

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Қўлёзма ҳуқуқида

**Ноорганик кимё мутахассислиги
ТОЖИБОЕВА ИРОДА**

**Никель (II) нинг бинар экстрагентлар билан координацион
бирикмалари синтези ва уларнинг тадқиқоти**

ДИССЕРТАЦИЯ

Магистрлик академик даражасини олиш учун

Термиз - 2012

Р Е Ж А

- Кириш.....**
- I. Адабиётлар таҳлили.....**
- I.1. Металларни экстракцион ажратиш ва концентрлаш.
- I.2. Бинар экстракциянинг умумий тавсифи.
- I.3. Никель (II) нинг координацион бирикмалари ва уларнинг хоссалари.
- II. Танланган объект ва тадқиқот усули.**
- II.1. Реактивлар, асбоблар ва тадқиқот усуллари.
- II.2. Бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг хоссалари.
- II.3. Триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат синтези.
- II.4. Никель (II) нинг триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат билан координацион бирикмаси синтези.
- III. Олинган натижалар таҳлили.**
- III.1. Металлар бинар экстракциясининг миқдорий тавсифи.
- III.2. Координацион бирикма ҳосил бўлиш жараёнининг экстракцион-спектрофотометрик тадқиқоти.
- III.3. Олинган комплекс бирикманинг УБ-, ИҚ-спектроскопик ва термик анализи натижалари таҳлили.
- IV. Хулоса.**
- V. Адабиётлар.**
- Мундарижа.**

Кириш

Мавзунинг долзарблиги. Президентимиз И.А.Каримов ўзининг “Ўзбекистон буюк келажак сари” асарида “Мамлакатни жадал ривожлантириш борасидаги дастурий вазифаларни амалга оширишда фанни ва илмий инфраструктурани ривожлантириш ғоят муҳим аҳамиятга эга” деб таъкидлаб ўтган. Зеро, ҳозирги замон кимё фани тадқиқотчи - олимлар олдида ғоят долзарб вазифаларни қўймоқдаки, бу вазифаларни ҳал этиш, Республикамизда кимё фани ва саноати ривожига муҳим аҳамиятга эга. Республикамизда кимё фани ривожланишининг муҳим тадқиқот йўналишларидан бири янги координацион бирикмалар синтез қилиш ва уларни амалий мақсадларда самарали қўллашдир. Республикамиз табиий ресурсларга бой бўлиб, улардан мақсадли равишда самарали фойдаланиш ҳамма вақт ҳам долзарб бўлиб келган. Республикамиз рангли ва нодир металлларни қазиб олиш ва уларга ишлов бериш бўйича жаҳонда етакчи ўринда туради. Шу сабабдан металлургия саноатида ишлатиладиган технологик жараёнларни соддалаштириш, металлларни рудалардан ажратишда танловчан, самарадор, арзон экстрагентлар яратиш борасида бир қатор тадқиқотлар амалга оширилмоқда. Шу тадқиқотлар давоми сифатида мазкур ишда никелни маҳаллий хом-ашёлар асосида олинган бинар экстрагентлар ёрдамида экстракцияси ва улар билан координацион бирикмалар ҳосил қилиши ўрганилди.

Бинар экстракцияга доир илмий ишлар сони анча камдир. Бинар экстракция - экстракция жараёнларининг маълум бир синфи бўлиб, XX асрнинг 80-йилларида ўрганила бошланган. Бинар экстракция - кислоталар, тузлар ва металллар гидроксидларининг органик кислота билан органик асосларнинг тузларида (бинар экстрагент) экстракция жараёнидан иборат. Бинар экстрагентлар билан металллар экстракцияси бўйича дастлабки маълумотлар Девис ва Гринстед, М.Л.Навтанович ва В.Л.Хейфец, Т.Сато, С.Хансон ишларида келтирилган. Бу ишлардаги тадқиқотлар бинар

экстрагентлар системасида тузларнинг тақсимланишига турли омиллар таъсирини тушунтиришга йўналтирилган. Муаллифлар ўрганилаётган системаларни экстракцион жараёнларнинг янги синфи деб қарамади. Улар томонидан бажарилган ишларда бинар реагентларнинг амалиётда қўлланилиш имкониялари ва экстракцион системадаги умумий қонуниятлар очиб берилмаган. Бу системалар хусусиятлари билан координацион, анион алмашилиш ва катион алмашилиш экстракциялари хусусиятларига ўхшаш. Шу билан бирга, бинар экстрагентлар системасининг экстракцион мувозанатдаги фарқи билан бошқа экстракцион системалардан ажралиб туради ва технологик жараёнларни бошқаришнинг янги имкониятларини очиб беради. Шу сабабли янги, ўзига хос хусусиятга эга бўлган экстрагентларни синтез қилиш ва уларнинг экстрагентлик хусусиятларни турли шароитларда ўрганиш ҳамда олинган натижаларни амалиётга тавсия қилиш ҳозирги замон органик ва аналитик кимёсинининг долзарб масаласи ҳисобланади.

Ишнинг мақсади. Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида синтез қилинган юқори самарадорликка эга бўлган бинар экстрагентлар билан никелнинг координацион бирикмаларини синтез қилиш ва уларнинг таркиби, тузилиши, хоссаларини замонавий тадқиқот усуллари ёрдамида ўрганиш.

Ишнинг вазифаси. Қўйилган мақсадни амалга ошириш учун қуйидаги масалаларни ҳал этиш керак эди:

- мавзу бўйича маълумотлар тўплаш ва уларни умумлаштириш;
- бинар экстрагент - триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат синтези ва унинг экстракцион хоссаларини дастлабки моддалар таркиби, муҳит кислоталиги ва сувли фазанинг ион кучига боғлиқлигини экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганиш;
- никель (II) нинг триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат билан координацион бирикмасини синтез қилиш ва

унинг экстракцияланиш хусусиятини турли шароитларда ўрганиш;

– триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат ва унинг никель (II) билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг реакцион қобилиятини квант-кимёвий усулда тадқиқ қилиш;

– металллар бинар экстракциясининг миқдорий тавсифини экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганиш;

– синтез қилинган бинар экстрагентлар ва уларнинг никель (II) билан координацион бирикмаларининг таркиби, тузилиши ва хоссаларини УБ-, ИҚ- ва термик спектрал анализ усуллари ёрдамида ўрганиш;

– олинган натижалар асосида аниқ хулосалар келтириш ва натижаларни амалиётга тадбиқ этиш бўйича таклифлар ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг предмети. Тўртламчи аммоний асослари ва дитиофосфат кислота ҳосилалари асосида бинар экстрагентлар синтези ҳамда улар билан баъзи металлларнинг координацион бирикмаларини экстракцион - спектрофотометрик усулда ўрганиш.

Тадқиқотнинг объекти. Никель (II) нинг триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфатда бинар экстракцияси ва экстракцияланувчи координацион бирикма таркиби, тузилиши, хоссаларининг замонавий анализ усуллари ёрдамида тадқиқоти.

Тадқиқот усуллари. Синтез қилинган бинар экстрагент ва никель (II) нинг бинар экстрагент билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг реакцион қобилиятининг квант-кимёвий тавсифи, бирикмалар таркиби, тузилиши ва индивидуаллигини

идентификациялашнинг ИҚ-, УБ- ҳамда термик спектрал анализ усуллари.

Ишнинг илмий янгилиги. Металларнинг бирмунча турғун ички комплекс бирикмалари таркибида иккита донор атом бўлган: азот ва олтингугурт, азот ва кислород, фосфор ва олтингугурт бўлган реагентлар билан ҳосил бўлади. Металларни экстракциялаш ва сорбциялаш учун ишлатиладиган таркибида олтингугурт бўлган реагентларнинг кўпчилиги селектив ва металларни тўла ютиш каби талабларга жавоб бермайди. Улардан кам қисмигина микроикдордаги металларни ажратиш учун селективликка эга. Юқоридаги вазифаларни ҳал қилишда рангли ва нодир металларни таркибида азот, олтингугурт, фосфор бўлган органик лигандлар билан комплекс ҳосил қилишини системали тадқиқ этишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Шу мақсадда мазкур магистрлик диссертациясида никелнинг бинар экстрагентлар билан экстракцияси ва бинар экстрагентлар системасида координацион бирикмалар ҳосил қилиши ўрганилди.

Диссертациянинг химояга олиб чиқиладиган асосий ҳолатлари:

- бинар экстрагент - триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат органик фазада синтез қилинди ва унинг экстракцион хоссаларини дастлабки моддалар таркиби, муҳит кислоталиги ва сувли фазанинг ион кучига боғлиқлини экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганилди;
- никель (II) нинг триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат билан координацион бирикмаси синтез қилиш ва унинг экстракцияланиш хусусияти турли шароитларда

ўрганилди;

– триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат ва унинг никель (II) билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг реакцион қобилиятини ўрганиш учун эркин, протонлашган ва координацияланган Д2ЭГДТФК молекуласининг назарий кўрсаткичлари полуэмпирик метод MINDO/3 ёрдамида ҳисобланди;

– металллар бинар экстракциясининг миқдорий тавсифини экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганилди;

– синтез қилинган бинар экстрагентлар ва уларнинг никель (II) билан координацион бирикмаларининг таркиби, тузилиши ва хоссаларини УБ-, ИҚ- ва термик спектрал анализ усуллари ёрдамида ўрганилди;

Ишнинг илмий аҳамияти. Оптимал экстракцион ва сорбцион хусусиятли реагентларни излаш йўлларида бири ўринбосарларнинг турли вариантларини тадқиқ қилишдир. Шунга кўра фосфор атоми ўринбосарларида металл халқадаги фосфор – олтингугурт ва металл – олтингугурт боғида электрон ҳолатига кўра таъсирлашиш кузатилади. Бу ўз навбатида бирикманинг реакцион қобилияти ва хоссалари флотацияда фойдаланилаётган экстракцион системалар, сифат анализи ва қўлланиладиган аналитик реагентларда акс этади. Масалан, фосфор атомидаги алкил гуруҳи алкоксигуруҳи билан босқичли алмашинганда дитиофосфат кислотанинг рангли металл рудалари таркибидан рангли металлларни флотациялашда тўплаш хусусиятининг ортиши ўрганилган.

Ишнинг амалий аҳамияти. Таркибида фосфор бўлган янги экстрагент ва сорбентлар синтези, шунингдек рангли ва нодир

металларга нисбатан селективлиги юқори хоссали, никель ва кобальтни мураккаб таркибли объектлардан ажрата оладиган реагентлар синтези координацион бирикмалар кимёси, рангли ва нодир металлар кимёвий технологиясининг долзарб вазифаси бўлиб муҳим илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Ҳозирги вақтда Термиз давлат университети профессори, кимё фанлари доктори Х.Х.Тўраев раҳбарлигида бир қатор тадқиқотчи олимлар бажарилиши 2012-2016 йилларга мўлжалланган давлат фундаменталь-тадқиқот дастурлари доирасидаги Ф-7-28 сонли “Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг нодир металлар билан координацион бирикмалари” мавзусидаги лойиҳа устида иш олиб бормоқдалар. Мазкур магистрлик диссертацияси шу лойиҳа доирасида бажарилди.

Ишнинг апробацияси. Мавзуга оид илмий тадқиқот натижалари 5 та илмий мақола ва 9 та тезисда ўз аксини топган. Жумладан: Ўзбекистон кимё журналида 2 та; Ўзбекистон Республикаси Фанлар Академияси маърузаларида 1 та; “Жайхун” Тер ДУ хабарлари илмий журналида 2 та; 42-Халқаро Менделеев олимпиадасига бағишланган “Актуальные проблемы школьного химического образования” номли илмий-амалий конференция маърузалари тўпламида 1 та мақола эълон қилинган, академик А.Ғ.Ғаниевнинг 80 йиллигига бағишланган «Аналитик Кимё фанининг долзарб муаммолари» III Республика илмий-амалий конференциясининг илмий мақолалар тўпламида 2 та тезисда ўз аксини топган. Шунингдек университет талабаларининг илмий-тадқиқот ишлари якунига бағишланган илмий-назарий конференцияси тезислар тўпламида 1 та тезис чоп этилган.

Ишнинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация кириш, адабиётлар таҳлили, тажрибавий қисм, синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг

физик-кимёвий анализи натижалари, хулоса ва адабиётлар рўйхатидан иборат. Иш 81 бет, 17 та расм, 11 та жадвал асосида ёритилган. Библиографик кўрсаткичи 54 та адабиётни ўз ичига олади.

I. Адабиётлар таҳлили

I.1. Металларни экстракцион ажратиш ва концентрлаш

Маълумки, анализда ва амалиётда моддалар ва элементлар аралашмасини ажратишда, жуда кам миқдордаги элементлар ва моддаларни концентрлашда экстракция методи кенг қўламда қўлланилади.

Экстракция бу- эритилган дастлабки моддани бир суюқ фазадан иккинчи суюқ фазага ўтказиш жараёни бўлиб, унда органик фаза билан сувли фаза ўзаро аралашмайди. Экстракция моддаларни ажратишни энг асосий методидан бири бўлиб, аналитик кимёда муҳим аҳамиятга эгадир. Анализнинг энг асосий вазифасидан бири – элементларнинг (моддаларнинг) энг кам миқдорлари (микромикдорлари) ни ҳам аниқлашдир. Кўпинча – бу кам миқдор аниқлаш чегарасидан ҳам кичик бўлади. Шунинг учун ҳам элементларнинг (моддаларнинг) миқдорлари жуда кам бўлганда уларни аниқлашдан олдин концентрлаш керак бўлади. Экстракцион концентрлашда моддалар концентрациясини ошиши катта ҳажмдаги органик эритмага ўтишига асосланган (4).

Шунингдек, экстракция методи – анализ қилинаётган материалнинг асосий компонентларини ажратишда ҳам жуда эффектив методдир. Бу йўналишда экстракция чўктириш методига нисбатан муҳим устунликка ҳам эгадир. Яъни моддаларни қаттиқ фазага ўтказиш жуда осон. Экстракцияда ҳар иккала фаза ўртасидаги ажратувчи бўлак унчалик катта эмас. Чўктириш методида эса бу ажратувчи бўлак анча катта яъни, чўкма ҳосил бўлганлигини осон билиш мумкин. Маълумки, ўзаро эримайдиган икки суюқлик ва улар ўртасида тарқалган аниқланаётган компонент экстракцион системани ташкил қилади. Экстракцион системаларнинг 2 типи мавжуд:

Органик фаза- тарқалган компонент- сувли фаза;

Органик фаза- тарқалган компонент- органик фаза.

Тарқалган (ажратилаётган, аниқланаётган, концентрланаётган) компонентлар сифатида –органик, анорганик моддалар ва комплекс бирикмалар бўлиши мумкин. Шундай қилиб, экстракция жараёнида 2 та суюқ фаза :

1. Экстрагент

2. Дастлабки эритма қатнашади.

Экстракциядан кейин олинadиган фазалар экстракт ва рафинат дейилади.

Экстракцияда моддалар қуйидаги мақсадларга етказилади:

- 1) Дастлабки эритмадан моддани тўлиқ ажратиш;
- 2) Дастлабки эритмадаги моддаларни бир-биридан ажратиш ва уларни тоза ҳолда олиш;
- 3) Ажратилаётган моддаларни концентрлаш.

Экстракция методининг бир қанча афзалликлари мавжуд бўлиб, улар экстракция жараёнини кенг қўллаш имконини яратади. Яъни, экстракциянинг универсаллиги, оддийлиги ва экспреслигидир.

Универсаллиги – ҳар қандай элементни бошқа элементлардан ёки бошқа элементдан ажратиш учун маълум бир шароит ва маълум бир реагент танлаш мумкинлигидир. Уларни ажратиш ҳам жуда оддийдир. Яъни ажратиш воронкасининг ўзи кифоядир. Моддаларнинг органик фазага ўтиши жуда тез бўлиб, 3-5 минутдир. Сувли ва органик фазаларни ўзаро аралаштириш керак.

Экспреслиги – чўктиришга нисбатан анча тез. Яъни, экстракция жараёнида чўкмаларни тиндириш, ажратиш ва филтрлаш, ювиш каби ишларни бажариш шарт эмас. Шунингдек, экстракция жуда юқори селективликка (танлаб таъсир этиш) ҳам эгадир. Юқори селективликка эга бўлиш учун – экстракция жараёнини амалга ошириш учун керак бўлган барча шарт-шароитлар яратилган бўлиши керак ва жараённи кўп марталаб қайтариш имкониятига эга бўлиши керак: Экстракцион жараёнларни халқ хўжалигининг турли сохаларида қўллаш учун экстрагентларнинг турли – туманлиги, хилма-хиллиги, ассортименти муҳим аҳамиятга эга. Чунки барча экстрагентлар турли кимёвий хоссаларга эга. Шунингдек, экстрагентлар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1. Аниқланаётган (текширилаётган, аниқланаётган) моддалар (компонент) нинг барчасини аниқлаш имкониятини бериши керак;

2. Ажратилаётган компонент бўйича юқори экстракцион сиғимга эга бўлиши керак;
3. Компонентни осон реэкстракция қилиш имконини яратиш керак;
4. Иш жараёнида хавфсизлик яъни, экстрагент- захарли бўлмаслиги, портловчи бўлмаслиги, учувчан бўлмаслиги керак;
5. Экстрагент сақлаш учун чидамли ва кислота ёки ишқорларга бардошли бўлиши керак . Яъни, экстракция ёки реэкстракция вақтида экстрагент гидролизга ва полимеризацияга учрамаслиги керак;
6. Тан нархи арзон ва экстрагент дефицит бўлмаслиги керак;
7. Фазаларни бир –биридан ажратиш осон бўлиши керак, бунинг учун эса фазалар зичликлари ўртасидаги фарқи катта бўлиши керак.

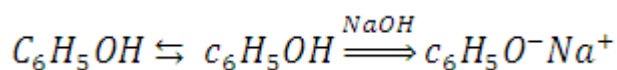
Экстракциялаш туфайли ҳар қандай компонентнинг концентрациясининг ошириш мумкин. Концентрлашда экстракцион системада V мл ҳажмдаги сувли эритмадан V_1 мл ҳажмга эга бўлган органик эритувчига модда ўтказилади. Бундай шароитда органик эритувчининг ҳажми анча кичик бўлади ва бу жараёнда модданинг концентрацияси V/V_1 мартагача ошади. Экстракциялаш- микрокомпонентни эритмадан концентрациялаш нисбати $1:10^8$ бўлганда ажратиш имконини беради. Масалан : Экстракцияда 5 мл экстрагент 1-2 мл 10^8 гр моддани ажратиш имконини беради, яъни модда концентрациясини 200-400 марта оширади. Асосий ҳолларда 22- асосий моддалардан аралашмалар баъзи ҳолларда эса асосий моддалар микроаралашмалардан ажратилади бу эса концентрлаш анализининг 1 этаpidир. Кейинги ва асосий этап- компонентларнинг миқдорий таркиби анализининг ўзига хос методлар ёрдамида аниқлаш хисобланади.

Маълумки, кўпгина органик суюқликлар сув билан ўзаро аралашмайди. Баъзи суюқликларни сувга қўшиш туфайли 2 та қатлам ҳосил бўлади. Агар органик суюқликларнинг зичлиги сувнинг зичлигидан катта бўлса, у ҳолда органик суюқлик идишнинг қуйи қисмида, мабодо органик суюқликнинг зичлиги сувнинг зичлигидан кичик бўлса, у ҳолда органик суюқлик

идишнинг юқори қисмида жойлашган бўлади. Масалан, таркибида эрувчан А ва В моддалар бўлган сувли эритма ўзаро аралашмайдиган органик суюқлик билан бир мунча вақт шиддатли аралаштирилади. Кейин эса аралашма тингунча қуйиб қўйилади. Агар органик эритувчининг эриган моддалардан бирига бўлган ўхшашлиги унинг сувга бўлган ўхшашлигидан катта бўлса, бу модда тўлиқ сувли фазадан органик фазага ўтади, яъни бу модда экстракцияга учрайди. Сувли фазада қолган модда эса экстракцияланмайди. Экстракцияланадиган моддалар, экстракцияда ишлатиладиган органик суюқликларда яхши эриши керак. Органик эритувчи танлашда муҳим бир омилга аҳамият берилади. Яъни фазалар ўзаро аралаштириб бўлингач, эритувчининг ҳар бир томчиси ўзаро бирикиб, бўлак қават бир қатламни ҳосил қилиши керак. Фазаларни жуда ҳам тез ажратиш учун органик суюқликнинг зичлиги сувнинг зичлигига нисбатан ёки нисбий зичлик бирдан анча катта ёки кичик бўлиши керак. Органик моддалар ва металллар координацион бирикмалари экстракцияси учун оғир эритувчи сифатида хлороформ CHCl_3 (нисбий зичлиги 1,49) кенг қўлланилади. Бу эритувчи CCl_4 га нисбатан кўп ишлатилади. Типик енгил эритувчилар сифатида бензол C_6H_6 (нисбий зичлиги 0,88) ва диэтил эфир $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ (нисбий зичлиги 0,71). Кўпгина экстракцион ажратишлар учун метилизобутилкетон $-\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ яхши эритувчи ҳисобланади. Унинг нисбий зичлиги 0,80. трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ нинг нисбий зичлиги 0,98, сувнинг зичлигига яқин бўлишига қарамасдан, бу эритувчи кўпгина металллар комплекс бирикмалари экстракциясида ишлатилади. Сувнинг зичлиги – 0,9982 г/см³. Фазаларни яхши ажратиш ва экстракциянинг селективлигини ошириш трибутилфосфат баъзан олдиндан бензин ёки керосин билан ўзаро аралаштирилади.

Нима учун баъзи моддалар экстракция жараёни натижасида органик фазага ўтади, баъзилари эса сувли фазада қолади? Бу саволга тўлиқ жавоб бериш қийин. Лекин айтиш керакки, модда қайси фазада катта барқарорликка (турғунликка) эга бўлган кимёвий бирикмалар ҳосил қилса,

шу фазага ўтади. Сифати эмпирик қоидага асосан “ўхшашлар-ўхшашларда эрийди”. Натижада сув ва бензол каби эритувчи ўртасидаги мувозанат пайтида молекуляр органик моддалар бензолга ўтади, ионлашган органик бирикмалар ва анорганик тузлар асосан сувли фазада қолади. Баъзан экстракция турли эритманинг R_H га боғлиқ бўлади. Масалан: Фенолнинг экстракцияси 2 та мувозанатга эга эканлиги билан ажралиб туради:



Нейтрал ёки кислотали эритмаларда фенол асосан молекуляр формада бўлади ва бензол билан экстракцияга учрайди. Лекин кучли ишқорли сувли эритмада фенол-фенолит иони кўринишида бўлади ва бензол билан экстракцияга учрамайди.

Экстракцион фотометрик аниқлашнинг миқдорий тавсивлари. Органик суялтирувчи фазасидаги модда концентрациясининг унинг сувли фазадаги концентрациясига нисбати тарқалиш константаси дейилади ва мувозанат ҳолатидан сўнг юзага келади:

$$K_0 = \frac{[A]_o}{[A]_c}$$

$[A]_o$ - A модданинг органик фазадаги концентрацияси

$[A]_c$ - A модданинг сувли фазадаги концентрацияси

Масалан $HgCl_2$ нинг тарқалиш фазадаги концентрацияси, константаси ва $A_o - A_c$ –лар битта моддадир.

$$K_0 = \frac{[HgCl_2]_o}{[HgCl_2]_c}$$

Бу формула ион кучи 0га тенг бўлганда, моддалар активлигини уларнинг концентрациясига деб олинганда ва активлик коэффиценти бирга тенг деб қабул қилинганда тўғридир. Бошқа ҳолларда, масалан: сувли фаза таркибида қандайдир бегона электролитлар бўлганда

$$K_0 = \frac{[A]_o}{[A]_c}$$

формуладаги моддалар концентрацияси ўрнига уларнинг активлигини қўйиш керак.

Реал шароитларда ҳар икки фазада ҳам модда бир хил формада бўлиши кам учрайди. Масалан Hg Cl_2 мисолида:

Сувли эритмада HgCl_2 молекулаларидан ташқари бошқа заррачалар Hg^{+2} , HgCl^+ бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам кўпгина экстракция учун бошқача миқдорий характеристика яъни, тарқалиш коэффиценти қабул қилинади.. Тарқалиш коэффиценти –бу органик фазадаги умумий концентрацияси бўлган нисбатидир. Бу асосан мувозанат ҳолатида ҳисобга олинади лекин доим шарт эмас.

Юқоридаги мисолда, тажрибалар кўрсатишича органик фазада фақат Hg Cl_2 молекуласи, сувли эритмада эса Hg Cl_2 молекуласидан ташқари Hg^{+2} , Hg Cl^+ , Hg Cl_3^- , Hg Cl_4^{-2} заррачалари ҳам бўлади.

Шунинг учун Д-тарқалиш коэффиценти қуйидагига тенг бўлади:

$$D = \frac{c_o}{c_c} = \frac{[\text{HgCl}_2]_o}{[\text{Hg}^{+2}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{-2}]};$$

Тарқалиш коэффиценти тарқалиш константасидан фарқли ўлароқ доимий катталиқ эмас. Масалан: сувли эритмада хлор иони концентрацияси ўзгарса шунга боғлиқ ҳолда заррачаларнинг турли фармалари ўртасидаги муносабат ҳам ўзгаради. Бу эса ўз навбатида тарқалиш коэффицентининг камайиши ёки ошишига олиб келади.

Жуда кўп ҳолларда амалиётда экстракция даражаси (ажратиш фактори) қўлланилади. Экстракция даражаси R – органик фазада модда миқдорининг (Q_A) унинг ҳар иккала фазадаги умумий миқдори (Q_A) га бўлган нисбатидир (маълум бир шароитда).

Экстракция даражаси асосан % ларда фодаланади:

$$R = \frac{Q_A}{(Q_A)_{\text{умум}}}$$

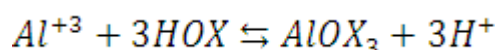
экстракция даражаси, ажратилиш даражаси. Экстракция даражаси билан тарқалиш коэффиценти ўртасида қуйидагича боғланиш мавжуд:

$$R = \frac{100 \cdot D}{D + 1} \qquad D = \frac{R}{100 - R}$$

хар икки тенглама ҳам фазалар ҳажми бир хил бўлгандагина тўғридир. Кўп ҳолларда, миқдорий ажратиш учун экстракция даражаси 99,9 % бўлиши етарлидир. Яъни модданинг маълум бир оз қисми сувли эритмада қолади, бу эса доимо амалга ошмайди. Кўп пайтларда экстракция даражаси 90% га тенг ёки бундан ҳам кам бўлади. Лекин бундай ҳолларда 2 ёки учламчи экстракция натижасида моддаларни тўлиқ ажратиш мумкин. Бу эса органик суюлтирувчига яъни порцияларини қуйиш натижасида амалга оширилади. $R = 90\%$ га тенг бўлиб, 10% модда сувли фазада қолган бўлсин. Экстракцияни такрорлаш натижасида 10% моддадан 9% органик фазага ўтади. Бундай пайтда:

$$R = 90 + \frac{90 \cdot 10}{100} = 99\%$$

Яна бир марта экстракцияни такрорлаб, ажратиш даражасини янада ошириш мумкин шунингдек кўп ҳолда экстракция жараёни характеристика сифатида экстракция константаси ҳам қўлланилади. Экстракция константаси $K_{\text{экс}}$ -тарқалиш реакциясининг мувозанат константасидир. Масалан: алюминий сув эритмасидан 8-гидроксихинолиннинг хлороформдаги эритмаси билан экстракциялаш мумкин:



Бу реакциянинг экстракция константаси:

$$K_{\text{eks}} = \frac{[AlOX_3]_{\text{org.f}} \cdot [A^+]_{\text{suv.f}}^3}{[A^+]_{\text{suv.f}}^3 \cdot [HOX]_{\text{org.f}}^3}$$

Экстракция константаси натижаларни ҳисоблаш учун ишлатилади. Ҳар хил элементлар учун экстракция константасини билган ҳолда, 2 та элементни бир-биридан миқдорий ажратиш шартларини билиш мумкин. Масалан: Fe ва Al ни 8-гидроксихинолиннинг хлороформдаги эритмаси билан ажратиш мумкин.

Ажратиш даражаси, тарқалиш коэффициенти, экстракция константаси, тарқалиш константаси асосан бирикмаларнинг характериға, унинг формасиға ва органик суюлтирувчиларнинг типига боғлиқ бўлади. Органик суюлтирувчилар кўпгина экстракцияланаётган бирикмалар билан ўзаро таъсирлашиб, маълум бир барқарорликка эға бўлган бирикмалар-сольватлар ҳосил қилади. Сольватлар ҳосил бўлиши экстракция жараёнини оsonлаштиради ва моддаларнинг тўлиқроқ органик фазаға ўтишиға олиб келади. Суюлтирувчилар: инерт ва актив суюлтирувчилар мавжуд. Инерт суюлтирувчилар экстракцияланаётган моддалар билан умуман сольватлар ҳосил қилмайди ёки уларнинг сольватлар ҳосил қилиш хоссалари жуда ҳам заиф бўлади. Инерт суюлтирувчилар: бензол, толуол C_6H_6 , $CHCl_3$, нитробензол, $C_6H_5NO_2$, холрбензол - C_6H_5Cl .

Актив суюлтирувчилар: спиртлар (бутанол- $C_2H_5OC_2H_5$) кетонлар, мураккаб эфирлар, трибутилфосфат $(C_4H_9)_3PO_4$.

Моддаларнинг сольватлар ҳосил қилиш хоссалари асосан- суюлтирувчилар кислород атомлари ва экстракцияланаётган бирикмалар водород атомлари орасида водород боғланишнинг ҳосил бўлиши билан ифодаланади ва тушунтирилади.. Амалиётда асосан суюлтирувчиларнинг зичлиги муҳим аҳамиятға эға оғир ва енгил эритувчилар (суюлтирувчилар) .

Оғир ----- CCl_4 , $CHCl_3$ -----1.59—1.49

Енгил ----- C_6H_6 , $C_2H_5OC_2H_5$ -----0.88-----0.71

Экстракция учун оғир суюлтирувчилар кенг қўлланилади. Улар эритма қатламидан пастда бўлади. Шунинг учун ҳам экстрактни сувли эритмадан ажратиш оson. Бу эса экстракцияни такрорлашда муҳимдир. Шунингдек, оғир эритувчилар (суюлтирувчилар) сувли эритма қатлами остида бўлганлиги учун кам буғланади ва атмосферани ўз буғлари билан ифлосламайди, инсонға таъсир этмайди.

Экстракцион концентрлашнинг турлари. Умуман анализ ажратиш ва концентрлаш учун кўпинча бир хил методлар қўлланилади: экстракция, чўктириш, сорбцион, кристаллизация, электрохимий ва

дистиляцион методлар, сублимация, флотацион кабилар ишлатилади. Биз шу методлардан экстракцион концентрлашни яъни экстракция методи туфайли концентрлашни кўрамиз.

Экстракцион концентрлашнинг қуйидаги турлари мавжуд:

Нисбий концентрлаш;

Абсолют концентрлаш;

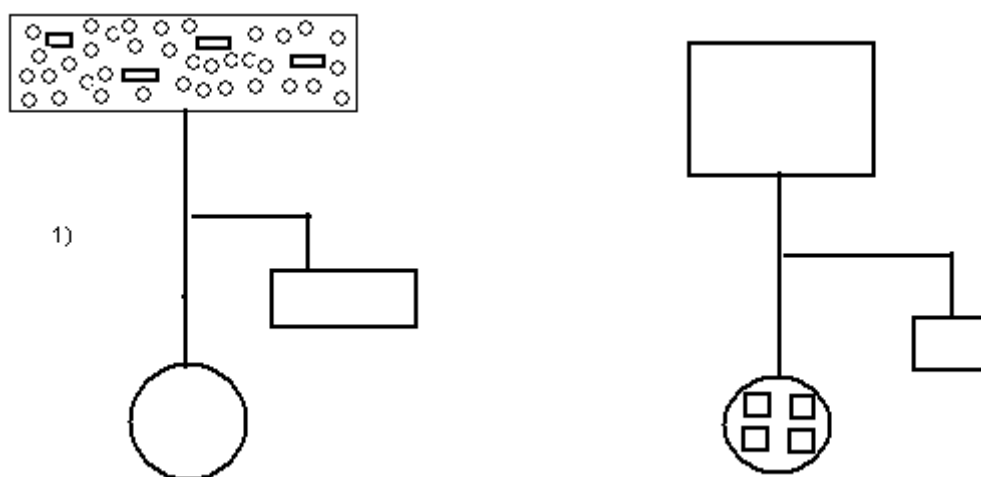
Группали концентрлаш;

Танлаб (индивидуал) концентрлаш;

Кетма- кет концентрлаш;

1) Нисбий концентрлаш- бу шундай жараёнки, бу жараён натижасида микрокомпонентлар билан асосий ҳалақит берувчи макрокомпонентлар ўртасидаги нисбат кескин ошади. Ҳалақит берувчи макрокомпонентларга эритувчилар кирмайди. Нисбий концентрлаш ажратишнинг бир варианты деб ҳам қараш мумкин. Яъни компонентларнинг дастлабки концентрациясини жуда яхши билиш мумкин. Нисбий концентрлашнинг асосий мақсади – анализга у ёки бу сабабларга кўра ҳалақит берувчи элементлар керакли коллекторга алмаштиришдир. Масалан: галлий арсениди таркибидаги мис ва рух миқдорини аниқлаш учун, аввал у таркибида актив кислород бўлган эритувчилар билан экстракция қилинади ва натижада ҳалақит берувчи элементлардан озод қилинади.кейин эса исталган методлар билан микрокомпонентлар аниқланади. Амалиётда кўпинча нисбий ва абсолют концентрлашлар бир-бирини тўлдиради ва бир вақтнинг ўзида қўлланилади.

2)Абсолют концентрлаш- бу шундай жараён бўлиб, бу жараён натижасида микрокомпонентлар намуналарининг катта массасидан кичик массасига ўтади. Бу эса ўз навбатида микрокомпонентларнинг концентрациясини оширади. Масалан: сувнинг, минерал кислоталар ва органик эритувчиларнинг анализида учувчи моддаларни буғлатиш абсолют концентрлашга мисол бўла олади.



1-расм. Абсолют концентрлаш схемаси.

3) Группали концентрлаш жараёнида бирданига намунадан бир неча микроэлементлар ажратилади. Группали концентрлаш - кўп элементларни аниқлаш методлари учун анча қулайдир (эмиссион спектраль анализ, рентгенофлуоресцент анализи, масс- спектрометрия ва бошқалар).

4.Танлаб (индивидуал) концентрлаш- бу шундай жараён бўлиб, унинг натижасида намунадан битта микроэлемент ёки кейинчалик бир неча микроэлементлар ажратиб олинади. Бу концентрлаш битта элементни аниқлаш методлари учун қулайдир (фотометрия, флуориметрия, атом-абсорбцион спектрофотометрия).

5. Кетма- кет концентрлаш жараёнида намунадаги компонентлар кетма-кет концентрланади. Яъни, аввал биттаси, кейинчалик иккинчиси ёки бир нечтаси концентрланади. Шунингдек, кетма-кет концентрлашда – аввал намуна макрокомпонентлардан озод қилинади ва кейин микроэлементлар ажратилади.

Концентрлаш – макро ва микроэлементларнинг ҳар-хил кимёвий ва физикавий хоссаларини қўллаш натижасида амалга ошади: эрувчанлиги, сорбция, электрокимёвий характеристикаси, қайнаш температураси, сублимация, агрегат ҳолатлари, ионларнинг ҳар-хил агрегат ҳолатлари ва ўлчамлари массалари ва зарядларининг ҳар-хиллиги.

Индивидуал концентрлаш жуда қийин ва мураккаб, нозик жараёндир.

Концентрлашнинг ҳам учта асосий- миқдорий характеристикаси мавжуд: ажратиш даражаси, концентрлаш коэффициент ва ажратиш коэффициентидир.

Резекстракция. Концентрлаш шундай жараёнки, унинг натижасида микрокомпонентларнинг концентрацияси ёки миқдори макрокомпонентларнинг концентрацияси ёки миқдorigа нисбатан ошади. Бу жараёнда концентрациялари бир-биридан кескин фарқ қилувчи компонентлар бир-биридан ажратилади.

Резекстракция жараёнидан экстракцияда текширилаётган (аниқланиётган) моддани ажратиб олишда ишлатиладиган эритма - резекстрагент дейилади. Олинган маҳсулот (кўп ҳолларда эритма) эса - резекстракт дейилади. Резекстрагент сифатида экстрагентда эримайдиган органик моддалар, сув ва сувли эритмалар ишлатилади.

Резекстракция жараёни натижасида қуйидаги ишлар амалга оширилади:

1. Экстрактдан моддани ажратиш;
2. Моддаларни бир-биридан ажратиш (тўлиқ резекстракция қилиш);
3. Ажратилган (олинган) моддаларни концентрлаш;
4. Экстрактни регенерация қилиш, яъни экстрагентни янгилаш.

Такрорий ишлатиш учун экстрагентни регенерация қилиш.

Экстракцион- фотометрик анализ методи. Маълумки моддаларни ажратиш, аниқлаш ва концентрлашда уларнинг ранги ҳам муҳим аҳамиятга эга. Аниқланаётган элементнинг (ёки ионнинг) эритмада қандайдир рангли бирикмаси борлиги туфайли пайдо бўлган рангнинг интенсивлигига (тўқ- очлигига) асосланиб ўша элемент (ёки ион) нинг миқдори ҳақида фикр юритилади. Эритма ранги қанчалик интенсив бўлса, элемент (ёки ион) нинг эритмадаги концентрацияси шунчалик юқори бўлади ва аксинча. Агар рангли бирор бирикманинг айнан бир хил шароитда турган икки эритмасининг ранги бир хил бўлса, шу эритмалардаги элемент (ёки ион) нинг концентрацияси ҳам бир-бирига тенг бўлади. Агар биз текшириладиган эритмани суюлтириш йўли билан унинг рангини худди стандарт эритманинг

яъни, таркибида аниқланадиган элементдан иш учун қулай ва аниқ маълум концентрацияда бўлган эритманинг ранги каби қилинса, бу билан иккала эритманинг концентрациялари ҳам тенглаштирилган бўлади. Бу тажрибада эритмани неча марта суюлтирилганини билсак, стандарт эритманинг маълум концентрациясидан фойдаланиб, текширилаётган эритманинг концентрациясини ҳисоблай оламиз.

Баъзан, агар анализ модда эритилганда анча интенсив рангли ионлар (масалан; MnO_4^- , CrO_4^{2-} ва бошқалар) ёки молекулалар ҳосил бўлса, бундай модда эритувчида эритилиши биланоқ рангли эритма пайдо бўлади.

I.2. Бинар экстрагентларнинг умумий тавсифи

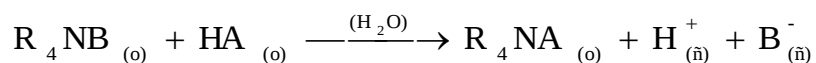
Экстракция методи универсал бўлиб, технологияда қўллаш ва жуда осон автоматлаштириш имкониятларига эга. Шу жиҳатдан нодир металлارни

экстракция методи ёрдамида аниқлаш, ажратиш ва тозалаш учун барча талабларга жавоб берадиган янги экстрагентларни синтез қилиш ва уларни замонавий физик-кимёвий методлар ёрдамида ўрганиш ҳам энг муҳим илмий-тадқиқот йўналишларидан биридир. Айниқса, группавий ва коллектив таъсирга эга бўлган янги экстрагентларни синтези ҳамда металлларни юқори сезгирлик билан экстракцияловчи бирикмалар синтези ва тадқиқоти долзарб муаммолардан бири бўлиб қолмоқда. Селектив экстрагентлар экстракция қўлланиладиган барча соҳаларда айниқса, аналитик кимё ва гидрометаллургияда муҳим аҳамиятга эга. Бундай экстрагентлар экстракцион жараёнларни соддалаштириш ва таннархини камайтириш имконини берса, баъзида эса экстракция методини такрорлаш имкониятини яратади. Аналитик кимёда қўлланиладиган экстрагентлар учун; танлаб таъсир этиш, экстракцион қобилияти, барқарорлиги, эрувчанлиги, синтез методларининг қулайлиги ва таннархи арзонлиги муҳим аҳамият касб этади. Лекин ҳозирги кунгача юқоридаги барча талабларга жавоб бера оладиган бирорта экстрагент синтез қилинмаган. Маълумки, галоген сақловчи минерал кислоталарнинг сувли эритмаларида платина металлари комплекс анионлар ҳолида мавжуд бўлиб, уларни ажратиш олиш учун бинар экстрагентлар қўлланилади. Бундай бинар экстрагентларга тўртламчи аммонийли асослар ва амин тузларини, шунингдек, диалкил-, диалкилтио- ва диалкилдитиофосфор кислоталари ва уларнинг тузларини киритиш мумкин.

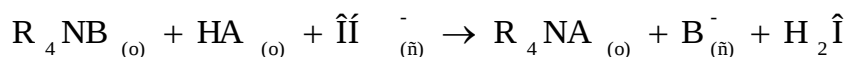
Л.М. Гиндин, В.Ф. Борбат, Н.М. Синицин, А.М. Орлов, А.И. Холькин ва У. Худойбергенов нодир металллар экстракцияси учун таркибида амин тузлари ва тўртламчи азотли асосларни бинар экстрагентлар сифатида қўллаган бўлиб, экстрагентларнинг экстракцион қобилияти бирламчидан учламчи аминларга ҳамда тўртламчи азотли асосларга ўтиш қаторида ошиб боради. Лекин, бу ўзгаришлар илмий жиҳатидан тўлиқ ўрганилмаган ва амалиётда ўз исботини топмаган. Шунини алоҳида таъкидлаш керакки, бинар экстракция экстракция жараёнларининг маълум бир синфи бўлиб, XX асрнинг 80-йилларида ўрганила бошланган.

Бинар экстракция - кислоталар, тузлар ва металллар гидроксидларининг органик кислота билан органик асосларнинг тузларида (бинар экстрагент) экстракция жараёнидан иборат. Бинар экстрагентлар билан металллар экстракцияси бўйича дастлабки маълумотлар Девис ва Гринстед, М.Л.Навтанович ва В.Л.Хейфец, Т.Сато, С.Хансон ишларида келтирилган. Бу ишлардаги тадқиқотлар бинар экстрагентлар системасида тузларнинг тақсимланишига турли омиллар таъсирини тушунтиришга йўналтирилган. Муаллифлар ўрганилаётган системаларни экстракцион жараёнларнинг янги синфи деб қарамади. Улар томонидан бажарилган ишларда бинар реагентларнинг амалиётда қўлланилиш имкониялари ва экстракцион системадаги умумий қонуниятлар очиб берилмаган. Бу системалар хусусиятлари билан координацион, анион алмашилиш ва катион алмашилиш экстракциялари хусусиятларига ўхшаш. Шу билан бирга, бинар экстрагентлар системасининг экстракцион мувозанатдаги фарқи билан бошқа экстракцион системалардан ажралиб туради ва технологик жараёнларни бошқаришнинг янги имкониятларини очиб беради [].

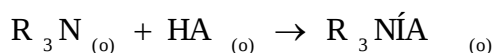
Бинар экстрагентлар синтези ва уланинг хоссалари. Бинар экстрагентлар эритмаси органик асослар (R_4NB) ва органик кислоталарни (HA) эквимоляр миқдорда органик эритувчида эритиб, сўнггра сув билан ювиб олиш мумкин (органик кислота нисбатан кучли бўлганда, масалан, алкилароматик сульфокислота, диалкилдитиофосфат кислота):



Агар нисбатан кучсиз органик кислоталар, масалан, бир асосли монокарбон кислоталар, алкилфеноллардан фойдаланилганда органик эритмани ювиш учун сув ўрнида ишқорнинг 1 М эритмаси ишлатилади:



Дастлабки моддалар сифатида эркин органик асос ва органик кислоталардан фойдаланилганда, органик эритувчида уларнинг аралашмасидаги бинар экстрагент ҳосил бўлади, масалан, триоктиламин учун:



Органик фазада ҳосил бўлган бинар экстрагентлардан кислоталар (минерал, комплекс ва органик), металллар тузлари ва металлларнинг сувда эрийдиган гидроксидлари экстракцияси учун фойдаланиш мумкин.

Ҳозирги вақтда қуйидаги органик катион ва органик анионлардан олинган бинар экстрагентлардан фойдаланилади:

- органик катионлар - $(C_8H_{17})_2NH_2^+$, $(C_8H_{17})_3NH^+$, $(C_8H_{17})_4N^+$, $RC_6H_5CH_2N^+$ ($R=C_nH_{2n}$, $n=7-9$), $(C_8H_{17})_3CH_3N^+$, $(C_8H_{17})_3C_3H_7N^+$, $[(C_8H_{17})_3(CH_2-CH=CH_2)]N^+$, $R_3CH_3N^+$ ($R=C_nH_{2n}$, $n=7-9$), R_3S^+ , R_3P^+ ва бошқалар;
- органик анионлар - $H(C_2H_4)_nC(R_1R_2)COO^-$, $[CH_3(CH_2)_4CH(C_2H_5)O]_2POO^-$, $[CH_3(CH_2)_4CH(C_2H_5)O]_2PSS^-$, алкилфенолят-ионлар, турли ароматик анионлар ва бошқалар.

Юқорида санаб ўтилган органик катион ва анионларнинг турли комбинацияси ҳар хил хоссага эга бўлган кўп сонли бинар экстрагентларнинг яратилишига асос бўлади.

1.3. Никель (II) нинг координацион бирикмалари ва уларнинг хоссалари

Никель атомининг электрон конфигурацияси қуйидагича ёзилади:

$$Z = 28, +28 \text{ Ni } 1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3P^6 3d^8 4S^2$$

Ni^{+2} ионининг конфигурацияси эса куйидагича кўринишга эга:

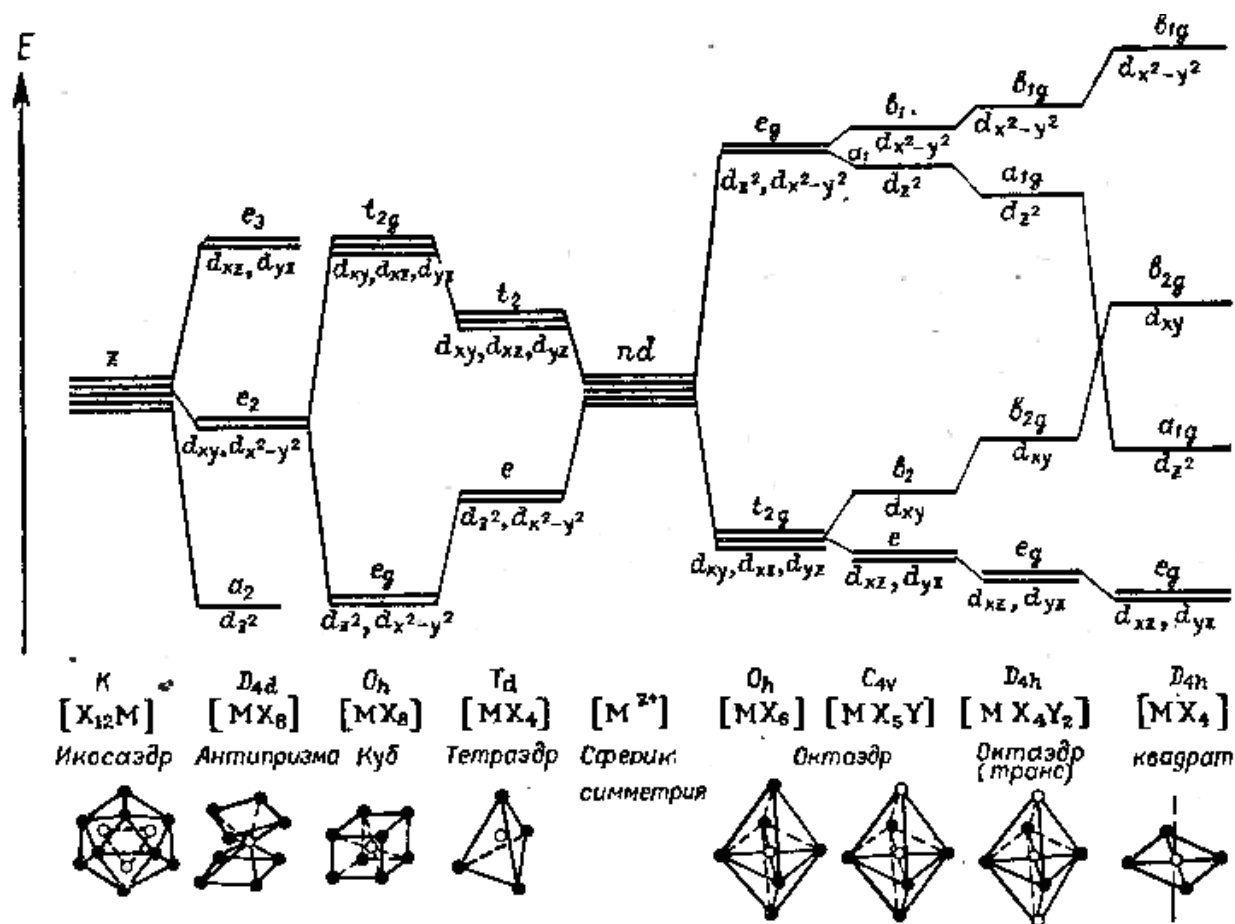
$$1S^2 2S^2 2p^6 3S^2 3P^6 3d^8 4S^0$$

Ni^{+2} ионининг конфигурациясини $3d^8$ дан бошлаб ёзсак:

$$Ni^{2+} \dots 3d^8 4S^0 4p^0 4d^0$$

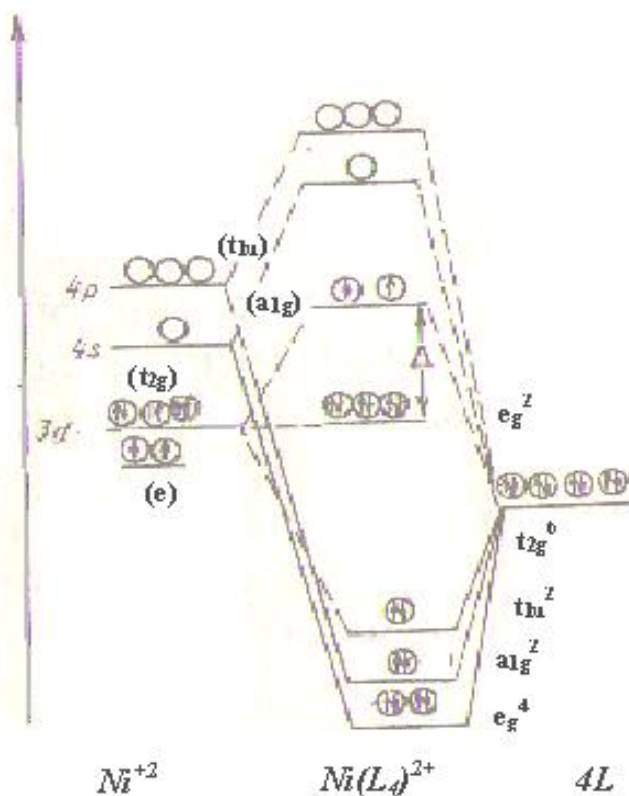
$[NiL_4]$ координацион иони ҳосил бўлишда 16 та электрон – 8 таси Ni^{2+} дан, 8 таси 4 та лиганддан иштирок этади. Бу комплекс ион текис квадрат тузилишига эга. Бу координацион бирикмада 16 та электронларни молекуляр орбиталарга жойлаштириш учун қабул қилиб, марказий атом ва лигандлар фазода x, y, z ўқлари бўйлаб куйидагича жойлаштирилганда, молекуляр орбиталлар ҳосил бўлиши учун реакцияга киришувчи моддаларнинг атом орбиталлари энергетик жиҳатдан бири-бирига яқин бўлиши керак, уларнинг фазода жойланиши ҳам бири-бириникига мос келиши керак.

Ni^{2+} ионининг $4s$ - орбитали 4 та лиганднинг ҳар бир орбитали билан қопланиши мумкин. Бунинг натижасида боғловчи ва бўшаштирувчи молекуляр орбиталлар ($\sigma^{боғ}$ ва $\sigma^{бўш}$ лар) ҳосил бўлади. Ni^{2+} нинг учта $4p$ - орбиталларининг ҳар қайсиси лигандларнинг орбиталлари билан ҳам қопланиши керак, чунки лигандларнинг орбиталлари марказий атомнинг p - орбиталларига мувофиқ келадиган фазовий вазиятни эгаллаган. Бунинг натижасида 3 та боғловчи $\sigma_x^{боғ}$ - , $\sigma_y^{боғ}$ - ва $\sigma_z^{боғ}$ - орбиталлар ҳамда 3 та бўшаштирувчи σ_x^* - , σ_y^* - ва σ_z^* - ҳосил бўлади.



2-расм. Турли симметрияли майдонларда d-орбиталлар ҳолати.

Ni^{2+} ионининг d_z^2 - ва $d_{x^2-y^2}^2$ - орбиталлари лигандларнинг фазода тегишлича жойлашган орбиталлари билан қопланади. Натижада боғловчи $\sigma_{x^2-y^2}^{боғ}$ - ва $\sigma_z^{боғ}$ - ҳамда бўшаштирувчи $\sigma_{x^2-y^2}^*$ ва σ_z^* -орбиталлар ҳосил бўлади. Марказий атомнинг d_{xy} -, d_{xz} - ва d_{yz} - орбиталлар лигандларнинг орбиталлари билан бир-бирига мос йўналишда бўлмагани учун улар кимёвий боғланишда иштирок этмайди.



3-расм. $Ni(L_4)^{2+}$ комплекс ионининг атом орбиталарининг чизиқли комбинацияси.

Бу ерда 4 –монодентатли нейтрал лиганд. Шундай қилиб $Ni(L_4)^{2+}$ таркибли координацион ионнинг молекуляр орбиталида 8 та боғловчи, 2 та бўшаштирувчи ва 6 та боғланишда иштирок этмайдиган жами 16 та валент электронлар иштирок этади. Уларнинг молекуляр орбиталларга жойлашишни қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$(a_{1g}^{БМО})^2 (t_{1u}^{БМО})^2 (e_g^{БМО})^4 (t_{2g})^6 (e_g^{Б\ddot{У}МО})^2$$

Энг юқори энергияли e_g бўшаштирувчи молекуляр орбиталда иккита электрон тоқ ҳолда жойлашади. Координацион бирикмани валент боғланиш назарияси асосида юқори спинли ва ташқи орбиталли бирикмалар синфига киритиш мумкин. e_g бўшаштирувчи орбиталдаги тоқ электронлар молекуланинг парамагнит хоссага эга бўлишини таъминлайди.

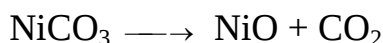
1-жадвал. Никелнинг элементининг физик-кимёвий тавсифи.

Элемент	Ni(28)
Хоссалари	
Ташқи электрон тузилиши	5d ⁸ 6s ²
Атом радиуси. А ⁰	1.24
Ион радиуси Э ⁺² , А ⁰ Э ⁺⁷ , А ⁰	0.74 -----
Зичлиги, г/см ²	8.91
Суюқ. темп. °С	1453
Қайнаш тем. °С	2900
Электрон потенциалы Е ⁰ , в (Э ⁰ – 2е – Э ⁺²)	-0,250
Ер пустлоғида тарқалиши (%)	3*10 ⁻⁹

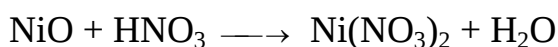
Табиатда тарқалиши: Никель мишьякли ва олтингугуртли минераллар қурунишида бўлиб: NiAsS (мишьяк-никель ялтироғи); мис, қумуш ва олтин рудалари таркибида учрайди.

Ni учун (+2) куп тарқалган оксидланиш даражаси бўлиб, Ni(II) барқар бирикмалар ҳосил қилади. Бу ион учун 4 ва 6 координацион сони характерли бўлиб, бирикмалари тетраэдрик, текис квадрат ва октаэдрик тузилишли бўлади.

Асосий бирикмалари: NiO яшил рангли модда, сувда эримайди. Иккала оксид ҳам М(OH)₂ ёки МСО₃ таркибли бирикмаларини термик парчалаб олинади.



NiO кучсиз асос хоссали оксидлар бўлгани учун кислоталарда эрийди:



Ni (II) нинг сувда яхши эрувчи тузлари эритмаларига ишқорлар эритмалари таъсир эттирилса яшил рангли Ni(OH)₂ чуқмаси ҳосил бўлади,

кислоталарда эрийди ва тегишли кислотанинг тузларини ҳосил қилади. Сувли эритмада $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ катиони холида бўлади.

$\text{Ni}(\text{II})$ нинг тузлари аммиакли эритмада аммино комплекс $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ ларни ҳосил қилади. $\text{Ni}(\text{II})$ нинг аммино комплекси $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{+2}$ тук кук рангли ($K_{\text{бек.}} = 2 \cdot 10^{-15}$) анча барқарор ва оксидловчилар таъсирида деярли узгармайди. Шундай моддалар Br , J , NCS ва OH ионлари билан ҳам ҳосил бўлади. Бу моддалар ҳам кук ёки бинафша рангли булиб, купчилик ҳолларда "куп ядроли" комплекс: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{NiCl}_6]$ гексааквоникел (II) гексахлороникелат (II) ҳосил булишига олиб келади. Бундай комплекслар эритмалари суюлтирилганда бузилади ва оддий комплексларга айланади.

$\text{Ni}(\text{II})$ нинг цианидли сарик рангли ($K_{\text{бек.}} = 3 \cdot 10^{-31}$) комплекси $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{+2}$ текис квадрат тузилишли булиб, $[\text{NiCl}_4]^{-2}$ ва $[\text{NiBr}_4]^{-2}$ лар тетраэдрик тузилишга эга, диамагнит моддалардир.

Умуман, $\text{Ni}(\text{II})$ ионларининг комплекс бирикмалари сони куплиги ва турли ҳоссаларга эга булиши координацион бирикмаларда кузатиладиган: гидратлар изомерияси, ионланиш изомеризацияси, геометрик изомерия, координацион изомерияларнинг руй беришидир. Шу сабабли $\text{Ni}(\text{II})$ нинг комплексларини урганиш купчилик илмий изланишларнинг асосини ташкил этади.

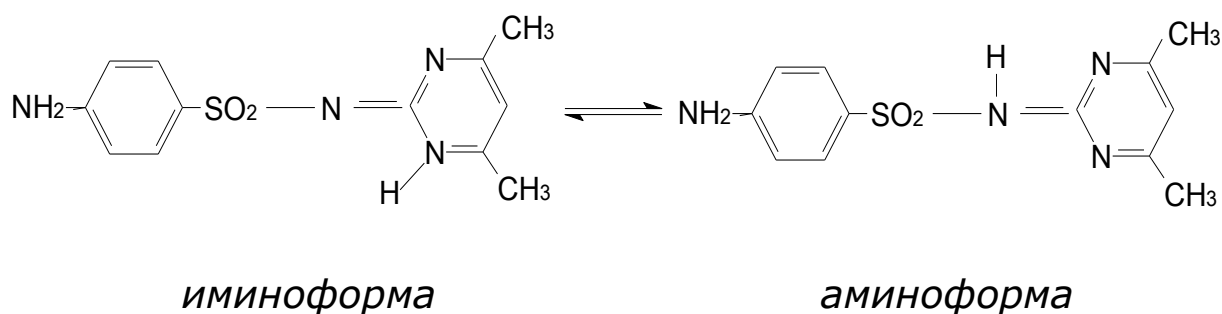
Ni бирикмаларининг ишлатилиши. Бу металллар қора ва рангли металллар саноатининг асосини ташкил этувчи турли қотишмалар олишда асосий хом-ашёлар қаторига киради.

$\text{Ni}(\text{II})$ нинг кўпчилик бирикмаларида турли сондаги тоқ электронларнинг бўлиши уларнинг турли магнето-кимёвий хоссага эга бўлишига ва улар бирикмаларини радио ва электрон техникада аниқ ишловчи ўлчов асбобларида ишлатилишига кенг йул очиб беради.

Никель (II) тузларининг ноорганик ва органик асослар билан комплекс бирикмалари олинган бўлиб, уларда никель (II) иони учун ўткир яшил ранг хос бўлиб, бу унинг комплекс бирикмаларида ҳам кузатилади.

Никель (II) нинг сульфаниламид билан комплекс бирикмалари синтези ва тадқиқоти [3] да берилган бўлиб, комплекс бирикмаларнинг синтез усуллари, элемент анализ натижалари, термик хусусиятлари келтирилган. Шунингдек донор атомларнинг координация усуллари ИҚ-спектроскопик усулда ўрганилган. Никель лиганд билан $ML_2 \cdot 3H_2O$ таркибли комплекс ҳосил қилади.

Мазкур ишда ўрганилган гетероциклик сульфаниламидлар икки хил таутомер шаклда бўлиши келтирилган:

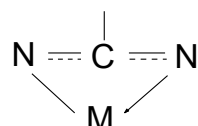


Лиганд фрагментлари ва функциональ гуруҳлар иштирокида координацион боғ ҳосил бўлишини эркин лиганд ва комплекс бирикмаларнинг ИҚ-спектрларини қиёслаш орқали ўрганилган.

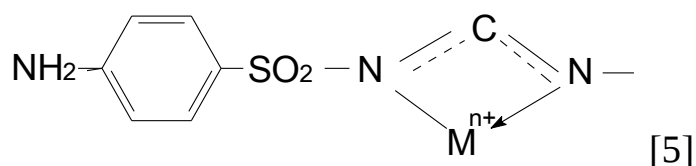
Бирикмадаги бирламчи аминогуруҳнинг валент тебраниш частотаси $3200-3500\text{ см}^{-1}$, деформацион тебраниши эса $1620-1640\text{ см}^{-1}$ соҳада кузатилган. Металларнинг ушбу лиганд билан комплексларининг спектрида валент ва деформацион тебраниш частоталари сезиларсиз ўзгаради. Бу эса комплекс ҳосил бўлишида NH_2 -гуруҳи иштирок этмаслигидан далолат беради. Маълумотларга кўра сульфаниламид таркибидаги имин форманинг пиримидин фрагменти $915-1000\text{ см}^{-1}$ соҳада, амин фрагменти эса $840-870$ ва $1000-1100\text{ см}^{-1}$ соҳада интенсив чизиқ беради. Кристалл ҳолдаги комплекс спектрида имин фрагментининг тебраниш чизиғи $932-971\text{ см}^{-1}$ соҳада бўлиб, эркин лиганд спектрига

нисбатан $15-35\text{ см}^{-1}$ га юқори частотали соҳага силжийди. Бундан келиб чиқадики, комплекс таркибида лиганд имин формада бўлади. Комплексининг ИҚ-спектрида сульфон гуруҳ (SO_2) нинг симметрик ва антисимметрик валент тебраниши $1129-1149$ ва $1294-1300\text{ см}^{-1}$ соҳага мос келади. Координацияланишда сульфон гуруҳ сульфоксидга ўтмайди. Бунда $\nu(\text{SO}_2)$ чизиқлари спектрда кузатилмайди. SO_2 -гуруҳнинг комплекс ҳосил бўлишда қатнашиши тўғрисида шу гуруҳнинг частоталар максимуми нисбати ν_s/ν_{as} бўйича хулоса қилиш мумкин. Маълумки, улар орасида чизиқли кўринишдаги боғлиқлик мавжуд: $\nu_s(\text{SO}_2) = 0,86 - 0,88 \nu_{as}(\text{SO}_2)$. Келтирилган ИҚ-спектр маълумотлари SO_2 – гуруҳнинг координацияланишда иштирок этишини инкор этади [4].

Сульфаниламидларнинг кислота-асосли хоссаларидан келиб чиқиб, шунингдек, ИҚ-спектроскопия ва рентгенэлектрон спектр натижалари асосида қуйидаги таутомер шаклдаги тўрт аъзоли хелат халқа ҳосил қилади:



Имин гуруҳдаги NH-боғи кислоталиги аминогуруҳдаги NH-боғига нисбатан беш баробар кўпроқ. Бундан ташқари сульфогуруҳнинг асосли хоссаси унинг электрондонорлик хоссасини бирдан камайтиради. Шунга кўра бу комплекс учун қуйидагича тузилиш таклиф этилган.

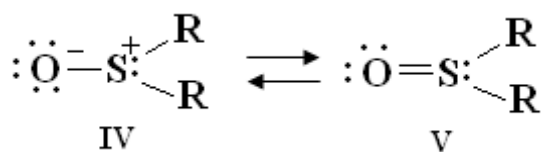


Мочевина комплексларининг ИҚ - спектрларини биринчи бўлиб Пенленд ва унинг ҳамкасблари ўргандилар. Бунда координация кислород ёки азот атомлари орқали бўлинишини кўрсатиб ўтдилар [6].

Агар координация азот атомлари орқали содир бўлса, II ва III тузилишлар кичраяди. Бу **CO** гуруҳнинг валент тебранишлар частотасининг ортиши ва **CN** боғи валент тебранишлар частотасининг камайишига боғлиқ. Агар координация кислород орқали содир бўлса, I тузилиш камаяди. Бунда **CO** боғи валент тебранишлар частотаси камаяди, лекин **NH** боғида сезиларли ўзгариш кузатилмайди. **Fe(III)**, **Zn(II)**, **Cu(II)** ионларида координация кислород атомлари орқали боради.

Ямачути ва ҳамкасблари ИҚ-спектроскопия усули ёрдамида тиомочевина комплексларида **[(NH₂)₂CS]** нинг металллар билан (*Rt*, *Pd*, *Zn* ва *Cu*) **M-S** боғи ҳосил бўлишини ўргандилар, бунда **CN-** боғи валент тебранишлар частотаси ортиб, **CS-** боғи валент тебранишлар частотаси камайиши, **NH-** боғи валент тебранишлар частотаси ўзгармаслигини кўрсатиб бердилар. **M-S** боғи валент тебранишлар чизиғи 300-200 см⁻¹ интервалида бўлиши узун тўлқинли ИҚ - спектроскопияда аниқланди [7].

Коттон ва ҳамкасблари сульфоксидли комплексларнинг ИҚ - спектрларини ўрганиб, координация кислород ва олтингугурт атомлари содир бўлишини аниқлади. Сульфоксидларнинг электрон тузилишини қуйидаги резонанс гибрид тузилиш билан кўрсатиш мумкин.



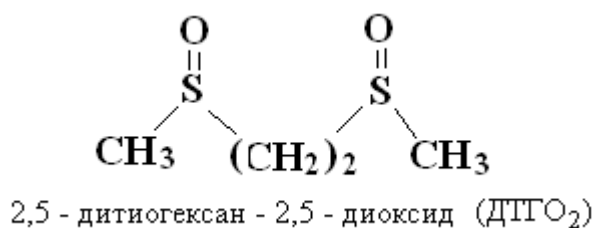
Агар координация кислород атоми орқали содир бўлса (**S=O**) боғи частотаси камайиши ҳисобига V тузилиш кичиклашади. Шунга кўра

Mn(II), Fe(II, III), Zn(II), Cu(II), Cd (II) металлари комплексларида координация кислород атоми орқали содир бўлади [8].

Агар координация кислород атоми орқали содир бўлса $\nu(S=O)$ частота камайиши хисобига V тузилиши кичиклашади. Шунга кўра ***Mn (II), Fe (II, III), Ni(II), Cu(II), Zn(II)*** металлари комплексларда координация кислород атоми орқали содир бўлиб, ***DMCO*** даги $\nu(S=O)$ боғи частотаси $960-910\text{ см}^{-1}$ соҳасида кузатилади. Берни ва Уэбер ***[M(DMCO)₆]ⁿ⁺*** ионидаги $\nu(MO)$ частотасининг ўзгариш қаторини қуйидагича кўрсатиб бердилар:

<i>M =</i>	<i>Cr(III),</i>	<i>Cu(II),</i>	<i>Co(II),</i>	<i>Zn(II),</i>	<i>Fe(II),</i>	<i>Mn(II)</i>
<i>ν(MO), cm⁻¹</i>	529 >	444 >	436 >	431 >	438 >	418

[M(ДТГО₂)₃]²⁺ да (***M=Co(II), Cu(II), Mn(II)***) ва бошқа металллар кислород атоми орқали координацияланади, шунга кўра $\nu(S=O)$ чизиғи $40-22\text{ см}^{-1}$ да кузатилади. Эркин лиганд частотаси $1055 - 1015\text{ см}^{-1}$ да кузатилади [9].



Цианокомплексларнинг спектрларини ўрганиш бўйича ишлар қатори ва бу тадқиқотлар натижаларини Шарп, Гриффит, Риго ва Турго, Джонс ва Свенсон ишлари умулаштиради. $\nu(CN)$ тебранишлар частотаси металнинг

- 1) электроманфийлиги,
- 2) оксидланиш даражаси ва
- 3) координацион сонига боғлиқ.

$Na_2[Ni(CN)_4]$, KCN ва KF дан иборат эритмани УБ - ва ИК-спектрларини ўрганиш шуни кўрсатадики, эритмада $[Ni(CN)_4]^{+2}$ ва $[Ni(CN)_5]^{3+}$ ионлари мувозанатда бўлади [10].

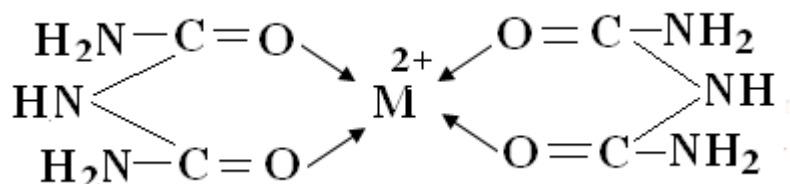
Шунингдек куйида металлларнинг баъзи кислота амидлари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалари ҳам келтирилди. Жумладан, аллофанамид амфотер бирикмалар қаторига кириб, кўпгина комплекслар ҳосил қилиш қобилиятига эга. У кучли кислоталарнинг иккиламчи тузлари билан кучсиз асосли хоссасини намоён қилади. Сувли эритмада барқарор. Шунга доир ишларни кўрадиган бўлсак биринчи бўлиб Шифф препаратив усулда молекуляр бирикма олди [11]. Унинг умумий формуласи куйидагича:



бу ерда $Me = Mn, Co, Cu, Zn, Cd, X$ эса Cl_2, SO_4^{2-}

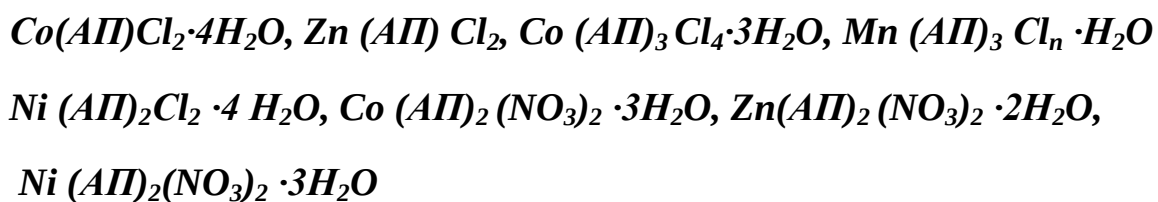
Крюзер монографиясида 1956 йилгача бўлган ўтувчи металллар тузларининг аллофанамиднинг турли компонентлари билан таъсирлашиши бўйича бажарилган ишлар умумлаштирилган. Охириги йиллардаги ишларни умумлаштириб, шундай хулосага келиш мумкинки, аниқса кўп сонли ишлар аллофанамиднинг мис, никель ва кобальтнинг галогенидлари билан таъсирлашишига бағишланган [12].

Муаллифлар сувли эритмада секин буғлатиш йўли билан бивалентли металл тузларининг қйидаги комплексларини олдилар. $CdCl_2 \cdot 2AD$ (AD -аллофанамид) $NiCl \cdot 2AD$, $SnSO_4 \cdot 2AD$, $NiSO_4 \cdot 2AD$. Олинган бу бирикмаларнинг кристаллографик маълумотлари рентгенструктур тадқиқотлар ёрдамида олинган. Муаллифлар синтез қилган комплексларда металл атоми бидентатли амид молекуласи билан кислород атоми орқали координацияланади [14].

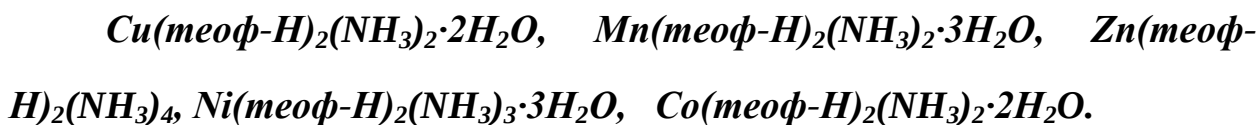


Селенокарбамид тиокарбамидга ўхшаб металллар тузлари билан мустаҳкам комплекслар ҳосил қилади. Биринчи бўлиб селенокарбамиднинг металллар тузлари билан комплекс ҳосил қилишини 1886 йил Вернаил аниқлади. У $HgCl \cdot 2CSeN_2H_4$ ва $AgCl \cdot 2CSeN_2H_4$ таркибли комплексларни препаратив синтез қилди [15].

Э.В.Хлистунов ва бошқалар индивидуал ҳолатдаги $Ca(NO_3)_2 \cdot 4CSeN_2H_4$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 4CSeN_2H_4$ бирикмаларини ажратдилар. Эркин селенокарбамид ва олинган **Co(II)** ва **Cu(II)** бирикмаларининг ИК - спектрлари таққосланганда координация селенокарбамиддаги селен атоми орқали содир бўлишини кўрсатди. Ацетонли муҳитда амидопирин (**АП**) **Co (II)**, **Zn (II)**, **Mn (II)** ва **Cu (II)** хлорид ва нитратлари билан қуйидаги таркибли маҳсулотлар ҳосил қилади [16].



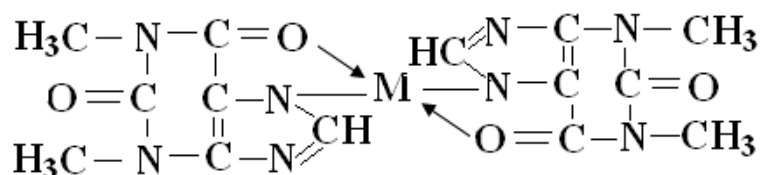
Теофиллиннинг натрийли тузи билан мис (II), марганец (II), рух (II) ва кобальт (II) хлоридлари чўкмасини аммиакнинг сувли эритмасида ювгандан сўнг қуйидаги таркибли бирикмалар ҳосил қилади:



M(меоф-Н) таркибли комплекс бирикмаларнинг ИҚ - спектрлари ўраганилганда (M_r Cu (II) Mn(II) Co(II) Ni (II) Zn (II)) уларнинг тузилиши

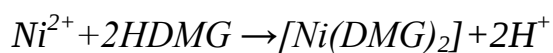
Ўхшаш эканлиги аниқланди. Комплекслардаги $\nu(\text{C}=\text{O})$ нинг паст частотали ИҚ - спектр чизиклари, эркин теофиллиндагидан фарқ қилади. Бу металлларнинг карбонилдаги кислород орқали координацияланиши билан боғлиқ. Эркин теофиллиннинг спектри 3130 см^{-1} интенсив чизикда кузатилади. **N-H** боғининг валент тебраниши комплекс бирикма спектридан йўқолади.

Бундай ўзгариш **N-H** боғидаги водород ҳаракатчан бўлиб, металл билан алмашилиш натижасида мустаҳкам 5 аъзоли халқа ҳосил бўлиши билан боғлиқ [17].

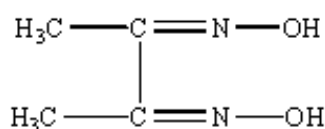


Икки валентли металлларнинг хлорид ва нитратлари билан амидопириннинг ҳосил қилган комплекс бирикмалари ИҚ - спектрлари ўхшашдир. Эркин амидопириндаги карбонил гуруҳнинг валент тебранишлар чизиғи 1670 см^{-1} соҳада жойлашган комплекс бирикмалардаги бу чизик кам частотали соҳада ўзгаради. Бу эса координация карбоксил гуруҳдаги кислород орқали содир бўлишини кўрсатади. Амидопириннинг спектри 2785 см^{-1} соҳада интенсив чизик беради. Бу **N-H** гуруҳига боғлиқ холда юзага келади. Комплекс ҳосил бўлиш интенсивлиги чизиғи юқори частотали соҳада камаяди. Бундан кўриниб турибдики халқадаги учламчи азот лигандда металнинг координацияланишини таъминлайди, бунда беш аъзоли металл халқаси ҳосил бўлади.

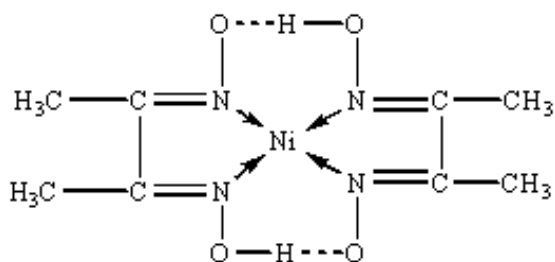
Ni^{2+} ионлари диметилглиоксим билан сувли эритмада, сувда ёки аммиакли сувда оз эрийдиган, минерал кислоталарда эрувчан қизил ивиқ чўкма ҳосил қилади:



Бу тенгламада HDMG – диметилглиоксим молекуласининг ихчам формуласи. Комплексининг структура тузилиши қуйида келтирилган. Чўктириш сујултирилган, аммиакли эритмаларда рН=8-9, олиб борилади. Комплекс жуда барқарор: унинг барқарорлик доимийсининг логарифми $\lg\beta=17,32$. Реакциянинг сезгирлиги жуда юқори ($m=0,16\text{мкг}$, $V_{\text{lim}}=3\cdot 10^5$ мл/г). Диметилглиоксим сувда оз эриши сабабли унинг сувда эрувчан икки натрийли тузини ишлатиш тавсия этилади. Металларнинг диметилглиоксим билан ҳосил қилган



комплексларида яна мураккаброқ металллик халқалар ҳосил бўлади. Масалан, никель (II) комплексида



Бу ерда нуқталар билан ички молекуляр водород боғлар тасвирланган. Бу нейтрал комплекс (никелдиметилглиоксим) сувда оз эрувчан қизил рангли бирикма никель (II) ни аниқлашда қўлланади. Бу комплекс бирикма лола рангли ва сувда деярли эримаслиги, захарсизлиги сабабли аёллар лаб зийнати (помадаларини) тайёрлашда ҳам ишлатилади. Олти аъзолик хелат халқали комплексларга нисбатан беш аъзолик хелат халқали комплексларнинг барқарорлиги юқори.

**2-жадвал. Халқасиз аммиакли ва халқали этилендиаминли никель
(II) комплекслари барқарорлик доимийлари β ни солиштириш.**

Реакциялар	$\lg\beta$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	5,0
$\text{Ni}^{2+} + 4\text{H}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	7,87
$\text{Ni}^{2+} + 6\text{H}_3 = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	8,61
$\text{Ni}^{2+} + \text{En} = [\text{NiEn}]^{2+}$	7,51
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{En} = [\text{NiEn}_2]^{2+}$	13,86
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{En} = [\text{NiEn}_3]^{2+}$	18,28

II. Танланган объект ва тадқиқот усули

II.1. Реактивлар, асбоблар, тадқиқот усуллари

Синтезда ишлатилган реактивлар тозаланган ва тозалик даражаси кимёвий анализ йўли билан текширилган. Олинган экстрагентлар таркибидаги азот ва олтингургут миқдори Кьельдал усули билан аниқланди. Бунда катализатор сифатида Pb (II) тузларидан фойдаланилди. Компонентларнинг суюқланиш ҳарорати маълумотномадаги катталиклар билан таққосланади.

Қизил фосфор, анализ учун тоза;

Олтингургут кукуни, тоза;

Ўювчи натрий, натрий сульфат,

Тетраэтиламмоний хлорид, анализ учун тоза;

Сув икки марта қайта дистилланган;

Хлороформ, диэтил эфир, кимёвий тоза;

25 % ли HCl эритмаси;

Изоамил спирт, абсолют этил спирт, анализ учун тоза;

Никель сульфатнинг стандарт эритмаси, 1 мл да 10 мкг никель бор.

0,4786 г кимёвий тоза $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ олиниб ва 2-3 мл концентрланган H_2SO_4 қўшиб ҳажми 1 л бўлгунча сув билан суюлтирилди. Ҳосил бўлган эритмадан 10 мл олиб 100 мл ли ўлчов колбасига солиб чизигига суз куйилди.

Олинган экстрагентда никель (II) тузларининг экстракциясини ўрганишда тузларининг 0,1 нормалли эритмаси олинди. Унинг концентрацияси трилонометрик титрлаш ва КФК-2М фотоколориметрида оптик зичликни ўлчаш орқали аниқланди. Экстракция натижасида ҳосил бўлган комплекс бирикма таркиби, марказий ионнинг лиганддаги координацияси тебраниш спектрлари орқали, термик барқарорлиги ва

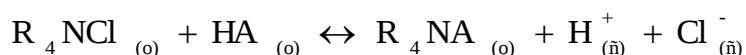
баъзи моддаларнинг электрон спектрлари ўрганилди. Олинган натижалар адабиётлардаги келтирилган катталиклар қийматларига таққосланади.

Экстракция даражасини аниқлашда фазалардаги моддалар миқдори экстракцион – спектрофотометорик усулда СФ-46 спектрофотометрида даражали график ёрдамида аниқланди.

Синтез қилинган бирикмалар ва лигандларнинг ИҚ-ютилиш спектрлари спектрофотометр ИР-20 билан $400-4000\text{ см}^{-1}$ оралиғида ва $200-4000\text{ см}^{-1}$ диапазонда аниқланади. Комплекс бирикмаларнинг термик анализи Паулик-Паулик-Эрдей системали дериватограф билан 6-10 град/мин тезликда 0,05 г ҳамда 0,10 г тортилган ҳолатида текширилган. Бунда гальванометр сезгирлиги Т-500-1000; ТГ-50,100; ДТА – 1/5, 1/10%; ДТГ-1/10, 1/20 га тенг. Анализ атмосфера шароитида ажралиб чиққан газ аралашмасини сув ҳайдовчи насос ёрдамида доимий ҳайдаб туриш йўли билан олиб борилди.

II.2. Бинар экстрагентлар синтези ва уларнинг хоссалари.

Бинар экстрагентларни синтез қилиш учун органик фаза таркибида органик асос ва органик кислота тузи аралашмаси бўлган системалардан фойдаланилди. Масалан, тўртламчи аммоний асоси хлоридининг фазалараро мувозанати қуйидагича ёзилади:



Бу тенглама умумий кўринишда ёзилган бўлиб, қўшимча таъсирлар, масалан, органик кислоталарнинг минерал тузлари ва ТАА ларининг органик тузлари билан водород боғ ҳосил қилиши, ассоциация, гидратация ва бошқалар ҳисобга олинмаган.

Юқоридаги реакция тенгламасига мувофиқ, бинар экстрагент ҳосил бўлиш константаси қуйидаги кўринишда ифодаланади:

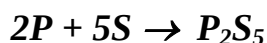
$$\hat{E}_{A.Y.} = \frac{C_{R_4NA_{(o)}} a_{H_{(n)}^{+}} C_{Cl_{(n)}^{-}}}{C_{R_4NCl_{(o)}} C_{HA_{(o)}}} \cdot \frac{\gamma_{R_4NA_{(o)}} \gamma_{Cl_{(n)}^{-}}}{\gamma_{R_4NCl_{(o)}} \gamma_{HA_{(o)}}}$$

Бинар экстрагентлар учун эритувчи сифатида бир исмли органик кислоталар ишлатилганда ТАА нинг таркибида эквивалент миқдорда ишқор бўлган эритмалари аралаштирилади (ортиқча миқдордаги ишқордан фойдаланилганда ҳосил бўлган натрийли тузлар сувли эритмаларда кўпроқ эрийди).

ТАА нинг диалкилдитиофосфатини олиш учун ДЭДФК нинг калийли тузидан фойдаланилганда фазаларнинг ажралиши қийинлашади. Бунда органик эритувчини суюлтирилган ишқор эритмаси билан ювиш талаб этилади. ДЭДФК нинг калийли тузи синтез қилингандан сўнг аралашмалардан тозаланади.

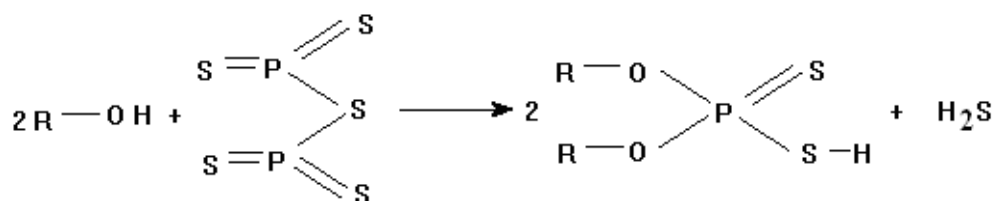
II.3. Триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат синтези

Фосфор (V)-сульфид P_2S_5 нинг олиниши. Фосфор (V)-сульфидни синтез қилиш учун 160 г олтингугурт кукуни 62 г куруқ қизил фосфор кукуни билан аралаштирилди. Аралашма иссиқликка чидамли пробиркага солиниб секинлик билан газ горелкасида қиздирилди.



Калий диэтилдитиофосфатнинг олиниши. Диалкилдитиофосфат кислоталар фосфор (V)-сульфиднинг тегишли спиртлар билан таъсирлашишидан олинди. Спирт қуритилди ва дефлегматорда қиздирилди. Биринчи қисм ташлаб юборилди, қиздириш охиригача давом эттирилмади. Қиздиришда ҳарорат назорат қилинди.

Фосфор (V)-сульфид кукун ҳолигача майдаланиб тарозида тортиб олинди, сўнгра, қайтар совуткич билан жиҳозланган колбага солинди ва 230 мл куруқ диэтил спирт оз-оздан аралаштирилди. Реакция совукда бошланади. Реакция давомида H_2S ва иссиқлик ажралди. Реакция интенсивлиги пасайгач секинлик билан сув ҳаммомида қиздирилди. Бунда газ ажралиши кучайди. Шундан сўнг реакцион аралашма 14 соат давомида тиндирилди. Ҳосил бўлган қора мойсимон масса филтрланди. Филтратга тенг ҳажмда сув қўшилиб, жадал аралаштирилди ва сувли лойка эритма қаватларга ажратилди. Қодик абсолют эфирда эритилиб, реакцияга киришмаган фосфор (V)-сульфид филтрлаб ажратилди. Дитофосфат кислотанинг эфирли эритмаси калий карбонат эритмаси ёрдамида нейтралланди. Ҳосил бўлган калий дитиофосфат чўкмаси филтрланиб, абсолют эфир билан ювилди. Қолдиқ ацетонда эритилди ва ортикча калий карбонат филтрланди. Ацетонли эритма қуригунча буғлатилди ва калий дитиофосфатнинг мойсимон қолдиғи бир неча марта абсолют эфир билан ювилди. Бу жараённинг реакция тенгламаси қуйидагича:



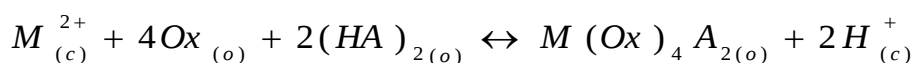
Тадқиқотлар учун бинар экстрагент сифатида ТАА ва кучли органик кислотадан ҳосил бўлган тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат танланди. Бинар экстрагент қуйидаги методика бўйича синтез қилинди: дастлабки моддалар - калий ДЭДФ (6,45 г) ва тетраэтиламмоний хлорид (8,84 г) тортимлари 1:1 мол нисбатда олиниб 100 мл хлороформда эритилди ва 100 мл ўювчи натрийнинг 0,1 М эритмаси қўшилиб 10 минут давомида чайқатилди. Сўнгра нейтрал муҳит ҳосил бўлгунча сув билан органик фаза ювилди. Хлороформ 40°C да 5 соат давомида ҳайдаб олинди. Реакцион система 25°C гача совутилгандан сўнг, олинган модда (текис оқувчан масса) вакуумли эксикаторда қуритилди (қуритувчи CaCl₂, H₂SO₄). Олинган бинар экстрагент қайта кристаллаш учун диэтил эфирга солинди ва қайнаш ҳароратигача қиздирилиб тўлиқ эритилди. Эритма совутилиб, чўкма Бюхнер воронкасида филтрланди. Олинган модда вакуум остида қуритилди. Маҳсулот унуми 85%.

Термогравиметрик анализдан фойдаланиб бинар экстрагент таркибида эритувчи ва боғланган сув йўқлиги аниқланди.

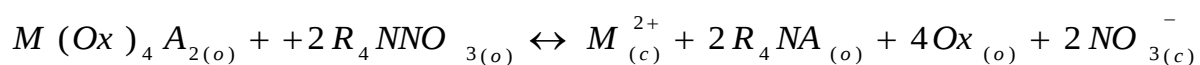
II.4. Никель (II) нинг триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат билан координацион бирикмаси синтези

Никелнинг бинар экстрагентларда сульфат ва нитрат кислотали эритмалардан экстракцияси. Бинар ва нейтрал экстрагентлар аралашмасидан иборат системаларни металлларни концентрлаш ва ажратиб олиш учун қўллаш мумкин. Нейтрал экстрагентлар металллардан бирининг атомлари билан координацияланиб, мустаҳкамроқ комплекс ҳосил қилса, металл атомларининг тақсимланиш коэффициенти ортади. Никелни бинар экстрагент ва гептанальдоксим аралашмаси билан экстракциялаганда шу нарса маълум бўлдики, металллар экстракцияси рН қийматига боғлиқ эмас ва тузлар экстракцияси $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 > \text{NiCl}_2 > \text{NiSO}_4$ қаторда камайиб боради.

Органик фазада органик кислоталар концентрацияси ортиши билан бир асосли монокарбон кислоталарнинг альдоксим ва R_4NA билан таъсирлашиб HA_nOx ва $\text{R}_4\text{NA}_m\text{HA}$ типдаги бирикмалар ҳосил қилиши ҳисобига тақсимланиш коэффициенти камаяди. Никелнинг энг юқори тақсимланиш коэффициентига нитрат кислотали эритмалардан ТАА нинг алкилкарбоксилатлари билан альдоксимлар аралашмаси ёрдамида экстракциясида эришилган [48]. рН қийматининг юқори соҳасида металлларнинг бинар экстрагент ва оксим аралашмасида экстракцияси катионалмашиниш механизми бўйича боради:



$M(\text{Ox})_4\text{AB}$ (масалан, В - нитрат) типдаги оралик комплекслар органик фазада ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Никелни органик фазадан сувга бинар механизм бўйича мустаҳкам туз ҳосил қилиб ажратиб олиш мумкин:



Демак, бинар экстрагентларнинг альдоксимлар билан аралашмасидан фойдаланилганда, тақсимланиш коэффициенти никель атомининг альдоксим

молекуласи билан координацияси ҳисобига бинар экстрагентлар иштирокида ортади. Бошқа тарафдан, фақат альдоксимга нисбатан, бинар экстрагентлар иштирокидаги системадаги органик фазадан металллар рээкстракцияси осонлашади. Никелнинг янада концентрланган рафинатини олиш учун аммиак ва аммоний карбонат аралашмасидан фойдаланиш зарур [49].

Синтез қилинган бирикмаларнинг экстракцион хоссаларини экстракцион — спектрофотометрик усуллар ёрдамида ўрганилди.

Экстракцияни аниқланган оптимал шароит ёрдамида, оғзи тикин билан ёпилган пробиркаларда, 30 минут давомида чайқатиш йўли билан олиб борилди. Текширилаётган эритмаларда металлларнинг миқдори $0,1 \cdot 10^{-4}$ — $0,1 \cdot 10^{-8}\%$ ни ташкил қилди. Метални экстрагент эритмаси билан хлороформ — изоамил спирти аралашмаси (1:1) нисбатида экстракция қилинди. Фазалар қаватларга ажралгач, органик ва сувли фазадаги металнинг миқдорини спектрофотометрик усул билан аниқланди. Агар органик ва сувли фазалардаги ҳосил бўлган турли комплекс бирикмалар тузилишини эътиборга олинмаса, у ҳолда тақсимланиш коэффиценти D , элементнинг органик фазадаги умумий активлигининг сувли фазадаги активлигига нисбатига тенг бўлади:

$$\mathfrak{D} = A_{\text{орг}} / A_{\text{сувли}}$$

Иккала фаза ҳажмлари тенг бўлганда экстракция унуми куйидаги формула ёрдамида ҳисобланади: $R = 100 \cdot D / (1 + D)$

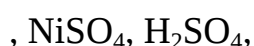
Тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат Ni (II) иони учун экстрагент сифатида синаб кўрилди. Ni метали бу моддалар ёрдамида сульфат кислотанинг $0,1$ — $1,0 \text{ M}$ эритмаларидан яхши экстракция қилинади. H_2SO_4 нинг концентрацияси янада ортиши билан бу металлларнинг тақсимланиш коэффиценти камаяди, яъни ион алмашиниш реакцияларидагидек,

муҳитнинг кислоталилиги ортиши *B* нинг камайишига олиб келади. Муҳитнинг кислоталилиги ортиши билан металнинг ажралиб чиқиш даражаси ортади.

Олинган натижалар тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфатнинг Ni (II) иони учун сульфат кислота эритмаси муҳитида реагент сифатида ($C(H_2SO_4)=0.1-8,0\text{ M}$, $R\%=98-99$) фойдаланиш мумкинлигини кўрсатади.

Никель (II) ионининг триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфат координацион бирикма ҳосил қилиш реакцияси кимёсини ўрганиш.

Комплекс ҳосил қилиш реакциялари кимёсини ўрганиш учун экстракцион-спектрофотометрик усул қўлланилди. Ni (II) металининг тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат билан спектрофотометрик реакциясининг оптимал шароитини аниқлаш учун $Me - K_{\text{реагент}}$ комплексининг дастлабки ютилиш спектри ўрганилди ва реакциянинг сезгирлиги Сендел усули бўйича аниқланди. Оптик зичлиги ўлчанадиган экстрактни тайёрлаш учун қуйидаги туз ва кислота эритмаларидан фойдаланилди:



Тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат Ni (II) иони учун экстрагент сифатида қўлланилди. Экстракцияни оғзи тикин билан ёпиладиган ажратгич воронкада олиб борилди. Никельнинг реагент билан ҳосил қилган комплекси эритмаларида чайқатиш 3 минут давом эттирилганда оптик зичликнинг энг юқори қийматига эришилди.

Экстракция қилиш учун Ni (II) тузи эритмасидан ҳамда реагентдан икки марта ортиқча олинди. Текширилаётган эритмаларда металл миқдори $0,5-10^{-5}$ - $1,0-10^{-5}$ моль/л ни ташкил қилди. Никелни экстрагент эритмаси билан

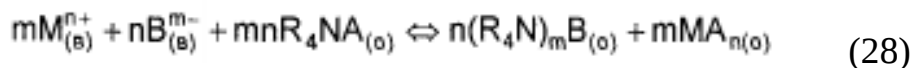
хлороформ ва изоамил спирти аралашмасида H_2SO_4 ли эритмалардан экстракция қилинди.

Фазалар қаватларга ажралгач, органик фазадаги металлнинг миқдорини реагентнинг таққослаш эритмасига нисбатан экстракцион-спектрофотометрик (СФ —46) усул билан аниқланди.

III. Олинган натижалар таҳлили

III.1. Баъзи металллар тузлари бинар экстракциясининг миқдорий тавсифи.

Тузларнинг бинар экстракциясини қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:



28-тенгламага мувофиқ, тузлар бинар экстракциясининг константаси қуйидагича ифодаланади:

$$K_{M_mB_n} = \frac{C_{(R_4N)_mB_{(o)}}^n \cdot C_{MA_{n(o)}}^m}{C_{M_{(B)}}^{n+} \cdot C_{B_{(B)}}^{m-} \cdot C_{R_4NA_{(o)}}^{mn}} \cdot \frac{\gamma_{(R_4N)_mB_{(o)}}^n \cdot \gamma_{MA_{n(o)}}^m}{\gamma_{M_{(B)}}^{n+} \cdot \gamma_{B_{(B)}}^{m-} \cdot \gamma_{R_4NA_{(o)}}^{mn}} \quad (29)$$

Сувли (ишқор иштирокисиз) ва органик фазадаги $(mC_{MA_{n(o)}} = C_{(R_4N)_mB_{(o)}})$ катион ҳамда анионлар стехиометрик нисбатда бўлганда, (29)-тенгламадан экстракция изотермасини ҳосил қиламиз:

$$C_{M_mB_n(o)} = K_{M_mB_n}^{1/n+m} \cdot C_{R_4NA(o)}^{nm/n+m} \cdot C_{M_mB_n(a)}^{m+n} \cdot \gamma_{\pm} \quad (30)$$

Нейтрал экстрагентларда тузлар экстракцияси ва координацион экстракция учун изотерма тенгламаси қуйидагича ёзилади:



$$C_{M_mB_n(o)} = K_{M_mB_n} \cdot C_{L(o)}^p \cdot C_{M_mB_n(a)}^{m+n} \cdot \gamma_{\pm}^{m+n} \quad (32)$$

(30) тенгламадан шу нарса келиб чиқадики, тузларнинг бинар экстракцияси чизиқли хусусиятга эга бўлиб, катион ва анион зарядига боғлиқ эмас. Бу далил жуда кам концентрация соҳасида ҳам тузларнинг бинар экстракцияси катта самавра беришини кўрсатади. Бу шароитда нейтрал экстрагентнинг тақсимланиш коэффициенти кичик бўлади.

Тузларнинг бинар экстракциясида ишқор иштирок этса, катион ва анионларнинг тақсимланиш коэффициенти бир-биридан фарқ қилиб, қуйидаги тенглама билан ёзилади:

$$D_M = \frac{C_{MA_n(o)}}{C_{M(o)}} = \frac{\bar{K}_{M_nB_n}^{1/m} \cdot C_{B(o)}^{n/m} \cdot C_{R_4NA(o)}^n}{C_{(R_4N)_mB(o)}^{n/m}} \quad (33)$$

$$D_B = \frac{C_{(R_4N)_mB(o)}}{C_{B(o)}} = \frac{\bar{K}_{M_nB_n}^{1/n} \cdot C_{M(o)}^{m/n} \cdot C_{R_4NA(o)}^m}{C_{MA_n(o)}^{m/n}} \quad (34)$$

(33)-тенгламадан кўриниб турибдики, бинар экстракция органик кислоталарнинг катион алмашилиш экстракциясидан фарқ қилиб, металлларнинг тақсимланиш коэффициентлари муҳит рН-ига боғлиқ эмас.

(33) ва (34)-тенгламаларга мувофиқ, катион ва анионларнинг тақсимланиш коэффициентлари ўзаро боғлиқ, яъни бинар экстракциянинг ион алмашилиш жараёнларидан яна бир фарқи $\lg D_M$ нинг $\lg D_B$ га боғлиқлик оғиш бурчаги катион ва анионлар заряди нисбатига тенг:

$$m \lg D_M = \lg \bar{K}_{M_nB_n} + nm \lg C_{R_4NA(o)} - n \lg D_B \quad (35)$$

Никель ва кобальтнинг нитратли эритмалардан ди (2-этилгексил) дитиофосфат тетраоктиламмоний билан бинар экстракциясида тақсимланиш бўйича маълумотлар (35) тенгламага мос келади. Бунда катион ва анионлар зарядлари нисбатига кўра оғиш 2 га тенг.

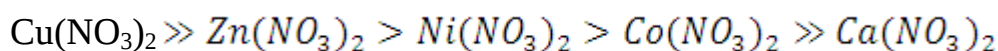
Бинар экстракцияда ишқор таъсиридан худди сувли фаза каби органик фазада ҳам экстракция маҳсулотлари нисбатини ўзгартириш йўли билан фойдаланиш мумкин. Системага металлларнинг минерал тузлари ёки тегишли органик тузлар қўшилиши бинар экстракцияда муҳим аҳамиятга эга.

Бинар экстрагент таркибининг унинг экстракцион қобилиятига таъсири
Тузлар бинар экстракцияси константасининг дастлабки сиистеманинг физик-кимёвий хоссаларига боғлиқлиги асослаб берилган /1/.

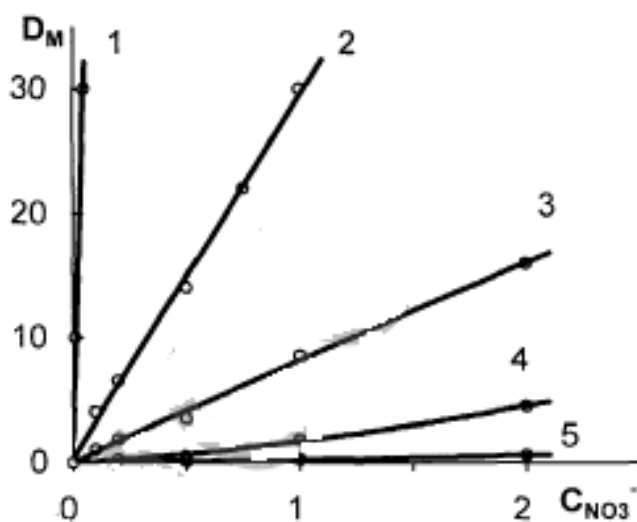
$$K_{M_nB_n} = \frac{K_{HA}^{mn} \cdot K_{M-H}^m \cdot K_{B-OH}^n}{K_a^{mn} \cdot K_{A-OH}^{mn}} \quad (36)$$

Бу ерда M_{M-H} -системадаги органик кислотанинг водород катионлари билан металл катионларининг алмашилиш константаси.

(36)-тенгламадан кўриниб турибдики, турли металллар экстракцияси учун олинган бинар экстрагент таркибидаги анионга кўра тузлар экстракцияси константаси алмашилиш константасидан $K_{M.H}$ дан аниқланади. Бунда экстракцияланиш тартиби каби танловчанлик ҳам фақат органик кислота табиатига боғлиқ бўлади ва дастлабки органик кислоталар учун катион алмашилиш экстракцияси қаторига мос келиши керак. Турли металллар нитратларининг ди-(2-этилгексил)дитиофосфат тетраоктиламмонийда бинар экстракцияси натижалари куйидаги 5-расмда тасвирланган. Тузларнинг экстракцияланиши:



қаторида уларнинг индивидуал диалкилдитиофосфат кислотада экстракцияланиш қаторига мос ҳолда камайиб боради.



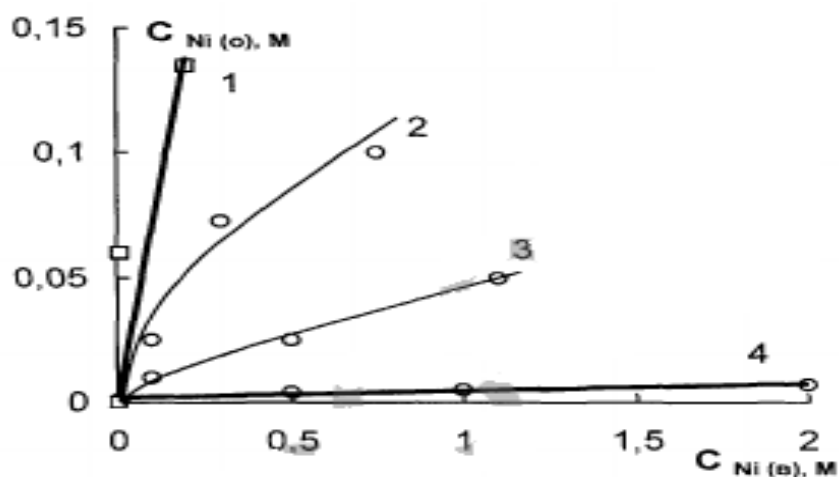
4-расм. Cu(1), Zn(2), Ni(3), Co(4), ва Ca(5) нитратларининг тетраоктиламмоний ди (2-этилгексил) дитиофосфатнинг толуолдаги 2,2М эритмасида экстракцияси. Металлар концентрациялари. М: 0.05 (Cu^{2+} , Ca^{2+}); 0.03 (Zn^{2+}); 0.02 (Ni^{2+} , Co^{2+}).

Бошқа томондан тегишли металлнинг турли анионлар билан ҳосил қилган тузлари экстракциясида экстракцияланиш $K_{B.OH}$ константа қиймати дан аниқланади. Буни тажриба натижалари ҳам исботлайди [1], бунда никелнинг $NiSO_4 < NiCl_2 < Ni(NO_3)_2 < NiI_2$ қаторида тақсимланиш

коэффициентининг ортиши ТАА тузларининг экстракцион қаторига мос келади.

Шундай қилиб, ионларнинг тақсимланиш коэффициентлари бинар экстрагентлар системасида сувли фазадаги қарши ионлар концентрацияси ва уларнинг табиатига қараб ўзгаради. Сувли эритмада турли металллар катионлари ва минерал кислоталар анионлари бир вақтда мавжуд бўлганда, тузлар экстракцияси (36)-тенгламадаги K_{M-H}^m K_{B-OH}^n қийматларига мувофик бўлиши мумкин.

Бундан келиб чиқадики, сувли эритмада кўпчилик металллар катионлари ва минерал кислоталар анионлари иштирок этса, тузлари K_{M-H}^m K_{B-OH}^n константалари қийматига мос ҳолда бирин-кетин ажратиб олиш имконига эга бўламиз. Юқорида келтирилган маълумотлар асосида (5.6-расмлар) айтиш мумкинки, Ni ва Co нинг хлоридли ва сульфатли аралашмалардан кўп босқичли бинар экстракцияда тақсимланиш самарадорлиги дастлабки анион ва катион алмашинувчи экстракцион системалардагига қараганда юқори.



5-расм. NiJ_2 (1), $Ni(NO_3)_2$, $NiCl_2$ (3), $NiSO_4$ (4) ларнинг тетраоктиламмоний ди(2-этилгексил) дитиофосфатнинг толуолдаги 0.25М эритмасида экстракция изотермаси.

Баъзи ҳолларда моддаларни концентрлаш ва ажратишнинг амалий вазифаларини хал этиш учун бинар экстрагент танлашда катион ва анион алмашиниш экстракциясида маълум бўлган маълумотлардан фойдаланиш мумкин. Масалан, фазовий ноқулай бўлган анионлари бўлган (0-алмашинган алкил фенолят, α -тармоқланган карбоксилат) бинар экстрагентларда тузларни ажратиш учун яқин хоссали катионлардан фойдаланиш мумкин. Юмшоқ катионларнинг тузларини самарали ажратиб олиш учун Пирсоннинг юмшоқ ва қаттиқ кислота ва асослар назариясига кўра таскибида S ва N бўлган органик анионлардан ҳосил бўлган бинар экстрагентлардан фойдаланиш зарур. Бир зарядли содда анионларни ажратишда ТАА асосидаги бинар экстрагентлардан фойдаланиш кўпроқ самарали ҳисобланади.

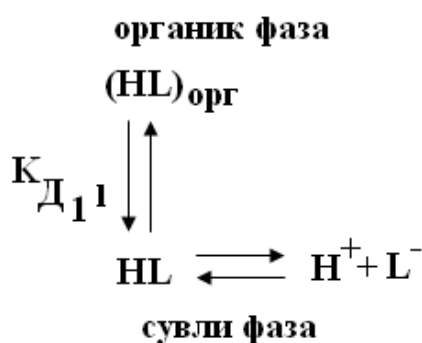
Хулоса қилиб айтиш мумкинки, металллар тузларининг бинар экстрагентларда экстракцияланувчи металлларнинг индивидуал органик кислоталар билан экстракцияланиш қаторига (металллар тузлари турли катион ва бир хил аниондан иборат бўлганда) мос келади. Ўз навбатида ТАА тузларининг минерал анионлар учун экстракцион қаторига (бир хил металл тузида турли анионлар бўлганда) мос келади.

III.2. Координацион бирикма ҳосил бўлиш жараёнининг экстракцион-спектрофотометрик тадқиқоти натижалари таҳлили.

Органик реагентлар экстракцион ажратиш жараёнида катта аҳамиятга эга. Экстракция учта алоҳида жараёндан ташкил топади:

1. Экстракцияланувчи модда бўлакларининг ҳосил бўлиши (агар экстрагент кўшилгунча сувли эритмага ўтмаган бўлса).
2. Амалда бир-бирга аралашмайдиган иккита фаза орасида экстракцияланувчи бирикмаларнинг тақсимланиши.
3. Органик фазадаги моддаларнинг ўзаро таъсирлашиши (ассоциация, диссоциация, полимерланиш ва бошқалар).

Комплекс ҳосил бўлиш экстракциясида мувозанатни қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин.



Агар органик ва сувли фазада қўшимча реакциялар содир бўлмаса, $C^1 M_{n,\text{орг}} = C_{M,\text{орг}} = [M]_{\text{орг}}$ ва $C^1 M_{n,\text{ақ}} = C_{M,\text{ақ}} = [M]$: ифода тўғри бўлади.

Шундай қилиб, M_n хелат экстракциясида тарқалиш коэффицентини қуйидгачи ёзиш мумкин.

$$\ddot{A}_M = K_{\text{ýêñ}} \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right)^n = \frac{K_{\ddot{A}_1 \dot{\beta}_n}}{\left(K_{\ddot{A}_1 \dot{\beta}_{HL}} \right)^n} = \left(\frac{[HL]}{[H^+]} \right)^n \quad (1)$$

Экстракция жараёнига мухит рН ининг таъсири

Юқоридаги (1) тенгламани логарифмлаб, қуйидаги ифодани ҳосил қиламиз.

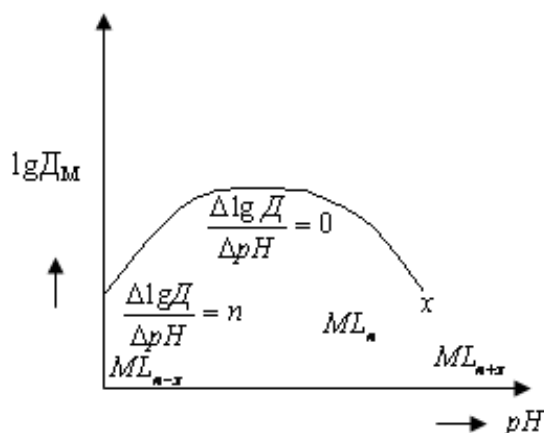
$$\lg \ddot{A}_i = \lg K_{y\bar{n}} + n \lg [Hl]_{\bar{o}\bar{a}} + n pH \quad (2)$$

Органик фазадаги экстрагентнинг концентрацияси доимий бўлганда, ордината ўқидаги $\lg K_{\text{экс}}$ кесмани кесиб ўтувчи ва n эгриликка эга бўлган $\lg D_M$ нинг pH га боғлиқлиги тўғри чизикдан иборат бўлади.

pH нинг ортиши билан D_M ҳам ортиб боради. Бу ўсиш экстракцияланувчи металл ионининг оксидланиш даражасига боғлиқ. Масалан, органик реагентнинг pH и доимий концентрацияда бир бирликда ўзгарса, D_M катталики икки валентли металл экстракциясида 100 марта уч валентли металл экстракциясида 1000 марта ортади.

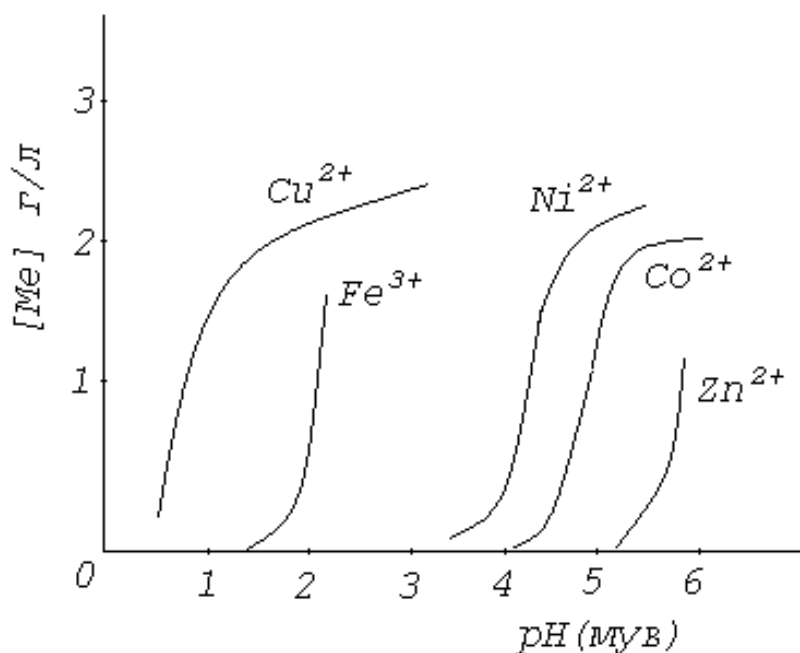
Маълум бир хелат экстракцияланаётган pH оралиғи бу хелатнинг сувли эритмадан чўкмага тушиши кузатиладиган pH чегарасига тўғри келади. Бу оралиқнинг аниқ бир-бирига тўғри келиши кузатилмайди, чунки чўкиш жараёни эрувчанликка боғлиқ бўлади.

D_M катталики pH ортиши билан маълум бир максимал қийматгача ортиб боради. Бу эса хелатнинг $K_{D,M}$ тақсимланиш константаси қийматига тўғри келади. ML_n хелатнинг адсорбция учун D_M нинг pH га боғлиқлиги қуйидаги расмда кўрсатилган.



6-расм. Металллар хелатлари экстракциясида $\lg D_M = pH$ га боғлиқлиги.

Юқорида (1) тенгламадан фойдаланиб хелатлар экстракциясига рН нинг таъсирини олдиндан айтиш мумкин.



7-расм. Металлар экстракциясига рН нинг таъсири.

Реагент концентрациясининг таъсири

(1) тенгламадан кўриниб турибдики, тарқалиш коэффициенти органик фазадаги экстрагент концентрациясининг ортиши билан ортиб боради.

Экстрагент концентрацияси бир бирликка ортганда, $pH_{M/2(n=1)}$ ифода шунга мувофиқ бир бирликка камаяди. Бу эса кислотали мухитда гидролизнинг пасайишига олиб келади. Экстрагент концентрациясини ихтиёрий чегарагача ортириб бўлмайди, чунки экстрагентнинг эрувчанлиги чегараланган. Экстракциядаги хелат спектрофотометрик усул билан аниқланганда реагент концентрациясининг юқорилиги бирмунча қийинчиликлар туғдириши мумкин.

Агар реакция давомида металл иони органик реагент билан ML_n типдаги электронейтрал комплекслар ҳосил қилса ва бунда бир қисм координацион боғлар реагент қисмлари билан банд қилинмаган (яъни сувнинг бир неча молекуласи марказий атом билан координацион боғ ҳосил қилган) бўлса,

металл ионининг экстракцияси органик фазадаги реагентнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Бундай шароитда $ML_n(HL)_x$ комплекс ҳосил бўлади ва унинг $D_{M[HL]_{org}}$ координациясига боғлиқлиги қуйидагича ифодаланади:

$$D_M = K_{y\hat{e}\hat{n}} [HL]_{\hat{o}\hat{d}\hat{a}}^{n+x} / [H^+]^n \quad (3)$$

Бундай кўринишдаги комплекс ҳосил бўлиши кўпинча, октаэдрик комплекслар ҳосил қилувчи икки валентли металл ионларида учрайди. HL типдаги бидентат реагентлар учун n - лигандлар сони икки ва x = 2 бўлади. Шунинг учун реагент концентрациясининг бир бирликка ўзгариши $pH_{M/2}$ нинг икки бирликка камайишига олиб келади.

Реагент диссоциланиш константаси ва экстракцияланувчи комплекснинг барқарорлик константалари таъсири

(1) тенгламага мувофиқ D_M тарқалиш коэффицентига комплекснинг барқарорлик константаси ва реагентнинг n - даражали диссоциацияланиш константалари тўғри пропорционал бўлиши керак. Реагентнинг диссоциланиш константаси камайиши билан комплекснинг барқарорлиги ортади. Бирикмаларнинг битта синфига кирувчи органик реагентлар учун β_n ва K_a лар орасидаги боғлиқлик қуйидагича ифодаланади:

$$1/n \lg \beta_n = apK_a + b \quad (4)$$

Бу эса b га тенг бўлган ордината ўқидаги кесма билан кесишувчи a - эгрилик билан бир чизикда ётади. Бу эгрилик кўпинча бирга тенг бўлади. Агар $a < 1$ бўлса, металл хелатнинг ҳосил бўлиш жараёнига стерик тўсқинлик таъсири сабаб бўлади. $a > 1$ бўлганда, pK_a қийматнинг ўзгариши β_n қийматга жуда кучсиз таъсир этади. Шунинг учун реагент диссоциланиш константасининг ортиши K_x нинг сезиларли ортиши ва $pH_{M/2}$ нинг бироз пасайишига олиб келади. Агар $a > 1$ бўлса, K_a ўсиши билан β_n сезиларли камаяди, натижада экстракция константаси кичикроқ қийматга эга бўлади. $a = 1$ бўлганда эса, шу типдаги реагент учун K_a қийматининг ўзгариши

$K_{\text{экс}}$ нинг сезиларли ўзгаришига олиб келмайди. Шундай қилиб, шуни хулоса қилиш мумкинки, бу иккита омилларнинг (хелатнинг барқарорлиги ва реагентнинг кислоталиги) таъсирини бир вақтнинг ўзида кўриб чиқиш лозим.

4- жадвал. Баъзи хелатлар учун pK_a қиймати ва мис (II) ва никель (II) комплексларининг $\lg\beta_2$ суммар барқарорлик константалари орасидаги боғланиш

Ҳосилалар	$-\lg K_a$	$\lg\beta_2$		$\lg\beta_2 + \lg K_a$	
		Cu	Ni	Cu	Ni
$(C_2H_5O)_2P(S)SK$	13,30	24,38	19,90	-2,22	-6,70
$(C_3H_7O)_2P(S)SK$	12,95	23,92	19,39	-1,98	-6,51
$[(C_5H_{11}O)_2P(S)Sl_2$	12,35	22,38	17,60	-2,32	-7,10

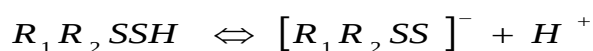
Бинар экстрагент тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат билан никель тузларининг координацион бирикма ҳосил қилиши экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганилди.

Никель метали тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат ёрдамида хлорид кислотанинг 0,1-1,0 М эритмаларидан яхши экстракция қилинди. HCl нинг концентрацияси янада ортиши билан бу никелнинг тақсимланиш коэффиценти камаяди, яъни ион алмашилиш реакцияларидагидек, муҳитнинг кислоталилиги ортиши D нинг камайишига олиб келади. Олинган экстрагент никель (II) учун самарадор экстрагент сифатида қайд этилди. Муҳитнинг кислоталилиги ортиши билан металлнинг ажралиб чиқиш даражаси ортади.

Водород ионлари концентрацияси ортиши билан металллар аквокомплекслари тузилиши бузилади ва натижада, металллар ионларининг координацион сифими ортади. Натижада никелнинг тақсимланиш коэффиценти камаяди. Никель ионлари концентрацияларига нисбатан тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат концентрациясининг ортиши: 5:1, 10:1, 20:1, 40:1, 80:1, 100:1, сувли эритмага мувофиқ органик фаза таркибидаги никель миқдори ортиши кузатилади.

Никель экстракциясини ўрганиш бўйича олинган натижалар шуни кўрсатадики, сув-кислотали муҳитда гидратланган металл ионлари дитиофосфор кислоталар анионлари билан таъсирлашиб оралик комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Минерал-кислота қолдиғи алмашилишини тўла таъминлаш учун органик лиганд анионидан бироз ортиқча олиш талаб этилади.

Дитиофосфор кислоталар кислотали эритмалардан органик эритувчиларга осон экстракцияланади. Бунда қуйидаги мувозанат кузатилади:

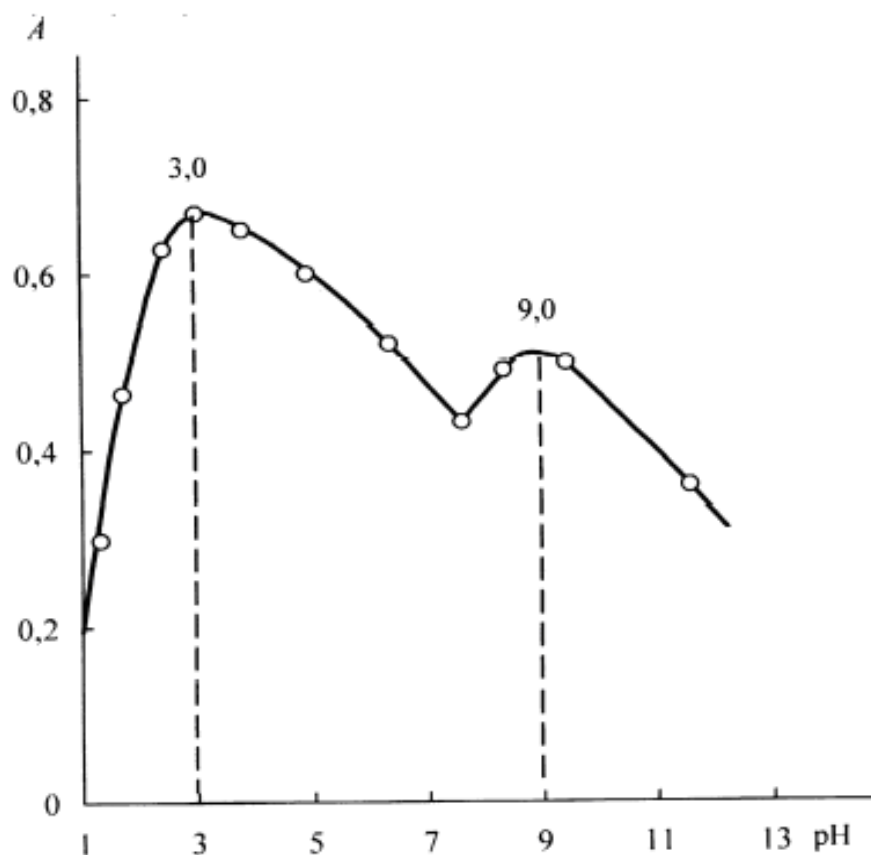


$$K = \frac{[R_1 R_2 SS]^- \cdot H^+}{R_1 R_2 SSH}$$

Тақсимланиш коэффициенти

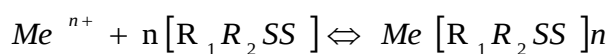
$$D = \frac{[R_1 R_2 SSH]}{[R_1 R_2 SS]^-} = \frac{[R_1 R_2 SSH]}{[R_1 R_2 SS]^- \cdot K \cdot [H^+]} = \frac{[H^+]}{K}$$

Бундан кўриниб турибдики, водород ионлари концентрацияси ортиши мувозанатни дитиофосфор кислоталар ҳосил бўлиш томонга силжитади. Натижада, лиганд органик фазага ўтади, ишқорий муҳитда эса анион кўринишида сувли фазага ўтади.



8-расм. Никел (II) нинг бинар экстрагент эритмасида экстракциясида оптик зичликнинг муҳитга боғлиқлиги ($\lambda=506$ нм).

Нейтрал ва ишқорий муҳитда лиганд гидратланади. Бунда металл катиони лиганднинг ҳамма кутбли гуруҳлари билан ҳам боғлана олмайди. Шунинг учун улар бирламчи гидратланган булутлар билан қопланган бўлади. Органик эритувчилар эса гидратларни парчалаш имкониятига эга эмас. Фақатгина, дитиофосфор кислоталар анионлари кўп зарядли катионлар билан ўзаро таъсирлашиб бирламчи гидрат булутини парчалайди ва улар фаол хелат ҳосил қилувчи лиганд ҳисобланади. Агар, хелатловчи лиганд R_1R_2SSH ва хелат $Me(R_1R_2SS)_n$ органик фазада бир хил типда бўлади деб ҳисобланса, бунда сувли эритмада катион ва анион аквоанион кўринишида бўлади ва қуйидаги мувозанат кузатилади:



$$K_{Me(R)} = \frac{Me(R)_n}{[Me] \cdot [R]^n}, \text{ бу ерда } K_{Me(R)} - \text{ҳосил бўлиш константаси, } R -$$

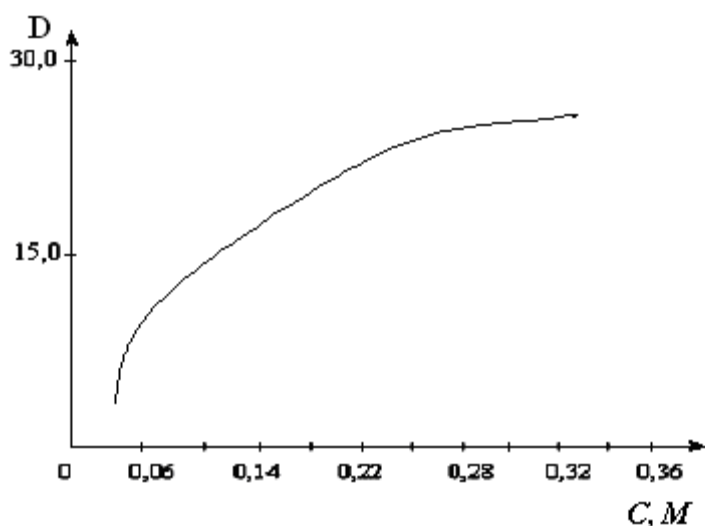
лиганд аниони.

Тақсимланиш коэффициенти қуйидагига тенг бўлади:

$$D = \frac{P_{Me(R)_n} \cdot K_{Me(R)_n} \cdot (HR)^n}{P_{HR} \cdot K_{HR} (H^+)^n} = \frac{[HR]^n}{[H^+]^n},$$

бу ерда $P_{Me(R)_n}$ - тақсимланиш константаси.

Демак, нейтрал хелат бирикмалар учун тақсимланиш коэффициенти органик фазадаги реагент концентрациясига тўғри пропорционал ва сувли фазадаги водород ионлари концентрациясига тескари пропорционал.



**9-расм. Никель метали
тақсимланиш
коэффициентининг
триоктилметиламмоний
ди-(2-этилгексил)
дитиофосфат
концентрациясига
боғлиқлиги.**

Экстракцион ажратиш даражаси барқарорлик (ҳосил бўлиш) константаси ва хелат бирикмалар эрувчанлигига боғлиқ. Юқоридагилардан келиб чиқиб шуни хулоса қилиш мумкинки, дитиофосфор кислоталар хелатлари экстракцияси гидрат-сольват механизми бўйича боради.

Маълумки, никелнинг аммиакли комплекси мустаҳкам бўлиб, у водород сульфид таъсирида чўкмайди, органик қайтарувчилар тўлиқ қайтара олмайди. Ўтказилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, никель металининг аммиакли комплекси дитиофосфатлар таъсирига нисбатан инерт бўлиб, экстракцияланмайди.

Никель (II) нинг бинар экстрагент тетраэтиламмоний диэтилдитиофосфат билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг таркиби изомоляр сериялар методи ёрдамида ўрганилди. Бу метод 1910 йил И.И.Остромисленский томонидан таклиф этилган бўлиб, кейинчалик, П.Жоб Остромисленский хулосаларини аниқлаштирди. Бу методни А.К.Бабко ва ҳамкасблари ўз тадқиқотларида кенг қўллаган.

Метод реакцияга киришувчи моддаларнинг изомоляр концентрациялари нисбатини аниқлашга асосланган бўлиб, $MmRn$ координацион бирикманинг максимал ҳосил бўлиш унумига тўғри келади. Комплекс унумининг унинг таркибига боғлиқлик эгрисида унинг таркиби экстремал нуқта билан тавсифланади. Бу нуқта $MmRn$ комплексининг реакцияда ҳосил бўлиши мумкин бўлган комплекс бирикманинг максимал концентрациясини ифодалайди. Унинг абциссадаги ҳолати эса ўз ўрнида m ва n стехиометрик коэффицентлар билан боғлиқ.

$$\tilde{\alpha} = \frac{\tilde{N}_R}{\tilde{N}_M + \tilde{N}_R} = \frac{n}{m + n}$$

Бу ерда C_M ва C_R - реакцияга киришувчи M ва R компонентларнинг дастлабки концентрацияси.

Анализни бажариш учун иккала компонентларнинг бир хил моляр концентрацияли эритмалари тайёрланди ва улар антибат нисбатда (1:9 дан 9:1 гача) аралаштирилди. Бунда эритманинг доимий ҳажми ўзгармас, яъни $V_M + V_R = V = \text{const}$. Компонентларнинг моль миқдорлари ҳам аралашмалар ҳажми бўйича ўзгармас бўлади. Оптик зичликни ўлчаш эритманинг ион кучи ва pH нинг доимий қийматида ўтказилди. Муҳит pH ини доимий сақлаб туриш учун танланадиган буфер эритма изомоляр серия компонентлари

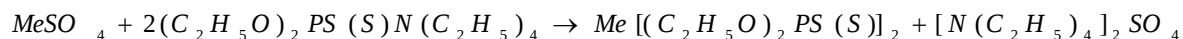
билан комплекс бирикма ҳосил қилмаслиги керак. Шу мақсадда ацетатли буфер эритмадан фойдаланилди. Ион кучининг доимий қийматини ушлаб туриш учун KCl нинг 0,1 Н эритмасидан фойдаланилди.

Тайёрланган изомоляр сериялар эритмаларининг оптик зичликлари ўлчаниб, А нинг концентрациялар нисбатига ва изомоляр сериялар компонентлари ҳажмига боғлиқлик графиги тузилди. Сўнгра бу графикдан максимал ютилиш ҳолати аниқланди. Максимал нур ютилишига эга бўлган эритма таркибида ҳосил бўлган комплекс бирикма миқдори энг кўп бўлади. Шунинг учун изомоляр сериялар компонентлари ҳажмий нисбати стехиометрик нисбатда реакцияга киришган моддаларга мос келувчи ютилиш максимумига тўғри келади.

Агар изомоляр эгридаги ютилиш максимуми аниқ бўлмаса, унинг ҳолати экстраполяция усули билан аниқланади: эгрининг икки учидан ўзаро туташувчи тўғри чизиқлар ўтказилади. Тўғри чизиқлар туташган экстраполяция нукта изомоляр эгрининг экстремал нуктасига мос келади.

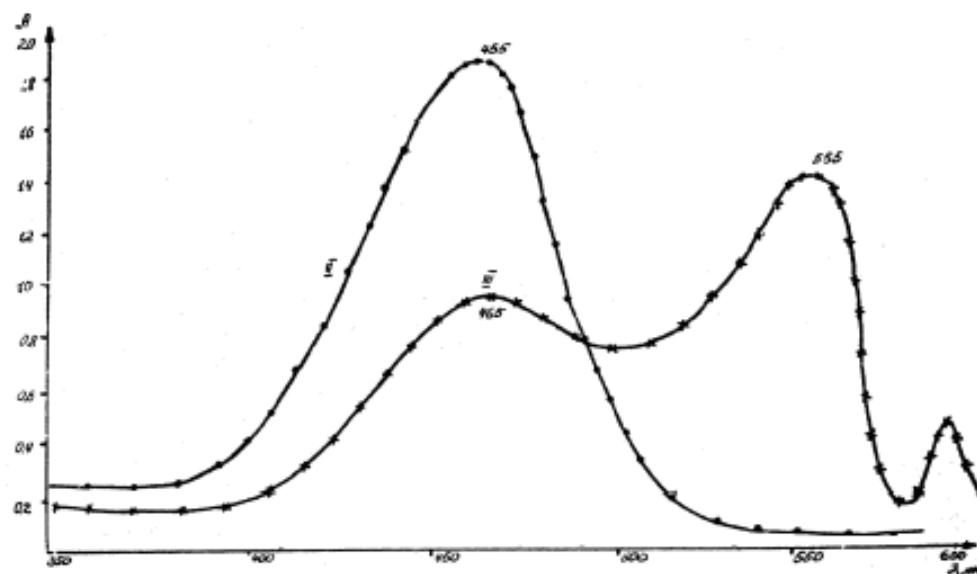
Комплекс бирикма синтезида никель сульфат ва лиганд сифатида триоктилметиламмоний ди-(2--этилгексил) дитиофосфатдан фойдаланилди.

Комплекс ҳосил бўлиш реакциясини ўтказилган оптик анализ натижалари асосида қуйидагича ёзиш мумкин.



5-жадвал. Эритмаларнинг оптик хоссаларини ўрганиш натижалари (C= 10 мг/л, эритувчи хлороформ, СФ-46).

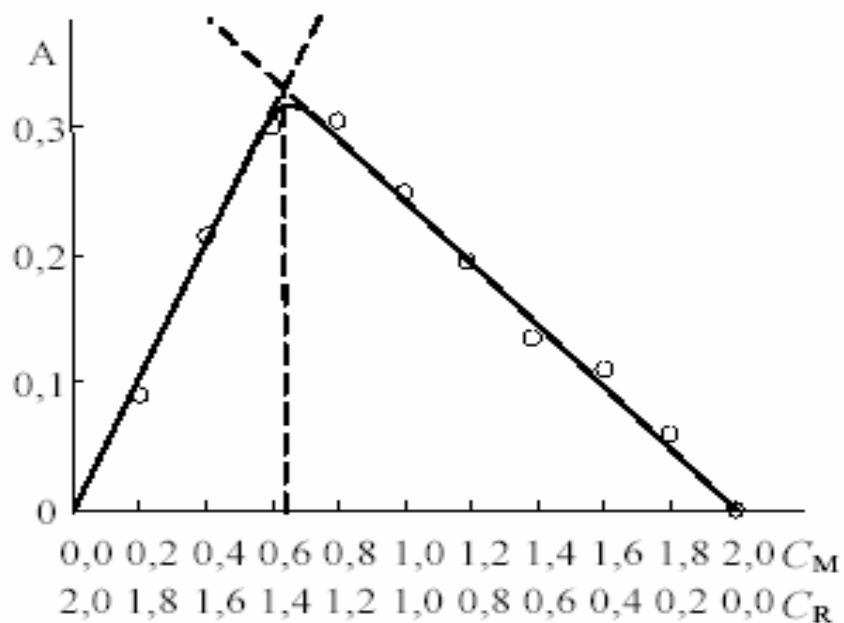
Тўлқин узунлиги, нм	340	350	360	370	380	390	400	410	420	430	440	450	455	460	470
A, экстрагент	0		0,038		0,039	0,04	0,06	0,082	0,4	0,8	1,4	1,88	1,9	1,88	1,6
A, комплекс	0		0,025			0,026	0,028	0,03	0,054	0,08	0,12	0,39	0,4	0,39	0,25
Тўлқин узунлиги, нм	480	490	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	610	620
A, экстрагент	1,0	0,25	0,07		0,038		0,025	0,02	0,018	0,015	0,01			0,008	
A, комплекс	0,25	0,15	0,12	0,018	0,2	0,4	0,7	1,2	1,0	0,8	0,04	0,038			0,039



**10-расм. триоктилметиламмоний ди-(2--
этилгексил) дитиофосфат (1) ва унинг никель
билан ҳосил қилган координацион бирикмаси
(2) оптик зичлигининг тўлқин узунлигига
боғлиқлиги.**

6-жадвал. Изомоляр сериялар методида никелнинг триоктилметиламмоний ди-(2--этилгексил) дитиофосфат билан ҳосил қилган координацион бирикмаси таркибини аниқлаш.

№	Реактивлар	Миқ-дори	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	$C_{Ni}=1 \cdot 10^{-4}$ М	мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
2	$C_{желатин}=0,5\%$	мл	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	Буфер эритма pH=3	мл	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4	$C_{реа.}=1 \cdot 10^{-4}$ М	мл	2,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0,0
V=10 мл, $\lambda=506$ нм, А СФ-46			0,0	0,0095	0,21	0,30	0,315	0,265	0,21	0,145	0,10	0,05	0,0



11-расм. Никелнинг триоктилметиламмоний ди-(2--этилгексил) дитиофосфат билан ҳосил қилган координацион бирикмаси таркибини аниқлаш учун изомоляр сериялар ($C_{Ni}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{реа.}=1 \cdot 10^{-4}$ М, pH=3, V=10 мл, $\lambda=506$ нм.).

III.2. Олинган комплекс бирикманинг УБ-, ИҚ-спектроскопик ва термик анализи натижалари таҳлили

Дитиофосфат кислотанинг металллар билан комплекс бирикмаларининг ютилиш спектрларида ички лиганд ўтиш билан боғлиқ чизикдан ташқари яқин УБ соҳада интенсив чизик кузатилиб бу заряд узатилишига мос келади. Оралиқ металллар комплексларида кўринувчи соҳа d-d типдаги ўтиш қайд қилинган.

Адабиётлардаги маълумотлар таҳлили О-алкилгуруҳ алкилга алмашганда $\nu(\text{PS})$ ютилиш чизиғининг силжиш йўналиши ва табиатини ўрганишга имкон бермайди. Шунинг учун бир хил шароитда металлларнинг О,О-диэтилдитиофосфат кислоталар билан комплексларининг ИҚ-спектрлари қайд қилинди. $\nu(\text{PS})$ ютилиш чизиғи ҳолати О-алкил гуруҳнинг алкил билан босқичли алмашиниши ёрдамида аниқланди. P-S узунлиги ортганда тебраниш частотаси кичрайиши диққатга сазовордир. Тадқиқ этилаётган бирикмаларнинг ИҚ-спектрларида $700\text{--}3600\text{см}^{-1}$ соҳада радикаллар ($\text{C}_2\text{H}_5\text{--}$) ва фосфор-кислород боғи тебранишига мос келувчи характерли чизиклар кузатилади. Фосфор-олтингугурт боғи тебраниши $455\text{--}465\text{см}^{-1}$ соҳада кузатилди.

Келтирилган комплексларнинг ИҚ-спектрида ν_1 ва ν_2 ютилиш чизиклари ажралди, улар P(S)S гуруҳининг симметрик ва антисимметрик тебранишига мос келади. Ўтказилган ИҚ-спектр анализига асосланиб ν_1 ва ν_2 частоталар интервали ўрнатилди: $520\text{--}570\text{см}^{-1}$ ва $643\text{--}695\text{см}^{-1}$ О,О-диэтилдитиофосфатлар учун $455\text{--}510\text{см}^{-1}$ ва $574\text{--}605\text{см}^{-1}$. Биз олган спектрлар фрагментида металл ва ўринбосар табиати $\nu(\text{PS})$ чизик структураси ва ҳолатига таъсир этишидан гувоҳлик беради.

Фосфор-олтингугурт соҳасидаги тебранишларининг умумий кўриниши сезиларлича ўхшаш бўлиб, XYPSS (бу ерда X,Y-O ёки C) тетраэдрик

тузилишга яқин деб тахмин қилиш мумкин бир вақтнинг ўзида спектрлар ўзаро фарқ қилиб алкоксигурухнинг алкил гурух билан алмашингандаги фосфор-олтингугурт боғи электрон ҳолатининг ўзгаришига боғлиқ.

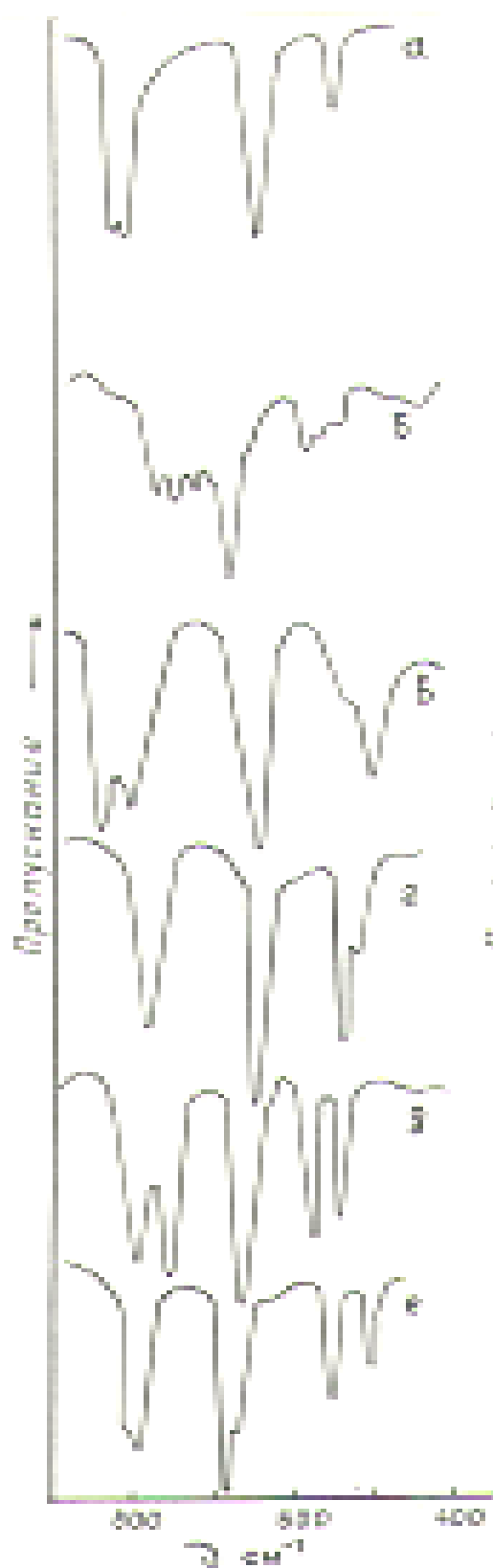
**7-жадвал. $(C_2H_5O)_2PSSK$ ва унинг $Ni(II)$ билан ҳосил қилган
координацион бирикмасининг ИҚ-спектрлари**

$(C_2H_5O)_2PSSK$	$Ni/(C_2H_5O)_2PSS/2$	Боғлиқлиги
2980	2980	$\nu_{as}CH_3$
2960	2930	ν_sCH_3
2940	2870	ν_sCH_3
2870		
1470	1460	$\delta_{as}CH_3$
1440	1450	$\delta_{as}CH_3$
1390	1390	$\delta_{as}CH_3$
1380	1370	$\delta_{as}CH_3$
1350	1350	δ_sCH_3
1180	1180	ωCH_3
1140	1140	ϵCH_3
1110	1110	βCH_3
990	990	ν_{POC}
950	970	ν_{POC}
880	890	ν_{C-C}
800		
760		ν_{P-O}
750	760	ν_{P-O}
720		
685	655	ν_{P^*S}
	630	ν_{P^*S}
590	560	
560	545	ν_{P-SH}
	520	
470	460	ν_{POC}
440	440	ν_{POC}

Диалкилдитиофосфатлар асосидаги полифункционал лигандлар донор марказларининг реакция қобилиятини ўрганиш учун эркин, протонлашган ва координацияланган ДЭДФК молекуласининг назарий кўрсаткичлари полуэмпирик метод MINDO/3 ёрдамида ҳисобланди. 4-расмда лиганд молекуласи ва унинг протонлашган шаклидаги атомларда зарядлар тақсимланиши кўрсатилган.

8-жадвал. $(RR^{\prime}PS_2)_nM$ таркибли комплексларнинг ИҚ-спектридаги $\nu(PS)$ ютилиш частоталари, см^{-1}

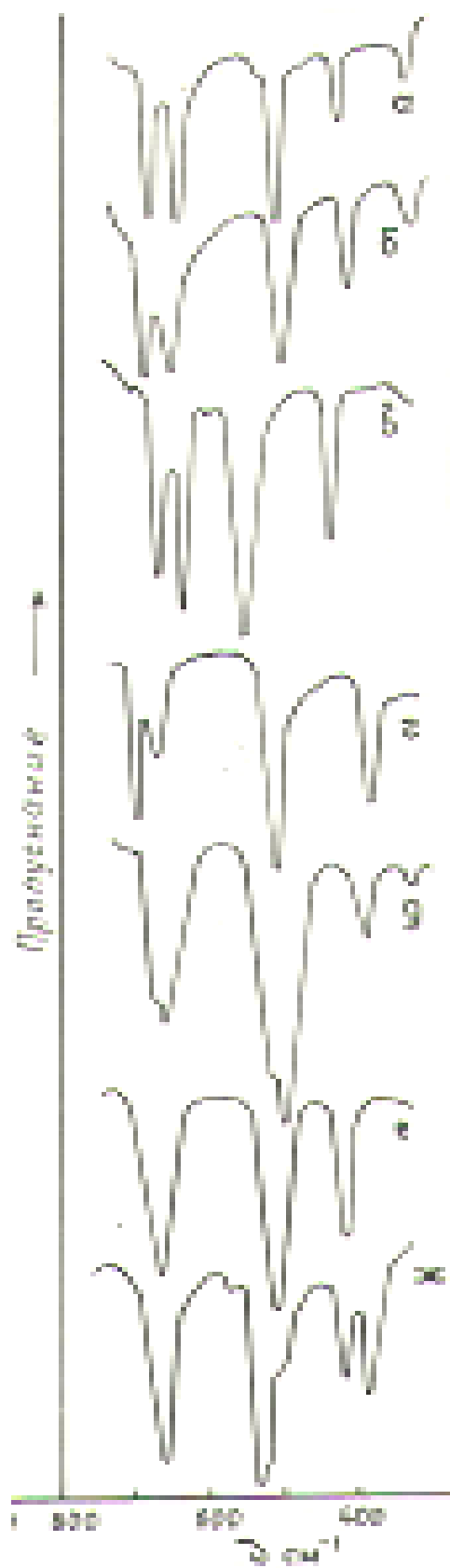
M^{n+}	$R=R^{\prime}=OC_7H_{15}(2-C_2H_5)$		$R=OC_2H_5, R^{\prime}=CH_3$		$R=R^{\prime}=C_2H_5$	
	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2	ν_1	ν_2
Ni^{2+}	546	645	522	612	500	583
Pd^{2+}	536	630	517	600	495	574
Rh^{3+}	546*	645*	522	600	-	-
Co^{3+}	-	-	525	602	-	-
Ag^{+}	-	640*	505	590	490 (478)	540 (580)
Cu^{2+}	534 (520)	646	495	590 (605)	485 (470)	590 (617)
Zn^{2+}	542 (487)	670 (617) (658)	515 (487)	625 (595) (615)	488	600 (590)
Pb^{2+}	532 (572)	664	510	600	485 (505)	588 (575)
Hg^{2+}	567 (548)*	658, 637*	506	582 (600)	-	-
Cd^{2+}	552 (570)	650 (670)	506	618 (598)	488	605 (585)
Bi^{3+}	517*	611, 620	510 (500)	610 (593)	-	-
NH_4^{+}	-	-	527	650	-	-
Na^{+}	556	695	-	-	512	620
$(RR^{\prime}PS_2)_2$	502 (530)	643	480	608	455 (488)	576



12-расм. Дитиофосфатларнинг ИҚ-спектрлари.

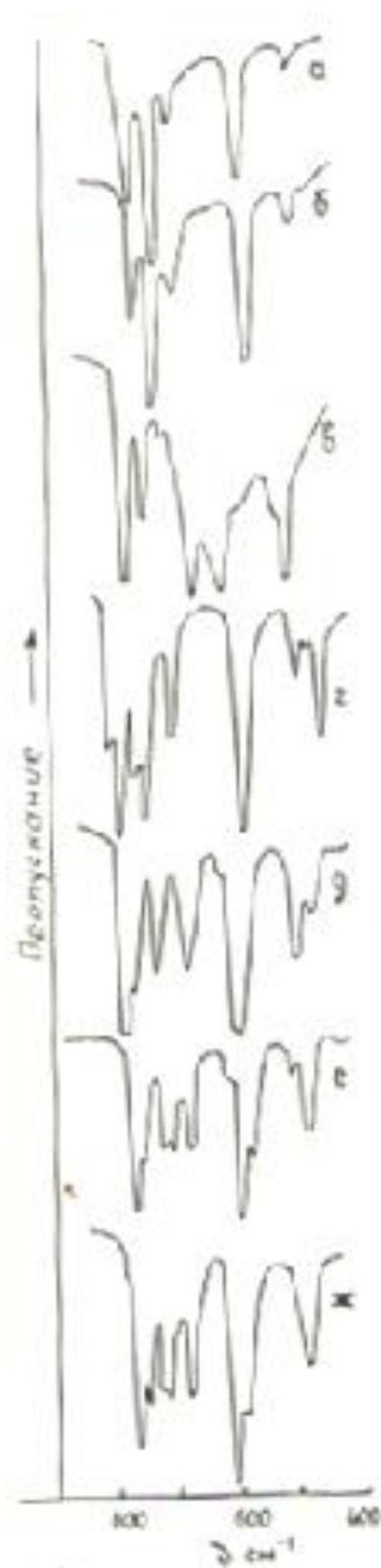
($A = ((2-C_2H_5)C_7H_{15}O)_2PS_2$):

а - NiA_2 ; б - KA ; в - A_2 ; г - CuA_2 ; д - PbA_2 ; е - ZnA_2 .

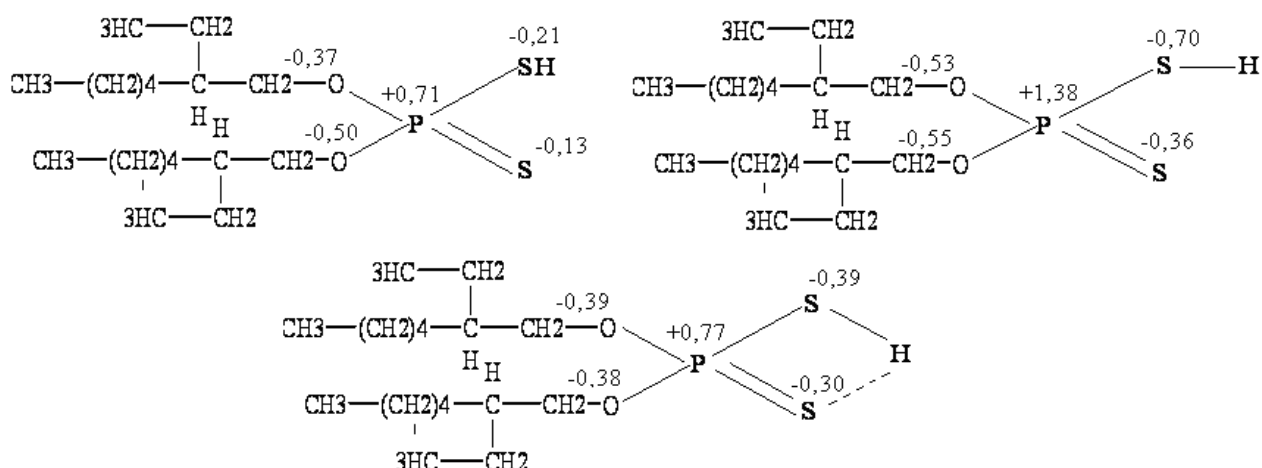


13-расм. Дитиофосфонатларнинг ИҚ-спектрлари. ($A=CH_3(C_2H_5O)PS_2$):

а - NiA_2 ; б – PdA_2 ; в – NH_4A ; г - A_2 ; д – CuA_2 ; е – PbA_2 ; ж – ZnA_2 .



14-расм. Дитиофосфинатларнинг ИҚ-спектрлари. ($A=(C_2H_5)_2PS_2$):
а - NiA_2 ; б – PdA_2 ; в – $NaA \cdot xH_2O$; г - A_2 ; д – CuA_2 ; е – PbA_2 ; ж – ZnA_2 .



15-расм. Д2ЭГДТФК молекуласида зарядларнинг тақсимланиши.

Квант кимёвий ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, марказий атом иккита олтингугурт атоми орқали координацияланади ва электрон булутлар SPSMe боғи бўйича тенг тақсимланади. Металлар атомларининг d-орбиталлари иштирокидаги металл-лиганд боғи табиатини ўрганиш мақсадида $\text{Ni}(\text{ДЭДТФ})_2$ модели комплексининг квант кимёвий тадқиқоти ўтказилди. Олинган натижаларга мувофиқ хелат халқанинг юқори турғунлиги сезиларлича кулон кучланиши P(1)-S(5), P(1)-S(7), P(6)-S(2), P(6)-S(3) ва кучли π -система мавжудлиги билан тушунтирилади (13-жадвал).

9-жадвал. $\text{Ni}(\text{Д2ЭГДТФ})_2$ молекуласидаги лигандлараро таъсирлашиш энергияси

Боғ	E, эВ
P(1)-S(5)	-1,57 (-1,53)*
P(1)-S(7)	-1,63 (-1,60)
P(6)-S(2)	-1,58 (-1,55)
P(6)-S(3)	-1,61 (-1,58)

*Қавс ичида кулон улуши берилган.

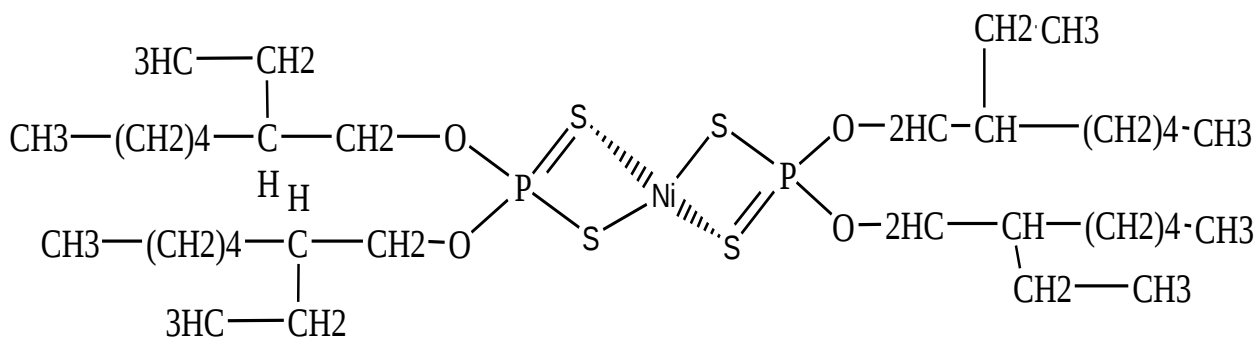
Дитиофосфат кислота ва унинг ишқорий тузларининг сувдаги ва органик эритувчилардаги эритмалари рангсиз бўлиб узоқ УБ соҳада адсорбилайди. Органик молекулаларнинг УБ соҳадаги ютилиш чизиғи

$N \rightarrow \pi$ ва $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишдан келиб чиқади. Дитиофосфат кислота спектрида 230 нм соҳада яширин максимум намоён бўлади. Холати интенсивлигига кўра бу чизиқ $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишида кузатилиши мумкин. Дитиофосфат кислота металллар билан комплекслари спектрларида ютилиш $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишига мос келиб 230-250 нм интервалда кузатилади.

10-жадвал Дитиофосфат кислотанинг ишқорий металллар билан ҳосил қилган тузларининг спектрда ютилиш чизиқларининг тавсифи

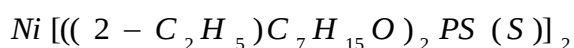
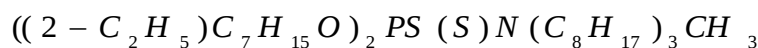
Бирикмалар	$\lambda_{\max, \text{нм}} (\lg \epsilon)$	
	Сув	Метанол
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2\text{K}$	228(3,7)	227(3,75)
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})(\text{CH}_3)\text{PS}_2\text{NH}_4$	230(3,75)	230(3,74)
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Na}$	233(3,86)	233(3,84)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2\text{Na}$	255(3,85)	255(3,81)

10-жадвалдан кўриниб турибдики дитиофосфат кислотадаги алкоксигуруҳнинг алкил гуруҳ билан алмашиниш натижасида узун тўлқинли соҳада ютилиш максимуми бироз силжийди. Хромофор гуруҳ -R нинг бензол халқанинг(амил гуруҳи фенил гуруҳи билан алмашинган) π -электрон билан туташилишида кучли батохром силжиш кузатилади. Дитиофосфат кислотанинг кутбсиз ва кам кутбли эритувчилардаги эритмалари характерли максимумга эга эмас. Тўлқин узунлигининг интенсивлиги ортганда ютилиш камаяди. Олинган натижалар асосида координацион бирикма тузилишини қуйидагича келтириш мумкин:



16-расм. $[\text{Ni}((2\text{-C}_2\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{PSS})_2]$ координацион бирикмасининг тузилиш

Комплекс бирикмаларнинг термик тадқиқоти учун қуйидаги синтез қилинган бирикмаларнинг ютилиш спектрлари олинди:

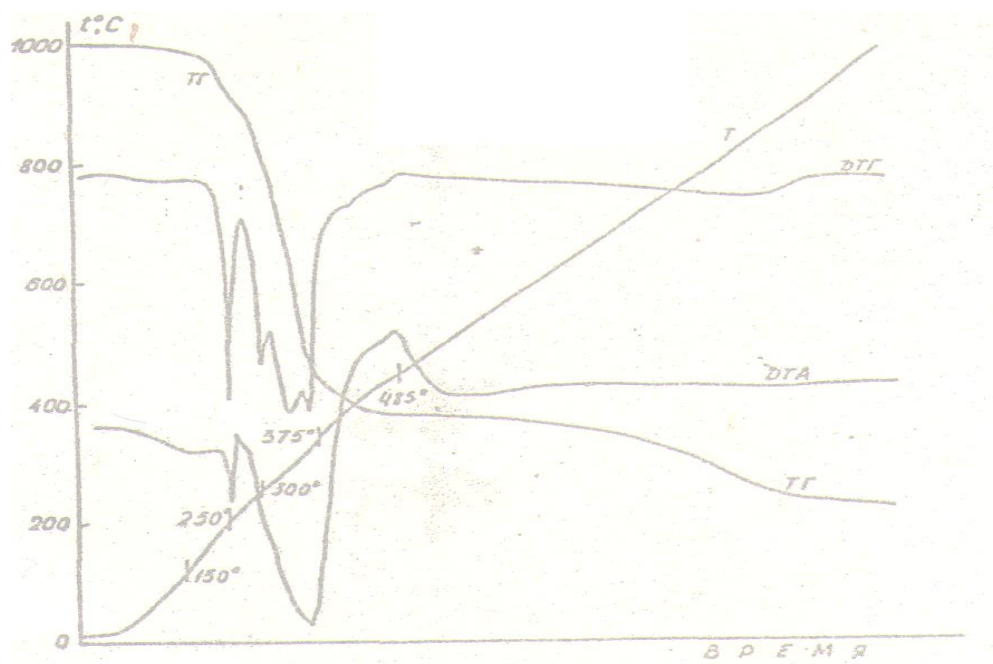


Триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфатнинг термик парчаланиши муфассал ўрганилди. Бунда 70°C ҳароратда эндотермик эффект кузатилади. экстрагент 195°C да қайнайди. 220°C да кузатиладиган термоэффект натижасида экстрагент диссоциацияга учрайди. Ҳарорат ортганда $375\text{-}392^\circ\text{C}$ ҳарорат интервалида дастлабки бирикмаларнинг оксидланиши натижасида газ ҳолдаги карбонат ангидрид, аммиак ва фосфор (V) оксид ҳосил бўлади.

$\text{Ni} [((2 - \text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O})_2\text{PS}(\text{S})]_2$ комплекснинг дериватограммасини ўрганишда $60\text{-}95^\circ\text{C}$ ҳароратда гигроскопик қўшимчалар учиб чиқади. Уларнинг бирикмадаги массаси 3 мг ни ташкил қилади. Комплекс бирикма 255°C да парчаланadi ва эндоэффект кузатилади. 360°C да қайд этилган эндоэффект экстрагент молекуласидан 2 моль карбонат ангидриднинг ажралишига мос келиб 112 мг масса камаяди. 500°C да термолиз маҳсулотлари қуйдирилганда экзоэффект кузатилиб NiO , олтингугурт (IV) оксид ва фосфор (V) оксид ажралади (17-расм).

11-жадвал. Никель (II) ди-(2-этилгексил) дитиофосфатнинг термик анализ маълумотлари.

Бирикма	Олинган намуна массаси, мг	Термоэффект °C	Масса камайиши, мг	Масса камайиши, %	Моддаларни қиздирганда борадиган жараёнлар
$Ni [((2 - C_2H_5)C_7H_{15}O)_2PS(S)]_2$	170	120	30	17,6	Комплекс қисман парчаланади
		190-230	22	13,00	Ютилган маҳсулотлар парчаланади
		360	26	15,3	Парчаланиш давом этади
		490 экзо	14	8,8	Ажралган маҳсулотлар оксидланади



17- расм. $Ni [((2 - C_2H_5)C_7H_{15}O)_2PS(S)]_2$ нинг дериватограммаси.

IV. Хулоса

Никель (II) ионининг бинар экстрагент - триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфатнинг билан координацион бирикма ҳосил қилиши экстракцион - спектрофотометрик усулда ўрганилган мазкур битирув малакавий ишида олиб борилган илмий-тадқиқот ишлари натижаларига кўра қуйидагилар аниқланди:

- никель учун +2 кўп тарқалган оксидланиш даражаси бўлиб, Ni (II) барқарор бирикмалар ҳосил қилади. Бу ион учун 4 ва 6 координацион сони характерли булиб, бирикмалари тетраэдрик, текис квадрат ва октаэдрик тузилишли бўлади;

- никель метали триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфатнинг ёрдамида сульфат кислотанинг 0,1-1,0 М эритмаларидан яхши экстракция қилинди. Сульфат кислота концентрацияси янада ортиши билан никелнинг тақсимланиш коэффиценти камаяди, яъни ион алмашиниш реакцияларидагидек, муҳитнинг кислоталилиги ортиши D нинг камайишига олиб келади;

- экстракцион ажратиш даражаси барқарорлик (ҳосил бўлиш) константаси ва хелат бирикмалар эрувчанлигига боғлиқ. Шунга кўра, хулоса қилиш мумкинки, дитиофосфор кислоталар хелатлари экстракцияси гидрат-сольват механизми бўйича боради;

- металллар тузларининг бинар экстрагентларда экстракцияланувчи металлларнинг индивидуал органик кислоталар билан экстракцияланиш қаторига (металллар тузлари турли катион ва бир хил аниондан иборат бўлганда) мос келади. Ўз навбатида ТАА тузларининг минерал анионлар учун экстракцион қаторига (бир хил металл тузида турли анионлар бўлганда) мос келади;

- никель (II) нинг бинар экстрагент триоктилметиламмоний ди-(2-этилгексил) дитиофосфатнинг билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг таркиби изомоляр сериялар методи ёрдамида ўрганилди. Тайёрланган изомоляр сериялар эритмаларининг оптик

зичликлари ўлчаниб, А нинг концентрациялар нисбатига ва изомоляр сериялар компонентлари хажмига боғлиқлик графиги тузилди. Сўнгра бу графикдан максимал ютилиш ҳолати аниқланди;

- Диалкилдитиофосфатлар асосидаги полифункционал лигандлар донор марказларининг реакцион қобилиятини ўрганиш учун эркин, протонлашган ва координацияланган Д2ЭГДТФК молекуласининг назарий кўрсаткичлари полуэмпирик метод MINDO/3 ёрдамида ҳисобланди. Квант кимёвий ҳисоблашлар шуни кўрсатадики, марказий атом иккита олтингугурт атоми орқали координацияланади ва электрон булутлар SPSMe боғи бўйича тенг тақсимланади.

А д а б и ё т л а р

1. И.А. Каримов «Ўзбекистон ХХІ аср бўсағасида хавфсизликка таҳдид барқарорлик шартлари тараққиёт кафолатлари». Т.: Ўзбекистон, 1997.
2. И.А. Каримов «Ўзбекистон - келажаги буюк давлат». Т.: Ўзбекистон, 1999.
3. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.Химия. 1966.631 с.
4. Льюис Дж. Уилкинс Р. Современная химия координационных соединений. М. Издательство. 1963, 238 с.
5. Гурьянова Е.Н, Гольдштейн И.Р., Роим И.П. Донорно - акцепторная связь. М: Химия, 1973. 397 с.
6. Практической работы по физической химии / Под ред. К.П. Мищенко, А.А.Равделя. Л: Химия, 1967. 128 с.
7. Ингрэм Д.Спектроскопия на высоких и сверхвысоких частотах. М.1958. 273 с.
8. Налимов В.В. Статические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 340 с.
9. Давронов М.Д. , Сулаймонов К, Тўраев Х.Х. , Ходжаев О.Ф. , Ахмедов Ю.М. , Комплексные соединения металлов с некоторыми органическими основаниями. Т.: Фан 2000, 180 с.
- 10.Хакимов Х.Х., Ходжаев О.Ф., Азизов Т.А., Комплексы переходных металлов с циклическими амидами. Т.: Фан, 184, 136 с.
- 11.Шарко Г. Методы аналитической химии. Химия. 1966, 975 с.
- 12.Накото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений И пер.с.англ. М: Мир., 1966, 411 с
- 13.Коттон Ф.,Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, Т.3. М.: Мир, 1969., 285-289,299 с,
- 14.Девятых Г.Г., Методы получения веществ особой чистоты М.: Знание, 1976., 64 с.

15. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теория глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981, 320 с.
16. Хакимов Х.Х., Алимходжаева Н.Т., Ходжаев О.Ф. О координационных соединениях Ni (II), Co (II), Zn (II), и Mn (II), с некоторыми амидокислотами. Ж. координац химия, Т. 3. вып. 8. 1977, с.1214-1217.
17. Хакимов Х.Х., Алимходжаева Н.Т., Ходжаев О.Ф., Ходжаева Х.Х. О координационных соединениях Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II), и Co (II) с некоторыми аминокислотами. Ж. координац. химия, Т.5, вып. I, 1979, С.21-26.
18. Кикушкин Ю.Н., Химия координационных соединений М. «Высшая школа» 1985.
19. Глинкина Ф.Б.И. Ключников Н.Г., «Химия комплексных соединений М. «Просвещение». 1982.
20. Помин Л. Общая химия. М. 1970. 1974.
21. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. С. Высшая школа, 1987
22. Басола Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений, М.: Мир, 1966, 196 с.
23. Гринберг А.А. Введение в химия компелксных соединений 4-с изд Л: Химия, 1971, 632 с.
24. Озон Л.Д., Боташанский М.М., Булгак И.И. и др. Рентгенографическое исследование изоструктурных октаэдрических комплексов кобальта (II) и меди (II) α -диоксимами. – Ж. неорт. химия. 1980, Т.25, № 4, С.1137-1139.
25. Хлистунова Э.В., Черемисина И.М., Варанд В.Л. и др. Комплексные соединения кобальта (II) 4 никеля (II) с сеномочевинной // Изв. Ан СССР, Химия. Вып. 7, 1971, 1551 с.

26. Кабачник.М.И., Матрюкова Т.А. Исследование в области фосфорорганических соединений. О-диалкилдитиофосфатах // Изв.АН России.ОХН, 1953, №1 С.121-125.
27. Матрюкова Т.А., Шипов А.Э., Кабачник.М.И. Метод получения диалкилдитиофосфиновых кислот // Журн.общ.химии. 1959.Т.29 №5. С.1450-1453.
28. Матрюкова Т.А., Шипов А.Э., Кабачник.М.И. Метод получения диалкилдитиофосфиновых кислот // Журн.общ.химии. 1959.Т.29 №2. С.507-512.
29. Bode H., Arnwald W. Исследование замещенных фосфатов.1. Диэтилдитиофосфорная кислота и ее натриевая соль. 2. Образование диэтилдитиофосфатов металлов и их экстракция из растворов минеральных кислот. Untersuchungen über Substituierte Ditiophosphate. 11. Mitteilung // Z.anal.Chem. 1962. 185. S/179-201.
30. Попова Е.М., Матрюкова Т.А., Родионова Н.П., Кабачник.М.И. Ковалентные спектры фосфорорганических соединений. К вопросу о характеристичности частоты $P=S$ // Журн.общ.химии. 1959.Т.34 №5. С.1998-2006.
31. Ларионов С.В., Косарева Л.А., Маликова А.Ф. Термическое исследование этилксантогенатных, диэтилдитиофосфатных и диэтилдитиокарбаматных хелатов некоторых металлов// Изв.Сб. Отд. АН России. Сер.хим. 1974. №9. С.120-125.
32. Атовмян Л.А., Ткачев В.В., Щепинов С.А. Строение дитиофосфатных комплексов переходных металлов // XII всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тезисы докладов. Ч.2. Новосибирск. 1975. С.245.
33. Чекушин В.С. Экстракционная способность органических сульфидов // Изв.вузов.Сер.цв.металлургия. 1977. №6. С. 82-97.
34. Золотов Ю.А. Комплексные соединения в экстракции // IX Всесоюзная конференция по экстракции. Тез.докладов. М.: 1991. С.5

35. Николаев А.В., Торгов В.Г., Андриевский В.Н. и др. Экстракционное свойства органических сульфидов и сульфоксидов и заряд на атом серы // Журн.неорг.химии.1970 Т.15. С. 1336-1342.
36. Корякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических соединениях. М.: Наука.1973. С. 176.
37. Каковский И.А., Степанов Б.А., Рязанцева О.Ф., Серебрякова Н.Н. Окислительно-восстановительные потенциалы дитиофосфатов // Журн.физич.химии. 1959.Т. 33 № 8. С. 1833-1839.
38. Миллер А.Д., Гросс Ю.И. Влияние меди (I) на полноту отделения микроколичеств серебра от меди с помощью дитизона // Журн.анал.химии. 1975. Т.30 №5 С. 913-917.
39. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир. 1964.
40. Худойберганов У., Юлдашева К.Т., Ганиев А. Экстракция благородных металлов с использованием органических соединений, содер­жащих серу, серо-азот и серо-фосфор. Радиоактивационные методы анализа объектов природного происхождения. Ташкент: Фан. 1980. С. 3-24.
41. Бусев А.И., Шишков А.Н. Диалкил-диарилдитиофосфорные кислоты как аналитические реагенты. Сообщение II. Экстракционно-фотометрическое определение меди при помощи дифенилдитиофосфорной кислоты // Журн.анал.химии. 1968 Т. 23. №11 С. 1675-1678.
42. Журавлев А.А., Рыбнов В.В., Ганиев А.Г. Экстракции диэтилдитиофосфата серебра и дибутилдитиофосфата палладия из солянокислых растворов в присутствии некоторых цветных металлов // Докл.АН Узбекистана. 1991 №5. С. 33-35.
43. Тураев Х.Х, Худойберганов У., Юлдашева К.Т., Ганиев А.Г. Экстракция О,О-диизопропилдитиофосфатов металлов из кислых растворов // Узб.хим.журн. 1993 №4 С. 3-6.

44. Тураев Х.Х., Турдикулов А.Х., Тураева С. Экстракция некоторых внутрикомплексных соединений платиновых металлов // Тез.докл. XXIX конф. проф.-преп. состава ТерГУ. Термез, 1997. С. 87.
45. Тураев Х.Х., Ходжаев О.Ф., Ганиев А.Г., Тураев Н.Ю. Экстракция благородных металлов производными дитиофосфорных кислот и их радиоактивационное определение. Т.: Фан. 1998. С. 169.
46. Абдурахманова У.К. Фосфорорганик бирикмалар ва баъзи аналитик реагентлар ҳосилалари синтези ҳамда уларнинг нодир металлларга нисбатан экстрагентлик хусусиятлари. Автореферат. к.ф.н. Т.: 2005 С. 22.
47. Тураев Х.Х., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Чориева Н.Б. Комплексообразование ряд 3d-металлов с производными дитиокислот фосфора. // Акад. А.Ғ.Ғаниевнинг 80 йиллигига бағишл. “Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари” III Респ. илм.-амал. конф. мақолалар тўпл. Термиз, 21-23 апрель, 2010., 317 б.
48. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Эшқурбанов Ф.Б., Муродов Б.А. Экстракционно-спектрофотометрические определения платиновых металлов с применением органических комплексообразователей – дитиофосфорных кислот. // Тез.док. XIX Межд. Черняевская конф. по хим., аналитике и техн. платиновых металлов, Новосибирск, 4-8 октябрь, 2010, Ч. 1. С. 151.
49. Холькин А.И., Кузьмин В.И. Бинарная экстракция. //Ж. неорганической химии. -1982. -Т.27. -С. 2070-2074.
50. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М.; «Наука», - 1984, -с. 144.
51. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. // Справочник по экстракции. М. Атомиздат. - 1977. -304 С.

52. Вошкин А.А. Исследование экстракции солей металлов бинарными экстрагентами на основе четвертичных аммониевых оснований, дисс. по уч.ст.к.х.н., М.: 2003, 170 с.
53. Тураев Х.Х., Ходжаев О.Ф., Ганиев А.Г., Тураев Н.Ю. Экстракция благородных металлов производными дитиофосфорных кислот и их радиоактивационное определение. Т.: Фан. 1998. С. 169.
54. Тураев Х.Х., Турдикулов А.Х., Мукимова Г.Ж. Экстракция сульфатных комплексов платиновых металлов бинарными экстрагентами // Узб.хим.журн. 2002. № 3, С. 19-22.