

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ  
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТЕРМИЗ ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ТЕХНИКА ФАКУЛЬТЕТИ

КИМЁ КАФЕДРАСИ

**«ТАРКИБИДАГИ АЗОТ, ФОСФОР, ОЛТИНГУГУРТ  
ВА КИСЛОРОД БЎЛГАН БИНАР ЭКСТРАГЕНТЛАР  
СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ МИС (II) БИЛАН  
КООРДИНАЦИОН БИРИКМАСИ»**

мавзусидаги

**БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ**

Бажарди: кимё таълим йўналиши  
битирувчиси Гаппаров Рустам  
Нормуратович

---

Илмий раҳбар:  
проф. Тўраев Х.Х.

---

Битирув малакавий иши кафедрадан дастлабки ҳимоядан ўтди.  
\_\_\_\_\_ сонли баённома « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 йил.

Кафедра мудири \_\_\_\_\_ доц. Аликулов Р.В.

Термиз-2017

## Мундарижа

<b>Кириш</b> .....	3
<b>I. Адабиётлар таҳлили</b> .....	8
I.1. Мис (II) нинг координацион бирикмалари ва уларнинг хоссалари.....	8
I.2. Мис (II) нинг бинар экстракцион ажратишда қўлланиладиган экстрагентларнинг турлари ва экстракция жараёнининг назарий асослари.....	16
<b>II. Танланган объект ва тадқиқот усули</b> .....	31
II.1. Реактивлар, асбоблар ва тадқиқот усуллари.....	31
II.2. Триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат синтези.	32
II.3. Мис (II) нинг триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат билан координацион бирикмаси синтези.....	34
<b>III. Олинган натижалар таҳлили</b> .....	38
III.1. Координацион бирикма ҳосил бўлиш жараёнининг экстракцион-фотометрик тадқиқоти.....	38
III.2. Олинган комплекс бирикманинг ИҚ-спектроскопик анализ натижалари таҳлили.....	50
<b>IV. Хулоса</b> .....	59
<b>V. Адабиётлар</b> .....	60

## 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 мисни маҳаллий хом-ашёлар асосида олинган бинар экстрагентлар ёрдамида экстракцияси ва улар билан координацион бирикмалар ҳосил қилиши ўрганилди.

Республикамизда кимё фанини ривожлантиришнинг асосий йўналишларидан бири, комплекс бирикмаларнинг кимёвий технологияда қўлланилишидир. Шу жиҳатдан тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида бинар экстрагентлар синтез қилиш, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини замонавий методлар ёрдамида ўрганиш ва уларнинг Республикамиз тоғ-кон металлургия комбинатларида платина металлари,

олтин кумуш ва мис билан координацион бирикмаларини олиш долзарб масаладир.

Маълумки, янги экстрагентларни синтез қилиш ва ўрганиш экстракция соҳасининг асосий илмий тадқиқот йўналишларидан бири ҳисобланади. Айниқса, группавий ва коллектив таъсирга эга бўлган янги экстрагентларнинг синтези ҳамда металлларни юқори сезгирлик билан экстракцияловчи бирикмалар синтези ва тадқиқоти долзарб муаммолардан бири бўлиб келмоқда.

Оптималь экстракцион ва сорбцион хусусиятли реагентларни излаш йўллари билан ўринбосарларни турли вариантларини тадқиқ қилишдир. Шунга кўра фосфор атоми ўринбосарларида металл ҳалқадаги фосфор-олтингугурт ва металл-олтингугурт боғида электрон ҳолатига кўра таъсирлашиш кузатилади. Бу ўз навбатида бирикманинг реакция қобилияти ва хоссалари флотацияда фойдаланилаётган экстракцион системалар, сифат анализи ва қўлланиладиган аналитик реагентларда акс этади.

**Ишнинг мақсади.** Тўртламчи азот ва фосфор бирикмалари асосида синтез қилинган юқори самарадорликка эга бўлган бинар экстрагентлар билан миснинг 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 - триоктилэтиламмоний ди(2-этилгексил)-дитиофосфат синтези ва унинг экстракцион хоссаларини дастлабки моддалар таркиби, муҳит кислоталиги ва сувли фазанинг ион кучига боғлиқлигини экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганиш;

- мис (II) нинг триоктилэтиламмоний ди(2-этилгексил)-дитиофосфат билан координацион бирикмасини синтез қилиш ва унинг экстракцияланиш хусусиятини турли шароитларда ўрганиш;
- триоктилэтиламмоний ди(2-этилгексил)-дитиофосфат ва унинг мис (II) билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг реакция қобилятини квант-кимёвий усулда тадқиқ қилиш;
- металллар бинар экстракциясининг миқдорий тавсифини экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганиш;
- синтез қилинган бинар экстрагентлар ва уларнинг мис (II) билан координацион бирикмаларининг таркиби, тузилиши ва хоссаларини ИҚ- 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.** Мис (II) нинг триоктилэтиламмоний 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 мис (II) нинг бинар экстрагент билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг реакция қобилятининг квант-кимёвий тавсифи,

бирикмалар таркиби, тузилиши ва индивидуаллигини идентификациялашнинг ИҚ- спектрал анализ усули.

**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 микромиқдордаги 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 миснинг бинар экстрагентлар билан экстракцияси ва бинар экстрагентлар системасида координацион бирикмалар ҳосил қилиши ўрганилди.

**Ишнинг илмий аҳамияти.** Оптимал экстракцион ва сорбцион хусусиятли реагентларни излаш йўлларида бири ўринбосарларнинг турли вариантларини тадқиқ қилишдир. Шунга кўра фосфор атоми ўринбосарларида металл ҳалқадаги 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

металларни 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, мис 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.

**Ишнинг хажми ва тузилиши.** Битирув малакавий иши кириш, адабиётлар таҳлили, тажрибавий қисм, синтез қилинган комплекс бирикмаларнинг физик-кимёвий анализи натижалари, хулоса ва адабиётлар рўйхатидан иборат. Иш 65 бет, 12 та расм, 7 та жадвал асосида ёритилган. Библиографик кўрсаткичи 54 та адабиётни ўз ичига олади.

## I. Адабиётлар таҳлили

### I.1. Мис (II) нинг координацион бирикмалари ва уларнинг хоссалари

Мис - Cu (“Cuprum” лотинча Кипр оролининг исмидан олинган), даврий системанинг I гуруҳ кимёвий элементи, Cu (лот. Cuprum), тартиб рақами 29, атом массаси 63,546, зичлиги 8,920 г/см<sup>3</sup>,  $t_{\text{суюқ}}= 1083^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{қайн}}=2573^{\circ}\text{C}$ ; қизил рангли кубик кристаллик металл, иссиқлик ва электр ўтказувчанлиги катта; ҳавода оксидланиб қораяди, нам ҳавода гидроксикарбонат ҳосил бўлгани учун кўкаради; кислоталарда ва аммиакда эриб, тузлар ҳосил қилади. Мисдан кимёвий аппаратуралар (иссиқлик алмашгичлар, музлаткичлар, плазматрон деталлари ва бошқалар) тайёрланади. 30% дан ортиқ мис саноатда мис қотишмалари сифатида ишлатилади.

Минераллари. Асосий минераллари халкозин – Cu<sub>2</sub>S, халкопирит – CuFeS<sub>2</sub>, куприт– Cu<sub>2</sub>O ва малахит – Cu<sub>2</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[OH]<sub>2</sub> лардир. Табиатда соф металл ҳолида ва олтингугурт (сулфидлар) ҳамда кислород билан бирикма ҳолида учрайди. 250 дан ортиқ минераллари мавжуд.

Халкозин - **Cu<sub>2</sub>S**. Минералнинг номи грекча “chalkos” –мис сўзидан олинган. Унинг синоними: мис ялтироғи. Халкозиннинг кимёвий таркибида Cu 79,9 %, S 20,1 %. Кўпинча кумушда баъзан Fe, Co, Ni, As, Ауаралашмалари бўлади. Халкозиннинг ранги кўрғошиндек кулрангдир. Унинг чизиғи тўқ кулранг. У металл каби ялтирайди. Қаттиқлиги 2-3. Халкозин қисман эгилувчандир. Уланиш текислиги бўйича мукамал эмас. Солиштирма оғирлиги 5,5-5,8. У электр токини яхши ўтказиши.

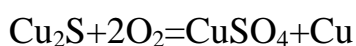
Диагностик белгилари. Халкозин кўрғошиндек кулранглилиги, кичик қаттиқлиги, эгилувчанлиги билан характерлидир (пичоқ учи билан чизганда ялтироқ чизиқ қолади, бу билан ўзига жуда ўхшаб кетадиган айнама рудалардан фарқ қилади). HNO<sub>3</sub> даги эритмаси яшил рангга киради. Халкозиннинг мис минераллари кўпинча борнит билан бир ассоциацияда топилиши ҳам характерлидир.



У даҳандам алангасида эрийди, алангани хаворанг тусга киритади. Кўмир устида сода билан қиздириб, соф мис шарчаси олинади. Халкозин кислоталарда, айниқса,  $\text{HNO}_3$  да осон эрийди ва олнингугурт ажралиб чиқади.

Мисли эритмалардан таркибида органик қолдиқлари бўлган жинслар орасида органик қолдиқнинг асосан ёғочларнинг ҳамма тузилиш деталларини сақлагани ҳолда псевдоморфоз шаклида ҳосил бўлган халкозин ҳам маълум. Халкозин кислородли нураш зонасида турғун эмас, парчаланиб куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) малахит, азурит каби миснинг бошқа кислородли бирикмаларига айланади.

Тўлиқ оксидланиш содир бўлмаган ҳолларда қуйидаги реакция бўйича халкозин ҳисобига соф туғма мис пайдо бўлади:



Амалий аҳамияти. Халкозин мисга энг бой сулфид бўлиб, мис саноати учун халкозин рудаси сулфид конларининг ҳар қандай рудаларидан кўра кўпроқ аҳамиятга эга. Ҳозирги вақтда бутун дунёда қазиб олинаётган миснинг кўп қисми мана шу халкозин рудаларига тўғри келади.

Халкопирит–  **$\text{CuFeS}_2$** . Грекча “chalkos” –мис, “piros” –ўт (олов) демакдир. Синоними: мис колчедани. Кимёвий таркиби: Cu 34,57%, Fe 30,54%, S 34,9%. Халкопиритни кимёвий анализ қилганда ҳам шунга яқин натижалар олинади. Баъзан жуда оз миқдорда Ag, Au ва бошқалар аралашмаси бўлади. Халкопиритнинг ранги жез – сариқ, тўқ сариқ ёки олабула бўлиб товланади. Чизиғи яшилроқ-қора. У шаффоф эмас. Металл каби кучли ялтирайди. Қаттиқлиги 3-4. Халкопирит анча мўрт. Уланиш текислиги {101} бўйича мукамал эмас. Солиштирма оғирлиги 4,1-4,3. Мис асосан Олмалиқ шаҳридаги Қолмоқир конида халкопирит ва халкозин минераллари таркибида учрайди.

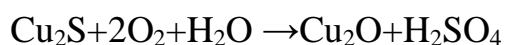
Диагностик белгилари. Пиритдан бутунлай бошқача ранги, қаттиқлиги каби ўзига хос белгиларига қараб осон аниқланади. Пиритнинг синган жойлари ҳам халкопирит рангига ўхшаб товланади. Халкопирит даҳандам

алангасида чарсиллаб, ёрилиб-ёрилиб кетади ва эриб магнит тортадиган шарчага айланади. Сода билан қўшиб кўмир устида қиздирилганда ундан соф мис шарчаси ажралади. Ёпиқ найчада олтингугурт учиб чиқади.  $\text{HNO}_3$  да аста-секин парчаланиб олтингугурт ажралад

**Куприт- $\text{Cu}_2\text{O}$ .** Минералнинг номи лотинча “супрум” – мис сўзидан келиб чиққан. Синоними: қизил мис рудаси. Гиштсимон мис рудаси (таркибида темир гидроксидлари аралашмаси бор) ва қатронсимон мис рудаси (таркибида кремнезём ва темир гидроксидлари аралашмаси бор) ҳақиқатда калоидал минерал аралашмалардан иборат. Кимёвий таркиби  $\text{Cu}$  88,8%. Кўпинча механик аралашмалар сифатида соф туғма мис борлиги, яширин кристалланган хиллари таркибида эса  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ва  $\text{H}_2\text{O}$  борлиги аниқланган.

Купритнинг ранги қизил, кўрғошин - кулранглари майин. Чизиғи жигарранг - қизил ёки кўнғир - қизил. Кристаллари синган жойларида олмосга ёки ярим металлга ўхшаб ялтирайди. Купритнинг юпқа бўлаклари ярим шаффоф бўлади. Қаттиқлиги 3,5-4. Уланиш текислиги {111} бўйича аниқ. Солиштирма оғрлиги 5,85-6,15.

Диагностик белгилари. Характерли хусусиятлари қуйидагилардир: олмосдек ялтирайди. Қизил чизиқ беради, айниқса, соф туғма мис, баъзан миснинг иккиламчи минераллари – малахит, азурит ва бошқалар билан бир парагенезисда топилади. Куприт деярли фақат мис конларининг иккиламчи сульфидли бойиш зонасида (грунт сувлари сатҳидан пастда) кенг тарқалган халкозин, гоҳо борнит рудаларининг оксидланиши натижасида экзоген жараёнларда пайдо бўлади. У асосан, маълум сабабларга кўра (жумладан, эрозия базисининг пасайиши натижасида) грунт сувлари сатҳи пасайиб, аввал пайдо бўлган халкозинга бой зона оксидланиш доирасига тушиб қолган пайтлардагина куприт кўп тарқалади. Халкозиннинг оксидланиш жараёни ажралиб чиққан сульфат кислотанинг сувда эриши натижасида қуйидаги реакция бўйича рўй беради:



Бу реакция учун кислород етишмаган ҳолда  $\text{Cu}_2\text{O}$  ўрнида ёки у билан бирга соф туғма мис юзага келиши мумкин.

**Малахит**–  $\text{Cu}_2[\text{CO}_3](\text{OH})_2$  ёки  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Грекча “malaxe ”- гулхайри демакдир. Шу ўсимлик рангига ўхшаганлиги учун шундай ном берилган. Кимёвий таркиби  $\text{CuO}$  71,9% ( $\text{Cu}$  57,4%),  $\text{CO}_2$  19,9%,  $\text{H}_2\text{O}$  8,2%. Жуда кам миқдорда  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ва бошқалар борлиги ҳам аниқланади. Малахитнинг ранги яшил. Чизиғи оч яшил. Ялтираши шишадек, олмосдек, толасимон хилларида ипакдек. Қаттиқлиги 3,5-4. Мўрт минерал. Уланиш текислиги {201} бўйича мукаммал, {010} бўйича ўртача. Солиштирма оғрлиги 3,9-4,0.

Диагностик белгилари. Ўзига хос яшил рангига, кўпинча, оқик шаклда бўлишига ва толаларнинг радиак шуъла каби тузилишига қараб осон билинади. Ўзига бирмунча ўхшаб кетадиган хризоколла (мис гидросиликати) дан фосфоркалситдан (мис фосфати) ва бошқа миснинг яшил рангли минералларидан хлорид кислотада ўзгаришига қараб ажратилади.

Малахит фақат мис сулфиди конларининг оксидланиш зонасида пайдо бўлади; айниқса, агар улар оҳактошлар орасида ётган бўлса ёки бирламчи рудалар таркибида карбонатлар кўп бўлса, унинг пайдо бўлиши учун қулай шароит вужудга келади. Оксидланган мис рудаларида энг кўп тарқалган минерал ҳисобланади.

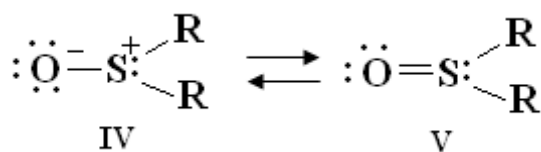
Амалий аҳамияти. Малахитнинг, баъзан, катта массалар ҳолида топиладиган оқиш шаклдаги хиллари ҳар хил безак ишларида қўлланилади ва ҳашамдор буюмлар – гулдонлар, қутичалар, столлар ишланади. Малахитнинг майда кукунлари бўёқ тайёрлаш учун ишлатилади.

**Мис (II) нинг координацион бирикмалари.** 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  $[(NH_2)_2CS]$  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  $cm^{-1}$  интервалида бўлиши узун тўлқинли ИҚ - спектрокопияда аниқланди [7].

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



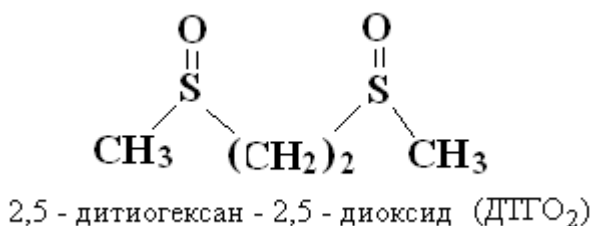
Агар координация кислород атоми орқали содир бўлса (**S=O**) боғи частотаси камайиши ҳисобига V тузилиш кичиклашади. Шунга кўра **Mn(II)**, **Fe(II, III)**, **Zn(II)**, **Cu(II)**, **Cd (II)** металлари комплексларида координация кислород атоми орқали содир бўлади [8].

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  $[M(\text{DMCO})_6]^{m+}$  ионидаги  $\nu(MO)$  частотасининг ўзгариш қаторини қуйидагича кўрсатиб бердилар:

$$M = \quad Cr(III), \quad Cu(II), \quad Co(II), \quad Zn(II), \quad Fe(II), \quad Mn(II)$$

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

$[M(\text{DTGO}_2)_3]^{2+}$  да ( $M=\text{Co(II)}, \text{Cu(II)}, \text{Mn(II)}$ ) 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.

$\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ , **KCN** ва **KF** дан иборат эритмани УБ - ва ИК-спектрларини ўрганиш шуни кўрсатадики, эритмада  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{+2}$  ва  $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3+}$  ионлари мувозанатда бўлади [10].

Шунингдек қуйида металлларнинг баъзи кислота амидлари билан ҳаосил қилган комплекс бирикмалари ҳам келтирилди. Жумладан,

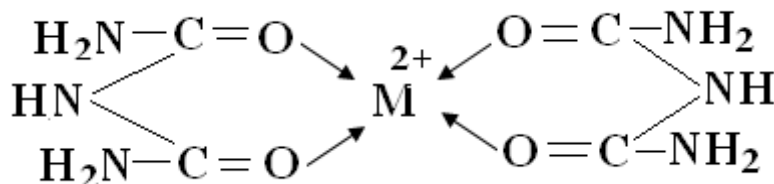
аллофанамид амфотер бирикмалар қаторига кириб, кўпгина комплекслар хосил қилиш қобилиятига эга. У кучли кислоталарнинг иккиламчи тузлари билан кучсиз асосли хоссасини намоён қилади. Сувли эритмада барқарор. Шунга доир ишларни кўрадиган бўлсак биринчи бўлиб Шифф препаратив усулда молекуляр бирикма олди [11]. Унинг умумий формуласи қуйидагича:



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. Охирги йиллардаги ишларни умумлаштириб, шундай хулосага келиш мумкинки, аниқса кўп сонли ишлар аллофанамиднинг мис, мис ва кобальтнинг галогенидлари билан таъсирлашишига бағишланган [12].

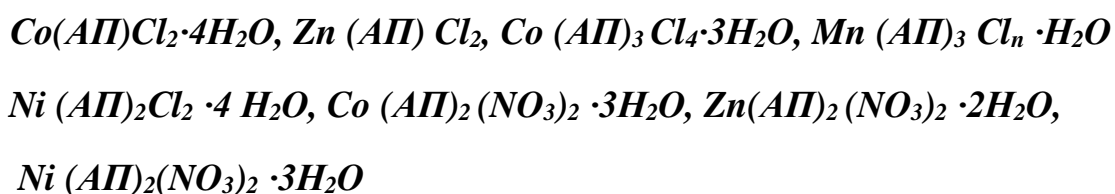
Муаллифлар сувли эритмада секин буғлатиш йўли билан бивалентли металл тузларининг қйидаги комплексларини олдилар.  $CdCl_2 \cdot 2AD$  ( $AD$ -аллофанамид)  $NiCl \cdot 2AD$ ,  $SnSO_4 \cdot 2AD$ ,  $NiSO_4 \cdot 2AD$ . Олинган бу бирикмаларнинг кристаллографик маълумотлари рентгенструктур тадқиқотлар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



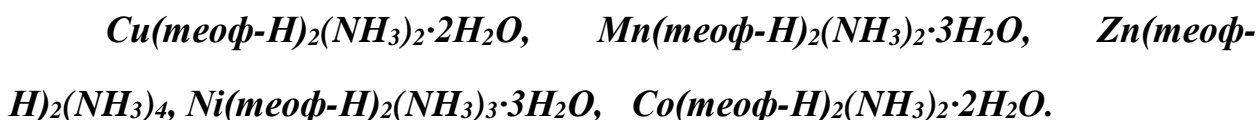
Селенокарбамид тиокарбамидга ўхшаб металллар тузлари билан мустаҳкам комплекслар хосил қилади. Биринчи бўлиб селенокарбамиднинг металллар тузлари билан комплекс хосил қилишини 1886 йил Вернаил

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].

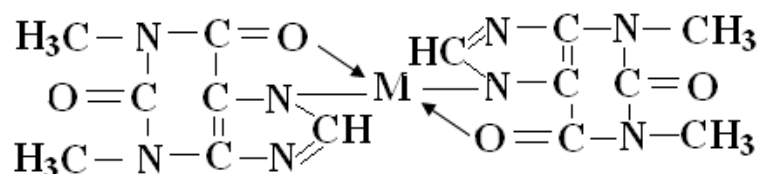


Теофиллиннинг натрийли тузи билан мис (II), марганец (II), рух (II) ва кобальт (II) хлоридлари чўкмасини аммиакнинг сувли эритмасида ювгандан сўнг қуйидаги таркибли бирикмалар ҳосил қилади:



$M(\text{меоф-Н})$  таркибли комплекс бирикмаларнинг ИК - спектрлари ўраганилганда ( $M$ ,  $Cu(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Zn(II)$ ) уларнинг тузилиши ўхшаш эканлиги аниқланди. Комплекслардаги  $\nu(C=O)$  нинг паст частотали ИК - спектр чизиклари, эркин теофиллиндагидан фарқ қилади. Бу металлларнинг карбонилдаги кислород орқали координацияланиши билан боғлиқ. Эркин теофиллиннинг спектри  $3130 \text{ см}^{-1}$  интенсив чизикда кузатилади.  $N-H$  боғининг валент тебраниши комплекс бирикма спектридан йўқолади.

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



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

## **I.2. Мис (II) нинг бинар экстракцион ажратишда қўлланиладиган экстрагентларнинг турлари ва экстракция жараёнининг назарий асослари**

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

Маълумки, анализда ва амалиётда моддалар ва элементлар аралашмасини ажратишда, жуда кам миқдордаги элементлар ва моддаларни концентрлашда экстракция методи кенг кўламда 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 олинандиган 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 барчар

экстрагентлар турли кимёвий хоссаларга эга. Шунингдек, экстрагентлар куйидаги талабларга жавоб бериши керак:

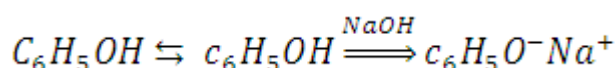
1. Аниқланаётган (текширилаётган, аниқланаётган) моддалар (компонент) нинг барчасини аниқлаш имкониятини бериши керак;
2. Ажратилаётган компонент бўйича юқори экстракцион сиғимга эга бўлиши керак;
3. Компонентни осон реэкстракция қилиш имконини яратиш керак;
4. Иш жараёнида хавфсизлик яъни, экстрагент- 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 хажмдаги сувли эритмадан  $V_1$  мл хажмга эга бўлган органик эритувчига модда ўтказилади. Бундай шароитда органик эритувчининг хажми 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 этапкомпонентларнинг 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 металлар координацион бирикмалари экстракцияси учун оғир эритувчи сифатида хлороформ  $\text{CHCl}_3$  (нисбий зичлиги 1,49) кенг қўлланилади. Бу эритувчи  $\text{CCl}_4$  га нисбатан кўп ишлатилади. Типик енгил эритувчилар сифатида бензол  $\text{C}_6\text{H}_6$  (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 металлар комплекс бирикмалари экстракциясида ишлатилади. Сувнинг зичлиги – 0,9982 г/см<sup>3</sup>. 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 суюлтирувчи фазасидаги модда концентрациясининг унинг сувли фазадаги концентрациясига нисбати тарқалиш константаси дейилади ва мувозанат ҳолатидан сўнг юзага келади:

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

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

$[A]_c$  - А 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  $O_a$  тенг бўлганда, моддалар активлигини уларнинг концентрациясига деб олинганда ва активлик коэффициенти 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  $HgCl_2$  мисолида:

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

Юқоридаги мисолда, тажрибалар кўрсатишича органик фазада фақат  $HgCl_2$  молекуласи, сувли эритмада эса  $HgCl_2$  молекуласидан ташқари  $Hg^{+2}$ ,  $HgCl^+$ ,  $HgCl_3^-$ ,  $HgCl_4^{-2}$  заррачалари ҳам бўлади.

Шунинг учун  $D$ -тарқалиш коэффициенти қуйидагига тенг бўлади:

$$D = \frac{c_o}{c_c} = \frac{[HgCl_2]_o}{[Hg^{+2}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{-2}]} ;$$

Тарқалиш коэффициенти тарқалиш константасидан фарқли ўларок доимий катталиқ эмас. Масалан: сувли эритмада хлор иони консентрацияси ўзгарса шунга боғлиқ ҳолда заррачаларнинг турли формалари ўртасидаги муносабат ҳам ўзгаради. Бу эса ўз навбатида тарқалиш коэффициентининг камайиши ёки ошишига олиб келади.

Жуда кўп ҳолларда амалиётда экстракция даражаси (ажратиш фактори) қўлланилади. Экстракция даражаси  $R$  – органик фазада модда миқдорининг

$(Q_A)$  унинг хар иккала фазадаги умумий миқдори  $(Q_A)$  га бўлган нисбатидир (маълум бир шароитда).

Экстракция даражаси асосан % ларда фодаланади:

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

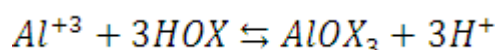
экстракция даражаси, ажратилиш даражаси. Экстракция даражаси билан тарқалиш коэффиценти ўртасида қуйидагича боғланиш мавжуд:

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

хар икки тенглама хам фазалар хажми бир хил бўлгандагина тўғридир. Кўп холларда, 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 хам кам бўлади. Лекин бундай холларда 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 холда экстракция жараёни характеристика сифатида экстракция константаси хам 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:

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

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 осонлаштиради 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 осон. Бу эса экстракцияни такрорлашда муҳимдир. Шунингдек, оғир эритувчилар (суюлтирувчилар) сувли эритма қатлами остида



бўлганлиги учун кам буғланади ва атмосферани ўз буғлари билан ифлосламайди, инсонга таъсир этмайди.

**Экстракцион концентрлашнинг турлари.** Умуман анализ ажратиш ва концентрлаш учун кўпинча бир хил методлар қўлланилади: экстракция, чўктириш, сорбцион, кристаллизация, электрохимий ва дистилляция методлар, сублимация, флотацион кабилар ишлатилади. Биз шу методлардан экстракцион концентрлашни яъни экстракция методи туфайли концентрлашни кўраимиз.

Экстракцион концентрлашнинг қуйидаги турлари мавжуд:

Нисбий концентрлаш;

Абсолют концентрлаш;

Группали концентрлаш;

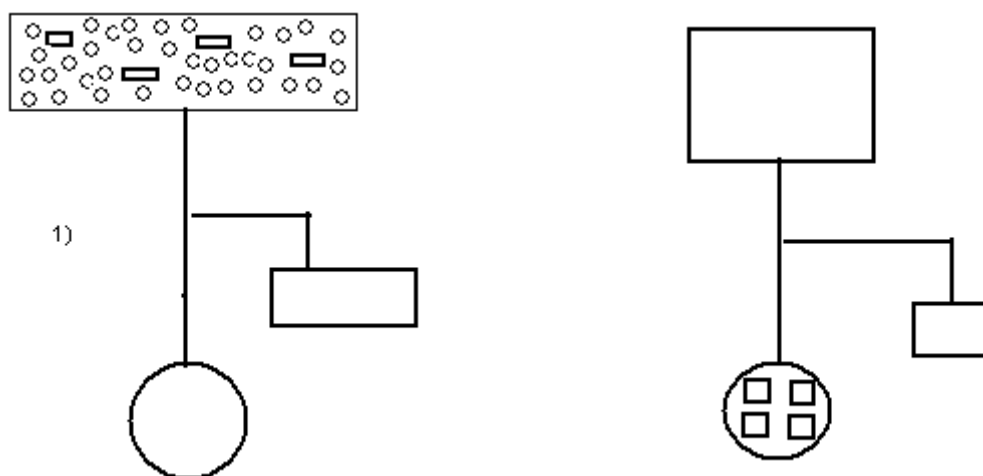
Танлаб (индивидуал) концентрлаш;

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 тўлдирди 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 қийинва мураккаб, нозик жараёнدير.

Концентрлашнинг ҳам учта асосий- миқдорий характеристикаси мавжуд: ажратиш даражаси, концентрлаш коэффиценти ва ажратиш коэффицентидир.

**Резкстракция.** 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.

Резкстракция жараёндан экстракцияда текшириладиган (аниқланиётган) моддани ажратиш олишда ишлатиладиган эритма - резкстрагент дейилади. Олинган маҳсулот (кўп ҳолларда эритма) эса - резкстракт дейилади. Резкстрагент сифатида экстрагентда эримайдиган органик моддалар, сув ва сувли эритмалар ишлатилади.

Резкстракция жараёни натижасида қуйидаги ишлар амалга оширилади:

1. Экстрактдан моддани ажратиш;
2. Моддаларни бир-биридан ажратиш (тўлиқ резкстракция 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, текшириладиган эритманинг концентрациясини ҳисоблай оламиз.

Баъзан, агар анализ модда эритилганда анча интенсив рангли ионлар (масалан;  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ва бошқалар) ёки молекулалар ҳосил бўлса, бундай модда эритувчида эритилиши биланоқ рангли эритма пайдо бўлади.

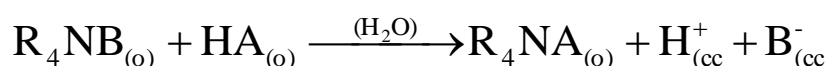
Селектив экстрагентлар экстракция қўлланиладиган барча соҳаларда айниқса, аналитик кимё ва гидрометаллургияда муҳим аҳамиятга эга. Бундай экстрагентлар экстракцион жараёнларни соддалаштириш ва таннархини камайтириш имконини берса, баъзида эса экстракция методини такрорлаш имкониятини яратади. Аналитик 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 каторида ошиб

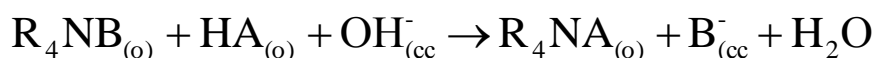
боради. Лекин, бу ўзгаришлар илмий жиҳатидан тўлиқ ўрганилмаган ва амалиётда ўз исботини топмаган. Шунини алоҳида таъкидлаш керакки, бинар экстракция экстракция жараёнларининг маълум бир синфи бўлиб, XX асрнинг 80-йилларида ўрганила бошланган.

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 очиқ 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 очиқ беради [ ].

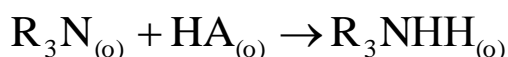
**Бинар экстрагентлар синтези ва уланинг хоссалари.** Бинар экстрагентлар эритмаси органик асослар ( $R_4NB$ ) ва органик кислоталарни (НА) эквимоляр миқдорда органик эритувчида эритиб, сўнгра сув билан ювиб олиш мумкин (органик кислота нисбатан кучли бўлганда, масалан, алкилароматик сульфокислота, диалкилдитиофосфат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

## 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 суяқланиш ҳарорати маълумотномадаги катталиклар билан таққосланади.

1. Қизил фосфор, анализ учун тоза;
2. Олтингургут кукуни, тоза;
3. Ўювчи натрий, натрий сульфат,
4. Тетраэтиламмоний хлорид, анализ учун тоза;
5. Сув икки марта қайта дистилланган;
6. Хлороформ, диэтил эфир, кимёвий тоза; 25 % ли HCl эритмаси;
7. Изоамил спирт, абсолют этил спирт, анализ учун тоза;

**Мис нитратнинг стандарт эритмаси**, 1 мл да 10 мкг мис бор. 0,5786 г анализ учун тоза  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  олиниб ва 2-3 мл концентрланган  $\text{HNO}_3$  қўшиб ҳажми 1 л бўлгунча сув билан суялтирилди. Ҳосил бўлган эритмадан 10 мл олиб 100 мл ли ўлчов колбасига солиб чизиғига суя куйилди.

Олинган экстрагентда мис (II) тузларининг экстракциясини ўрганишда тузларининг 0,1 нормалли эритмаси олинди. Металнинг концентрациясини аниқлаш титриметрик ва фотоколориметрик усулда КФК да оптик зичликни ўлчаш орқали амалга оширилди. 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–спектрофотометрик усулда СФ-46 спектрофотометрида даражали график ёрдамида аниқланди.

Синтез қилинган бирикмалар ва лигандларнинг ИҚ-ютилиш спектрлари спектрофотометр ИР-20 билан 400-4000 см<sup>-1</sup> оралиғида ва 200-4000 см<sup>-1</sup> 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. Триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат синтези**

**Фосфор (V)-сульфид P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> нинг олиниши.** Фосфор (V)-сульфидни синтез қилиш учун 160 г олтингугурт кукуни 62 г курук қизил фосфор кукуни билан аралаштирилди. Аралашма иссиқликка чидамли пробиркага солиниб секинлик билан газ горелкасида қиздирилди.

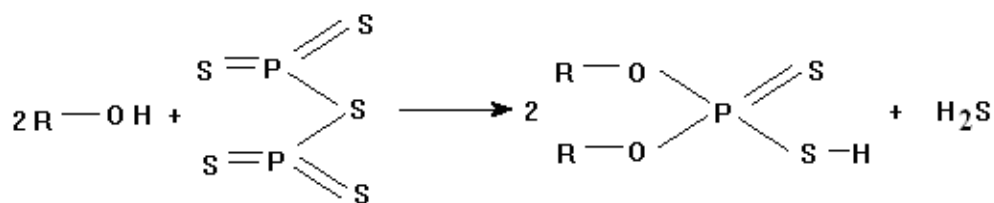


**Калий ди-(2-этилгексил)-дитиофосфатнинг олиниши.** Диалкилдитиофосфат кислоталар фосфор (V)-сульфиднинг тегишли спиртлар билан таъсирлашишидан олинди. Спирт қуритилди ва дефлегматорда қиздирилди. Биринчи қисм ташлаб юборилди, қиздириш охиригача давом эттирилмади. Қиздиришда ҳарорат назорат қилинди.

Фосфор (V)-сульфид кукун ҳолигача майдаланиб тарозида тортиб олинди, сўнгра, қайтар совуткич билан жиҳозланган колбага солинди ва 230 мл курук диэтил спирт оз-оздан аралаштирилди. Реакция совуқда бошланади. Реакция давомида H<sub>2</sub>S ва иссиқлик ажралди. Реакция интенсивлиги пасайгач секинлик билан сув ҳаммомида қиздирилди. Бунда газ ажралиши кучайди.



Шундан сўнг реакция аралашма 14 соат давомида тиндирилди. Ҳосил бўлган қора мойсимон масса филтрланди. Филтратга тенг ҳажмда сув қўшилиб, жадал аралаштирилди ва сувли лойқа эритма қаватларга ажратилди. Қодик абсолют эфирда эритилиб, реакцияга киришмаган фосфор (V)-сульфид филтрлаб ажратилди. Дитиофосфат кислотанинг эфирли эритмаси калий карбонат эритмаси ёрдамида нейтралланди. Ҳосил бўлган калий дитиофосфат чўкмаси филтрланиб, абсолют эфир билан ювилди. Қолдиқ ацетонда эритилди ва ортиқча калий карбонат филтрланди. Ацетонли эритма қуригунча буғлатилди ва калий дитиофосфатнинг мойсимон қолдиғи бир неча марта абсолют эфир билан ювилди. Бу жараённинг реакция тенгламаси куйидагича:



Тадқиқотлар учун бинар экстрагент сифатида ТАА ва кучли органик кислотадан ҳосил бўлган тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат танланди. Бинар экстрагент куйидаги методика бўйича синтез қилинди: дастлабки моддалар - калий Д2ЭГДФ (6,45 г) ва триоктилэтиламмоний 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 чайкатилди. Сўнгра нейтрал мухит 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 CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Олинган бинар экстрагент қайта кристаллаш учун диэтил эфирга солинди ва қайнаш ҳароратигача қиздирилиб тўлиқ эритилди. Эритма совутилиб, чўкма Бюхнер

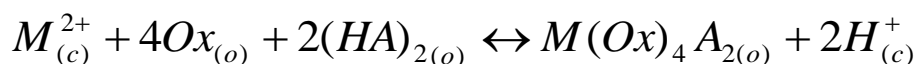
воронкасида филтрланди. Олинган модда вакуум остида курилди. Махсулот унуми 85%.

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

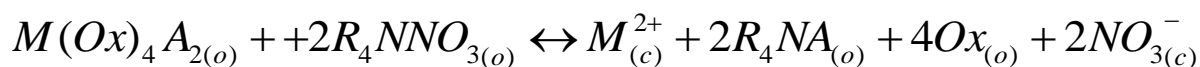
### **II.3. Мис (II) нинг триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)- дитиофосфат билан координацион бирикмаси синтези**

**Миснинг 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, мустақкамроқ комплекс ҳосил қилса, металл атомларининг тақсимланиш коэффиенти ортади. Мисни бинар экстрагент ва гептанальдоксим аралашмаси билан экстракциялаганда шу нарса маълум бўлдики, металллар экстракцияси рН қийматига боғлиқ эмас ва тузлар экстракцияси  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{CuCl}_2 > \text{CuSO}_4$  каторда камайиб боради.

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



$M(Ox)_4AV$  (масалан, В - нитрат) типдаги оралик комплекслар органик фазада ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Мисни органик фазадан сувга бинар механизм бўйича мустаҳкам туз ҳосил қилиб ажратиб олиш мумкин:



Демак, бинар экстрагентларнинг альдоксимлар билан аралашмасидан фойдаланилганда, тақсимланиш коэффициентини мис атомининг альдоксим молекуласи билан координацияси ҳисобига бинар экстрагентлар иштирокида ортади. Бошқа тарафдан, фақат альдоксимга нисбатан, бинар экстрагентлар иштирокидаги системадаги органик фазадан металллар реэкстракцияси осонлашади. Миснинг янада концентранган 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 коэффициенти D, элементнинг органик фазадаги умумий активлигининг сувли фазадаги активлигига нисбатига тенг бўлади:

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

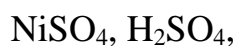
Иккала фаза ҳажмлари тенг бўлганда экстракция унуми қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:  $R=100 \cdot D/1+D$

Тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат Cu (II) иони учун экстрагент сифатида синаб кўрилди. Cu метали бу моддалар ёрдамида сульфат кислотанинг 0,1 — 1,0 M эритмаларидан яхши экстракция қилинади. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> нинг концентрацияси янада ортиши билан бу металлларнинг тақсимланиш коэффициенти 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 ди-(2-этилгексил)-дитиофосфатнинг Cu (II) иони учун сульфат кислота эритмаси муҳитида реагент сифатида (C(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=0.1-8,0 M, R%=98-99) фойдаланиш мумкинлигини кўрсатади.

**Мис (II) ионининг триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат билан координацион бирикма ҳосил қилиш жараёнларини ўрганиш.**

Комплекс ҳосил қилиш реакциялари кимёсини ўрганиш учун экстракцион-спектрофотометрик усул қўлланилди. Ni (II) металининг тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат 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 ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат Ni (II) иони учун экстрагент сифатида қўлланилди. Экстракцияни оғзи тиқин билан ёпиладиган ажратгич воронкада олиб борилди. Миснинг реагент билан ҳосил қилган комплекси эритмаларида чайқатиш 3 минут давом эттирилганда оптик зичликнинг энг юқори қийматига эришилди.

Экстракция қилиш учун Cu (II) тузи эритмасидан ҳамда реагентдан икки марта ортиқча олинди. Текширилаётган эритмаларда металл миқдори  $0,5 \cdot 10^{-5}$  -  $1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л ни ташкил қилди. Мисни 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.

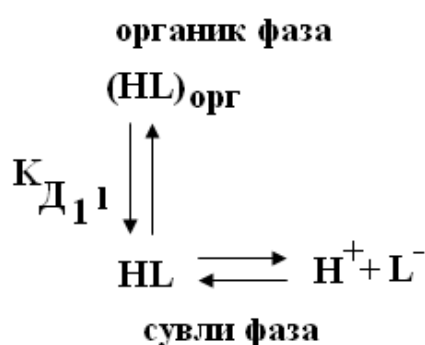
### Ш. Олинган натижалар таҳлили

#### Ш.1. 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 бўлақларининг 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,  $C^1\text{M}_{\text{n,орг}} = C_{\text{M,орг}} = [\text{M}_{\text{n}}]_{\text{орг}}$  ва  $C^1\text{M}_{\text{n,ақ}} = C_{\text{M,ақ}} = [\text{M}]$ : ифода тўғри бўлади.

Шундай қилиб,  $\text{M}_{\text{n}}$  хелат экстракциясида тарқалиш коэффициентини қуйидгачи ёзиш мумкин.

$$D_{\text{M}} = K_{\text{экс}} \left( \frac{[\text{HL}]_{\text{орг}}}{[\text{H}^+]} \right)^n = \frac{K_{\text{Д1M}^{\beta_n}}}{\left( K_{\text{Д1L}^{\beta_{\text{HL}}}} \right)^n} = \left( \frac{[\text{HL}]_{\text{орг}}}{[\text{H}^+]} \right)^n \quad (1)$$

## Экстракция жараёнига мухит рН ининг таъсири

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

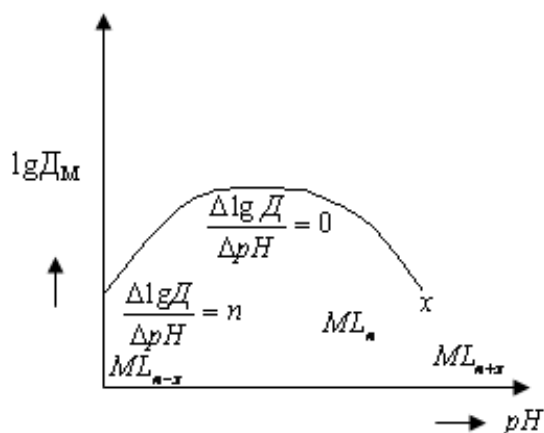
$$\lg D_M = \lg K_{\text{экс}} + n \lg [H]_{\text{орг}} + n p H \quad (2)$$

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,  $D_M$  катталиқ икки валентли металл экстракциясида 100 марта уч валентли металл экстракциясида 1000 марта ортади.

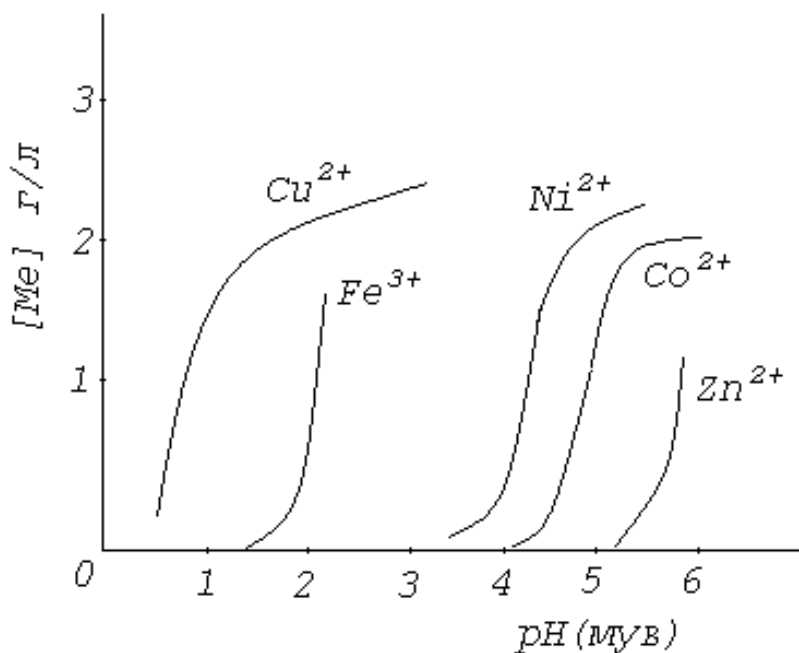
Маълум бир хелат экстракцияланаётган  $pH$  оралиғи бу хелатнинг сувли эритмадан чўкмага тушиши кузатиладиган  $pH$  чегарасига тўғри келади. Бу оралиқнинг аниқ бир-бирига тўғри келиши кузатилмайди, чунки чўкиш жараёни эрувчанликка боғлиқ бўлади.

$D_M$  катталиқ  $pH$  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.



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

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



3-расм. Металлар экстракциясига рН нинг таъсири.

### Реагент концентрациясининг таъсири

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

Экстрагент концентрацияси бир бирликка ортганда,  $pH_{M/2(n=1)}$  ифода шунга мувофиқ бир бирликка камади. Бу эса кислотали мухитда гидролизнинг пасайишига олиб келади. Экстрагент концентрациясини ихтиёрый чегарагача орттириб 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:

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

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 коэффициентига 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  $\beta_n$  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  $\beta_n$  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  $\beta_n$  сезиларли камаяди, натижада экстракция константаси кичикроқ қийматга эга бўлади.  $a = 1$  бўлганда эса, шу типдаги реагент учун  $K_a$  қийматининг ўзгариши  $K_{экс}$  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.

**1- жадвал.**

**Баъзи хелатлар учун  $pK_a$  қиймати ва мис (II) ва мис (III) комплексларининг  $lg\beta_2$  суммар барқарорлик константалари орасидаги боғланиш**

Ҳосилалар	$-lgK_a$	$lg\beta_2$		$lg\beta_2 + lgK_a$	
		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
$[(C_5H_{11}O)_2P(S)S]_2Ni$	12,35	22,38	17,60	-2,32	-7,10

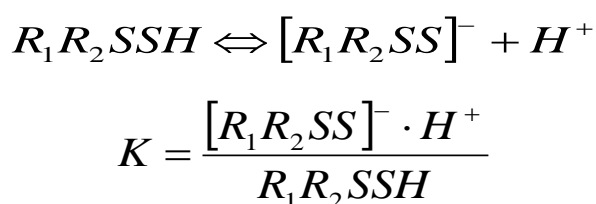
Бинар экстрагент тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат билан мис тузларининг координацион бирикма ҳосил қилиши экстракцион-спектрофотометрик усулда ўрганилди.

Мис метали тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат ёрдамида хлорид кислотанинг 0,1-1,0 М эритмаларидан яхши экстракция қилинди. HCl нинг концентрацияси янада ортиши билан бу миснинг тақсимланиш коэффиценти камаяди, яъни ион алмашилиш реакцияларидагидек, муҳитнинг кислоталилиги ортиши D нинг камайишига олиб келади. Олинган экстрагент мис (II) учун самарадор экстрагент сифатида қайд этилди. Муҳитнинг кислоталилиги ортиши билан металлниң ажралиб чиқиш даражаси ортади.

Водород ионлари концентрацияси ортиши билан металллар аквокомплекслари тузилиши бузилади ва натижада, металллар ионларининг координацион сифими ортади. Натижада миснинг тақсимланиш коэффиценти камаяди. Мис ионлари концентрацияларига нисбатан тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат концентрациясининг ортиши: 5:1, 10:1, 20:1, 40:1, 80:1, 100:1, сувли эритмага мувофиқ органик фаза таркибидаги мис миқдори ортиши кузатилади.

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

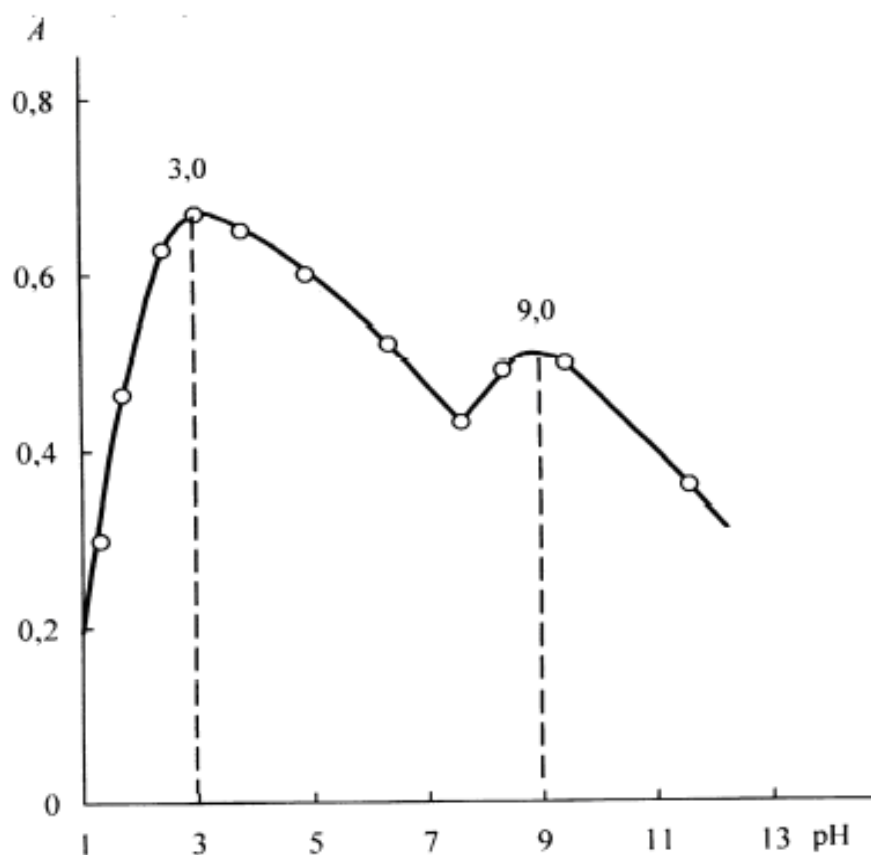
Дитиофосфор кислоталар кислотали эритмалардан органик эритувчиларга осон экстракцияланади. Бунда қуйидаги мувозанат кузатилади:



Тақсимланиш коэффициенти

$$D = \frac{[R_1R_2SSH]}{[R_1R_2SS]^-} = \frac{\text{орг.ф.}}{\text{сுவлиф.}} = \frac{[H^+]}{K} \cdot$$

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.



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

Нейтрал ва ишқорий муҳитда лиганд гидратланади. Бунда металл катиони лиганднинг ҳамма қутбли 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 акваанион кўринишида бўлади ва қуйидаги мувозанат кузатилади:



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

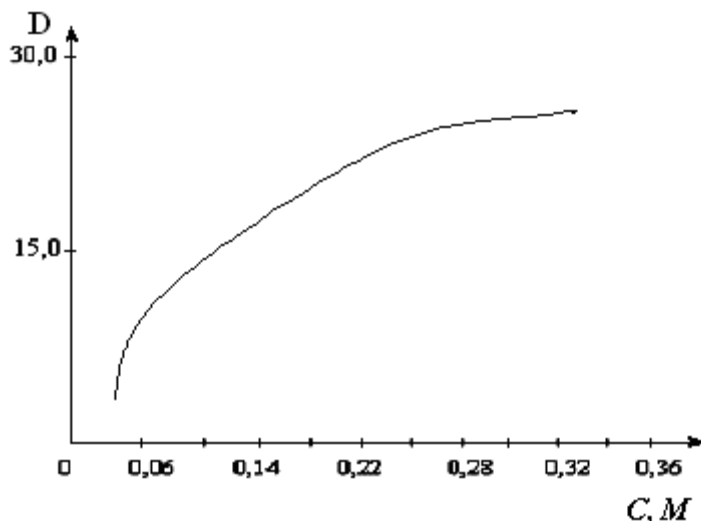
лиганд аниони.

Таксимланиш коэффициенти қуйидагига тенг бўлади:

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

бу ерда  $P_{Me(R)n}$  - таксимланиш константаси.

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



**5-расм. Мис метали таксимланиш коэффициенти нинг 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, миснинг аммиакли комплекси мустаҳкам бўлиб, у водород сульфид таъсирида чўкмайди, органик қайтарувчилар тўлиқ қайтара

олмайди. Ўтказилган тадқиқотлар шуни кўрсатдики, мис металнинг аммиаки комплекси дитиофосфатлар таъсирига нисбатан инерт бўлиб, экстракцияланмайди.

Мис (II) нинг бинар экстрагент тетраэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат 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,  $M_mR_n$  координацион бирикманинг максимал ҳосил бўлиш унумига тўғри келади. Комплекс унумининг унинг таркибига боғлиқлик эгрисида унинг таркиби экстремал нуқта билан тавсифланади. Бу нуқта  $M_mR_n$  комплексининг реакцияда ҳосил бўлиши мумкин бўлган комплекс бирикманинг максимал концентрациясини ифодалайди. Унинг абциссадаги ҳолати эса ўз ўрнида  $m$  ва  $n$  стехиометрик коэффициентлар билан боғлиқ.

$$X_{\text{макс}} = \frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{m + n}$$

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) аралашрилди. 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

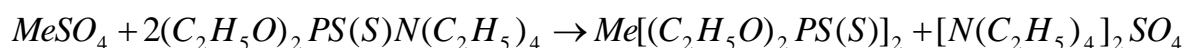
ва рН нинг доимий қийматида ўтказилди. Муҳит рН ини доимий сақлаб туриш учун танланадиган буфер эритма изомоляр серия компонентлари билан комплекс бирикма ҳосил қилмаслиги керак. Шу мақсадда ацетатли буфер эритмадан фойдаланилди. Ион кучининг доимий қийматини ушлаб туриш учун КСl нинг 0,1 Н эритмасидан 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.

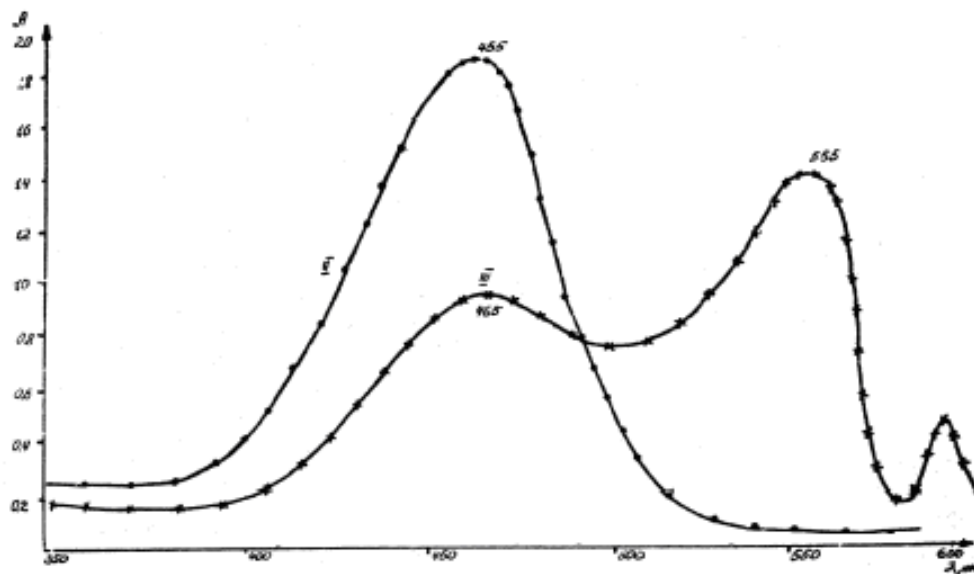
Комплекс бирикма синтезида мис сульфат ва лиганд сифатида триоктилметиламмоний ди-(2--этилгексил) дитиофосфатдан фойдаланилди.

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



## 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

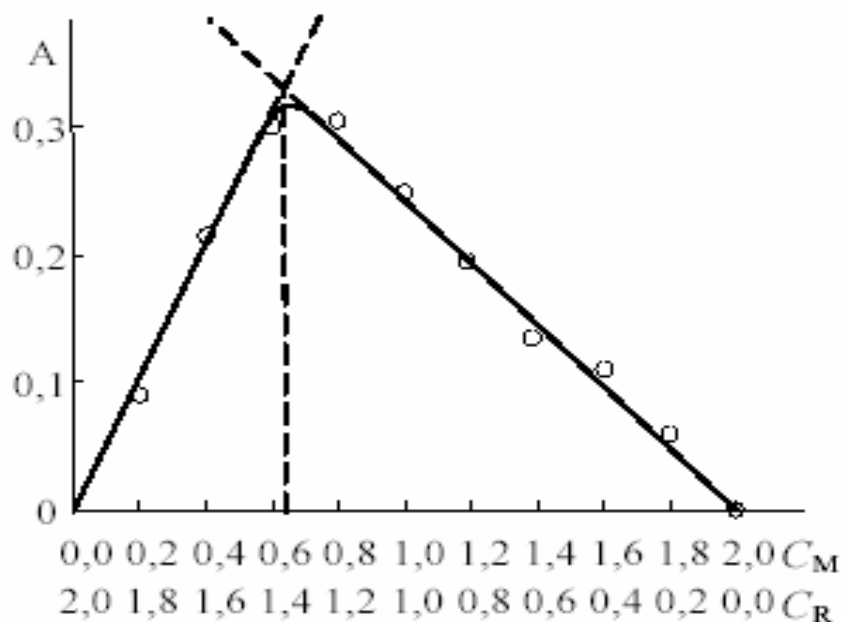


6-расм. Триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат (1) ва унинг мис билан ҳосил қилган координацион бирикмаси (2) оптик зичлигининг тўлқин узунлигига боғлиқлиги.



Изомоляр сериялар методида миснинг триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат билан ҳосил қилган координацион бирикмаси таркибини аниқлаш.

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



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

## Ш.2. Олинган комплекс бирикманинг ИҚ-спектроскопик анализ 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-ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат 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  $\nu_1$  ва  $\nu_2$  ютилиш чизиклари ажралди, улар P(S)S гуруҳининг симметрик ва антисимметрик тебранишига мос келади. Ўтказилган ИҚ-спектр анализига асосланиб  $\nu_1$  ва  $\nu_2$  частоталар интервали ўрнатилди:  $520\text{-}570\text{ см}^{-1}$  ва  $643\text{-}695\text{ см}^{-1}$  О,О-ди-(2-этилгексил)-дитиофосфатлар 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,  $\text{XYPSS}$  (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-олтингурут боғи электрон ҳолатининг ўзгаришига боғлиқ.

4-жадвал.

**Триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат ва унинг  
Cu (II) билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг ИҚ-спектри  
тебраниш частоталари қиймати**

$(C_2H_5O)_2PSSK$	$Cu[(C_2H_5O)_2PSS]_2$	Боғлиқлиги
2980	2980	$\nu_{as}CH_3$
2960	2930	$\nu_sCH_3$
2940	2870	$\nu_sCH_3$
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	$\delta_sCH_3$
1180	1180	$\omega CH_3$
1140	1140	$\epsilon CH_3$
1110	1110	$\beta CH_3$
990	990	$\nu POС$
950	970	$\nu POС$
880	890	$\nu C-C$
800		
760		$\nu P-O$
750	760	$\nu P-O$
720		
685	655	$\nu P^*S$
	630	$\nu P^*S$
590	560	
560	545	$\nu P-SH$
	520	
470	460	$\nu POС$
440	440	$\nu POС$

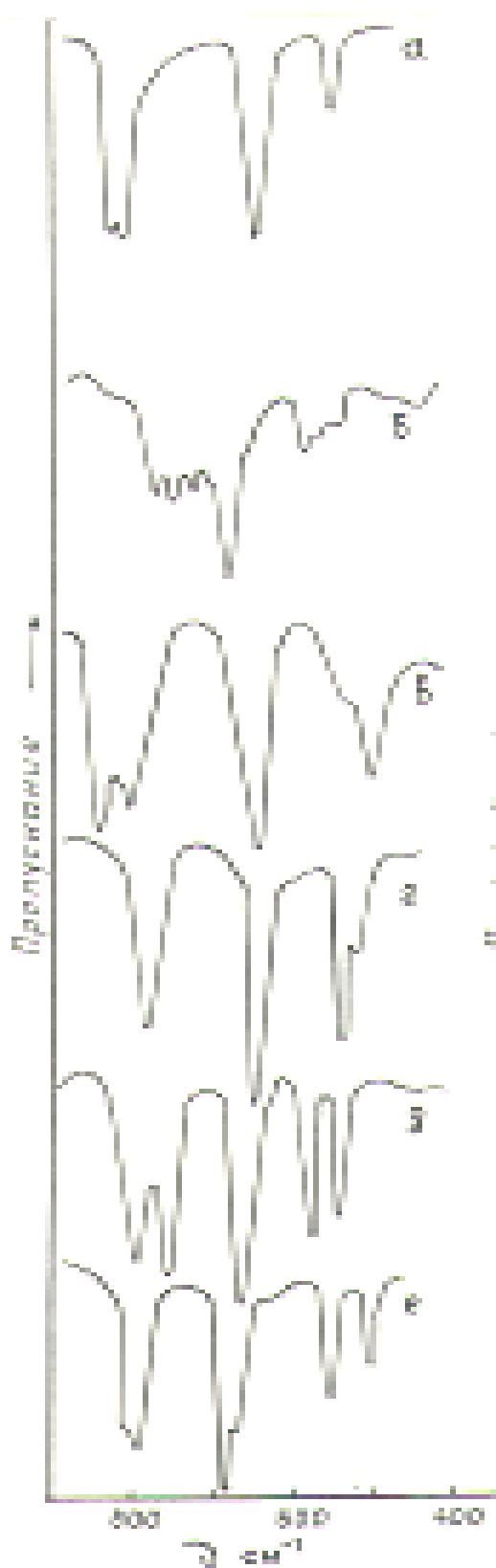
Диалкилдитиофосфатлар асосидаги полифункционал лигандлар донор марказларининг реакция қобилиятини ўрганиш учун эркин, протонлашган ва координацияланган триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат

молекуласининг назарий кўрсаткичлари полуэмпирик метод MINDO/3 ёрдамида ҳисобланди. 8-расмда лиганд молекуласи ва унинг протонлашган шаклидаги атомларда зарядлар тақсимланиши кўрсатилган.

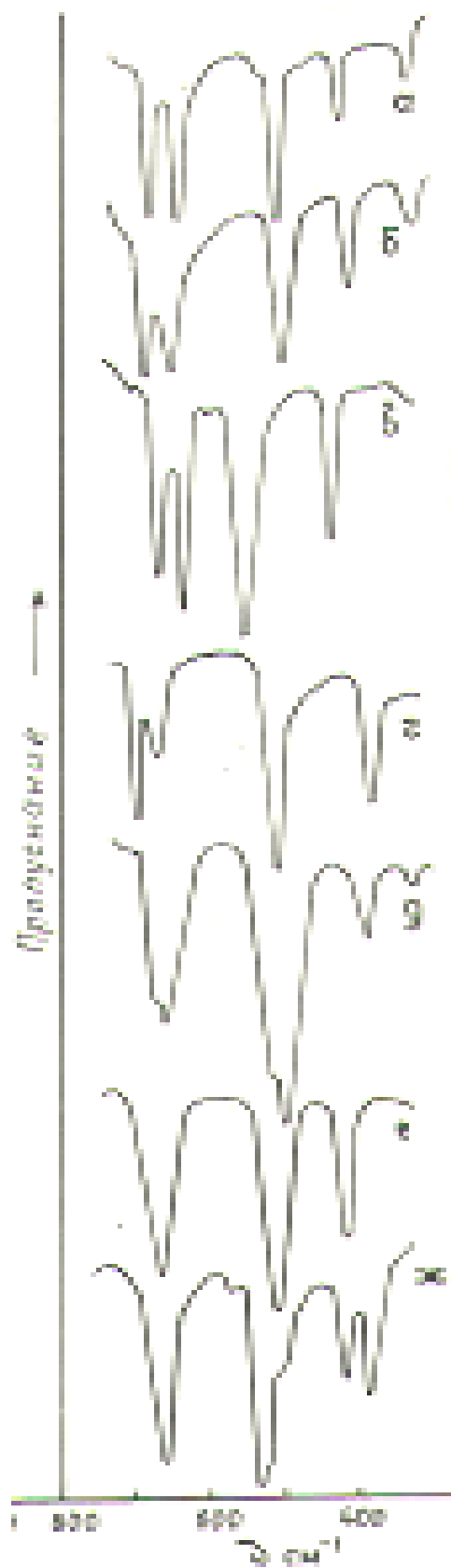
5-жадвал.

**$(RR'PS_2)_nM$  таркибли комплексларнинг ИҚ-спектридаги  $\nu(PS)$  ютилиш частоталари,  $cm^{-1}$**

$M^{n+}$	$R=R'=OC_7H_{15}(2-C_2H_5)$		$R=OC_2H_5, R'=CH_3$		$R=R'=C_2H_5$	
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_1$	$\nu_2$
$Cu^{2+}$	546	645	522	612	500	583
$Pd^{2+}$	536	630	517	600	495	574
$Rh^{3+}$	546*	645*	522	600	-	-
$Zn^{2+}$	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
$(RR'PS_2)_2$	502 (530)	643	480	608	455 (488)	576

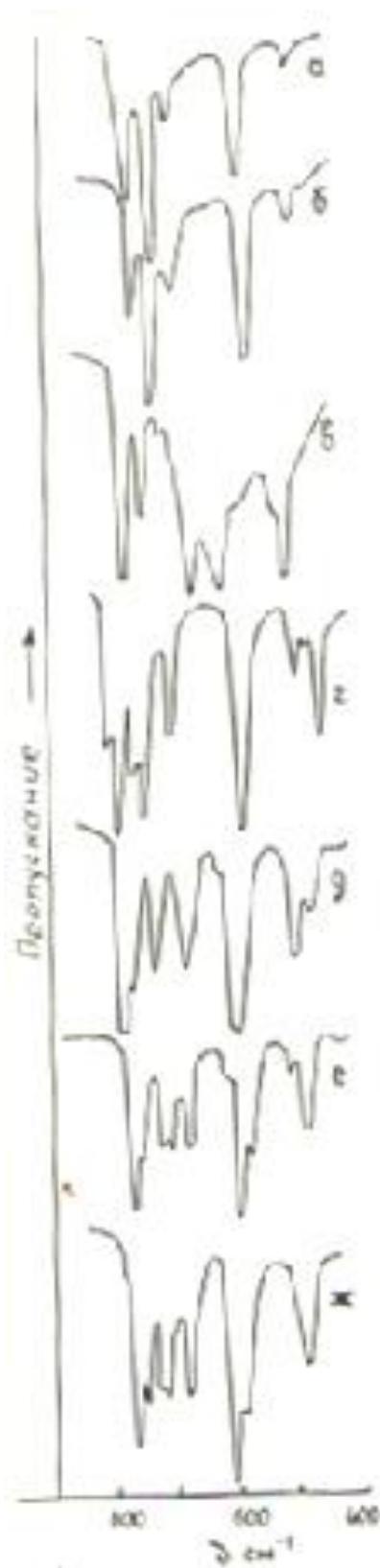


**8-расм. Дитиофосфатларнинг ИҚ-спектрлари. (A=((2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub>):**  
**а - NiA<sub>2</sub>; б – КА; в – А<sub>2</sub>; г – CuA<sub>2</sub>; д – PbA<sub>2</sub>; е – ZnA<sub>2</sub>.**

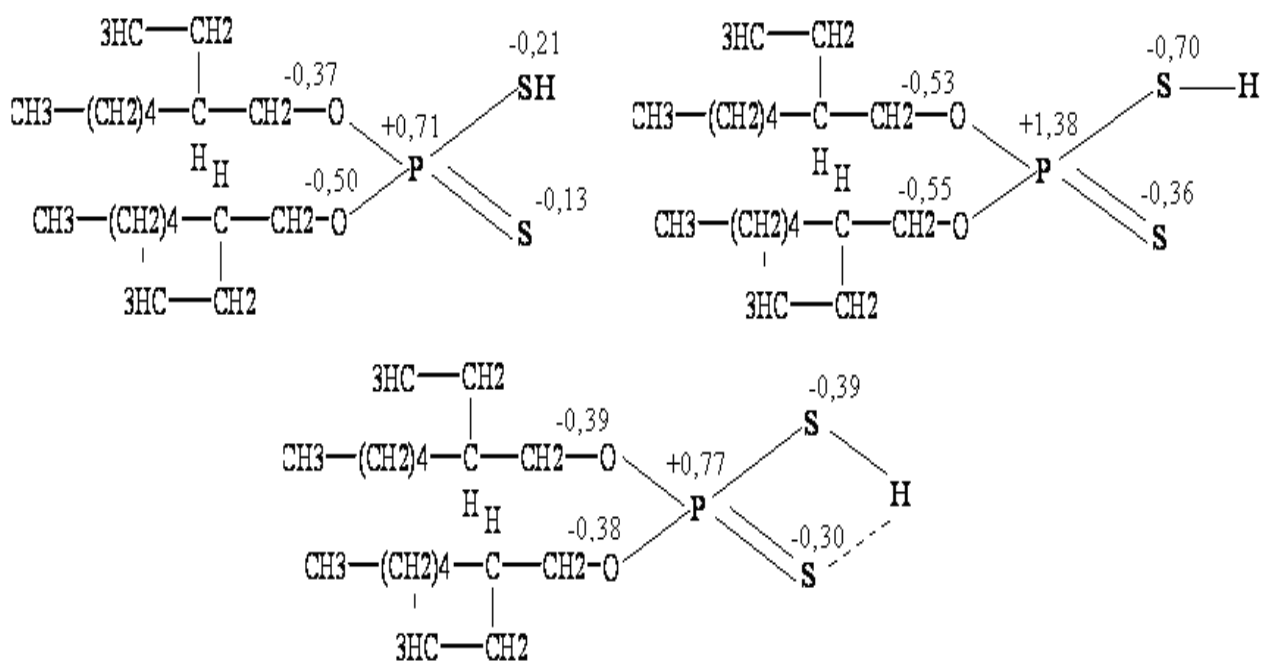


9-расм. Дитиофосфонатларнинг ИҚ-спектрлари. (A=CH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)PS<sub>2</sub>):

а - NiA<sub>2</sub>; б – PdA<sub>2</sub>; в – NH<sub>4</sub>A; г - A<sub>2</sub>; д – CuA<sub>2</sub>; е – PbA<sub>2</sub>; ж – ZnA<sub>2</sub>.



**10-расм. Дитиофосфинатларнинг ИК-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 -  $ZnA_2$ .**



**11-расм. Триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат 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 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  $\pi$ -система мавжудлиги билан тушунтирилади (6-жадвал).



**Триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат  
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)

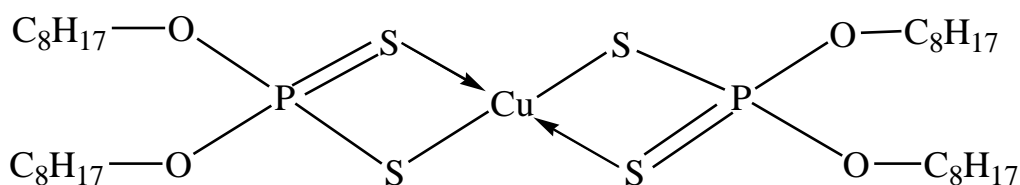
\*Қавс ичида кулон улуши берилган.

Дитиофосфат кислота ва унинг ишқорий тузларининг сувдаги ва органик эритувчилардаги эритмалари рангсиз бўлиб узок 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.

**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 кўришиб 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)  $\pi$  -электрон билан туташисида кучли батохром силжиш кузатилади. Дитиофосфат кислотанинг қутбсиз ва кам қутбли эритувчилардаги эритмалари характерли максимумга эга эмас. Тўлқин узунлигининг интенсивлиги ортганда ютилиш камаяди. Олинган натижалар асосида координацион бирикма тузилишини қуйидагича келтириш мумкин:



**12-расм.  $[\text{Cu}((2\text{-C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2\text{PSS}]_2$  координацион бирикмасининг тузилиш**

#### IV. Хулоса

Мис (II) ионининг бинар экстрагент - триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат билан координацион бирикма ҳосил қилиши экстракцион –фотометрик усулларда ўрганилган мазкур битирув малакавий ишида олиб борилган илмий-тадқиқот ишлари натижаларига кўра куйидагилар аниқланди:

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

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

3. 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;

4. Мис (II) нинг бинар экстрагент триоктилэтиламмоний ди-(2-этилгексил)-дитиофосфат билан ҳосил қилган координацион бирикмасининг таркиби изомоляр сериялар методи ёрдамида ўрганилди. Тайёрланган изомоляр сериялар эритмаларининг оптик зичликлари ўлчаниб, A нинг концентрациялар нисбатига ва изомоляр сериялар компонентлари ҳажмига боғлиқлик графиги тузилди. Сўнгра бу графикдан максимал ютилиш ҳолати аниқланди;

## А д а б и ё т л а р

1. И.А. Каримов «Ўзбекистон XXI 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. Налимов В.В. Статические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965. 340 с.
8. 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.
9. Хакимов Х.Х., Ходжаев О.Ф., Азизов Т.А., Комплексы переходных металлов с циклическими амидами. Т.: Фан, 1984, 136 с.
10. Шарко Г. Методы аналитической химии. Химия. 1966, 975 с.
11. Накото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений И пер.с.англ. М: Мир., 1966, 411 с
12. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, Т.3. М.: Мир, 1969., 285-289,299 с,
13. Девятых Г.Г., Методы получения веществ особой чистоты М.: Знание, 1976., 64 с.
14. Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теория глубокой очистки веществ. М.: Наука, 1981, 320 с.

15. 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.
16. 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.
17. Кикушкин Ю.Н., Химия координационных соединений М. «Высшая школа» 1985.
18. Глинкина Ф.Б.И. Ключников Н.Г., «Химия комплексных соединений М. «Просвещение». 1982.
19. Помин Л. Общая химия. М. 1970. 1974.
20. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. С. Высшая школа, 1987
21. Басола Ф., Джонсон Р. Химия координационных соединений, М.: Мир, 1966, 196 с.
22. Гринберг А.А. Введение в химия комплексных соединений 4-с изд Л: Химия, 1971, 632 с.
23. Озон Л.Д., Боташанский М.М., Булгак И.И. и др. Рентгенографическое исследование изоструктурных октаэдрических комплексов кобальта (II) и меди (II)  $\alpha$ -диоксимами. – Ж. неорг. химия. 1980, Т. 25, № 4, С. 1137-1139.
24. Хлистунова Э.В., Черемисина И.М., Варанд В.Л. и др. Комплексные соединения кобальта (II) 4-миса (II) с сеномочевинной // Изв. АН СССР, Химия. Вып. 7, 1971, 1551 с.
25. Vode H., Arnwald W. Исследование замещенных фосфатов. 1. Диэтилдитиофосфорная кислота и ее натриевая соль. 2. Образование ди-(2-этилгексил)-дितिофосфатов металлов и их экстракция из растворов

- минеральных кислот. Untersuchungen über Substituierte Ditiophosphate. 11. Mitteilung // Z.anal.Chem. 1962. 185. S/179-201.
26. Попова Е.М., Мاستрюкова 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.
27. Ларионов С.В., Косарева Л.А., Маликова А.Ф. Термическое исследование этилксантогенатных, ди-(2-этилгексил)-дитиофосфатных и диэтидитиокарбаматных хелатов некоторых металлов// Изв.Сб. Отд. АН России. Сер.хим. 1974. №9. С.120-125.
28. 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.
29. Чекушин В.С. Экстракционная способность органических сульфидов // Изв.вузов.Сер.цв.металлургия. 1977. №6. С. 82-97.
30. Золотов Ю.А. Комплексные соединения в экстракции // IX Всесоюзная конференция по экстракции. Тез.докладов. М.: 1991. С.5
31. Николаев А.В., Торгов В.Г., Андриевский В.Н. и др. Экстракционные свойства органических сульфидов и сульфоксидов и заряд на атом серы // Журн.неорг.химии.1970 Т.15. С. 1336-1342.
32. Корякин А.В., Кривенцова Г.А. Состояние воды в органических соединениях. М.: Наука.1973. С. 176.
33. Журавлев А.А., Рыбнов В.В., Ганиев А.Г. Экстракции ди-(2-этилгексил)-дитиофосфата серебра и дибутилдитиофосфата палладия из солянокислых растворов в присутствии некоторых цветных металлов // Докл.АН Узбекистана. 1991 №5. С. 33-35.
34. 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.

35. Тураев Х.Х., Турдикулов А.Х., Тураева С. Экстракция некоторых внутрикомплексных соединений платиновых металлов // Тез.докл.ХХІХ конф.проф.-преп.состава ТерГУ. Термез, 1997. С. 87.
36. 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.
37. Абдурахманова У.К. Фосфорорганик бирикмалар ва баъзи аналитик реагентлар хосилалари синтези ҳамда уларнинг нодир металларга нисбатан экстрагентлик хусусиятлари. Автореферат. к.ф.н. Т.: 2005 С. 22.
38. Тураев Х.Х., Даминова Ш.Ш., Шарипов Х.Т., Чориева Н.Б. Комплексообразование ряд 3d-металлов с производными дитиокислот фосфора. // Акад. А.Ф.Ганиевнинг 80 йиллигига бағишл. “Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари” III Респ. илм.-амал. конф. мақолалар тўпл. Термиз, 21-23 апрель, 2010., 317 б.
39. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Алимназаров Б.Х., Эшкурбанов 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.
40. Холькин А.И., Кузьмин В.И. Бинарная экстракция. //Ж. неорган, химии. -1982. -Т.27. -С. 2070-2074.
41. Гиндин Л.М.Экстракционные процессы и их применение. М.; «Наука»,- 1984,-с. 144.
42. Межов Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. // Справочник по экстракции. М. Атомиздат. - 1977. -304 С.

43. 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.
44. 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.
45. Тураев Х.Х., Турдикулов А.Х., Мукимова Г.Ж. Экстракция сульфатных комплексов платиновых металлов бинарными экстрагентами // Узб.хим.журн. 2002. № 3, С. 19-22.
46. Тураев Х.Х., Ш.Ш.Даминова, Х.Т.Шарипов, Кадырова З.Ч., Сафаров Ё.Т., Пардаев О.Т., Рузиева Б.Ю., Отамуратова Д., ИК-спектроскопическое исследование разнолигандных комплексов ряд металлов, Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” IV республика илмий-амалий конференцияси, 2014 йил 1-3 май 2-қисм, 212-213-б.
47. Тураев Х.Х., Эшқурбонов Ф.Б., Қосимов Ш.А., Тўраев И.М., О,О – диалкилтиофосфат кислотаси ҳосилалари асосида синтез қилинган экстрагентларнинг Ag (I) ионига нисбатан экстрагентлик хусусиятини ўрганиш, Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” IV республика илмий-амалий конференцияси, 2014 йил 1-3 май 2-қисм, 242-243 бетлар.
48. Тураев Х.Х., Изатиллаев Н., Пардаев О.Т., Қосимов Ш.А. Рух (II) нинг тетраэтиламмоний ди-(изопропил) дитиофосфат билан координацион бирикма ҳосил қилишининг экстракцион-спектрофотометрик тадқиқоти, Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” IV республика илмий-амалий конференцияси, 2014 йил 1-3 май 2-қисм, 248-249 бетлар
49. Тураев Х.Х., Изатиллаев Н., Пардаев О.Т., Қосимов Ш.А. Рух (II) ва кўрғошин (II) нинг тўрламчи азот, фосфор бирикмалари асосида олинган координацион бирикмаларининг ИҚ-спектроскопик тадқиқоти, Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари” IV республика илмий-амалий конференцияси, 2014 йил 1-3 май 2-қисм, 251-252 бетлар



50. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбанов Ф.Б., Тиллаев Х.Р., Ортикова Н.Ч., Эргашева Н.Н. Особенности комплексообразование платиновых металлов системах с бинарными экстрагентами на основе кислород – и серосодержащих органических кислот, XXVI международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 6-10 октября 2014 года Стр 112
51. Тураев Х.Х., Касимов Ш.А., Эшкурбанов Ф.Б., Пардаев О.Т., Комплексообразование некоторых металлов в системе бинарных экстрагентов, XXVI международная Чугаевская конференция по координационной химии, Казань, 6-10 октября 2014, с. 371.
52. [http://library.ziyonet.uz/uz/book/index?Book%5Blevel\\_id%5D](http://library.ziyonet.uz/uz/book/index?Book%5Blevel_id%5D)
53. <http://www.dissercat.com/content/issledovanie-ekstraktsii-solei-metallov-binarnymi-ekstragentami-na-osnove-chetvertichnykh>
54. <http://fizmathim.com/himiya/neorganicheskaya-himiya>