kislotalari hosilalari sintezi adabiyotda ma'lum bo'lgan usul bilan amalga oshirildi [47].

Gidroksilamin xosilalari sintezi

Ga-metil tarkibli sorbent sintezi quyidagicha amalga oshirildi: izopropil spirt $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ azot (III) xlorid bilan ta'sirlashishi natijasida olinadi. Reaksiya yumaloq tubli kolbada bir soat davom etdi. Sorbentning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi:

Reaksiya natijasida hosil bo'lgan sorbent xloroformda yuvilib qayta kristallandi. Sorbent metanolda yaxshi erimaydigan kukunsimon modda.

Kadmiy va marganes metallari ionlarining O,O-dialkilditioazot kislotalari xosilalari sorbsiyasi

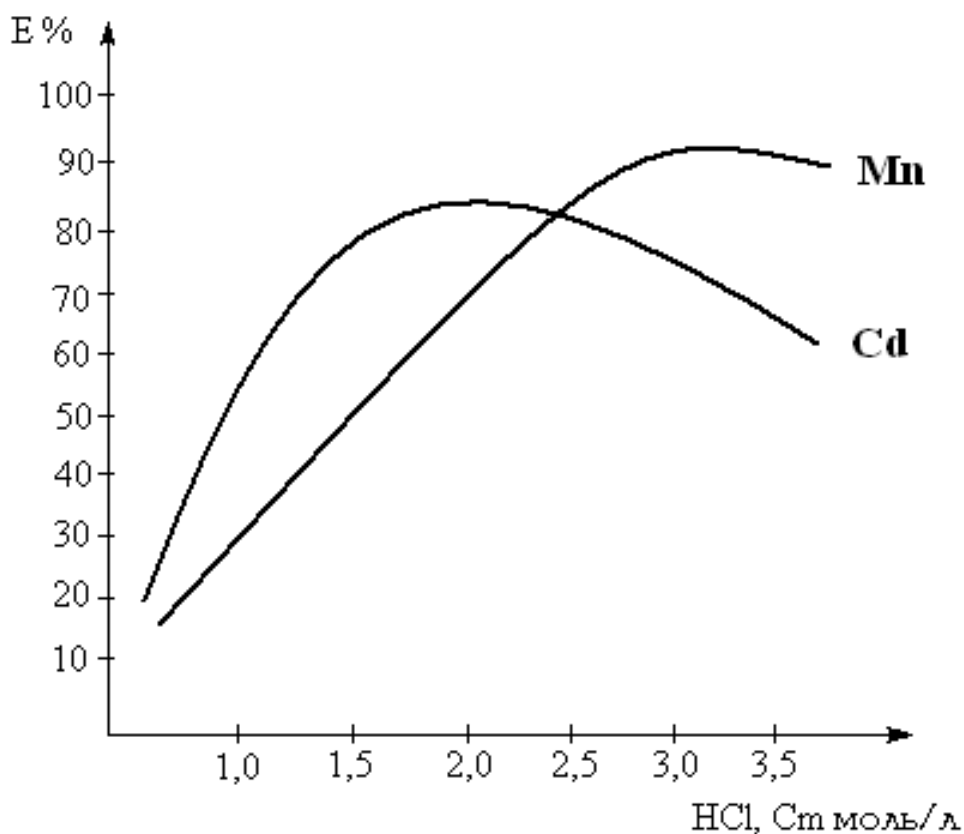
Dietilgidroksilamin kadmiy va marganes metallarining ionlari uchun sorbent sifatida sinab ko'rildi.

Olingan sorbent uglerod (IV) xlorida eritilib, 0,1M reagent eritmasiga ekvivalent miqdorda 0,1M kadmiy xlorid eritmasidan tomchilatib qo'shib, intensiv aralashtirildi. Hosil bo'lgan suzmasimon oq cho'kma filtirlanib xloroformda yuvildi.

Olingan kompleks mayda kristalli oq kukun bo'lib, organik erituvchilardan benzol va uglerod (IV) xloridda yaxshi, suvda qiyin eriydi.

Kadmiy va marganes metallari olingan sorbentlar yordamida xlorid kislotaning 0,1-1,0 M eritmalaridan yaxshi sorbsiyalanadi. HCL ning konsentratsiyasi yanada ortishi bilan bu metallarning taqsimlanish koefitsienti kamayadi, ya'ni ion almashinish reaksiyalaridagidek, muhitning kislotaliligi ortishi V ning kamayishiga olib keladi (-rasm).

Barcha gidroksilamin asosida olingan sorbentlar marganes (II) uchun samarador sorbent sifatida qayd etildi. Muhitning kislotaliligi ortishi bilan metalning ajralib chiqish darajasi ortadi.



1-rasm. Metallar sorbsiyasining kislota konsentratsiyasiga bog‘liqlik grafigi.

Bundan ko‘rinib turibdiki, kadmiy sorbsiyasi xlorid kislota konsentratsiyasining 0,5-1,5 M intervalida E maksimalga ($E=90\%$), marganes sorbsiyasi esa 2,0-3,5 M intervalda E maksimumga ($E=85\%$) erishadi. Dietil- va diizopropilgidroksilamin yordamida kislotaning 0,1-0,5 M konsentratsiyalarida metall ionini deyarli to‘liq (88-92 %) ajratib olish mumkin. Bu birikmalar bilan kadmiy (II) ionni sorbsiya qilinganda, kislotalilik ortishi bilan samaradorlik kamayadi. Alkil radikalidagi tarmoqlanish kadmiy (II) ionni taqsimlanish koeffitsientini oshiradi ($C_{HCl}=0.1-0.5$ M, $R=i-C_4H_9$, $D=160-120$). Marganes (II) miqdor jihatdan

diizopropilditiofosfat bilan kislota konsentratsiyasining keng intervalida ($0,1 \sim 8,0M$) sorbsiyalanadi.

Olingan natijalar -dialkilazot kislotalarini kadmiy va marganes metallarining ionlari uchun xlorid kislota eritmasi muhitida guruh reagenti sifatida ($S_{HCl}=0.1-8,0 M$, $E\%=85-93$) foydalanish mumkinligini ko'rsatadi.

Sintez qilingan yangi moddalarning fizik-kimyoviy doimiyliklari 5-jadvalda keltirilgan.

Gidroksilamin yordamida darajali grafik usulida eritma tarkibidagi kadmiy (II) va marganes (II) ionlari miqdori aniqlandi. Aniqlangan optimal sharoit yordamida $Me-R_{reagent}$ kompleksining optik zichligini metall ionlari eritmasining etti xil konsentratsiyasi uchun o'lchanib, olingan natijalarni matematik statistika usuli bilan qayta hisoblandi (7-, 8-jadvallar). Spektrofotometrik aniqlashlarda $Me - R_{reagent}$ kompleksi optik zichligi bilan aniqlanayotgan elementning haqiqiy qiymati orasidagi bog'liqligini ifodalovchi darajali grafik tuzildi.

7-jadval. Kadmiy (II) ion uchun darajali grafikning parametrlarini hisoblash $p=7$; $R=0,95$; $l=1\text{ sm}$

R	Aniqlash soni	Kiritilgan Cd, (X_i) mkg	Ulchan-gan Cd, (u_i)	X_i^2	$X_i u_i$	Hisoblangan Cd, (U)	$(U_i - U) * 10^{-3}$	$(U_i - U)^2 * 10^{-5}$
C2H5	1	5,0	0,089	25,0	0,445	0,0843	4,7	2,2
	2	7,5	0,117	56,25	0,877	0,1237	-6,7	4,48
	3	10	0,169	100,0	1,690	0,1631	5,9	3,48
	4	12,5	0,199	156,25	2,487	0,2025	-3,5	1,22
	5	15,0	0,238	225,0	3,570	0,2419	-3,9	1,52
	6	17,5	0,282	306,25	4,935	0,2813	0,7	0,049

	7	20,0	0,324	400,0	6,480	0,3207	3,3	1,08
		87,50	1,418	1268,75	20,484	1,4175	-2,8	14,03
i-C ₃ H ₇	1	5,0	0,086	25,0	0,430	0,0852	0,8	2,5
	2	7,5	0,119	56,25	0,892	0,1256	-6,6	10
	3	10	0,171	100,0	1,71	0,1660	5,0	0,9
	4	12,5	0,202	156,25	2,525	0,2064	-4,4	1,6
	5	15,0	0,239	225,0	3,585	-0,247	7,8	3,6
	6	17,5	0,288	306,25	5,04	0,2872	0,8	1,6
	7	20,0	0,340	400,0	6,80	0,3277	12,3	32,4
		90	1,510	1275,0	21,05	1,4449	15,7	30,1

To'g'ri chiziqli bog'lanish quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

$$u = a + bx$$

To'g'ri chiziqlarning **a** va **b** parametrlari eng kichik kvadratlar usulida aniqlandi. O,O-dialkiltioazot kislotasi bilan (RO)₂R(O)SSK (R=C₂H₅-, i-C₃H₇-) ning Cd- R_{reagent} kompleksi uchun **a** va **b** parametrlarni hisoblash (C₂H₅- uchun): **a**=0,0055. **b**= 0,01576, (i-C₃H₇- uchun) - **a**=0,0043; **b** = 0,01617, **a** va **b** parametrlar dispersiyasi qiymatlari quyidagiga teng.

$$S_a = 0,00539 \quad S_y = 0,005297 \quad t_{p.f.} = 2.45 \quad \Delta X = 0,0053 \text{ (C}_2\text{H}_5\text{- uchun)}$$

$$S_a = 0,00789 \quad S_y = 0,007759 \quad t_{p.f.} = 1,75 \quad \Delta X = 0,0077 \text{ (i-C}_3\text{H}_7\text{- uchun)}$$

O,O-dialkiltioazot kislotasi (RO)₂RSS (R = C₂H₅-, i-C₃H₇-) ning Mn - R_{reagent} kompleksi uchun **a** va **b** parametrlarning qiymati

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{- uchun } a = 0,00686; b = 0,01522.$$

i-C₃H₇- uchun: $a = 0,00496$; $b = 0,01513$;

a va b parametrlar dispersiyasi qiymatlari quyidagiga teng:

$S_a = 0,00578$ $S_y = 0,00588$ $t_{p.f.} = 2,45$ $\Delta X = 0,00578$ (C₂H₅-uchun)

$S_a = 0,00925$ $S_y = 0,00909$ $t_{p.f.} = 2,45$ $\Delta X = 0,00909$ (i-C₃H₇-uchun)

8-jadval. Marganes (II) ion uchun darajali grafikning

parametrlarini hisoblash $p = 7$; $R = 0,95$; $l = 1$ sm

(RO)₂RSS, R = C₂H₅-, i-C₃H₇-

R	Aniq lash soni	Kiritilgan Mn, (X) mlga	Ulchan- gan Mn, (u _i)	X _i ²	X _i u _i	Hisob langan Mn,(U)	(U _i - U) * 10 ⁻³	(U _i - U) ² * 10 ⁻⁵
C ₃ H ₇	1	5,0	0,082	25,0	0,410	0,0830	-1,0	0,1
	2	7,5	0,1YU	56,25	0,825	0,121	-11,0	12,1
	3	10	0,162	100,0	1,620	0,159	3,0	0,9
	4	12,5	0,198	156,25	2,475	0,197	1,0	
	5	15,0	0,232	225,0	3,48	0,235	-3,0	0,9
	6	17,5	0,278	306,25	4,865	0,273	5,0	2,5
	7	20,0	0,312	400,0	6,24	0,311	1,0	0,1
		87,50	1,380	1268,75	19,914	1,379	-5,0	16,70
C ₅ H ₁₁	1	5,0	0,083	25,0	0,415	0,080	3,0	0,9
	2	7,5	0,10	56,25	0,75	0,118	-18,0	32,4
	3	10	0,159	100,0	1,59	0,156	3,0	0,9
	4	12,5	0,197	156,25	2,462	0,194	3,0	0,9
	5	15,0	0,231	225,0	3,465	-0,232	-1,0	0,1
	6	17,5	0,275	306,25	4,675	0,270	5,0	2,5
	7	20,0	0,314	400,0	6,280	0,308	6,0	3,6
		87,50	1,359	1268,75	19,636	1,358	2,0	4,13

II.3. Olingan sorbentlar bilan kadmiy va marganesning korrdinatsion birikmalari sintezi va ularning tadqiqoti

Kompleks hosil qilish reaksiyalari kimyosini o'rganish uchun ekstraksion-spektrofotometrik usul qo'llanildi. Kadmiy va marganes metallarining dialkildiazot kislotalari bilan kompleks hosil qilishi spektrofotometrik reaksiyasining optimal sharoitini aniqlash uchun Me-K_{reagent} kompleksining dastlabki yutilish spektri o'rganildi va reaksiyaning sezgirligi Sendel usuli bo'yicha aniqlandi.

Diizopropil- va etilgidroksilaminlar kadmiy va marganes metallarining ionlari uchun sorbent sifatida qo'llanildi. Sorbsiyani og'zi tiqin bilan yopiladigan ajratgich voronkada olib borildi. Cd-R kompleksida aralashtirish reagentning i-C₃H₇- radikalli hosilasi bilan 30 minut, C₂H₅- radikalli hosilasi bilan 45 minut davom ettirildi, Mn-R kompleksida esa marganesning har ikkala reagent bilan hosil qilgan kompleksi eritmalarida chayqatish 3 minut davom ettirilganda optik zichlikning eng yuqori qiymatiga erishildi.

Sorbsiya qilish uchun reagent (R) va kadmiy (II) tuzi eritmalaridan ekvivalent miqdorda olindi, marganes (II) uchun esa reagentdan ikki marta ortiqcha olindi. Tekshirilayotgan eritmalarda metallarning miqdori 0,5- 10⁻³- 1,0- 10⁻³ mol/l ni tashkil qildi. Metallarni sorbent eritmasi bilan xloroform va izobutil spirti aralashmasida HC1 li eritmalaridan sorbsiya qilindi. Fazalar qavatlariga ajralgach, organik fazadagi metalning miqdorini reagentning taqqoslash eritmasiga nisbatan ekstraksion- spektrofotometrik (SF - 46) usul bilan aniqlandi.

III. Tajriba natijalari tahlili

III.1. Sintez qilingan sorbentlar va ularning kadmiy va marganes bilan hosil qilgan koordinatsion birikmalarining elementlar analizi

Sintez qilingan birikmalar tarkibidagi elementlar an'anaviy usulda analiz qilindi. Elementlar analizi natijalari quyidagi jadvalda ifodalangan.

9-jadval. Olingan kompleks birikmalarning elementlar analizi natijalari

Topilgan/xisoblangan, %				
Me	O	N	C	H
23,36/ 23,24	13,16/ 13,28	26,68/ 26,56	20,02/ 19,92	4,04/ 4,14
20,76/ 20,81	11,92/ 11,89	23,91/ 23,79	26,63 /26,76	5,11 /5,23
13,05 /12,94	14,87 /15,06	30,25 /30,12	22,42/ 22,59	4,89/ 4,70
11,32/ 11,43	13,45/ 13,30	26,82/ 26,61	30,06/ 29,94	5,70/ 5,82

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, elementlar analizi natijalari olingan kompleks birikmaning analiz natijalari asosida topilgan formulasiga mos keladi.

III.2. M→L bog‘ining infraqizil spektroskopik tavsifi

Azot atomi o‘rinbosarlarining metallarning gidroksilamin bilan komplekslarining spektroskopik xossalari ta‘siri

Gidroksilamin va uning ishqoriy tuzlarining suvdagi va organik erituvchilardagi eritmaları rangsiz bo‘lib uzoq UB sohada adsorbilaydi. Organik molekulalarning UB sohadagi yutilish chizig‘i $N \rightarrow \pi$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ o‘tishdan kelib chiqadi. Gidroksilamin spektrida 230nm sohada yashirin maksimum namoyon bo‘ladi. Xolati intensivligiga ko‘ra bu chiziq $\pi \rightarrow \pi^*$ o‘tishida kuzatilishi mumkin. Gidroksilamin metallar bilan komplekslari spektrlarida yutilish $\pi \rightarrow \pi^*$ o‘tishiga mos kelib 230-250 nm intervalda kuzatiladi.

10-jadval Gidroksilaminning ishqoriy metallar bilan hosil qilgan tuzlarining spektrda yutilish chiziqlarining tavsifi

Birikmalar	$\lambda_{\max}, \text{nm} (\lg \epsilon)$	
	Suv	Metanol
1 Li –GA	228(3,7)	227(3,75)
2 Na –FA	230(3,75)	230(3,74)
3 K –GA	233(3,86)	233(3,84)
4 Rb -GA	255(3,85)	255(3,81)

jadvaldan ko‘rinib turibdiki gidroksilaminidagi alkoksiguruhning alkil guruh bilan almashinish natijasida uzun to‘lqinli sohada yutilish maksimumi biroz siljiydi. Xloroform guruh -R ning benzol xalqaning(amil guruhi fenil guruhi bilan almashingan) π -elektron bilan tutashishida kuchli batoxrom siljish kuzatiladi. Gidroksilaminning qutbsiz va kam qutbli erituvchilardagi eritmaları xarakterli maksimumga ega emas. To‘lqin uzunligining intensivligi ortganda yutilish kamayadi.

Gidroksilaminning metallar bilan kompleks birikmalarining yutilish spektrlarida ichki ligand o'tish bilan bog'liq chiziqdan tashqari yaqin UB sohada intensiv chiziq kuzatilib bu zaryad uzatilishiga mos keladi. Oraliq metallar komplekslarida ko'rinuvchi sohada d-d tipdagi o'tish qayd qilingan.

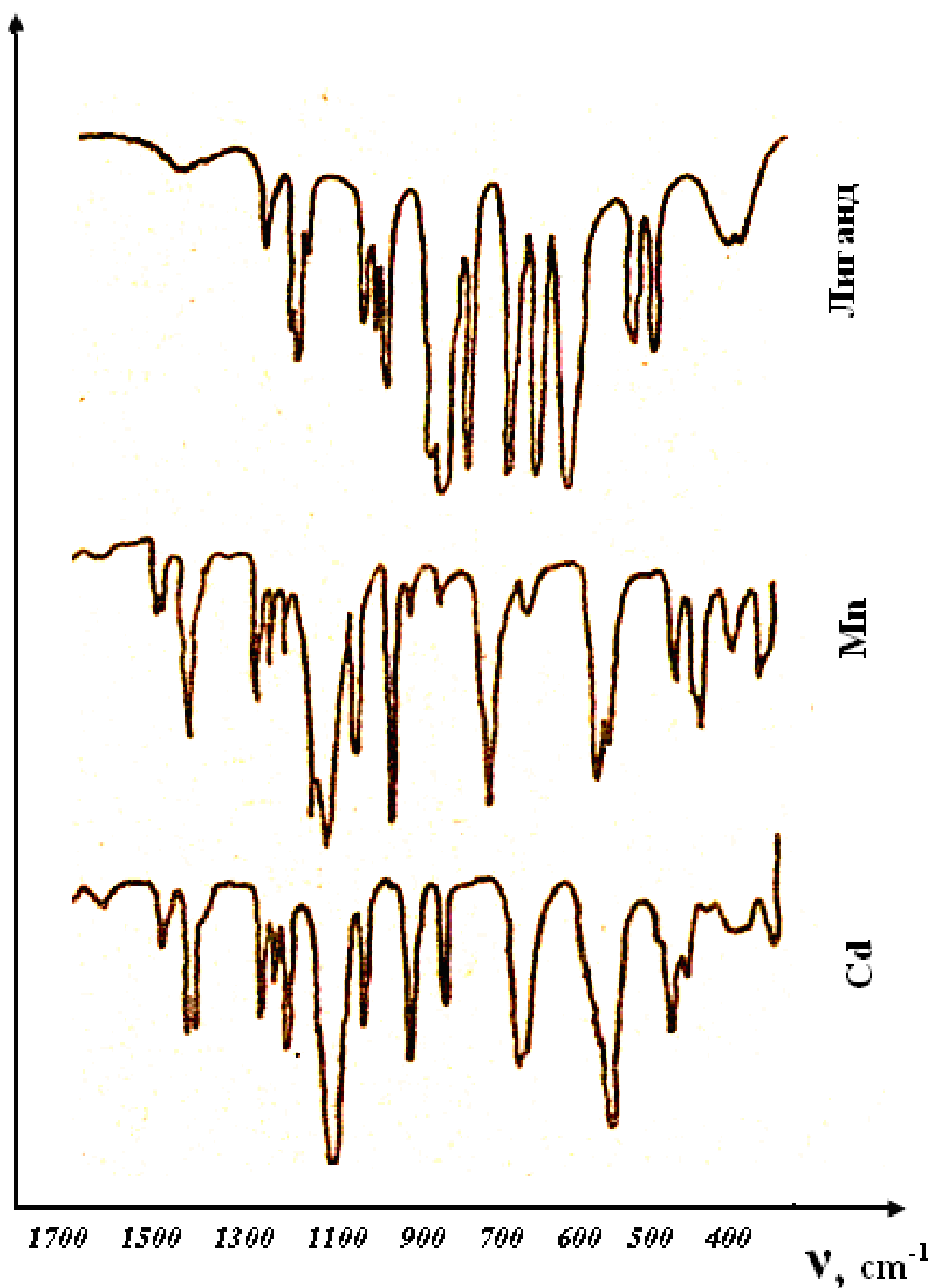
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{L}_2$ bilan suvda va organik erituvchilarda erimaydigan birikma hosil qiladi. Har bir birikma uchun sintez usuli individual bo'lib, dastlabki va oxirgi maxsulotlarning eruvchanligiga bog'liq. Gidroksilamin metall atomlari bilan turlicha ta'sirlashadi. Shunga ko'ra kadmiy va marganes ligand bilan 1:2 nisbatda birikadi. Gidroksilamin ning suvdagi va etanoldagi elektron spektrlari $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishdan kelib chiqadigan 227-230 nm sohada yutilish chizig'i kuzatiladi. Cd (II) va Mn (II) gidroksilaminning yutilish spektrida dixlormetanda 2100-23600 va 3000-35000 cm^{-1} sohasida ikkita chiziq xosil bo'lib, $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ o'tish va zaryad uzatilishiga mos keladi.

Adabiyotlardagi ma'lumotlar tahlili O-alkilguruh alkilga almashganda v yutilish chizig'ining siljish yo'nalishi va tabiatini o'rganishga imkon bermaydi. Shuning uchun bir xil sharoitda metallarning dietilgidroksilaminlar bilan komplekslarininng IQ-spektrlari qayd qilindi. N yutilish chizig'i xolati O-alkil guruhning alkil bilan bosqichli almashinishi yordamida aniqlandi. Bog' uzunligi ortganda tebranish chastotasi kichrayishi diqqatga sazovordir. Tadqiq etilayotgan birikmalarning IQ-spektrlarida 700-3600 cm^{-1} sohada radikallar (C_2H_5 -, i- C_3H_7 -) va azot-kislorod bog'i tebranishiga mos keluvchi xarakterli chiziqlar kuzatiladi. Azot-kislorod bog'i tebranishi 455-465 cm^{-1} sohada kuzatildi.

Keltirilgan komplekslarning IQ-spektrida ν_1 va ν_2 yutilish chiziqlari ajraldi, ular metilguruhining simmetrik va antisimmetrik tebranishiga mos keladi. O'tkazilgan IQ-spektr analiziga asoslanib ν_1 va ν_2 chastotalar intervali o'rnatildi: 520-570 cm^{-1} va 643-695 cm^{-1} diizopropilgidroksilaminda; 480-527 cm^{-1} va 582-650 cm^{-1} metil uchun 455-510 cm^{-1} va 574-605 cm^{-1} va chiziqlari tez yoyiladi va murakkab konturga ega bo'ladi. Biz olgan spektrlar fragmentida

metall va o‘rinbosar tabiati v chiziq strukturasi va holatiga ta’sir etishidan guvohlik beradi (-rasm).

Azot-kislorod sohasidagi tebranishlarining umumiy ko‘rinishi sezilarlicha o‘xshash bo‘lib (bu erda X,U-O yoki C) tetraedrik tuzilishga yaqin deb tahmin qilish mumkin bir vaqtning o‘zida spektrlar o‘zaro farq qilib alkoksiguruhning alkil guruh bilan almashingandagi azot-oltingugurt bog‘i elektron holatining o‘zgarishiga bog‘liq.



2-rasm. Kadmiy va marganes dialkilgidroksilaminning IQ-yutilish spektrlari

III.3. Olingan koordinatsion birikmalarning termik analizi

Gidroksilamin asosida olingan sorbentlarning termik parchalanishi mufassal o'rganildi. Ularning derivatogrammasi 7- rasmda tasvirlangan. Bunda ko'rinib turibdiki 70°C haroratda endotermik effekt kuzatiladi. sorbent 195°C da qaynaydi. 220°C da kuzatiladigan termoeffekt natijasida ionit dissotsiatsiyaga uchraydi. Bunda epoksiaminobirikma hosil bo'ladi. Harorat ortganda $375\text{-}392^{\circ}\text{C}$ harorat intervalida dastlabki birikmalarning oksidlanishi natijasida gaz holdagi karbonat angidrid, ammiak va azot (V) oksidi hosil bo'ladi.

Kompleksning derivatogrammasini o'rganishda $60\text{-}95^{\circ}\text{C}$ haroratda gigroskopik qo'shimchalar uchib chiqadi. Ularning birikmadagi massasi 3 mg ni tashkil qiladi. Kompleks birikma 235°C da parchalanadi va endoeffekt kuzatiladi. 360°C da qayd etilgan endoeffekt ionit molekulasidan 2 mol ammiakning ajralishiga mos kelib 112 mg massa kamayadi. 500°C da termoliz mahsulotlari kuydirilganda ekzoeffekt kuzatilib **CdO** va azot (V) oksid ajraladi.

Kadmiy (II) va marganes (II) ning sorbent bilan hosil qilgan kompleks birikmasining derivatogrammalari asosida olingan tajriba ma'lumotlari 14 - jadvalda keltirilgan.

11-jadval *Gidroksilamin asosida olingan sorbentlarning kadmiy (II) va marganes (II) bilan hosil qilgan kompleks birikmalarining termik analiz ma'lumotlari.*

Birikma	Olingan namuna massasi, mg	Termoeffe kt °C	Massa kamayishi, mg	Massa kamayishi, %	Moddalarni qizdirganda boradigan jarayonlar
1	2	3	4	5	6
GA-Cd	180	95	3	1,66	Adsorbsiyalangan qo'shimchalar uchib chiqadi
		235	15	8,35	Kompleks parchalanadi
		320-360	112	63,00	Sorbent parchalanadi
		510	17	9,44	Noorganik tuz parchalanadi
Metil-GA ₂ Cd	170	210	5	17,6	Kompleks qisman parchalanadi
		235-330	22	13,00	Yutilgan mahsulotlar parchalanadi
		360	26	15,3	Parchalanish davom etadi
		500 ekzo	14	8,8	Ajralgan mahsulotlar oksidlanadi
GA ₂ Mn	150	155	2	1,38	Kompleks qisman parchalanadi
		275	10	9.52	Kompleks parchalanadi
		380-410	52	49,52	Sorbent parchalanadi
		470	8	7.61	Noorganik tuz parchalanadi
Metil-GA ₂ Mn	120	150	10	8,33	Kompleks qisman parchalanadi
		250	18	15,00	Sorbent parchalanadi
		380	42	35.00	Parchalanish davom etadi
		520 ekzo	21	17.5	Ajralgan mahsulotlar oksidlanadi

Kompleks birikma termik analizi shuni ko'rsatdiki u 142°C da parchalanmaCdan suyuqlanadi. Birikmaning parchalanishi $160-180^{\circ}\text{C}$ haroratda boshlanib biroz murakkab xususiyatga ega: DTA egrisida 235, 250, 295 va 330°C haroratda to'rtta endotermik effekt qayd qilindi. Bu parchalanish mahsulotlarining turlicha ekanligini bildiradi. Shu narsa ma'lum bo'ldiki bu kompleks birikma suyuqlanish temperaturasi sezilarli darajada yuqori (158°C).

Kompleks birikma termik analizida u 155°C da kuzatiladigan endotermik effekt parchalanishini isbotlaydi. Birikmaning parchalanishi 275°C haroratda b biroz murakkab xususiyatga ega: DTA egrisida 380 va 410°C haroratda ikkita endotermik effekt qayd qilindi.

Komleksning derivatogrammasini o'rganishda kompleks birikma 150°C da parchalanadi va endoeffekt kuzatiladi. 250°S da qayd etilgan endoeffekt sorbent molekulasidan vodorod sulfidning ajralishiga mos kelib 18 mg massa kamayadi. 500°C da termoliz mahsulotlari kuydirilganda ekzoeffekt kuzatilib MnO va azot (V) oksid ajraladi.

III.4. Kompleks birikmalar tarkibi, tuzilishi va xossalariining markaziy ionning elektron konfiguratsiyasi va ligand tabiatiga bog‘liqligi

Hozirda xamma metallarning koordinatsion birikmalari ma’lum. Bu esa u yoki bu element bilan bog‘liq bo‘lgan xohlagan texnologik muammoni hal etish uchun koordinatsion birikmalarni qo‘llash imkonini beradi. Masalan, elementlarni toza holda olish, ularni fan, texnika va tibbiyotning turli sohalarida ishlatish. Metallarning kompleks hosil qilish selektivligini o‘rganish muhim amaliy ahamiyatga egadir. Bunda berilgan metall ayni sharoitda qaysi ligand bilan, qanday tarkibli kompleks hosil qiladi degan savol kelib chiqadi.

Yaxshi ma’lumki ba’zi metallarning hosil qilgan komplekslari kimyoviy jarayonlarda katalizator sifatida ta’sir ko‘rsatadi, yoki bioligandlar bilan ta’sirlashib, uni zaharli xususiyatga ega qilib qo‘yadi.

Kompleks hosil bo‘lishi va uning xossalari ko‘p omillarga bog‘liq: metall tipi, ligandlar, erituvchi, fizik-kimyoviy sharoit.

Adabiyotlardagi ko‘pgina ishlarda komplekslarning fizik-kimyoviy xossalariining (masalan, uning barqarorligi) markaziy atom zaryadiga, erituvchi tabiatiga, ligandlarning kislota-asosli xossalari va boshqalarga empirik bog‘liqligi o‘rganilgan.

Shu o‘rinda yana bir savol kelib chiqadi: qaysi omillar kompleks xossalariiga markaziy atom elektron tuzilishida ko‘ra ko‘proq ta’sir etadi?

A.Verner davridan ma’lumki, kompleks xossalariiga tanlangan metall tabiatidan ko‘ra ko‘proq ta’sir ko‘rsatadigan omillardan biri oksidlanish darajasi va elementning D.I.Mendeleev jadvalidagi o‘rni deb hisoblanib kelingan. Keyinchalik atom va ionlarning “ion radiusi”, “ionlanish potentsiali” kabi tushunchalardan foydalanilib, kompleksning xossasi va tuzilishini tushuntiruvchi ko‘pgina modellar ishlab chiqildi. Ionli modelga muvofiq, metall komplekslari barqarorligi bir xil zaryadli metall ionlaridan ion radiusi ortishi yoki ionlanish potentsiali kamayishi bilan kamayib borib, ion radiusi ion zaryadi

bilan teng munosabatda bo‘ladi. Bu ishqoriy metallar komplekslari barqarorligi kichik ekanligini tushuntirib beradi, lekin, masalan, kadmiynig xloridli komplekslari ftoridlaridan turg‘unroq ekanligini tushuntirib bera olmadi.

Koordinatsion birikmalar tuzulishining ionli modeli ishqoriy va ishqoriy-er metallari uchun birmuncha muvaffaqiyatli. Ular komplekslari barqarorligi D.I.Mendeleev davriy sistemasida yuqoridan pastga tomon kamayib boradi. Yuqoridagi jadvaldan ko‘rinib turibdiki, ikki zaryadli kationlar rux, kadmiy, qo‘rg‘oshin uchun ion radiusi va kompleks barqarorligi o‘rtasida bir xilda bog‘liqlik kuzatilmaydi.

Atsetatlar barqarorligi ruxdan kadmiyga ortadi, ularning ion radiusi ham shu tartibda ortadi. Oraliq metallar birikmalari uchun kompleks barqarorligining ionlanish potentsialiga bog‘liqligi qoida bo‘yicha amal qilmaydi.

Ion o‘lchami kompleksning barqarorligiga qanday ta’sir ko‘rsatsa, uning tarkibiga ham shunday ta’sir etadi. Metall ion radiusi ortib borishi bilan yuqori koordinatsion sonli komplekslar stabilligi ham ortadi. Lantanoidlar qatorining dastlabki a’zolari katta radiusga ega bo‘lib, suvli eritmalarda K.S. 9 bo‘lgan komplekslar hosil qiladi, bunda qatorning oxirgi a’zolari komplekslarida K.S. 8 ga teng bo‘ladi. Bundan kelib chiqadiki, metall ion radiusi va kompleks barqarorligi o‘rtasida bog‘liqlik yo‘qligini bildirmaydi. Bu esa boshqa omillar xam kompleks barqarorligiga ta’sir etishidan guvohlik beradi. Masalan, rux va kadmiy komplekslari barqarorligi taqqoslanganda, ularning nafaqat ionlanish potentsialiga nisbatan, shuningdek, element atom tartib raqami ortishi bilan uning ligandlar bilan hosil qilgan kimyoviy bog‘ tabiati o‘zgarishi ham e’tiborga olinadi.

Og‘ir metallar birikmalarida - 4 va 7 davrdagi metallar kimyoviy xossalari aynan relavistik effekt ta’sir ko‘rsatadi. Bu D.I.Mendeleev davriy sistemasida bir guruhda joylashgan metallar-analoglari komplekslari xossalari o‘zgarishi qonuniyati buzilishi bilan bog‘liq.

Pirsonning qattiq va yumshoq kislota va asoslar (QYUKA) konsepsiyasi eritmada komplekslar stabiligi bo'yicha katta eksprement ma'lumotlarini umumlashtiradi. Lyuis bo'yicha kislotalar akseptor, asoslar esa elektron donorlar bo'lib, Pirson kislota va asoslarni uch guruhga ajratadi:

12-jadval. Pirson bo'yicha kislotalarning sinflanishi

Qattiq kislotalar	Yumshoq kislotalar	Oraliq kislotalar
E(I): H, Li, Na, K.	Cu, Ag, Au, Te, Hg	
E(II): Be, Mg, Ca, Sr, Mn	Pd, Cd, Pt, Hg	Fe, Co, U, Cu, Zn, Pb,
E(III): Al, Sc, Zn, La, Cr, Fe	Te	Sb, Bi, Rh, Ir
E(IV): Ti, Zr, Th, U, Ce(III),	Pt	

Ligandlarni bu prinsip bo'yicha sinflash qiyin. Chunki ko'pchilik ligandlar- ko'p atomli molekulalardir. Bunda kompleks barqarorligi ligand donor atomi bo'yicha aniqlanadi. Ikkinchi davr elementlari azot, kislorod, fluor yuqori elektromanfiylikka ega bo'lib, bu qatorda ortib boradi va ular qiyin o'lchami tufayli boshqa elektromanfiyligi kichikroq atomlarni qutblash qobiliyatiga ega. Shuning uchun ular qattiq asoslar hisoblanadi.

Q.YU.K.A prinsipiga muvofiq qattiqligi yoki yumshoqligi yaqin bo'lgan kislota va asoslar birmuncha barqaror komplekslar hosil qiladi. Shuning uchun komplekslarning barqarorligi jixatidan kislota va asoslar quyidagi qatorga birlashtiriladi:

Qattiq kislota va asoslar

$N \gg P > As > Sb;$

$O \gg S > Se \approx Te;$

$F > Cl > Br > J.$

Yumshoq kislota va asoslar:

$N \ll P < As < Sb;$

$O \ll S < Se \approx Te;$



Bundan kelib chiqib komplekslar xossalari metall tabiatidan kelib chiqib, quydagi omillarga bog'liq:

d-, f-orbitallarning valent elektronlar bilan to'lib borishi lantanoid va aktinoidlarda P-komplekslar va markaziy atom turli oksidlanish darajasiga ega bo'lgan komplekslar hosil qilish qobiliyatini berib ularning spektral, magnit, termodinamik, stereokimyoviy xossalariga ta'sir ko'rsatadi; metallning u yoki bu ligandlar bilan kompleks hosil qilish xossasi alohidaligi qisman QYUKA prinsipi bo'yicha tavsiflanadi: ishqoriy va ishqoriy-er metallari shuningdek. Aguruhcha engil metallari (alyumniy, galliy) suvli eritmada mustahkam gidrat ionlar hosil qiladi. Koordinatsion ion sferada suv bilan raqobatlashadigan ionlar O-ligandlar bo'lib, ular suvga nisbatan katta dipol momentiga ega bo'ladi yoki anion bo'ladi. Komplekslarning hosil bo'lish issiqligi o'tuvchi metallardagi d-elektronlar soniga bog'liq bo'ladi.

So'nggi so'z o'rnida aytish mumkinki, metallarning atom massasi ortib borishi bilan ular ko'proq yumshoq kislota bo'lib, ularning O-ligandli komplekslari barqarorligi kamayadi va N-va S- ligandlar bilan kompleks hosil qilish xususiyati ortib boradi.

IV. Xulosa

1. Samarali sorbentlar topish va ekstraksion xossalari dialkiltiofosfatlar bilan solishtirish maqsadida gidroksilaminning hosilalari sintez qilindi. Sintez qilingan yangi moddalarning tuzilishi IQ va termik analiz usullari yordamida ta'kid qilindi. Ularning fizik - kimyoviy doimiyliklari aniqlandi.

2. Sintez qilingan barcha moddalarning sorbsion xossalari ekstraksion-spektrofotometrik usullar yordamida o'rganildi. Sorbsiya samaradorligiga reagentning tuzilishi, kislota tabiati va konsentratsiyasi ta'siri o'rganildi.

3. Gidroksilaminning dietil va diizopropilli hosilalari kadmiy (II) va marganes (II) ionlariga nisbatan ekstraksion xossasi o'rganildi.

4. Gidroksilaminning kadmiy (II) va marganes (II) ionlariga nisbatan sorbsiyasi o'rganilganda, kadmiy (II) ni eng yuqori samaradorlikka xlorid kislotali eritmalarida ($C_{HCl}=0,1-3,0M$, $E_{Cd}=77-80\%$) erishildi. Marganes ionini sulfat kislotali eritmalaridan gidroksilamin bilan (73-84%) ajratib olish imkoni borligi aniqlandi ($C_{H_2SO_4}=0,1-3,0 M$).

5. Komplekslar orasidan kadmiy (II) va marganes (II) ionlari sorbsiyasi uchun optimal sharoit aniqlandi: $R=i-C_3H_7$ $E_{Cd}=88,0\%$, $C_{HCl}=0,1-3,0M$; $R=C_2H_5$ $E_{Mn}=79,0\%$, $C_{H_2SO_4}=0,1-3,0 M$.

6. Gidroksilaminda alkil guruxining tarmoqlanishi ($i-C_3H_7O-$) kadmiy ioni bilan hosil bo'ladigan komplekslarning barqarorligi ortishiga ($0,1 HCl$, $D=160$; $0,2M HCl$, $D=120$) olib kelishi aniqlandi.

7. Tadqiqot ishi natijalaridan tadqiqotchilar ushbu yo'nalishdagi o'z ilmiy ishlarining tajriba qismlarini bajarishda qiyosiy ma'lumotlar o'rnida foydalanishi maqsadga muvofiq.

A d a b i y o t l a r

1. Karimov I.A. Buyuk kelajak sari, T., O'zbekiston, 1998.
2. Karimov I.A. Jahon moliyaviy – iqtisodiy inqirozi, O'zbekiston sharoitida uni bartaraf etishning yo'llari va choralari, T., O'zbekiston, 2009.
3. Karimov I.A. O'zbekiston XXI asr bo'sag'asida: xavfsizlikka tahdid, barqarorlik shartlari va taraqqiyot kafolatlari, T., O'zbekiston, 1997.
4. Chekushin V.S. Ekstraktsionnaya sposobnost organicheskix sulfidov // Izv.vuzov.Ser.sv.metallurgiya. 1977. №6. S. 82-97.
5. Zolotov Yu.A. Kompleksnie soedineniya v ekstraksii // IX Vsesoyuznaya konferensiya po ekstraksii. Tez.dokladov. M.: 1991. S.5
6. Nikolaev A.V., Torgov V.G., Andrievskiy V.N. i dr. Ekstraktsionnoe svoystva organicheskix sulfidov i sulfoksidov i zaryad na atom seri // Journ.neorg.ximii.1970 T.15. S. 1336-1342.
7. Koryakin A.V., Krivensova G.A. Sostoyanie vodi v organicheskix soedineniyax. M.: Nauka.1973. S. 176.
8. Kabachnik.M.I., Mastryukova T.A. Issledovanie v oblasti azotorganicheskix soedinenie. O-dialkilditiofosfatax// Izv.AN Rossii.OXN, 1953, №1 S.121-125.
9. Mastryukova T.A., Shipov A.E., Kabachnik.M.I. Metod polucheniya dialkilditiofosfinovix kislot // Journ.obsh.ximii. 1959.T.29 №5. S.1450-1453.
10. Mastryukova T.A., Shipov A.E., Kabachnik.M.I. Metod polucheniya dialkilditiofosfinovix kislot // Journ.obsh.ximii. 1959.T.29 №2. S.507-512.
11. Bode H., Arnvald V. Issledovanie zameshennix fosfatov.1. Dietilditioazotnaya kislota i ee natrievaya sol. 2. Obrazovanie dietilditiofosfatov metallov i ix sorbsiya iz rastvorov mineralnix kislot. Untersuchungen uber Substituierte Ditiophosphate. 11. Mitteilung // Z.anal.Chem. 1962. 185. S/179-201.
12. Popova E.M., Mastryukova T.A., Rodionova N.P., Kabachnik.M.I. Kovalentnie spektri azotorganicheskix soedineniy. K voprosu o

xarakteristichnosti chastoti $P=S$ // *Jurn.obshch.ximii.* 1959.T.34 №5. S.1998-2006.

13. Larionov S.V., Kosareva L.A., Malikova A.F. Termicheskoe issledovanie etilksantogenatnix, dietilditiofosfatnix i dietiditiokarbamatnix xelatov nekotorig metallov// *Izv.Sb. Otd. AN Rossii. Ser.xim.* 1974. №9. S.120-125.

14. Atovmyan L.A., Tkachev V.V., Shepinov S.A. Stroenie ditiofosfatnix kompleksov perexodnix metallov // XII vsesoyuznoe Chugaevskoe soveshanie po ximii kompleksnix soedineniy. Tezisi dokladov. CH.2. Novosibirsk. 1975. S.245.

15. Kakovskiy I.A., Stepanov B.A., Ryazanseva O.F., Serebryakova N.N. Okislitelno-vosstanavitelnie potentsiali ditiofosfatov // *Jurn.fizich.ximii.* 1959.T. 33 № 8. S. 1833-1839.

16. Juravlev A.A., Ribnov V.V., Ganiev A.G. Ekstraksii dietilditiofosfata srebro i dibutilditiofosfata palladiya iz solyanokislix rastvorov v prisutstvii nekotorigssvetnix metallov // *Dokl.AN Uzbekistana.* 1991 №5. S. 33-35.

17. Miller A.D., Gross YU.I. Vliyanie medi (I) na polnotu otdeleniya mikrokolichestv srebra ot medi s pomoshchyu ditizona // *Jurn.anal.ximii.* 1975. T.30 №5 S. 913-917.

18. Sendel E. Kolorimetricheskie metodi opredeleniya sledov metallov. M.: Mir. 1964.

19. Xudoyberganov U., YUldasheva K.T., Ganiev A. Sorbsiya blagorodnix metallov s ispol'zovaniem organicheskix soedineniy, solerjaniix seru, sero-azot i sero-azot. Radioaktivatsionnie metodi analiza ob'ektov prirodnoho proisxojdeniya. Tashkent: Fan. 1980. S. 3-24.

20. Busev A.I., Shishkov A.N. Dialkil-diarilditioazotnie kisloti kak analiticheskie reagenti. Soobshenie II. Ekstraksionno-fotometricheskoe opredelenie medi pri pomoshi difenilditioazotnoy kisloti // *Jurn.anal.ximii.* 1968 T. 23. №11 S. 1675-1678.

21. Abduraxmanova U.K. Azotorganik birikmalar va ba'zi analitik reagentlar xosilalari sintezi hamda ularning nodir metallarga nisbatan sorbentlik xususiyatlari. Avtoreferat. k.f.n. T., 2005 S. 22.
22. Grinberg A.A. Vvedenie v ximiyu kompleksnix soedineniy. L.Ximiya. 1966, 631 s.
23. Lyuis Dj. Uilkins R. Sovremennaya ximiya koordinatsionnix soedineniy. M. Izdatinlit. 1963, 238 s.
24. Guryanova E.N, Goldshteyn I.R., Roim I.P. Donorno - akseptornaya svyaz. M: Ximiya, 1973. 397 s.
25. Prakticheskoy raboti po fizicheskoy ximii / Pod red. K.P. Mishenko, A.A.Ravdelya. L: Ximiya, 1967. 128 s.
26. Ingrem D. Spektroskopiya na vysokix i sverxvisokix chastotax. M.1958. 273 s.
27. Nalimov V.V. Staticheskie metodi planirovaniya ekstremalnix eksperimentov. M.: Nauka, 1965. 340 s.
28. Davronov M.D. , Sulaymonov K, To'raev X.X. , Xodjaev O.F. , Axmedov Yu.M. , Kompleksnie soedineniya metallov s nekotorigi organicheskie osnovaniyami. Tashkent: Fan 2000, 180 s.
29. Xakimov X.X., Xodjaev O.F., Azizov T.A., Kompleksi perexodnix metallov s ssiklicheskimi amigdami. Toshketn: Fan, 184, 136 s.
30. Sharko G. Metodi analiticheskoy ximii. Ximiya. 1966, 975 s.
31. Nakoto K. Infrakrasnie spektri neorganicheskix i koordinatsionnix soedineniy I per.s.angl. M: Mir., 1966, 411 s
32. Kotton F.,Uilkinson Dj. Sovremennaya neorganicheskaya ximiya, T.Z. M.: Mir, 1969., 285-289,299 s,
33. Devyatix G.G., Metodi polucheniya veshestv osoboy chistoti M.: Znanie, 1976., 64 s.
34. Devyatix G.G., Elliev Yu.E. Vvedenie v teoriya glubokoy ochistki veshestv. M.: Nauka, 1981, 320 s.

35. Xakimov X.X., Alimxodjaeva N.T., Xodjaev O.F.O koordinatsionnix soedineniyax Ni (II), Co (II), Zn (II), i Mn (II), s nektorimi amidokislatami. J. koordinats ximiya, T. 3.vip. 8.1977, s.1214-1217.
36. Xakimov X.X., Alimxodjaeva N.T., Xodjaev O.F., Xodjaeva X.X. O koordinatsionnix soedineniyax Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II), i Co (II) C nektorimi aminokislotami. J. koordinats.ximiya, T.5, vip. I, 1979, C.21-26.
37. Kukushkin Yu.N., Ximiya koordinatsionnix soedineniy M. «Visshaya shkola» 1985.
38. Glinkina F.B.I. Klyuchnikov N.G., «Ximiya kompleksnix soedineniy M. «Prosveshinie». 1982.
39. Pomin L.Obshaya ximiya. M.1970.1974.
40. Axmetov N.S. obshaya i neorganicheskaya ximiya. S. Visshaya shkola, 1987
41. Basola F. Djonson R Ximiya koordinatsionnix soedineniy, M: Mir, 1966, 196 s.
42. Grinberg A.A.Vvedenie v ximiya kompelksnix soedineniy 4-s izd L: Ximiya, 1971, 632 s.
43. Ozon L.D., Botashanskiy M.M., Bulgak I.I. i dr. Rentgeno graficheskoe issledovanie izostrkuturnix oktaedricheskix kompleksov kobalta (II) i medi (II) α -dioksimami. – J.neort. ximiya. 1980, T.25,№ 4, S.1137-1139.
44. Xlistunova E.V., Cheremisina I.M., Varand V.L. i.dr. Kompleksnie soedineniya kobalta (II) 4 nikelya (II) s slenomochevinoy // Izv. An SSSR, Ximiya. Vip. 7,1971, 1551 s.
45. Turaev X.X., Turdikulov A.X., Turaeva S. Sorbsiya nektorix vnutrikompleksnix soedineniy platinovix metallov // Tez.dokl.XXIX konf.prof.-prep.sostava TerGU. Termez, 1997. S. 87.

46. Turaev X.X, Xudoyberganov U., Yuldasheva K.T., Ganiev A.G. Sorbsiya O,O-diizo propilditiofosfatov metallov iz kislix rastvorov // Uzb.xim.jurn. 1993 №4 S. 3-6.
47. Turaev X.X., Xodjaev O.F., Ganiev A.G., Turaev N.Yu. Sorbsiya blagorodnix metallov proizvodnimi ditioazotnix kislot i ix radioaktivatsionnoe opredelenie. T.: Fan. 1998. S. 169.
48. Turaev X.X., Mirzaev I.J., Kasimov Sh.A., Alimnazarov B.X., Mamanazarov B.K. Osobennosti kompleksobrazovaniya palladiya (ii) s proizvodnimi fosfonovix kislot, tez. dok. III Respub. nauchno-prakt. konf. «Aktualnie problemi analiticheskoy ximii» posv. 80 letiyu akad. A.G.Ganieva, T., 2010, S.192.
49. Turaev X.X., Mirzaev I.J., Alimnazarov B.X., Kasimov Sh.A., Bekboboeva X.J. Prinsipi strukturnoy organizatsii, izomeriya, ximicheskie i termicheskie svoystva ditiofosfatnix i ditiokarbamatnix kompleksov, tez. dok. III Respub. nauchno-prakt. konf. «Aktualnie problemi analiticheskoy ximii» posv. 80 letiyu akad. A.G.Ganieva, T., 2010, S.194.
50. Daminova Sh.Sh., Sharipov X.T., Chorjeva N.B., Turaev X.X. Kompleksoobrazovanie ryad d-metallov s proizvodnimi ditiokislot azota, tez. dok. III Respub. nauchno-prakt. konf. «Aktualnie problemi analiticheskoy ximii» posv. 80 letiyu akad. A.G.Ganieva, T., 2010, S.317.
51. Chorshanbiev T., Nazarov Yu.E. Gidroksilamin metilli hosilalari asosida d-metallar koordinatsion birikmalarining tuzilishini IQ-spektri yordamida o'rganish. TerDU magistrilar ilmiy xabarlari, ilmiy –amaliy jurnali. Termiz 2015 y.may, 68 b.
52. Nazarov Yu.E., Chorshanbiev T. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} ionlarining tarkibida azot va kislorod bo'lgan ionitlar yordamida sorbsiyasini kislotalar konsentratsiyasiga bog'liqligini o'rganish. TerDU magistrilar ilmiy xabarlari, ilmiy –amaliy jurnali. Termiz 2015 y.may, 74 b.
53. Ikrom To'raev, Toshpo'lat Chorshanbiev. Ba'zi ikki valentli

metall karboksilatlarining nikotinamid bilan koordinatsion
birikmalari sintezi va tadqiqoti . Termiz 2015 y.may, 58 b.

54. Rustam Alikulov (dotsent), Toshpo'lat Chorshanbiev, Yusuf Nazarov.
alkaloidi rasteniy rodov colchicum l i merendera ramond. TerDU
magistrilar ilmiy xabarlar, ilmiy –amaliy jurnali.
Termiz 2015 y.may, 83 b.

55. WWW.Chem.msn.su

www. Chemical.ru

www. Ziyonet.uz

M U N D A R I J A

Kirish.....	3-7
I. Adabiyotlar tahlili.....	8-34
I.1. Tarkibida azot va kislorod bo‘lgan sorbentlarning umumiy tasnifi.....	8-14
I.2. Kadmiy va marganes kimyosi va ularning koordinatsion birikmalari.....	15-34
II. Tanlangan ob‘ekt va tadqiqot metodlari.....	35-41
II.1. Tadqiqot ob‘ekti va usullari.....	35
II.2. Mahalliy xom ashyolar asosida tarkibida azot va kislorod bo‘lgan sorbentlar sintezi va ularning reaksiya xossalarini o‘rganish.....	36-40
II.3. Olingan sorbentlar bilan kadmiy va marganesning koordinatsion birikmalari sintezi va ularning tadqiqoti.....	41
III. Tajriba natijalari tahlili.....	42-53
III.1. Sintez qilingan sorbentlar va ularning kadmiy va marganes bilan Hosil qilgan koordinatsion birikmalarining elementlar analizi	42
III.2. M→L bog‘ining infraqizil spektroskopik tavsifi.....	43-46
III.3. Olingan koordinatsion birikmalarning termik analizi.....	47-49
III.4. Kompleks birikmalar tarkibi, tuzilishi va xossalarining markaziy ionning elektron konfiguratsiyasiga va ligand tabiatiga bog‘liqligi.....	50-53
IV. Xulosa va takliflar.....	54
V. Foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxati.....	55-60