

Amangulyýew M.B.

ORGANIKI DÄL SINTEZ

Ýokary okuw mekdepleriň himiýa hünäri üçin gollanma

**Türkmenistanyň Bilim ministrligi tarapyndan
tassyklanyldy**

AŞGABAT - 2010

Organiki däl sintez / Amangulyýew M.B.

Ýokary okuw mekdepleriň talypalary üçin okuw gollanmasy. “Ylym”. Aşgabat. 2010.

Giriş.

Organiki däl sintez elementleriň we olaryň birleşmeleriniň häsiýetlerine degişli düşüňjeleri artdyrmaga we organiki däl himiýadan alynan bilimleri çuňlaşdyrmaga, şeýle hem özbaşdak işlemek ukybyny ýokarladyrmaga mümkinçilik berýär. Organiki däl maddalar sintezlenilende geçýän hadysalara düşünmek üçin zerurlygy göz önünde tutulyp, organiki däl himiýanyň teoretiki esaslaryna degişli “Himiki baglanyşyk we maddalaryň gurluşy” atly ýörite bölüm bu gollanma girizildi. Bu bölümde birleşmelerde himiki baglanyşygyň emele gelşi, ony düşündirmek üçin ulanylýan häzirki zaman teoriýalary, baglanyşygyň esasy görkezijileri, maddalaryň gurluşy bilen bagly möhüm düşüňjeler sada we düşnükli dilde beýan edildi.

Mälim bolşy ýaly, himiýa ylmy ýaşaýyş durmuşy bilen berk baglanyşyklydyr. Munuň şeýledigine bu ylmyň öz gözbaşyny adamyň daş-töwerekde bolup geçýän hadysalara gözegçiliginden toplanan tejribe maglumatlaryndan alyp gaýdýandygy hem şaýatlyk edýär.

Daşky gurşawda dürli hadysalar elmydama geçip dur. Olaryň arasynda himiki hadysalar möhüm orny eýeleýär. Himiki hadysalar dürli maddalaryň gatnaşmagy bilen bolup geçýär. Köp himiki maddalar tebigatda duş gelýär. Ýöne, adamyň ýaşaýyş durmuşy üçin zerur bolan, tebigatda duş gelmeýän maddalar hem sanardan köp. Himiýa ylmynyň esasy meseleleriniň biri tebigatda bar bolan maddalary ulanmagyň mümkinçiliklerini kesgitlemekden we durmuş üçin zerur bolan beýleki maddalar bilen üpjünçiligi ýola goýmakdan ybarat. Häzirki döwürde zerur maddalaryň üpjünçiligini döretmek üçin olary sintezlemek möhüm orny eýeleýär. Metal däller bilen bir hatarda praktikada metallaryň dürli birleşmelerini sintezlemek barha uly ähmiýete eýe bolýar.

Metallaryň atomlary ýeňillik bilen walent elektronlaryny ýitirip, kationlara öwrülýärler, şonuň üçin janly organizmleriň ýaşaýyşy bilen baglanyşykly hadysalara metallaryň ionlary gatnaşýarlar. Olar “+” zarýadlanandyr we boş orbitallary bardyr. Metallaryň birleşmeleri öwrenilende köplenç “klaster” adalgasy ulanylýar. Klaster diýip, metal atomy we onuň golaý daşky gurşawyna

düşünilýär. Golaý gurşawa metalyň atomy bilen göni gatnaşýan donor atomlar degişlidir.

Klasterde metalyň merkezi atomy bilen onuň golaý gurşawynyň arasynda azyndan iki görnüşli, ýagny ion we kowalent täsir bolýar. Biometallar: Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Cu, we Mo; Bu metallar iki topara bölünýärler.

1. Geçiş däl metallar: Na, K, Mg, Ca, Zn;

2. Geçiş metallar: Mn, Fe, Co, Cu, Mo;

Geçiş däl metallar hemişelik okislenme derejäni ýüze çykarýarlar, netijede ionlaryň bir görnüşini emele getirýärler, meselem, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} . Bu ionlaryň daşky elektron gatlaklary ýapykdyr. (s^2p^6 birinji dört ion üçin, d^{10} soňky ion üçin). Geçiş metallary birnäçe durnukly okislenmederejeleri ýüze çykarýarlar, meselem, Fe (+2, +3), Cu (+1, +2), Mo (+6, +5 we ş.m.).

Na we K. Organizmiň kadaly işlemegi üçin aşgar metallaryň ionlary örän zerurdyr. Kaliý ionlary sasan öýjügiň içinde, Na ionlary öýjügiň daşky giňişliginde ýerleşendirler. Munuň özi janly organizmleriň esasy aýratynlyklarynyň biridir, çünki termodinamiki deňagramylygyň nukdaý nazaryndan bu ýagdaýda iki ion

iki giňişlikde hem deň ýaýramalydyr. Artykmaç Na ionlary membrananyň üsti bilen daşa çykarylýar, K ionlary bolsa öýjügiň içki giňişligine alynýar. Bu hadysa energiýanyň sarp edilmegi bilen amala aşýar. ATF gidroliziniň hasabyna sarp edilýän energiýanyň öwezi doldurylýar. Öýjügiň üçinde we daşynda Na we K ionlaryny birleşdiýän ýörite ligandlar bardyr diýip çaklamak bolar.

Sagdyn organizm üçin kalsiniň kadaly mukdary her gün 1 g töweregidir. Organizmde Ca erkin ion we kompleksler görnüşinde bolup bilýär. Elektron gurluşy boýunça kalsiý iony kaliý ionyna meňzeşdir, ýöne zarýadynyň ulydygy üçin onuň öäçegi kiçi, elektrona badaşma energiýasy uly.

Demir. Geçiş metallaryň arasynda Fe has giň ýaýran elementdir. Ol köp sanly bioligandlar bilen kompleksleri emele getirýär. Düzümine Fe girýäm metalproteinler köp sanly funksiýalary ýerine ýetirýärler, okislenme-gaýtarylma täsirleşmelerin katalizleýärler, käbir maddalary okislendirýärler, äbir maddalary gaýtarýarlar we ş.m. Fe^{2+} we Fe^{3+} ionlaryň daşky elektron gatlaklarynyň gurluşy

değişlilikde d^6 ve d^5 . Fe(II) ionyň ölçegi 0,83 Å, Fe(III) ionyňky bolsa 0,67 Å.

Mis. Mis birnäçe okislenme-gaýtarylma biokimiki täsirleşmelerini katalizleýän, metallofermentleriň düzümine girýän möhüm biometaldyr. Cu geçiş metallaryň içinde +1 okislenme derejeli ýagdaýda duş gelyän ýeke-täk metaldyr. Cu^{2+} lektron konfigurassıasy $3d^9$. Cu (II) aminokislotalar bilen kompleksleri aýratyn ýokary durnuklylygy bilen tapawutlanýar.

Oba hojalygy, ilkinji nobatda ösümlükçilik-organiki däl birleşmeleriň, aýratyn hem kompleks birleşmeleriň giňden ulanylýan ýeridir. Ösümlükleriň köp keselleri toprakda ol ýa-da beýleki mikroelementleriň ýetmezçiligi bilen baglanyşyklydyr. Ösümlüklere mikroelementler berilende ýeňil özleşdirilýän görnüşde berilmelidir. Ondan başga-da birleşmeleriň topraga berilmegi bilen olaryň gatnaşýan täsirleşmeleri göz önünde tutulmalydyr. Şonuň üçin organiki däl sinteziň esasy wezipeleriniň biri şeýle talaplary kanagatlandyryýan, başgaça aýdylanda berlen häsiýetli maddalary sintezlemekden ybaratdyr.

I BAP. Himiki baglanyşyk we maddalaryň gurluşy.

1.1. Himiki baglanyşygyň esasy häsiýetnamalary.

Baglanyşygyň görnüşleri.

Himiki baglanyşygyň esasynda emele gelen atomlar topary (molekulalar)atom ýadrolaryndan we elektronlardan duran çylşyrymly sistemadyr. Himiki baglanyşyk diňe atomlar (iki we ondan köp) özara ýakynlaşanlarynda sistemanyň doly energiýasynyň (P+K) kemelýän halatynda emele gelýär. Molekulalaryň geometriki gurluşy we berkligi barada maglumat berýän himiki baglanyşygyň esasy häsiýetnamalaryna baglanyşygyň uzynlygy, walent burçy we baglanyşygyň energiýasy degişlidir. Baglanyşygyň uzynlygy diýip, baglanyşygy emele getirýän atomlaryň merkezleriniň arasyndaky uzaklyga aýdylýar.

AB molekulada baglanyşygyň uzynlygynyň ýakynlaşan bahasy hasaplanylanda ýadroara uzaklyga her atom goşant goşýar diýilip hasaplanylýar:

$$D_{AB}=(d_{A-A}+ d_{B-B})/2$$

Baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň takyk bahalary eksperimental usul bilen tapylýar.

Kowumdaş birleşmeleriň hatarynda baglanyşyklaryň uzynlyklary kanunalaýyk üýtgeýär, munuň özi elementleriň periodik sistemada ýerleş tertibine laýyklykda atom radiuslarynyň kanunalaýyk üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr. (1-nji tabl.) H-Gal hatarda baglanyşyklaryň uzynlyklarynyň üýtgeýşi:

1-nji tablisa.

Kowumdaş birleşmeleriň hatarynda baglanyşygyň uzynlygynyň üýtgeýşi.

| Molekulalar | HF | HCl | HBr | HJ |
|--|--------|---------|---------|---------|
| Baglanyşygyň uzynlygy, D_{E-E} | 0.1 nm | 0.127nm | 0.141nm | 0.162nm |

d kiçelýär, diýmek baglanyşyk berkleşýär.

Baglanyşygyň energiýasy himiki baglanyşygyň berkliginiň ölçegidir. Baglanyşygy üzmek üçin sarp edilýän energiýa baglanyşygyň energiýasy diýilýär. Walent burçy-munuň özi atomlaryň merkezlerini birleşdirýän göni çyzyklaryň emele getirýän burçydyr. Walent burçlar atomlaryň

tebigatyna we himiki baglanygyň häsiýetine baglydyr. Organiki däl birleşmelerde himiki baglanyşygyň görnüşleri: Ion baglanygy, kowalent baglanygy (polýar we polýar däl), metal baglanyşygy, wodorod baglanyşygy.

Bu baglanyşyklar arassa görnýde örän seýrek bolup köplenç bilelikde duş gelyärler. Maddalaryň fiziki-himiki häsiýetlerini öwrenmek arkaly olaryň gurlyşy kesgitlenilýär. Fiziki usullaryň kömegi bilen molekulalaryň esasy parametrleri bolan baglanyşygyň uzynlygyny, walent burçlary we ýadrolaryň ara uzaklygyny kesgitleýärler.

Elementleriň sada ionlary emele getirijilik ukyby olaryň atomlarynyň elektron gurluşlaryna baglydyr. Ionlaşma we atomlaryň elektronlary kabul edip bilijilik energiýalarynyň kömegi bilen elementleriň ionlary emele getirijilik ukybyny kesgitlemek bolar. Aşgar we aşgar-ýer metallaryň ionlaşma energiýalary kiçidir, olar ýeňillik bilen kationlary emele getirip bilýärler. Himiki reaksiýalarda ionlaşma energiýakary ýokary bolan elementleriň sada ionlary emele getirip bilijilik mümkinçilikleri örän azdyr, sebäbi atomlary ionlara öwürmek prosesleri köp mukdarda energiýany talap edýär.

Elektronlary kabul etmäge has ukyply bolan elementler anionlary emele getirýärler. Olara galogenleri we beýleki elementleri mysal getirmek bolar. Aşgar we aşgar-ýer metallaryň galogenler bilen özara täsir edişmeginiň netijesinde ion görnüşli birleşmeler alynýar. Ion baglanyşygy alamatlary boýunça gapma-garşy zaryadlaryň arasynda ýüze çykýar.

Kowalent baglanyşygyndan tapawutlylykda ion baglanyşygy giňişlikde belli bir tarap boýunça ugrukdyrylan däldir. Ionlara güýç meýdanlary giňişlikde ähli ugurlar boýunça deň ýerleşen zaryadlanan şar görnüşinde seretmek bolar. Şonuň üçin hem her bir ion zaryadynyň alamaty ters bolan ionlary giňişlikde islendik ugur boýunça özüne çekmäge ukyplydyr.

Zaryadlary gapma-garşy bolan ionlaryň täsir edişmegi özara güýç meýdanlaryny doly kompensirläp bilmeýärler. Şonuň üçin hem olar alamaty ters bolan ionlary başga ugurlar boýunça hem özlerine çekmäge ukyplydyrlar. Munuň özi kowalent baglanyşygyndan tapawutlylykda ion baglanyşygyna doýgunsyzlyk häsiýeti nem mahsusdyr. Ion baglanyşygyň doýgunsyzlygynyň we ugrukdyrylan

dälliginiň netijesinde her bir ion diňe ters zaryadly ionlaryň maksimal sany bilen gurşalanda energetiki taýdan amatly ýagdaýda bolup biler. Ýöne bir atly ionlaryň itekleşmegi hem ýüze çykýar, şonuň üçin sistemanyň durnuklylygy diňe ionlaryň kesgitli koordinirlenmeginiň netijesinde ýüze çykýar. Ion birleşmelerde koordinasion san elementleriň elektron konfigurasiýalaryna bagly bolman, eýsem ionlaryň ölçegleriniň gatnaşyklary bilen kesgitlenilýär. Mysal üçin, r_i gatnaşygy 0.41-0.73 aralygynda bolanda ionlar özara oktaedr, 0.73-1.37 aralygynda bolsa kub görnüşinde koordinirlenýärler we ş.m. Meselem, Na^+ ($r_{\text{Na}^+}=0.98\text{\AA}$) we ($r_{\text{Cl}^-}=1.81\text{\AA}$) ionlaryň radiuslarynyň gatnaşyklary 0.54 deň bolup oktaedr görnüşli koordinasiýa ýüze çykýar. Cs^+ ($r_{\text{Cs}^+}=1.65\text{\AA}$) we Cl^- ($r_{\text{Cl}^-}=1.81\text{\AA}$) ionlaryň radiuslarynyň gatnaşygy 0.91 deňdir, bu bolsa kub görnüşli koordinasiýa gabat gelýär.

Metallar beýleki birleşmeler bilen deňeşdirilende iki sany häsiýeti bilen tapawutlanýarlar.

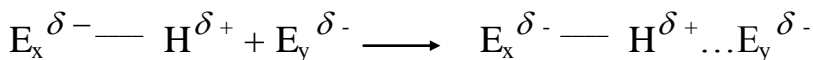
1. Metallar beýleki birleşmelerden elektrik we ýylylyk geçirijiligi bilen tapawutlanýarlar.

2. Metallar strukturalary ýokary koordinasion sanlar bilen häsiýetlendirilýän kristalliki maddalardyr.

Metallaryň elektrik we ýylylyk geçirijilik häsiýetleri elektronlaryn metal böleginiň bütin göwrümünde hereket edýanligi bilen baglanyşyklydyr. Metallaryň kristalliki strukturalaryndan atomlaryň lokallaşan elektron jübütleri bilen baglanyşmaýandyklary bellidir.

Beýleki birleşmelerden (kowalent we ion) tapawutlylykda metallarda köp bolmadyk elektronlar bir wagtyň özünde örän köp ýadro merkezlerini birleşdirip, özlari bolsa metalyň göwrümünde hereket edýärler.

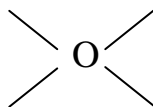
Wodorodyň atomynyň bir wagtyň özünde iki sany atom bilen birleşip bilýändigini geçirilen ylmy barlag işleri görkezdi. Umumy görnüşde wodorod baglanyşygyny şeýle görkezmek bolar:



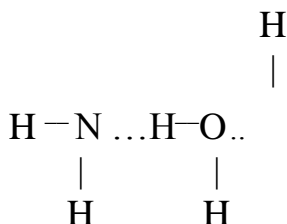
Wodorod baglanyşygy örän gowşakdyr. Wodorod baglanyşygynyň emele gelmegi položitel polýarlaşan wodorod atomynyň örän kiçi ölçegine we onuň otrisatel

polýarlaşan atomyň elektron gatlagyna çuňňur ornaşyp bilijilik ukybyna baglydyr.

Wodorod baglanyşygyň emele gelmeginde elktrostatiki täsir edişme bilen bir hatarda donor-akseptor täsir edişme hem uly rol oýnaýar. Meselem,iki wodorod atomynyň we kislorodyň iki sany baglandyryjy däl elektron jübütleriniň hasabyna suwuň molekulasy dört sany wodorod baglanyşygyny emele getirip biler.



Ammiagyň suwly ergininde NH_3 bilen H_2O molekulanyň arasynda wodorod baglanyşygy yüze çykýar.



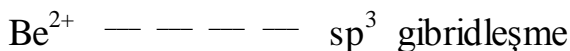
Wodorod baglanyşygy diňe molekulalaryň arasynda däl-de eýsem bir molekulanyň çäginde hem yüze çykýar.

Muňa β - diketonyň ýenol formasyny mysal getirmek bolar.

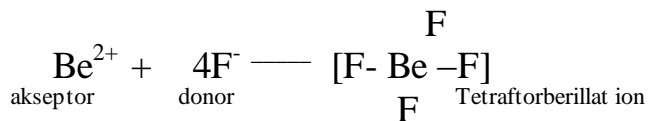
1.2. Walent baglanyşyklar usuly we onuň kompleksleriň emele gelişiniň düşündirişi.

Walent baglanyşyklar usuly boýunça himiki baglanyşyk jübütleşmedik elektronlaryň we donor-akseptor özara täsiriň hasabyna ýüze çykýar.

Kompleks birleşmeleriň emele gelişini WBU kompleks emele etirijibilen ligandlaryň arasynda emele gelişän kowalent baglanyşygyň esasynda düşündirýär. Kompleks birleşmeler kompleks emele getiriji bilen ligandlaryň donor-akseptor mehanizmi boýunça özara täsir edişmegi netijesinde emele gelişär. $[\text{BeF}_4]^{2-}$ kompleks ionyň emele geliş şakdaky ýalydyr:

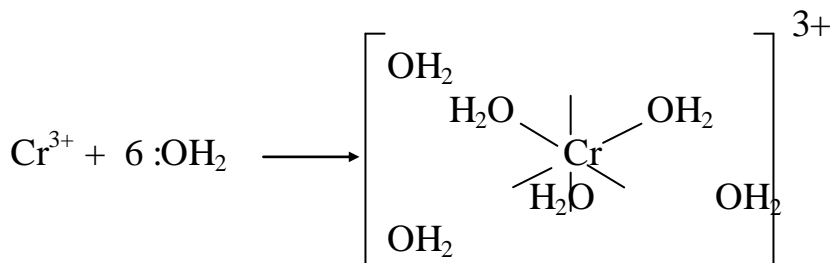
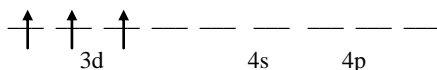
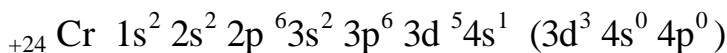


Gibridleşmä bir sany s we 3 sany p orbital gatnaşýar. Kowalent baglanyşygy kompleks emele getirijiniň boş 2s we 2p orbitallarynyň 4 sany F^- ionyndan 4 jübüt elektronlary kabul etmegi netijesinde emele gelişär.



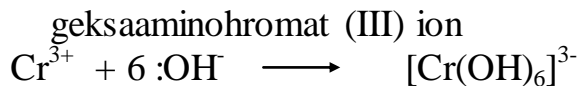
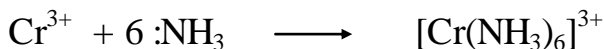
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ geksaakwohromionyň emele gelişi.

Cr^{3+} ion suwuň molekulalary bilen täsir edişende hem kompleks ion , ýagny geksaakwohrom ion emele gelyär.



Geksaakwohrom (III) ion

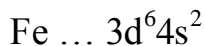
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - geksaaminohromat (III) we $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3-}$ geksagidroksokromat (III) ionlaryň emele gelişi hem şeýle mehanizm boýunça geçýär:



geksagidroksokromat (III) ion

Bu kompleks ionlarda ligandlaryň elektron jübütleri kompleks emele getiriji bilen kowalent baglanyşygyny emele getirýär. Mysallardan görnüşi ýaly kompleks emele getiriji ionyň daşynda ýerleşen elektronlaryň umumym sany oň aýratynlykda deňişli bolan we ligandlar tarapyndan hödürülenýän elektronlaryň jemine deňdir. Bu sana effektiv atom nomeri diýilýär. (EAN). Kompleks emele getiriji özüniň daşynda effektiv atom nomeri has durnukly elektron koordinasiýasyna gabat gelýät gelýänçä ligandlary baglanyşdyryp biler. Diýmek, kompleks emele getiriji daşynda ligandlaryň kesgitli sanyny ýerleşdirip biler. Munuň özi has ýönekeý gurluşly , mysal üçin karbonilleriň gurluşyny düşündirmäge hem mümkinçilik

berýär. Meselem, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$ we ş.m. düzümini öňünden kesgitlemek bolar:



Ol ýene -de 5 sany CO-dan (hersinden 2 elektron) jemi 10 elektrony birleşdirmäge ukyplydyr. Netijede, Fe-ň daşyndaky elektronlaryň umumy sany 18-e deň bolup, onuň effektiv atom nomeri (EAN) durnukly elektron konfigurasiýasyna gabat gelýär.

Kompleks birleşmelerde donor-akseptor baglanyşygy kompleks emele getirijiniň boş orbitallarynyň we ligandlaryň doly donor orbitallarynyň garyşmagy netijesinde emele gelýär. Kompleksiň gurluşy we durnuklylygy gibridleşmä, ýagny garyşma gatnaşýan orbitallaryň görnüşine baglydyr.

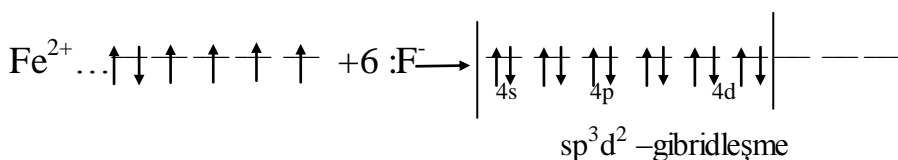
Kompleks ionyň häsiýeti kompleks emele getirijiniň we ligandlaryň atom orbitallarynyň garyşma derejesine baglydyr. $[\text{FeF}_6]^{4-}$ we $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionlaryň emele gelişiniň mysalynda muňa göz ýetirmek bolar. Bu ýerde ligandlar güýçliligi boýunça biri-birinden tapawutlanýarlar, ýagny F^- gowşak, CN^- bolsa güýçli liganddyr.

2-nji tablisa

Gibridleşmäniň görnüşleri we oňa degişli kompleksleriň giňişlikde formalary.

| Gibridleşme | Kompleksiň formalary | Kompleks emele getirijiler |
|-------------------------|----------------------|---|
| sp | göni çyzyk | Ag^+, Hg^+ |
| sp^3 | tetraedr | $\text{Al}^+, \text{Zn}^+, \text{Co}^+, \text{Fe}^+ \dots$ |
| sp^2d | ýasy kwadrat | $\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pt}^{2+} \dots$ |
| sp^3d^2 | oktaedr | $\text{Ni}^+, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Pd}^{4+} \dots$ |

$[\text{FeF}_6]^{4-}$ ionyň emele gelişi.

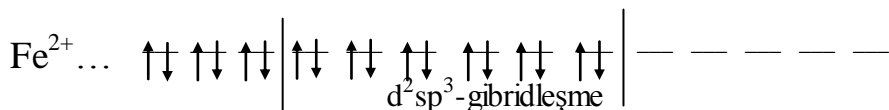


F^- -ion gowşak ligand, şonuň üçin hem onuň jübüt elektronlary merkezi atomyň, ýagny demiriň diňe boş orbitallarynda ýerleşip, tak elektronlary saklaýan d

orbitallary energetiki taýdan üýtgemän galýarlar. Kompleks birleň şular ýaly görnüşine daşky orbitally kompleksler diýilýär. Daşky orbitally komplekslere magnit häsiýeti mahsusdyr, onuň derejesi bolsa, düzümindäki jübütleşmedik elektronlaryň sanyna baglydyr.

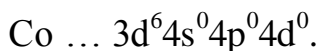
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ionyň emele gelişi.

CN⁻ ionyñ täsiri (güýçli ion) netijesinde kompleks emele getirijiniñ dolmadyk 3d orbitallry gıbridleşmä gatnaşyär:



Kompleks birləşmələrin şeylə görünüşünə içki orbitaly kompleksler diýilýär. Bu komplekslere magnit häsiýeti mahsus dälkdir, sebäbi olaryň düzüminde jübütləşmedik elektronlar ýokdur.

CoF₆³⁻ we Co(NH₃)₆ kompleks ionlaryň emele gelişi.
Kobalt III walentli ion ýagdaýynda 3d⁶ elektrony saklaýar:



Co^{3+} ... $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow

4s 4p 4d

$\text{CoF}_6]^{3-}$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ — — —

4s 4p 4d

$sp^3 d^2$ -gibridleşme

Orbital diagram for $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. The diagram shows the energy levels of the metal orbitals (4s, 4p, 4d) and the ligand orbitals (t_{2g}, e_g). The 4s orbital is the lowest energy level and contains 2 electrons (paired). The 4p orbitals are higher in energy and contain 3 electrons (all paired). The 4d orbitals are empty. The ligand orbitals are represented by the t_{2g} and e_g sets. The t_{2g} set is lower in energy than the e_g set. The t_{2g} set contains 6 electrons (all paired). The e_g set contains 3 electrons (one pair, one unpaired).

25

deňeşdirilende pes energiýalydyr. Bu ýerde d orbitallra ligandlaryň elektrostatiki meýdanynyň täsiri göz önünde tutulmaýar. Bu täsir bolmalydyr, çünki d orbitallryň çylşyrymly formasy bar, ligand bilen atom ýa-da ion ýakynlaşanda ligandyýdany dürli d orbitallaryna dürli täsir edýär.

1.3. Molekulýar orbitallar usuly we onuň kompleksleriň emele gelişini düşündirmekde ulanylyşy.

Walent baglanyşygy teoriýasy diňe özara täsir edişýän atom ýadrosynyň meýdanlarynyň täsirine düşen walent elektronlaryň tolkun funksiýasyny hasap edýär. Netijede, ýadrolary birleşdirýän liniýanyň ugrunda lokallaşan iki merkezli kowalent baglanyşygy ýüze çykýar.

Bu metoddan tapawutlylykda molekulýar orbitallar teoriýasy baglanyşygy emele getirmäge gatnaşýan her bir elektronyň tolkun funksiýasyny hasap edýär. Molekulýar orbitallar teoriýasy, molekula ýadrolardan we olara deň degişli bolan elektronlardan ybarat bolan bitewi sistema

hökmünde garaýar. Ol atomlar üçin degişli bolan kwant mehanikasynyň kanunlaryny has çylşyrymly bolan maddalar, molekulalara ýaýradýar. Molekulýar orbitallar teoriýasy atomlar ýaly molekulalara orbital gurluşly sistema görnüşinde garaýar, ýagny, bu teoriýanyň esasynda atomlardaky ýaly molekulalarda hem elektronlar degişli orbitallarda ýerleşen bolmalydyrlar. Molekulada her bir orbital kwant sanlaryň toplумы bilen häsiýetlendirilip ol elektronyň energetiki derejesini görkezýär. Bir merkezli atom orbitallaryndan aýratynlykda molekulýar orbitallar köp merkezlidirler. Atom orbitallaryna (s, p, d, f) meňzeşlikde molekulýar orbitallary σ , π , δ , φ ... harplary bilen belgilenýär.

Molekulýar orbitallar metody boýunça molekulanyň gurluşyny suratlandyrmak ondaky orbitallaryň görnüşini, energiýasyny tapmaklyga we orbitallar boýunça elektronlaryň ýerleşiş häsiýetlerini kesgitlemeklige syrykdyrylýar. Bu orbitallarda elektronlary ýerleşdirmeklik Pauliniň prinsipi we Hunduň düzgüni esasynda geçirilýär. Molekulýar orbitallar köp merkezli bolanlygy sebäpli atom orbitallaryndan has çylşyrymlydyr. Has ýönekeý görnüşde

molekulýar orbitalara liniýalaryň ugry boýunça garyşýan atom orbitallarynyň kombinasiýalary hökmünde garmak bolar. Başgaça aýdylanda, molekulýar orbitallarynyň emele gelşini kombinirleşýän atom orbitallarynyň goşulmagynyň ýa-da aýrylmagynyň netijesi görnüşinde göz önüne getirmek bolar.

1.4. Kristal meýdan teoriýasy we onuň kompleksleriň emele gelişini düşündirmekde ulanylyşy.

Kristal meýdan teoriýasy kompleks birleşmelere ulanylanda ol kompleks emele getirijiniň d orbitallaryna kristal meýdanyň (ligantlaryň meýdanynyň) täsirini göz önünde tutýar .Erkin atomda ýa-da kompleks emele getiriji ionda şol bir elektron gatлага degişli ol elektronlaryň energiýalary birmeňzeşdir,ýagny bu elektronlar bir energetiki derejäni eýeleýärler.Kompleksde polojitel ion kompleks emele getiriji otrisatel ionlar bolan ýa-da otrisatel tarapy bilen kompleks emele getirijä gönükdirlen polýar molekulalar bolan ligantlar bilen gurşalandyr.Kompleks emele getiriji ionyň d orbitallary bilen otrisatel ligantlaryň

arasynda itekleşme güýji ýüze çykýar, ol hem d-
 elektronlaryň energiýasyny ýokarlandyrýar. Ligantlaryň
 elektrostatiki täsiri dürli d-orbitallara birmeňzeş
 däldir, sebäbi ligantlaryň meýdany sferik simmetriýaly
 däldir. Şonuň üçin hem ligantlara golaý ýerleşen d
 orbitallardaky elektronlaryň energiýalary ýokary
 bolar, ligantlardan uzakda ýerleşen d orbitallardaky
 elektronlaryň energiýalary pes bolar. Netijede ligantlaryň
 meýdanynyň täsiri bilen d orbitallaryň energetiki
 derejeleriniň bölünmegi ýüze çykýar. Oktaedr meýdanynda
 we koordinatalar okunyň ugruna ýerleşýän orbitallar
 ligantlara golaý ýerleşýärler we olara ligantlaryň meýdany
 güýçli täsir etýärler. Bu orbitallarda ýerleşýän elektronlar
 (olary ig bilen belgileýärler) uly energiýa
 eýedirler. Koordinatalar okunyň arasynda ýerleşýän d, d we
 d orbitallarda ýerleşýän elektronlar aň
 energiýalydyrlar, sebäbi olar ligandlardan daşda
 ýerleşendirler, olary t_{2g} bilen belgileýärler.

Tetraedr meýdanynda koordinatalar oklarynyň
 ugrunda ýerleşýän d_z^2 we $d_x^2 - d_y^2$ orbitallar
 ligantlardan daşda ýerleşýärler we pes

energiýalydyrlar, koordinata oklaryň arasynda ýerleşýän d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} we d orbitallar ýokary energiýalydyrlar. Yokary we pes d orbitallaryň arasyndaky tapawut energetiki derejeleriň bölünme energiýasy diýlip atlandyrylýar. Ol ligandlaryň sanyna we tebigatyna kompleksin kofigurasiýasyna baglydyr. Bölünme energiýasy kwant mehanikasynyň teoretiki usullary boýunça hasaplanylýp biliner ýa-da kompleks birleşmeleriň spektrolary siňdirmegi boýunça tejribe üçin kesgitlenilip biliner.

Görünýän we UM oblastlarda siňdirmе spektrleri bir energetik derejeden başgаda energetik derejä elektronlaryň geçişi bilen şertlenendir. Siňdirmе spektri (netijede reňki) d-elementleriň komplekslerinde pes energiýaly d orbitaldan ýokary energiýaly d orbitallara elektronlaryň geçişi bilen baglanşyklydyr. Mysal üçin , kompleks $[TiCl_4]^{2-}$ $\nu=20300 \text{ cm}^{-1}$ maksimum siňdirmä eýedir, ol hem bu kompleksin melewşe reňkini şertlendirýär. Kristal meýdan teoriýasy d-elementleriň ionlaryň reňkliligini, s- we p-elementleriň bolsa reňksizligini düşündirüär. d elementleriň ionlarynda ligandlar meýdanynda walent elektronlaryň

energetik derejeleriniň bölünmegi ýüze çykýar, tersine hemme ligandlaryň s we p-orbitallara täsiri birmeňzeşdir. By ýagdaýda energetik derejeleriň bölünmegi ýüze çykmaýar. Cu^+ ionyň reňksizliginiň, Cu^{2+} ionyň reňkliliginiň sebäbi hem düşnükli bolýar. Cu^+ ion d^{10} konfigurasiýalydyr, ýagny hemme d orbitallar doldurylandyr, şonuň üçin hem bir d orbitaldan başga d orbitala elektronyň geçmegi mümkin däldir. Cu^{2+} (d^9) ionda bir d orbital boşdyr. Şonuň üçin hem, Ag, Zn, Cd, we Hg (d^{10}) ionlar reždirler. Ligantlaryň meýdanynyň güýjini görkezýän energiýa ligandlaryň tebigatyna baglydyr. Kompleks birleşmeleriň spektrlerini öwrenmek bahasyny kesgitlemäge mümkinçilik bermek bilen ligandlaryň kristal meýdanynyň güýjiniň aşakdaky hatar boýunça kemelýänligini görkezdi.

$\text{CN} > \text{NO} > \text{etilendiamin} > \text{NH}_3 > \text{SCN}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{F} > \text{COO}^- > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Bu ýzygiderlilik ligandlaryň spektrohimiiki hatary diýlip atlandyrylýar. Eger kompleks emele getirijiniň d elektronlaryň sany pes energiýaly d-orbitallaryň sanyndan köp bolmasa, onda elektronlar şu orbitallarda ýerleşýärler:

Şeýle elektron konfigurasiýanyň hasabyna üç walentli hromyň kompleksleri örän berkdir, çünki t_{2g} orbitallaryň elektronlary ligandlaryň arasynda ýerleşýärler we hromyň ýadrosynyň žarýadyny gowşak ekranirleýärler. Cr^{3+} kompleksleriniň örän köpdiginiň sebäbi hem şunuň bilen düşündirilýär. Elektronlar orbitallarda Hunduň düzgünine laýyklykda ýerleşýärler, ýagny orbitallaryň sany ýeterlik bolmasa elektronlaryň hersi aýratyn orbitalda ýerleşýär. Munuň sebäbi elektrolaryň biri-birini itekleýäňligini, netijesinde olaryň dürli orbitallarda ýerleşmäge çalyşýandygyny bilen düşündirilýär. Elektroný öň bir elektroný bolan orbitala geçirmek energiýanyň belli bir mukdaryny P sarp etmek bilen baglydyr. P ulylygy kwant-mehaniki hasaplamalar bilen kesgitlenilip biliner. Kompleks emele getiriji ionda pes energiýaly orbitallaryň sanynda elektronlaryň sany köp bolanda orbitallary elektronlar bilen doldurmagyň iki ýagdaýy bardyr. Eger d orbitallaryň bölünme energiýasy P energiýadan pes bolsa, ýagny- $<P$ bolsa onda kompleksde merkeži ionyň elektronlary erkin iondaky ýaly şol bir orbitallary eýeleýär. Kompleks emele getrijiniň iony

ýokary spinli ýda bolýar.Eger $>P$ bolsa ,onda ligandlar meýdany elektronlaryň öň boş bolmadyk has pes energiýaly orbitallara geçmegi üpjün edýär.Elektronlaryň jübütleşmegi netijesinde umumy spin kemelýär,ýagny kompleks emele getiriji ion pes spinli ýagdaýda geçýär.

Ligandlaryň meýdany d-elementleriň birleşmeleriniň dürli häsiýetlerine täsir etýär.d-elementleriň hatarynda ionlaryň radiuslarynyň üýtgeýişleri birsydyrgyn däldir.d elementleriň ionlarynyň radiuslary tertip nomerleriniň artmagy bilen umuman kiçekýär.Ca -Zn hatarda ($z=20,z=30$)oktaedr meydanynda ionlaryň radiuslarynyň üýtgeýişine seredeliň.Ionlaryň radiuslarynyň ýadronyň žarýadyna baglylygy örän çylşyrymlydyr. Ionlaryň radiuslarynyň z birsydyrgyn üýtgamežliginiň sebäbini kristal meýdan teoriýasy düşündirüär.

Ca iondan Y iona çenli geçilende d elektronlar gowşak ekranirleýän t_{2g} orbitallara düşýärler we ýadronyň žarýadynyň ulalmaga bilen ionyň radiusynyň kiçelmegini şertlendirüär.Cr we Mn ionlarda güýçli ekranirleýän lg orbitallar doldurylýar we ýadronyň žarýadynyň ulalmagy bilen ionlaryň radiusy ulalar.Soňky elementlerde hem şeýle

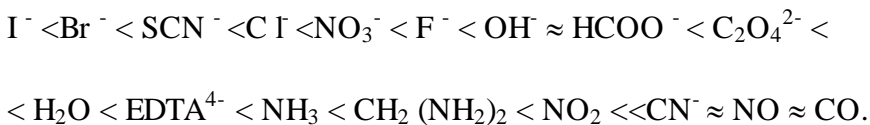
ýagdaý ýüze çykýar. Elektrolar ilki bilen t orbitallary, soňra lg orbitallary doldurýarlar.

Ion radiuslarynyň bahalaryna birleşmelerde baglanşygyň berkligi, kislota-esas häsietleri we beýleki häsietleri bardyr.

Kristal meýdanynyň teoriýasy – kompleks emele getirijileriň d-orbitallarynda ligandlaryň täsirini öwrenýär. Erkin atomda ýa-da ionda şol bir elektron gatlagyna degişli d-elektronlar birmeňzeş energiýalydyr. Položitel ion-kompleks emele getirijä birleşýän otrisatel zarýadlanan ionlardyr ýa-da bolmasa özleriniň otrisatel polýuslary bilen kompleks emele getirijä garşy gönükdirilen polýar molekulalardyr. Otrisatel zarýadlanan ligandlaryň we d-elektron bulutjagazlarynyň arasyndaky itekleşme güýji elektronlaryň energiýasynyň artmagyna getirýär. Emma ligandlaryň aýry-aýry d-orbitallara täsir edişleri birmeňzeş däldirler. Ligandlara golaý ýerleşen d-elektron orbitallarynyň energiýasy ligandlardan daşda ýerleşen d-elektron orbitallaryň energiýasyna garanynda has köp artýar. Şeýlelikde, ligandlaryň täsiri netijesinde d-orbitallaryň ilki başdaky birmeňzeş energetiki derejeleri

energiýa tarapdan aratapawutly bolan derejelere bölünýärler.

d-gatlagy bölüjilik ukyby boýunça ligandlaryň, käbirlerini eksperimental ýol bilen tapylan spektrohimi hatar görnüşinde aşakdaky ýaly ýerleşdirmek bolar.



Kristal meýdany tarapyndan energetiki derejäniň bölünme ululygyna merkezi atomyň okislenme derejesi we ondaky d-elektronlaryň görnüşleri täsir edýärler.

Kompleks emele getirijiniň okislenme derejesiniň ýokarlanmagy bilen Δ -iň bahasy artýar, sebäbi ligandar merkezi iona has golaý ýerleşip d-energetiki gatlagyň bölünmek derejesiniň artmagyna getirýär.

d-elementiň goşmaça toparynda 4-nji perioddan 5-njä, esasan hem 6-njy perioda geçilende, birmeňzeş görnüşli kompleksler üçin Δ mese-mälim artýar sebäbi, 3d-orbitallarda garanynda 4d we 5d-orbitallar ýadrodan has daşda ýerleşýärler. Netijede, ligandlaryň we elektronlaryň

arasyndaky itekleşme güýji artyp, 4d we 5d –
gatlaklaryň bölünmek derejesi güýçlenýär.

Kristal meýdanynyň teoriýasy kompleksleriň magnit
häsiýetlerini, olaryň spektrlerini we başga birnäçe
häsiýetlerini örän ýönekeý we aýdyň düşündirýär.

II BAP. Organiki däl birleşmeleriň sinteziniň nazary esaslary.

2.1. Täsirleşmeleriň geçişini kesgitleýän şertler.

Sinteziniň üç görnüşini tapawutlandyrmak bolar:

- 1. Belli usul bilen belli maddalary almak;*
- 2. Berlen gurluş alamatly (iri dispers, meňzeş kristally, yuka gatlakly we ş.m.) maddalary almak;*
- 3. Täze, öň belli bolmadyk maddalary almak.*

Organiki däl maddalaryň sinteziniň usullaryny dürli görnüşlerde toparlara bölmek mümkindir:

- 1) Sintezlenilýän maddalaryň toparlary boýunça;
 - a) oksidleriň sintezi*
 - b) gidroksidleriň sintezi*
 - ç) gidridleriň sintezi we ş.m.*
- 2) Sintezde geçýän täsirleşmeleriň görnüşi boýunça:
 - a) hlorldama,*
 - b) gidroliz,*
 - ç) termoliz.*
- 3) Ulanylýan enjamlaryň görnüşi boýunça:
 - a) wakuumda sintez,*

b) pes temperaturada sintez we ş.m.),

4) Ulanylýan maddalaryň mukdary boýunça:

a) mikrosintez,

b) polumikrosintez,

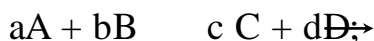
c) makrosintez.

Daşky gurşaw bilen energiýa (U) we massa (m) çalşygy bolmadyk sistemalar (izolirlenen sistemalar) örän seýrek duş gelyärler. Hemişelik göwrümde (V) we basyşda (P) geçýän izotermiki sistemalar köp duş gelyär. Tejribenehana şertlerinde sintez geçirmek üçin hemişelik basyşda geçýän sistemalar möhüm ähmiýete eýedirler, çünki sintezleriň köpüsi hemişelik basyşda, ýagny atmosfera basyşynda geçýärler.

Belli bolşy ýaly Gibbsiň energiýasynyň (ΔG) üýtgemegi bilen baglanyşyklydyr. Hadysanyň erkin (öz-özünden) geçmegi üçün ($\Delta G < 0$) has oňaly ýagdaý, haçanda $\Delta H < 0$, $S > 0$ bolanda ýüze çykýar. Ýöne hadysa $\Delta H > 0$, emma $T\Delta S > 0$, ýa-da $T\Delta S < 0$, emma $\Delta H < 0$ bolanda hem geçip biler. Netijede hadysanyň öz-özünden geçişi diňe $\Delta G < 0$ bilen kesgitlenilýär.

Reaksiýanyň geçirmek mümkinçiligine baha bermek üçün Gibbsiň energiýsynyň üýtgeýşinden ugur almak ýerliklidir. (ΔG)

Reaksiýanyň deňlemesi umumy görnüşde aňladylsa, ýagny:



Bu ýagdaýda ΔG kesgitlenilişi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right];$$

$\left[\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right]$ - emele gelen ömümleriň we başky maddalaryň işjeňlikleriniň gatnaşygy.

ΔG^0 - standart izobar-izotermiki potensial. ΔG^0 hem temperatura baglydyr, ony şeýle aňlatmak bolar:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left[\frac{a_C^1 \cdot a_D^1}{a_A^1 \cdot a_B^1} \right] = -RT \ln K;$$

Bu ýerde a^1 , T temperaturada ahyrky (C,D) we başlangyç (A) we (B) maddalaryň deňagramlylyk işjeňligidir. K-reaksiýanyň deňagralylygynyň hemişeligi. Edebiýatlarda ΔG bahasy berilmeýär, ýöne ΔG köp maddalar üçün hasaplanylandyr. Diýmek ΔG^0 bahasy boýunça reaksiýanyň geçiş ugruna baha bermek üçün bu iki ululygyň arabaglanyşygyny bilmek zerurdyr. Standart ΔG^0 diňe sistemalaryň standart ýagdaýy üçün reaksiýanyň ugruny kesgitleýändigini bellemek zerurdyr. Beýleki ýagdaýlar üçün ΔG^0 başga-da taäsirleşýän maddalaryň işjeňligini hem bilmek zerurdyr. Getirilen çäklendirmeler standart däl ýagdaýlarda reaksiýanyň öz-özünden $\Delta G^0 < 0$ we $\Delta G^0 > 0$ ýagdaýlarda hem geçip biljekdigini aňladýar. Ýöne derňewleriň görkezmegine görä, köplenç ýagdaýlarda maddalaryň reaksiýa ukyplylygynyň araçägini görkezýän (temperaturanyň standart temperaturadan onçakly tapawutlanmaýan ýagdaýlarynda) ΔG^0 absolýut bahasynyň aralygy uly däl, ýagny ± 40 kJ/mol deň. Eger ΔG^0 bahasy -40 kJ/mol kiçi bolsa, onda hadysanyň geçmegi mümkindir, eger $\Delta G^0 + 40$ kJ/mol uly bolsa, onda hadysanyň geçmegi

hat-da temperaturanyň standart ýagdaýdan ep-esli tapawutlanýan şertlerinde hem mümkin däldir.

Maglumat kitabynda ΔG_{298}^0 bahasy 298 K temperatura degişlidir. Şonuň üçin ondan pes temperaturada reaksiýanyň geçiş mümkinçiligini kesgitlemegiň zerurlygy ýokdur.

Termodinamikanyň kanuny boýunça standart temperaturada mümkin däl reaksiýalarda ΔG^0 bahasyna temperaturanyň ýokarlanmagy nähili täsir eder? Eger reaksiýa endotermik ($-\Delta H$) , $\Delta S^0 > 0$ bolsa, onda T bilen ΔG^0 alamatynyň üýtgemegine oňaly täsir eder, (1) formulanyň entropiýa agzasy ($T\Delta S$) ep-esli ýokarlanar, ol hem ΔG bahasyny kesgitleýän ululykdyr. Bu ýagdaýda ΔH^0 we ΔS^0 hem üýtgär, ýöne ol ujypsyz ýagdaýda bolar. Şeýle şertiň döremegi ΔG^0 alamatynyň üýtgemegine, ýa-da ΔG^0 hadysanyň geçmeginiň mümkin bolan ýagdaýyna çenli peseler. Ýöne temperaturanyň ep-esli peseldilmeginiň başky maddalaryň termodinamiki dargamagyna getirmeginiň mümkindigi göz önünde tutulmalydyr. Bu ýagdaýda sintezi şowly geçirmek mümkin däldir.

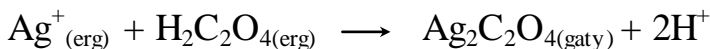
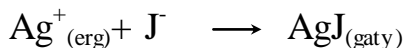
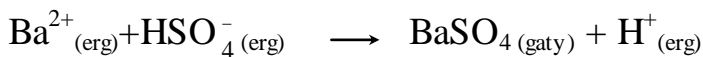
Emele gelyän esasy önümiň az ereýji bolmagy reaksiýanyň öwrülišiksizligini şertlendirýär.

2.1.1. Kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

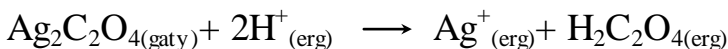
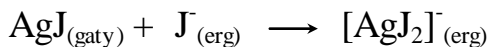
Bu ýagdaýda täsirleşmäniň tizligine temperaturanyň we konsentrassiýanyň täsiri ujypsyzdyr. Kyn ereýän maddalaryň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeleriň aýratynlygyny we olary çylşyrymlaşdyrýan şertleri göz önünde tutup, olary birnäçe toparlara bölmek bolar.

2.1.2. Gidroliziň çylşyrymlaşdyryjy täsiri bolmadyk reaksiýalar.

Gidroliziň bolmadyk ýagdaýynda çylşyrymlaşdyrýan şertler hökmünde birleşmäniň doly çökdürilmezliginiň mümkinçiligini we doly çökdürmek maksady bilen ulanylýan çökdürijiniň artykmaç mukdarynda çökündiniň eremegini göz önünde tutmak gerek. Meselem:



Çökündiniň artykmaç mukdarynda geçýän täsirleşmeler:



Bu ýagdaýlarda kyn ereýän maddany mukdar taýdan çökdürmek deňagramlylygy çökündiniň emele gelýän tarapyna süýşürýän şertleri berjaý etmek bilen baglanyşyklydyr. Mysal üçin, seredilen täsirleşmelerde AgJ çökdürmek üçin stehiometriki gatnaşyklary berjaý etmeli, BaSO₄ çökdürilende kons. H₂SO₄ ulanmaly däl, Ag₂C₂O₄ mukdar taýdan çökdürmek üçin H₂C₂O₄ deregine onuň duzyny ulanmaly we ş.m.

2.1.3. Reagentleriň gidrolizi bilen çylşyrymlaşýan täsirleşmeler.

Sintezlemek işinde esasy päsgeçilikleriň biri kation boýunça geşýän gidrolizdir. Kation boýunça geşýän gidroliziň netijesinde esas duzlar we esaslar ýaly birleşmeler emele gelip bilerler. Meselem:

I basgançak: a) $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+$

b) $\text{Cu}^{+2} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuOH}^+ + \text{H}^+ + 2\text{Cl}^-$

ç) $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{HCl}$

II basgançak: a) $\text{CuOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$

b) $\text{CuOH}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

ç) $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$

Şol birleşmeleriň ereýjiligi pes bolýar, ýagny olaryň ählisi kyn ereýärler.

Emele gelen kyn ereýän birleşmeler sintezlenilýän önumi hapalaýar. Maddalar sintezlenilende gidroliziň geçmek mümkinçiligi diňe kation mehanizmi boýunça amala aşmak bilen çäklenmeýär. Ýagny, anion mehanizmi bilen geşýän gidroliz hem ýüze çykyp biler. Meselem:

I basgançak: a) $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$

b) $2K^+ + S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2K^+ + HS^- + OH^-$

ç) $K_2S + H_2O \rightleftharpoons KHS + KOH$

II basgançak: a) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S^- + OH^-$

b) $K^+ + HS^- + H_2O \rightleftharpoons K^+ + H_2S + OH^-$

ç) $KHS + H_2O \rightleftharpoons H_2S + KOH$

Ýöne, anion mehanizmi bilen geçýän gidroliz maddalary sintezlemek işine päsgelçilik bermeyär. Munuň sebäbi anion mehanizmi bilen geçýän gidroliziň netijesinde turşy duzlar emele gelýär. Emele gelen turşy duzlar suwda ereýärler. Şeýlelikde, reagentleriň anion mehanizmi bilen gidrolizlenmeginiň maddalary sintezlemek işinde päsgelçiligi göz önünde tutulmaýar.

2.2. Gidroliziň netijesinde kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

Kyn ereýän maddanyň sintezi geçirilende gidroliziň geçmek mümkinçiligi onuň ereýjiligiň köpeltmek

hasylyna baglydyr. Eger ereýjilik örän pes bolsa, onda gidroliz geçmeýär. Meselem, HgS alnyşy:



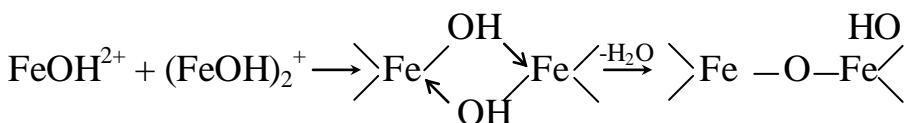
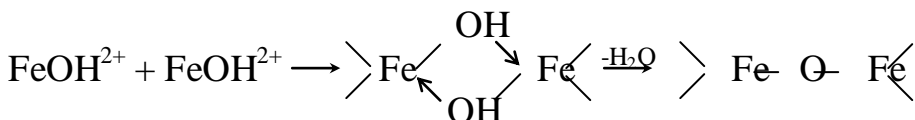
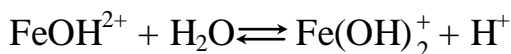
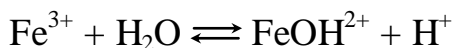
Başdaky Hg(II) ereýän duzlary we aşgar metallaryň sulfidleri gidrolizenýän bolsalar hem önümiň gidrolizi geçmeýär. PbSO₄ sintezini gidroliz çylşyrymlaşdyrýar.



Erginiň pH ýeterlik pes bolmasa Pb(II) esas duzy hem emele gelip biler. Bu ýagdaýda arassa önümi sintezlemek üçin Pb²⁺ kation boýunça girolizi ýatymaly. Eger reagentleriň diňe biriniň gidrolizi geçýän bolsa, onda gidroliziň önüni almak ýeňil, ýagny turşatmaly (kation boýunça gidroliz) ýa-da aşgar goşmaly (anion boýunça gidroliz). Ýöne gidroliziň önüni almagyň bu usuly hemişe netije bermeýär. Gidrolizde dürli görnüşli önümler emele gelip biler we deňagramlylyk olaryň az ereýäniniň emele gelýän tarapyna süýşer. Bu hadysalaryň ählisini hasaba almagyň, emele gelmegi mümkin bolan önümleriň

ereýjiligini deňeşdirmegiň kyndygy çökündiniň düzümini öňünden aýtmagyň hemişe mümkin dälidigini görkezýär.

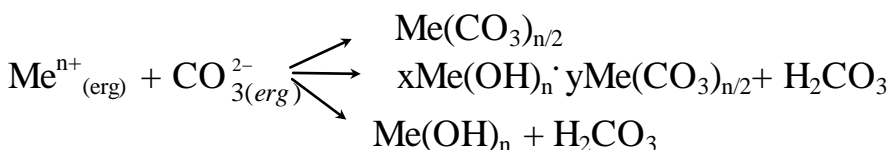
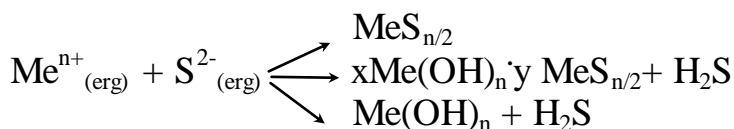
Köp zarýadly kationlaryň gidrolizi has çylşyrymlaşdyryjydyr. Bu ýagdaýda gidroliziň dürli basgançaklarynyň önümleri polimerleşmä, polikondensassiýa gatnaşýarlar. Meselem:



Bu ýagdda emele gelen önümler diňe suwda däl-de, eýsem kislotalarda hem kyn ereýärler. Şoňa görä-de gidrolizi gidrolizi aradan aýyrmak üçin ulanylýan köne usul, yagny çökündi emele gelenden soň kislota goşmak

netije bermeyär. Gidroliziň öňüni almak demiriň duzlary eredilende öňünden turşadylan suwy ulanmak zerurdyr.

Eger başky maddalaryň ikisi hem gidrolilenýän bolsa, onda erginde geçýän sintez has çylşyrymlaşýar (duzlaryň biri kation, beýlekisi anion boýunça gidrolizlenýär). Bu ýagdaýda bilelikde geçýän gidroliz kyn ereýän esas duzlaryň, hat-da metallaryň gidroksidleriniň emele gelmegine getirer. Meselem, sulfidler we karbonatlar çökdürilende şeýle täsirleşmeler geçer:

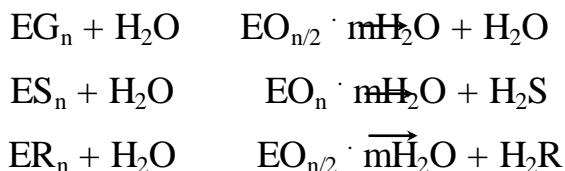


Kyn ereýän sulfidler sintezlenilende bilelikdäki gidroliziň täsiri azdyr. Munuň özi birinjiden, sulfidleriň ereýjiligiň örän pesligi, ikinjiden, çökdüriji hökmünde H_2S ulanylmagy netijesinde turşy gurşawyň emele gelmeginiň kation boýunça gidroliziň geçişini kynlaşdyrýandygy bilen

düşündirilýär. Kä halatlarda bielikdäki gidroliz sebäpli suw erginde sulfidleri çökdürmek mümkin däl, olaryň deregine elementleriň gidoksidleri çökýär. Bilelikdäki gidroliz karbonatlaryň alnyşyna hem güýçli täsir edýär.

2.3. Kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

Bu usul bilen esasan, Si we Al, Cr, Fe, Sn, Ti ş.m. ýaly metallaryň gidroksidleri alynýar. Bu elementleriň galogenidleri, sulfidleri we organiki birleşmeleri gidrolizlenýärler:



Bu ýerde: R=OCH₃, OC₂H₅, we ş.m.

Bu ýagdaýda gidrolizi doly geçirmek esas duzlaryň we doly däl gidroliziň netijesinde önümleriň emele gelmegine ýol bermezlik mesele bolup durýar. Eger gidrolize galogenidler gatnaşýan bolsa, gidrolizi doly

geçirmek kynlaşýar, sebäbi galogenokompleksler emele gelyärler:

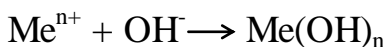


Bu şertiň täsiri fluoridleriň gidrolizinde has möhümdir, çönki köp elementleriň fluorokompleksleri beýleki galogenokomplekslerden has durnuklydyr. Gidroliziň doly geçmegi üçin suwuň köp mukdaryny ulanmak ýokary temperaturada geçirmek, reaksiýon gurşawdan goşmaça önümi aýyrmak, mysal üçin, EG_n gidroliziň netijesinde emele gelyän galogenowodorod kislotany NH_3 ergini bilen bitaraplaşdyrmak we ş.m. Çökündileriň dispersliligini we olaryň kristallýk derejesini gidroliziň geçiş şertleriniň we çökündiniň saklanyş usullarynyň üsti bilen sazlamak mümkindir. $\text{pH} > 7$ erinde ýokary temperaturada uzak wagtlap saklamak dykyz we dispersligi pes ökündileriň emele gelmegine getirýär. Suw erinde ýokary temperaturada we basyşda kristallaşma we degidratlaşma hadysalarynyň geçmegine getirýär. Ol Al, Cr, Fe umumy

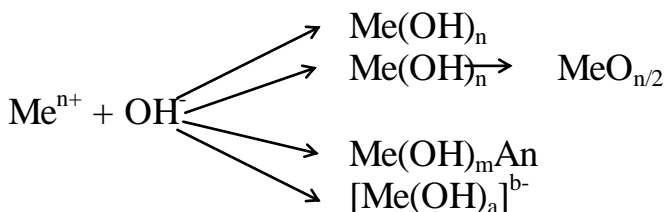
formulasy $E_2O_3 \cdot nH_2O$ bolan amorf gidroksidleriň EOOH kristala geçmegine getirýär.

2.4. Kyn ereýän gidroksidleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

Köplenç halatlarda metallaryň kyn ereýän gidroksidlerini almak üçin aşgar ulanylýar:

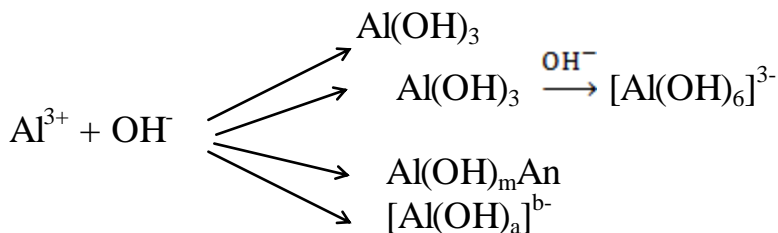


Eger gidroksidiň EKH bahasy pes bolsa, onda ony mukdar taýdan çökdürmek mümkindir. Ýöne bu hadysa kyn ereýä esas duzlaryň ereýän gidroksokompleksleriň, käbir gidroksidleriň erginde degidratlaşma ukyplydygy sebäpli metallaryň oksidleriniň emele gelmegi bilen çylşyrymlaşyp biler. Umuman aşgar bilen çökdürilende aşakdaky täsirleşmeler geçip bilerler:



Ol ýa-da beýleki hadysanyň geçmeginiň mümkinçiligi maddanyň tebigaty we sinteziň şertleri bilen kesgitlenilýär. Ol şertleriň esasylyry: 1) gidroksid bilen esas duzlaryň ereýjiliginiň tapawudy, 2) gidroksokompleksleriň we aşgar erginde gidroksidleriň özleriniňdurnuklylygy, 3) çökündiniň pH-y, 4) erginiň konsentrassiýasy.

Köp şertleriň täsir edýändigini üçinanyk täsirleşmäni geçirmeginiň ýolyny salgy bermekligi kynlaşdyrýar. Köplenç dürli şertlerde emele gelyän esas duzlaryň düzümi hem näbellidir. Şonuň üçin diňe hususy ýagdaýda reaksiýanyň geçişine baha bermekbolar. Mysal, esas duzlaryň çökmeginiň önüni almak üçin gidroksid ýeterlik derejede aşgar gurşawda emele geler ýaly şert döretmeli. Onuň öçin aşgaryň artykmaç mukdary we erginleri goşmagyň kesgitli tertibi, ýagny metalyň duzynyň erginini aşgaryň ergininiň üstüne goşmaklyk ulanylýar. Bu ýönekeý usuly gidroksokompleksleri emele getirmäge ukyply metallaryň gidroksidlerini almak üçin ulanyp bolmaýar. Alýuminiý duzynyň ergini bilen aşgaryň ergini goşulanda aşakdaky täsirleşmeler geçer:



Çökdürmäniň başlaýan pH-y ~5, pH=10 bolanda Al(OH)_3 eräp başlaýar. Bu ýagdaý Al(OH)_3 güýçli aşgaryň ergini bilen mukdar taýdan çökdürmegi kynlaşdyrýar. Şonuň üçin çökdüriji hökmünde ammiagyň erginini ulanmak maksada laýykdyr. Erginde alýumininiň ammiakly ergini emele gelmeýär. Cu(OH)_2 hem gidroksokompleksleri emele getirmek bilen ereýär:



Bu täsirleşme aşgaryň kons. ergininde gyzdyrylanda mukdar taýdan geçýär. Şonuň üçin Cu(OH)_2 aşgaryň ergininde otag temperaturasynda almak mümkindir. Ýöne Cu(OH)_2 aşgaryň ergininde saklanylanda ýeňil degidratlaşýar we CuO emele gelyär.

Çökdüriji hökmünde NH_3 erginini ulanmak mümkinçiligi azdyr, sebäbi ol EKH onçakly pes bolmadyk gidroksidleri mukdar taýdan çökdürmekligi çäklendirýär.

2.5. Gazlar bilen erginleriň arasynda kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

Gazlar bilen erginleriň özara täsirleşmegi netijesinde kyn ereýän birleşmeleriň sintezini täsirleşmeleriň dürli görnüşlerini, ýagny çalyşma, okislenme-gaýtarylma täsirleşmelerini ulanyp amala aşyrmak mümkindir. Sinteziň bu görnüşinde hem iki ýagdaý ýüze çykýar:

1) Esasy täsirleşmäniň geçişi gidroliz sebäpli çylşyrymlaşýar.

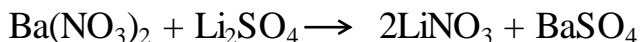
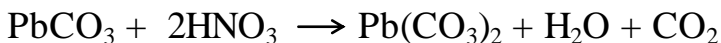
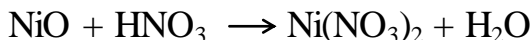
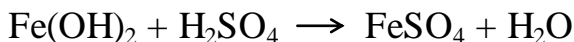
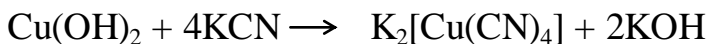
2) Esasy täsirleşmä gidroliz täsir etmeýär.

Bu täsirleşmelerde mukdar taýdan çökdürmek meselesi sinteziň ýokarda öwrenilen usullary bilen çözülýär. Ýöne, olardan tapawutlylykda täsirleşmäniň bu görnüşlerini hadysanyň dowamynda ergin güýçli turşayan bolsa kislotalarda ereýän maddalary almak üçin ulanmak

mümkin дәл. Erginiň güýçli turşamagy geçýän täsirleşmä mysal:



Bu ýagdaýda erginde kyn ereýän birleşmeleriň alynmagy bilen geçýän täsirleşmelerden tapawutlylykda goşmaça öwrülişiksizligiň ýa-da deňagramlylygy zerur tarapa süýşürmegiň, şeýle hem emele gelen önümi erginden bölüp almagyň şertkerini berjaý etmeli. Şeýle täsirleşmeleriň öwrülişiksiz geçişiniň şerti – az dissosirleşýän önümiň ýa-da az dissosirleşýän gaz görnüşli, suwda kyn ereýän goşmaça önümleriň emele gelmegidir. Meselem:



1-nji täsirleşmede esasy önüm bolan misiň sianokompleksiniň ereýjiligi pes, KOH gowy ereýär, ol

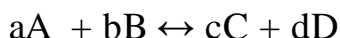
hem önümi bölüp almaga mümkinçilik berýär. 2,3,4 reaksiýalarda az dissosirleşýä gožmaça önüm H_2O emele gelyär ýa-da gaz görnüşde CO_2 bölünip aýrylýar. Soňky reaksiýada goşmaça önüm – $BaSO_4$ eremeýän madda emele gelyär.

2.6. Ýeňil ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

Himiki reaksiýalar öwrülip bilijilik ukyby boýunça iki topara bölünýärler. Birinji topara diňe göni ugur boýunça geçýän reaksiýalar degişlidir. Şeýle reaksiýalara *öwrümsiz himiki reaksiýalar* diýilýär. Öwrümsiz himiki reaksiýalara gyzdýrylanda hek daşynyň dargamagy, kislotalarda metallaryň eremeği we başgalar degişlidir. Öwrümsiz reaksiýalar ahyryna çenli, ýagny täsirleşýän maddalaryň iň bolmanda biri doly sarp bolýança geçýär. Ikinji topara göni ugur boýunça geçýän we yza gaýdýan reaksiýalar degişlidir. Şonuň ýaly reaksiýalara *öwrümlü reaksiýalar* diýilýär. Öwrümlü reaksiýalaryň deňlemelerinde özara täsirleşýän we emele gelyän maddalaryň arasynda \rightleftharpoons belgi goýulýar. Azot bilen wodorodyň özara täsiri, ýokary

temperaturada azot bilen kislorodyň özara täsiri we başgalar *öwrümlü reaksiýalara* degişlidir.

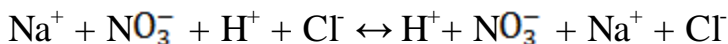
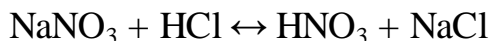
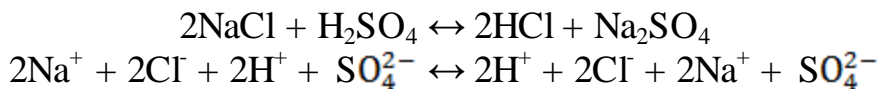
Himiki reaksiýalaryň deňlemelerini umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:



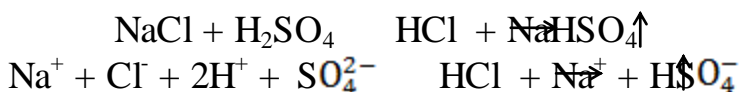
Öwrümsiz reaksiýalardan tapawutlylykda öwrümlü reaksiýalarda täsirleşýän maddalaryň hiç biri ahyryna çenli sarp bolmaýar. Göni we ters ugurlar boýunça geçýän reaksiýalaryň tizlikleri deňleşende hadysanyň ýagdaýyna himiki deňagramlylyk diýilýär.

Eger reaksiýada ähli reagentler ýeňil ereýän bolsa, gowy dissosirleşýän bolsa, onda özara täsirleşmä gatnaşan we emele gelen maddalaryň arasynda deňagramlylyk emele geler. Erginde şeýle täsirleşmeleriň geçmegi üçin başky maddalaryň emele getiren ionlarynyň arasynda baglanyşygyň ýüze çykmagy zerur. Täsirleşýän maddalaryň dissosirlenmegi netijesinde emele gelen ionlaryň in bolmanda ikisiniň arasynda baglanyşyk emele gelmýän bolsa, onda bu ýagdaýda himiki reaksiýa geçenok. Organiki däl maddalary sintezlemek işinde deňagramlylygy

zerur tarapa süýşürüp bolmaýan bolsa, onda şeýle täsirleşmeleri ulanmak mümkin däldir. Meselem:



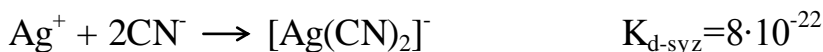
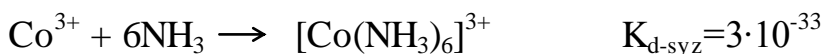
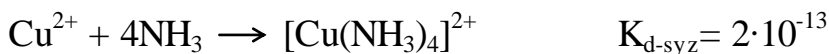
Şeýle täsirleşmeleriň geçmegini amala aşyrmak üçin reaksiýon garyndydan emele gelen maddalaryň iň bolmanda biriniň çykarylýan şertini berjaý etmeli. Mysal üçin, NaCl we kons. H_2SO_4 täsirleşmesi ýokary temperaturada geçirilse şeýle reaksiýa geçýär:



2.7. Kompleks birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler.

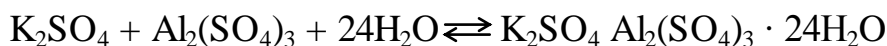
Erginde ýeňil ereýän maddalaryň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeleriň arasynda kompleksleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler möhüm ähmiýete eýedirler. Erginde bu täsirleşmeleriň köpüsiniň

öwrülişiksizligi (kompleks ionlaryň dissosirleşmeginiň pesligi sebäpli) olary köp kompleks birleşmeleri sintezlemek üçin ulanmaga mümkinçilik berýär, meselem:



Erginden kompleks birleşmäni bölüp almagyň möhüm şerti kompleksinň özüniň we goşmaça önümlerinň ereýjiliginin tapawutlanýanlygydyr.

Suwda ereýän ikili duzlaryň sintezini amala aşyrmak kyndyr. Bu ýagdaýda emele gelyän kompleks ionlaryň durnuklylyk hemişeliginin ýokarylygy hadysanyň öwrülişikli bolmagyna getirýär. Ikili sulfatlaryň emele gelişinde muňa göz ýetirmek bolar:

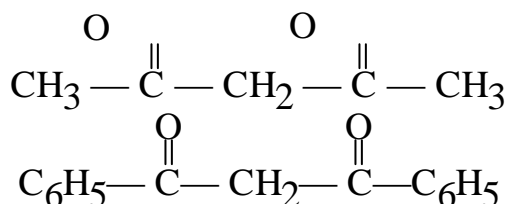


Bu täsirleşmelerin netijesinde sintezi amala aşyrmak reagentlerin mukdar gatnaşygyny stehiometriki doly berjaý

etmek we kesgitli konsentrassıyaly erginleri ulanmak bilen mümkindir.

Agyrlaşma effekti.

“Agyrlaşma effekti” düşüňjesi helata agyr oruntutujylary girizmek bilen çökdürme reaksiýasynyň duýgurlygyny ýokarlandyrmak üçin girizilendir. Ol birinjiden, hadysanyň (prosesiň) geçişini çaltlandyrmaga, ikinjiden ereýän helatlary çökündi ýagdaýa geçirmäge mümkinçilik berýär. Munuň özi molekulanyň gidratlaşmadyk böleginiň ýaýran ýerinde we molekulanyň gidrofob böleginiň täsiriniň ekranirleme netijesinde peselýän ýerinde reagentiň agyrlaşmagy netijesinde bolup geçýär. Mysal hökmünde asetilasefonda (AA) CH_3 — toparyň G_6H_2 — topara çalşylmagyny görkezmek bolar:



2.8. Dürli agregat ýagdaýlarda himiki reaksiýalaryň tizligine täsir edýän şertler.

Gaz ýagdaýda himiki täsirleýmäniň tizligi hakyndaky taglymatyň esasynda aktiw çaknyşma taglymaty ýatyr. Bimolekulýar täsirleşme bölejikleriň arasynda çaknyşma ýüze çykanda bolup geçýär. Täsirleşmeleriň tizligi berlen göwrümde belli bir wagt aralygynda bolup geçýän çaknuşmalryň sanynyň artmagy bilen ýokarlanmalydyr. Emma her bir çaknyşma täsirleşmä getirmeyär. Effektiv çaknyşmalaryň sanynyň azalmagynyň esasy sebäpleri:

- 1) Çaknyşma wagtynda molekulalaryň ugrukdyrylyşynyň gabat gelmezligi. Giňişlikde molekulalaryň ugrukdyrylyşyňki baglanyşyklaryň üzülip, täze baglanyşylaryň ýüze çykmagy üçin oňaýly ýagdaýda bolmalydyr.
- 2) Molekulalaryň ýeterlik durnukly ýagdaýa geçmezligi. Çaknyşma wagtynda atomlaryň bimolekulýar asosiasiýasy yrgyldyly-oýandyrylan molekulalary emele getirýär. Oýandyрма energiýa köplenç baglanyşygy üzmek üçin gerek energiýadan ýokary bolýar, şonuň üçin ýüze çykan molekula örän az wagt (10^{-14} sek) ýaşayar. Bu ýerde

energiýany geçirmek zerurlygy ýüze çykýar. Düzgün boýunça durnuklaşma energiýany üçünji jisime geçirmek bilen amala aşyrylýar. Üçünji jisim reaksiýa gatnaşmaýan maddanyň molekulalary bolup bilerler. Olara gaz dolduryjylaryň molekulalaryny, reaksiýa gabyň materialynyň diwaryna girýän bölejikleri we ş.m. mysal getirmek bolar. 3) Aktivleşme energiýasy. Effektiv çaknyşmalaryň sanynyň peselmeginiň esasy sebäpleriniň biri aktivleşme energiýadyr. Aktivleşme energiýa-munuň özi çaknyşma netijesinde täsirleşmäniň ýüze çykmagy üçin energiýanyň iň pes bolmaly mukdarydyr.

Himiki täsirleşmäniň tizliginiň hemişeligiň yemperatura baglylygyny Areniusyň deňlemesi görezyär:

$$k=A \cdot e^{-E_a / RT};$$

Bu ýerde: A-Arreniusyň hemişeligi, R-gaz hemişeligi, T-temperatura. Bimolekuýar täsirleşme üçin tizligiň hemişeligi deňdir:

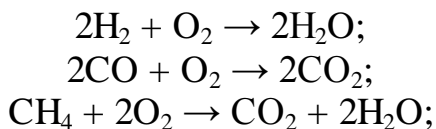
$$k=Z_0 \cdot e^{-E_a / RT};$$

Z_0 -molekulalaryň konsentrassiýalary 1-e deň bolanda çaknyşmalaryň sany.

Soňky formula boýunça hasaplamalaryň we tejribe maglumatlaryň deňeşdirilmegi reaksiýalaryň köpüsi üçin $Z_0=2,8 \cdot 10^{-14} \text{ sm}^3/\text{mol} \cdot \text{s}$ deňdigini görkezýär. “Çalt” geçýän täsirleşmelerde $Z_0 > 2,8 \cdot 10^{-14}$, “haýal” geçýän täsirleşmelerde $Z_0 < 2,8 \cdot 10^{-14}$;

Aktiw çaknyşmalar teoriýasy we aktiwleşen kompleks teoriýasy himiki reaksiýalaryň elementar akty hakyndaky düşüňjä esaslanýar. Himiki täsirleşmeleriň tizligi elementar aktlaryň jemi boýunça kesgitlenýär.

◇ Eger reaksiýanyň elementar aktlary biri-birine bagly däl bolsa, ýagny dürli elementar aktlaryň düzümine girýän bölejikleriň arasynda täsirleşme mümkin bolsa, onda reaksiýanyň tizligini elementar aktlary jemlemek bilen kesgitlemek bilen mümkin däldir. Muňa çatyrymly, aýratyn hem zynjyrlý täsirleşmeler degişlidir. Zynjyrlý täsirleşmeler: 1) Gaz fazada ýanma we haýal okislenme täsirleşmeleri. Meselem:



2) Fotohimiki täsirleşmeler. Bu täsirleşmeler ýagtylygyň kwantlarynyň täsiri netijesinde başlanýar. Meselem, HCl , HBr , sada maddalardan alnyşy. 3) Zynjyrlý ýadro täsirleşmeleri.

Baglanyşykly täsireşmeleriň beşleki himiki täsirleşmelerden tapawutlanýan mahsus aýratynlyklary bar. Ol hem bu täsirleşmeleriň tizliginiň garyndylara örän duýgur bolmagydyr. Garyndylar bu täsirleşmeleriň geçip başlamagyna, tizligini ýokarlandyrmaga we bökdemäge täsir edip bilerler. Meselem, H_2 we CO -nyň O_2 bilen garyndylary eger gazlar guradylan bolsalar täsirleşme kynlyk bilen geçýär. Suwuň buglarynyň örän az mukdarynyň gatnaşmagnda täsirleşme uly tizlik bilen geçýär. Suwuň buglarynyň ýrän az mukdarynyň gatnaşmagynda täsirleşme uly tizlik bilen geçýär. H_2 we Cl_2 otag temperaturasynda garaňkyda täsirleşmeýärler, ýöne şol şertlerde Na -ň buglarynyň örän az mukdarynyň gatnaşmagynda çalt täsirleşýärler. Bu täsirleşme ýagtylygyň täsirinde geçirilende kislrodyň goşulmagy

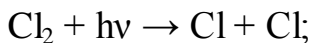
tizligi birden peseldýär, 1· kislorod HCl emele gelişiniň tizligini 1000 esse peseldýär.

2.9. Gaz ýagdaýda organiki däl birleşmeleriň sintezi.

Gaz fazada geçýän täsirleşmeleriň köpüsiniň tizligine gaty üstün bolmagy täsir edýär. Täsirleşme geçýän gabyň diwarlary gaz halyndaky maddalaryň arasyndaky täsirleşmäniň tizligini peseldýär. Bu ýagdda täsirleşmäniň tizligine gabyň üst ýüzüniň s onň göwrümine gatnaşygy s/w bilen kesgitlenilýär. s/w gatnaşygyň ulalmagy bilen tizlik peselýär. Zynjyrlý täsirleşmeleriň geçişiniň iki görnüsini tapawutlandyrýarlar.

- 1) Şahalanmadyk zynjyrlý täsirleşmeler;
- 2) şahalanan zynjyrlý täsirleşmeler.

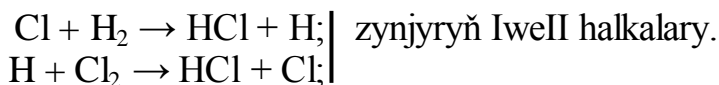
Wodoroddan we hlordan HCl sintezlenilende şahalanmadyk zynjyrlý täsirleşme geçýär. Zynjyryň döremegi Cl_2 molekulalaryň atomlara dissosirlenmegi bilen amala aşýar. Ol atomlar täsirleşmä ýrân ukyplydyrlar. Dissosiasiýa dürli şertleriň, meselem, ýagtylygyň täsirinde geçip biler:



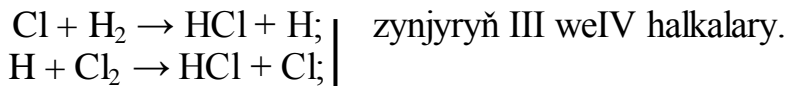
Termiki usul bilen geçişi: $\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2^* \rightarrow \text{Cl} + \text{Cl}\cdot$; (Cl_2^* - dissosirlenmek üçin ýokary energiýaly);

Himiki usul bilen: $\text{Cl}_2 + \text{Na} \rightarrow \text{NaCl} + \text{Cl}\cdot$

Birinji atom ýüze çykandan soň zynjyrlý täsirleşme başlanýar:

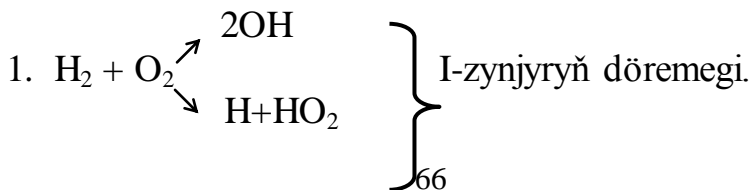


Soňra emele gelen Cl indiki halkanyň emele gelmegini başlaýar:



Netijede, täsirlleşmäniň zynjyry ýüze çykýar, amatly şertlerde onuň uzynlygy birnäçe mün halka ýeter. Bu zynjyrdaky her halkada täsirlleşmä girýän bir işjeň bölejik H we Cl, täzeden ýene-de diňe bir işjeň bölejik emele gelýär. Şonuň üçin zynjyr şahalanmadyk diýlip atlandyrylýar.

Şahalanan zynjyrlý täsirlleşmelere mysal edip, wodorodyň okislenmegini gýrkezmek bolar:



2. $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$
 3. $\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}$
 4. $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$
 5. $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$
 6. $\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$
 7. $2\text{H} + \text{s} \rightarrow \text{H}_2 + \text{s}$
 8. $\text{OH} + \text{H} + \text{s} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{s}$
 9. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$
- $\left. \begin{array}{l} \text{II-zynjyryň dowam edýän we} \\ \text{şahalanýan hadysalary.} \end{array} \right\}$
 $\left. \begin{array}{l} \text{täsrleşmäniň tamamlanýan,} \\ \text{zynjyryň üzülýän hadysalary} \end{array} \right\}$

Buýerde: M-üçünji bölejik, s-täsrleşmäniň
geçýängabynyň diwary;

1,2,5 we 6-njy täsrleşmelerde täsrleşmä girýän işjeň
iki bölejik emele gelýär. Olaryň biri zynjyry dowam eder,
beýlekisi täzesini başlap biler. Bu hem zynjyryň
şahalanmagydyr.

2.10. Gterogen-katalitiki täsieleşmeler.

Gaz fazada köp täsrleşmeler aktiwleşme energiýany
peseltmek bilen tizligi ýokarlandyryýan maddalaryň
gatnaşmagynda geçýär. Katalizatoryň täsirini täsrleşmäniň
E aktiwleşme energiýasyny ΔE ululyga peseldýändigini
hökmünde göz önüne getirmek bolar.

Katalizatoryň bolmadyk ýagdaýynda täsrleşmäniň
kinetiki deňlemesi:

$$K = Ae^{S/R} \cdot e^{-H/RT}$$

Katalizator goşulanda entropiýa we erkin aktiwleşme energiýa peselýär:

$$K = Ae^{(S-\Delta S)/R} \cdot e^{-(H-\Delta H)/RT} = Ae^{-\Delta S/R} \cdot e^{\Delta H/RT};$$

Diýmek, katalizatoryň täsirinde iki ýagdaý ýüze çykýar: aktiwleşme energiýanyň ΔH ululyga peselmegi bilen tizligiň $e^{\Delta H/RT}$ ýokarlanmagy, entropiýa faktoryň hasabyna täsirleşmäniň tizliginiň $e^{-\Delta S/R}$ esse peselmegi mümkindir.

Katalizatoryň zäherlenmegi.

2.11. Suwuk ýagdaýda organiki däl birleşmeleriň sintezi.

Suwuk fazada geçýän täsirleşmelerde ilkinji nobatda eredijiniň bolmagy täsir edýär. Eredijiniň tebigaty täsirleşmäniň tizligine we geçiş mehanizmine täsir edip biler. Kä halatlarda erediji hadysanyň mehanizmine täsir etmezden tizligini üýtgedýär. Eredijiniň täsirleşmäniň mehanizmini üýtgedip, tizligini üýtgetmeýän ýagdaýy örän seýrekdir. Hadysanyň mehanizmini üýtgetmezden tizligini

üýtgetmek täsirleşýän bölejikleriň arasyndaky täsiri gowşatmak ýa-da güýçlendirmek mümkindir.

Eredijiniň häsiýetleri (nukleofilligi, elektrofilligi, wodorod baglanyşygy emele getirmek ukyby we ş.m.) yäsirleşmäniň tizligine we mehanizmine täsir edýär.

Şol bir täsirleşme gaz we suwuk fazalarda geçirilende, hat-da inert erediji ulanylanda hem birnäçe tapawudyň bardygyny görmek bolar. Azot angidridiň dargamagy:



Bu täsirleşme monomolekulýardyr. Bu ýagdaýda çaknyşma az täsir edýär, diňe erediji esasy täsir edýän güç boup durýar. Käbir eredijilerde (HNO_3 , dihlorpropan we ş.m.) azot angidridi gaz faza bilen deňeşdirilende 25 esse haýal dargaýar, aktiwleşme energiýa 118,6 kJ/mol artýar. Täsirleşmäniň tizliginiň üýtgeýşiniň eredijiniň tebugatyna baglydygyny hadysanyň E_{akt} . Netijesinde göz ýetirmek bolar:

$$E = E_0 + E_d + E_{\mu};$$

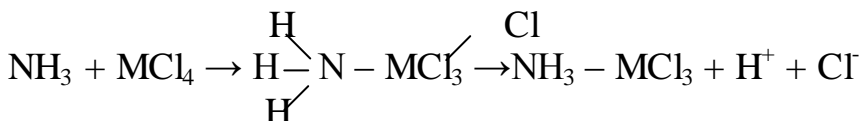
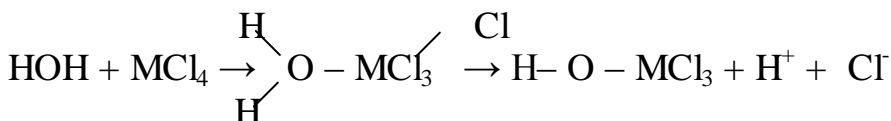
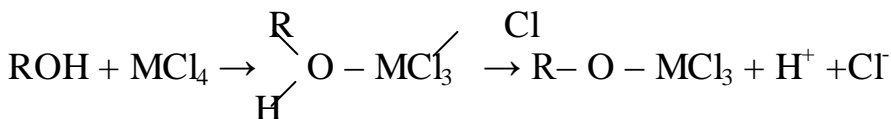
E_0 -täsirleşmä gatnaşýan mddalaryň zaryadyna bagly däl ähli effektlere hasaba alýan aktiwleşme energiýasy, E_d -

täsirleşmä gatnaşýan maddalaryň arasynda elektrostatiği özara täsiri göz önünde tutýan aktiwleşme energiýa, E_{μ} -ion atmosferanyň netijesinde ýüze çykýan effektleri göz önünde tutýan aktiwleşme energiýa. Bu deňlemede in bolmanda iki goşulyjy E_d we E_{μ} eredijiniň tebigaty bilen kesgitlenilýär. Diýmek, aktiwleşme energiýa goşant goşmak bilen erediji täsirleşmäniň tizligine täsir etmelidir.

Eredijiniň şepbeşikligi hadysanyň geçiş tizligine täsir edýär. Şepbeşikligiň täsirleşýän bölejikleriň diffuziýasyna täsiri bardyr. Diffuziýanyň tizligi bilen umumy tizligi kesgitlenilýän täsirleşmeler az sanlydyr. Olara termiki we fotohimiki dargama täsirleşmeleri mysal getirmek bolar. Täsirleşmeleriň beýleki görnüşlerinde diffuziýanyň tizligini ýokarlandyrmak garyşdyrmak bilen amala aşyrylýar. Netijede, täsirleşmäniň tizliginiň şepbeşiklige baglylygy peselýär. Ýöne erginde sintezlenlen önümiň kristallaşmagyny kynlaşdyrýar. Şepbeşikligiň päsgelçiligini garyşdyrmak we beýleki usullar bilen aradan aýryp bolmaýan ýagdaýlarynda alynan madda erginde galýar. Şepbeşikligi gowşatmak üçin kä halatlarda ergini

gowşatmak hem ulanylýar. Ulanylýan erediji ergin bilen doly garyşýan bolmaly, şepbeşikligi pes bolmaly, sintezlenilýän önümiň ereýjiligini peseldýän bolmaly. Şeýle ýagdaýda kristallaşama has çalt geçýär. Mysal üçin, erginden $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ kristallaşdyrmakda bugardylandan soň galan örän şepbeşik ergin kons. HNO_3 bilen işlenilýär (erg:kislota = 1:1). Erginden $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ kristallaşýar.

Solwoliz. Erediji täsirleşmä gatnaşýar:

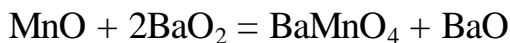
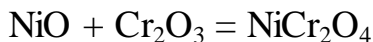


2.12. Gaty ýagdaýda organiki däl birleşmeleriň sintezi.

Gaty maddalaryň gatnaşmagy bilen geüçýä reaksiýalar örän köpdürlidir. Olar görnüşleri, geçiş şertleri boýunça toparlara bölünýär, meselem:

- 1) Erginde gaty maddalaryň emele gelmegi bilen geçýän reaksiýalar;
- 2) Gaty we erän maddalaryň özara täsiri bilen geçýän reaksiýalar;
- 3) Gaty we gaz halyndaky maddalaryň özara täsiri bilen geçýän reaksiýalar;
- 4) Iki we ondan köp gaty maddalaryň özara täsiri bilen geçýän reaksiýalar;
- 5) Gaty maddalaryň dargamagy bilen geçýän reaksiýalar.

Sanalyp geçilen görnüşlerden soňky ikisi gaty fazada geçýärler. Reaksiýalaryň deňlemeleri:

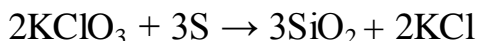
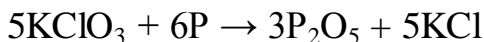


Gaty fazada geçýän reaksiýalaryň aýratynlygy, olaryň fazalary bölýän üstleriň araçäginde, ýagny gaty bölejikleriň

üst ýüzünde geçýänligidir. Ýöne, bu reaksiýalaryň hem käbiriniň gaty maddanyň tutuş göwrümünde geçmegi mümkin. Amorf maddalar tehniki dargadylanda, meselem, Fe(III) amorf çökündisi termiki dargadylanda şeýle hadysa bolup geçýär. Gaty fazadaky reaksiýalaryň tizligi köp şertlere baglydyr. Olara esasan temperatura, kristallaryň gurluşy, reaksiýa garyndynyň bir jnslylygy we reagentleriň dispersliligi, reagentleriň täsirleşmä berliş we önümleriň çykarylyş tizligi degişlidir. Magniý titanatynyň magniniň we titanyň (IV) kristal oksidleriniň garyndysyndan, gidroksidleriniň garyndysyndan we bilelikde çökdürilen gidroksidleriniň garyndysyndan emele geliş reaksiýalaryndan reaksiýa garyndynyň bir jynslylygynyň, reagentleriň dispersliliginiň, olaryň strukturasynyň reaksiýalaryň tizligine täsirini görmek bolar.

Tejribe maglumatlary gowy kristallaşan önümi almak üçin ýokarky hadysalarda temperaturanyň yzygider peselýändigini, gyzdymaklygyň dowamlylygynyň gysgalýandygyny görkezýär.

Käbir güýçli ekzotermik reaksiýalar gaty fazada gyzdyrylanda (garyndy sürtülende, urgyda) geçip biler, meselem:



Kaliý hloratynyň kükürt bilen özara täsiri sintezde ähmiýetli däl. Munuň sebäbi onuň partlama bilen geçýändigini, netijede şol reaksiýalary ulanmagyň hiwpludygy bilen baglanyşyklydyr.

Organiki däl maddalaryň sintezinde köp sanly gaty maddalary, hususan hem oksidleri we has arassa metallary almak üçin termoliz reaksiýalary (termiki dargatmak) ulanylýar:



Termiki taýdan az durnukly maddalaryň gatnaşmagy bilen geçirilýän bu hadysalar ahyryna çenli geçýär, esasy önüm arassa ýagdaýda emele gelyär. Munuň sebäbi goşmaça önümler ýokary tempertaturada gaz görnüşli bolup, olar sistemadan ýeňil çykarylýar. Şeýle himiki reaksiýalar ýokary tizlik bilen geçip bilerler.

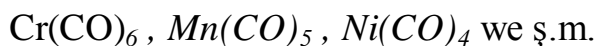
Termiki dargamak hadysasynda gaty önümiň kiçi ölçegli bölekleriniň (kristallarynyň) örän köp sany emele gelyär. Wagtyň gfeçmegi bilen olar uly ölçegli kristallara birleşip biler. Bölekleriň ösmegini sazlamak bilen gaty maddanyň ugrukdyrylan sintezini geçirmek, ýagny berlen disperslilikli bolan gaty maddany almak bolar.

2.13. Kompleksler sintezlenende bolup geçýän öwrülmeler.

Kompleks emele getiriji ionyň (atomyň) daşynda ýerleşen elektronlaryň umumy sany, oňa aýratynlykda degişli bolan we ligandlar tarapyndan hödürülenýän elektronlaryň jemine deňdir.

N.Sijwik bu sany effektiv atom nomeri (*EAN*) diýip atlandyrdy we oňa kompleksin düzümini kesgitlemekde uly

baha berdi. Ol kompleks emele getiriji özüniň daşynda effektiv atom nomeri has durnukly elektron konfigurasiýasyna gabat gelyänçä ligandlary koordinirläp biler diýip hasap etdi. Munuň özi, kompleks emele getiriji ion ýa-da atom, daşynda ligandlaryň diňe kesgitli sanyny ýerleşdirip biler diýiligidir. Bu düzgün has ýönekeý gurluşly karbonilleriň düzümini öňünden aýtmaga mümkinçilik berýär. Meselem, demir atomynyň 8 sany walent elektrony bolup ($3d^6 4s^2$), ol ýene baş sany karbonil toparyndan (her bir CO molekulasyndan iki elektron) jemi 10 elektrony birleşdirmäge ukyplydyr. Netijede, demriň daşyndaky elektronlaryň umumy sany 18-e deň bolup, onuň effektiv atom nomeri örän durnukly elektron konfigurasiýasyna gabat gelyär. Şuňa meňzeşlikde başga karbonilleriň hem düzümini öňünden kesgitlemek bolar.



Donor-akseptor baglanyşygy kompleks emele getirijiniň boş walent orbitallarynyň we ligandlaryň doly donor orbitallarynyň garyşmagy netijesinde emele gelyär. Merkezi ionyň we ligandlaryň atom orbitallarynyň

garpyşma derejesi näçe ýokary boldugyça olaryň arasyndaky baglanyşyk şonça hem güýçlüdir.

Eger-de baglanyşygy emele getirmäge iki d-, bir s- we üç sany p orbital (d^2sp^3 - gibridleşme) gatnaşýan bolsa, onda emele gelyän kompleksin gurluşy **oktaedr** görnüşlidir.



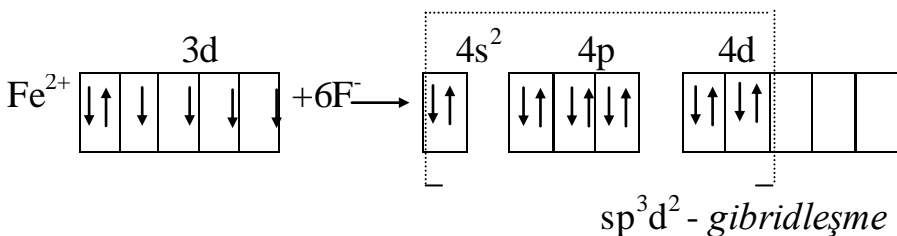
Eger-de baglanyşyga bir s- we üç sany p- orbital (sp^3 -gibridleşme) gatnaşsa onda emele gelyän kompleks tetraedr gurluşda bolup, oňa mysal hökmünde:



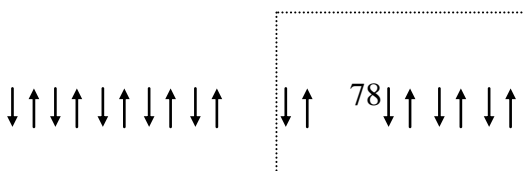
ionlaryny we başgalary görkezmek bolar. Eger-de, kompleks emele getirmäge merkezi atomyň bir d-, bir s- we iki sany p-orbitaly (dsp^2 -gibridleşme) gatnaşýan bolsa, onda ýasy kwadrat strukturaly birleşme emele geler: ($[Ni(CN)_4]^{2-}, [Pt(NH_3)_2Cl_2]$).

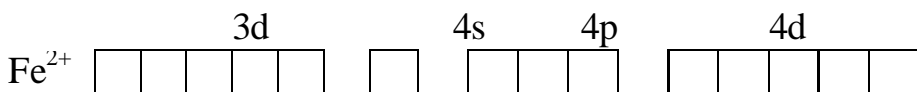
Kompleks ionyň häsiýeti kompleks emele getirijiniň we ligandlaryň atom orbitallarynyň garyşma derejesine baglydyr. Munuň şeýledigine $[FeF_6]^{4-}$ we $[Fe(CN_6)]^{4-}$

ionlarynyň mysallarynda görmek bolar. $[FeF_6]^{4-}$
emele gelmegi aşakdaky shema arkaly geçýär.



Ftor ionynyň gowşak ligand bolanlygy sebäpli, onuň jübüt elektronlary merkezi atomyň diňe boş orbitallarynda ýerleşip, tak elektronlary saklaýan 3d-orbitallary energetiki taýdan üýtgemän galýarlar. Bu görnüşli birleşmeler *daşky orbitally kompleksler* diýlip atlandyrylýar. Daşky orbitally komplekslere magnit momenti mahsus bolup, onuň derejesi jübütleşmedik elektronlaryň sanyna baglydyr. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ionynyň emele gelişi düýbünden başgaça ýagdaýda bolup, CN^- ionynyň (güýçli ligand) täsiri netijesinde merkezi ionyň içki ýarym doly 3d-orbitallary gibridleşmä gatnaşyp kompleksiniň emele gelişi shemada görkezilişi ýaly geçýär.



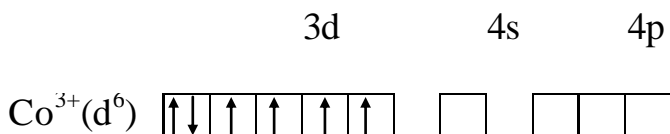


d^2sp^3 - gíbrídlęšme

Gíbrídlęšmāniñ öñisyrasynda merkezi ionyñ 3d elektronlarynyñ jübütleşmegi geçip d^2sp^3 -gíbrídlęšmā onuñ boş 3d orbitallary gatnaşýar. Emele gelen kompleksi *ıçki orbitally* diýip atlandyrýarlar. Bu komplekslere magnit häsiýeti mahsus dāldır, sebābi olar düzüminde tākleşen elektronlary saklamaýarlar.

Hāzirki wagtda walent baglanyşygy metody özüniñ kābir artykmaçlygyna garamazdan, kompleks birleşmeleriñ esasy häsiýetlerini düşündirip bilmeýār (meselem, olaryñ magnit häsiýetlerini, spektrlerini kabul edişlerini – ýuwduşlaryny we ş.m.). Şonuñ üçin-de walent baglanyşygy metody kompleks birleşmeleri düşündirmekdāki öñki derejesini ýitirdi.

Oktaedr kompleksleri emele gelende ($[\text{CoF}_6]^{3-}$ we $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$) Co^{3+} ionynyñ 3d-elektronlarynyñ ýerleşiş häsiýetlerine garap geçeliñ. Erkin Co^{3+} ($3d^6$) ionynda elektronlar aşakdaky ýaly ýerleşendirler.



Hasaplamalara görä, Co^{3+} iony üçin şol bir orbitaldaky elektronlaryň özara itekleşme energiýasy 251 kJ/g-iona deň bolup, onuň F^- ionynyň we NH_3 molekulasyň oktaedr meýdanynda ýerleşen, 3d-orbitallarynyň bölünme energiýasy bolsa deňşililikde 156 we 265 kJ/g-iona deňdir.

Şeýlelikde, F^- ionynyň meýdanynda Δ -iň bahasy onçakly uly däl. Şoňa görä-de Co^{3+} -yň bölünen orbitallaryndaky tak elektronlaryň sany, erkin kobalt ionyndaky tak elektronlaryň sanyna deňdir.

2.14. Suwly erginlerden çökündileri bölüp almak, ýuwmak, guratmak.

Erginde maddany sintezlemegiň usuly bilen bir hatarda sintezlenilen maddany bölüp almak, ýuwmak we guratmak örän möhümdir.

Çökündini bölüp almak. Erginde çökündiniň emele gelmegi birnäçe basgançakdan durýar: kristallaryň

düwünleriniň döremegi, ösmegi, kristallaryň erginden saýlanmagy. Bu basgançaklaryň hersinde bölejikleriň ölçeglerini we arassalygyny sazlaýan şertleri döretmek mümkindir.

Öte doýan erginde ýüze çykan kristallar örän az sanlydyr we olaryň şekilleri dogry däldir. Olar erginde kolloid emele getirmek bilen galyp bilerler. Eger maddany ereýjiligi onçakly pes bolmasa, ýa-da ol temperaturanyň ýokarlanmagy bilen artýan bolsa, onda kristallaryň düwünçekleriniň ösmegine getirýär. Maddanyň öte doýan erginden bölünip çykmagy bu kristallaryň üst ýüzünde bolup geçýär. Netijede, iri kristally çökündi emele gelyär. Eger maddanyň ereýjiligi örän pes bolsa, çökdürijiniň täze bölegi goşulanda örän ownuk bölejikleriň köp sanynyň bölünip çykmagy dowam edýär. Netijede, ownuk kristally ýa-da amorf çökündi emele gelyär.

III BAP. Maddalary sintezlemegiň umumy usullary

3.1. Metallary almagyň umumy usullary.

Oksidlerden we duzlardan metallary gaýtarmak.

Oksidlerinden we duzlaryndan metallary gaýtarmak.

Bu usulyň essynda köp sanly täsirleşmeler ýatýar. Bu reaksiýalarda metal haýsy hem bolsa bir gaýtaryjy bilen gaýtarylýar. Organiki däl maddalary sintezlemegiň bu usulynda gaty fazada geçýän reaksiýalar köp ulanylmaýar. Munuň sebäbi reaksiýanyň önümlerini we täsirleşmä gatnaşmadyk başky maddalary bölmegiň kynçylygy bilen baglanyşyklydyr. Gaýtaryjylar hökmünde dürli agregar ýagdaýlaryndaky, şol sanda gaty halyndaky maddalar ulanylyp bilner. Gaty halyndaky maddalar gaýtaryjy hökmünde ulanylanda reaksiýanyň önümleriniň başga agregat ýagdaýda bolmagy gerek.

Metallar köplenç oksidlerinden ýa-da sulfidlerinden alynýar. Munuň sebäbi birinjiden, metallaryň köpüsi oksid ýa-da sulfid minerallar görnüşinde tebigatda duş gelýärler. Ikinjiden, şeýle reaksiýalaryň şeýle reaksiýalaryň termodinamikasy we kinetikasy ýeterlik derejede öwrenilendir. Sinteziň bu görnüşinde esasan okislenme-

gaýtarylma hadysalary ulanylýar. Gaýtarylma reaksiýalaryň geçişi reaksiýalaryň başky we ahyrky önümleriniň izobar-izotermiki potentsiallarynyň gatnaşygyna baglydyr. Olaryň tapawudy näçe uly bolsa, reaksiýanyň geçmek ähtimallygy şonça-da ýokarydyr. Beýlekiler bilen deňeşdirilende oksidlerinden metallary göni gaýtarmak üçin ýeterlik güýçli gaýtaryjy bolan alýuminiý ulanylýar. Ýöne, bu usul bilen ýeterlik derejede arassa metallary sintezlemek şowly geçmeýär. Alynandan soň arassalamak energiýany we wagty köp sarp etmegi talap edýär. Metallotermiýany megerem, diňe başga usullar bilen metaly sintezlemegiň mümkin däl ýagdaýynda ýa-da sintezlenilän metalyň arassalygynyň ýokary bolmagy talap edilmeýän ýagdaýynda ulanmak bolar.

Metallotermiki reaksiýalar diýip, oksidlerinden, sulfidlerinden we beýleki birleşmelerinden ýokary temperaturada metal-gaýtaryjylar bilen metallaryň alnyş rekasiýalaryna aýdylýar.

Metallary oksidlerinden metallotermiki gaýtarmak reaksiýalary has köp gyzyklanma döredýär. Otag temperaturasynda bu reaksiýalar geçmeýär diýen ýalydyr,

gyzdyrylanda pes tizlik bilen geçýärler. Düzüm bölekleriň biriniň (adatça metal-gaýtaryjynyň) eremek temperaturasynda gaýtarylma uly tizlik bilen geçýär. Başdaky garyndyny düzüjileriň gaýtarylma netijesinde bölünip çykýan ýylylygyň hasabyna eremeği hem mümkin. Bu ýagdaýda garyndyny gyzdyrmagyň deregine ýörite ýakyjy garyndylary goşmak usuly ulanylýar.

Metallotermiki reaksiýalary ilkinji bolup 1859-njy ýylda Beketow açdy. Ol bu reaksiýalary tehnikada ulanmagyň mümkindigini hem açyp görkezdi. Oksidine başga metal täsir etdirilende metalyň bölünip çykmagynyň mümkinçiligi başky we emele gelýän oksidleriň erkin energiýalarynyň bahalary, has takygy gaýtarylma reaksiýasynyň ýylylyk effekti bilen kesgitlenilýär. Gessiň kanunynyň esasynda hasaplanylýan reaksiýanyň ýylylyk effekti emele gelen maddalaryň ýylylyk effektleriniň jemi bilen başky maddalaryň ýylylyk effektleriniň jeminiň tapawudyna deňdir. Bu tapawut näçe uly bolsa, şonça-da reaksiýa doly geçýär.

Oksidlerinden metallary metallotermiki gaýtarmak reaksiýalaryny geçirmek üçin aşakdaky şertler ýerine ýetilmelidir:

1. Reaksiýanyň netijesinde bölünip çykýan ýylylyk reaksiýa garyndyny gaýtarylýan metalyň, şeýle hem emele gelýän oksidiň eremek temperaturasyndan ýokary temperatura çenli gyzdyrmak üçin ýeterlik bolmaly;
2. Reaksiýanyň önümleriniň gaýnama nokady reaksiýa wagtynda ýokarlanýan temperaturadan ýokary bolmaly;
3. Gaýtarylýan oksidler suw saklamayan we termiki taýdan durnukly bolmaly;
4. Gaýtarylýan oksid ownuk dispersli bolmaly. Eger gaýtarylýan oksid bölejikleriniň ölçegi uly bolsa, bölünýän ýylylyk olary ertmek çün ýeterlik bolmaz, reaksiýa dowam edip bilmez.

Reaksiýanyň önümleri iki gatlagga (aşaky gatlag-metal, ýokarky gatlag-şlak) bölünip biler. Bu hadysanyň geçmegi üçin reaksiýada önümleriň iň kyn ereýänini eretmek üçin ýeterlik mukdarda ýylylyk bölünip çykmalý. Emele gelýän

önümleriň eremek temperaturasy näçe ýokary bolsa, olaryň ýylylyk sygymy we şepbeşikligi şonça ýokarydyr we garyndyny iki gatлага bölünýänçä gyzdyrmak üçin ýylylyk köp mukdarda talap edilyär.

Köp metallary oksidlerinden almak üçin ulanylýan usullaryň biri hem alýuminotermiýa usulydyr. Entek metaly almak mümkin bolan alýuminotermiki reaksiýalaryň iň pes ýylylyk effektleri (q bilen belleniýän) giň çäklerde üýtgeýär.

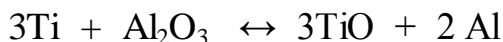
Hrom angidridiniň we marganesiň ikili oksidiniň alýuminotermiki gaýtarylmagy geçirilmeýär, çünki bu reaksiýada artykamç köp mukdarda ýylylyk bölünip çykýar, ol alynýan metalyň güýçli bugarmagyna getirýär.

Käbir oksidleriň, meselem, Cr_2O_3 , SiO_2 , Ta_2O_5 , B_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 alýuminotermiki gaýtarylmagynda bölünip çykýan ýylylyk alynýan maddalary gyzdyryp eretmek üçin ýeterlik bolanok. Şol sebäpli bu oksidleriň düzümine girýän metallary we metal dälleri alýuminotermiki gaýtarmak usuly bilen almak üçin reaksiýa garynda goşmaça ýylylyk mukdaryny bermek gerek. Ýylylygyň şol mukdaryny reaksiýa garynda gyzdyryjy goşundylar diýlip

atlandyrylýan goşundylary (kaliýniň hloraty we perhloraty, kaliý selitrasy, natriý sulfaty, ýeňil gaýtarylýan oksidler) goşmak bilen almak bolar. Bu maddalar alýuminiý bilen özara täsirleşende goşmaça ýylylyk bölünip çykýar, meselem:



Titanyň, sirkoniniň, niobiniň, tantalyň dioksidleri gaýtarylanda gyzdyryjy goşundy hökmünde diňe ýeňil gaýtarylýan oksidleri, meselem, demriň, molibdeniň, kobaltyň oksidlerini ulanmak bolar. Munuň sebäbi, alynýan metallar, meselem, titan, alýuminiý oksidi bilen bölekleyin täsirleşýär we deňagramlylyk emele gelýär:



Reaksion garynda ýeňil gaýtarylýan metalyň oksidi goşulanda ol hem alýuminiý bilen gaýtarylýar we titan, sirkoniý ýa-da beýleki metal bilen degişli splawy emele getirýär. Netijede, titanyň işjeňligi peselýär we

deňagramlylyk onuň oksidiniň gaýtarylýan tarapyna süýşýär.

Gyzdyryjy goşundynyň zerur bolan iň pes mukdaryny teoretiki taýdan hasaplamak üçin oksidleriň gaýtarylma reaksiýalarynyň ýylylyk effektlerini, täsirleşmäniň tamamlanan pursatynda reaksiýa garyndynyň temperaturasyny we ýylylygyň ýitgisini bilmek gerek.

Ýylylyk ýitgisiniň бүтінлөý bolmadyk ýagdaýynda reaksiýanyň geçiş wagtynda hadysanyň dowamynda temperaturanyň ýokarlanmagyny, aşakdaky formula bilen hasaplamak bolar:

$$t_1 - t_2 = \Delta t = \frac{q}{C_p};$$

Başga agregat ýagdaýyndaky gaýtaryjylary, esasan hem gaz görnüşli gaýtaryjylary ulanmak has amatly bolýar. Oksidlerinden metallar gaýtarylandan soň okislenme önümleri reaksiýa gurşawdan ýeňil aýrylýar, deňagramlylyk metalyň alynýan tarapyna süýşýär.

Bellenilip geçilişi ýaly, gaty halyndaky gaýtaryjylary hem ulanmak mümkin, ýöne, bu ýagdaýda reaksiýanyň önümleri gaz görnüşli ýa-da suwuklyk bolmaly. Gaýtarylma hadysasy termodinamika boýunça mümkin bolan ýagdaýlarda geçer. şeýle görnüşli gaýtarylma geçende oksidde metalyň okislenme derejesiniň peselmegi bilen metal-kislorod baglanyşygyň berkligi artýar, netijede, sintezi geçirmek kynlaşýar. Meselem, metalyň wodorod bilen gaýtarylma hadysasy metalyň gaýtarylmagynyň haýsydyr bir basgançagynda saklanyp bilner. Başgaça aýdylanda sinteziň netijesinde erkin metal däl-de, eýsem metalyň pes okislenme derejesindäki oksid alnyp biler.

Galogenidleriň (ftoridlerden başgasy) ýa-da sulfidleriň wodorod bilen gaýtarylmagy oksidleriň gaýtarylmagyndan has kyn geçýär. Sebäbi, suwuň emele gelmegindäki bilen deňeşdirilende galogenowodorodlar ýa-da kükürtwodorod emele gelende izobar-izotermiki poteansialyň üýtgemegi amatly ýagdaý döretmeýär:

3-nji tablisa

Käbir molekulalar emele gelende izobar-izotermiki
potensialyň üýtgemegi.

| Birleşme | H ₂ O | H ₂ S | HF | HCl | HBr | HJ |
|---------------------|------------------|------------------|-------|------|------|------|
| $-\Delta G_{298}^0$ | 228,8 | 33,5 | 270,3 | 95,3 | 53,6 | -1,3 |

Bulardan başga-da gaýtarylýan madda hökmünde galogenidleri ulanmaklygyň oksidleri ulanmak bilen deňeşdirilende hiç hili artykmaçlygy ýok. Şeýle hem suwsyz galogenidleri oksidlerden kynlyk bilen alynýar. Galogenidlerinden metallary almaklygy diňe emele gelýän pes oksidleriň emele gelmegi doly gaýtarylma päsgelçilik döredýän ýagdaýynda ulanmak maksada laýyk bolar. Meselem, V₂O₄ wodorod bilen ýokary temperaturada (≈1700 °C) diňe VO çenli gaýtarylýar. Metaly almak üçin ýokary basyşda temperaturany ýene-de ýokarlandyrmaly. Ýöne, VCl₃ we VCl₄ wodorod bilen metala çenli gaýtarylýar. Wodorod bilen gaýtarmak arkaly has arassa metaly almak mümkin, çünki wodorodyň özi arassa görnüşde ýeňil alynýar. Şeýle hem wodorod päsgel berýän

goşmaça önümleri emele getirmeyär we gyzdymak arkaly ýeňil bölüp aýyrmasak bolýar.

Kähalatlarda wodorodyň deregine uglerod oksidi ýa-da ammiak ulanylýar. Wodorod bilen deňeşdirilende C(II) oksidi arkaly gaýtarmak has temperaturada başlanýar. Meselem, demir oksidi ugar gazy bilen 240°C -dan pes temperaturada gaýtarylýar. Ýöne, köplenç ýagdaýlarda sintezlenilýän metal goşmaça geçýän $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ reaksiýany katalizleýär. Eger hadysa 1000°C – dan pes bolmadyk temperaturada geçirilse, bölünip çykan uglerod metaly hapalar. Diňe käbir metallar (Ag, Cu, Pb, Sb we Bi) uglerod oksidiniň disproporsionirlenme reaksiýany katalizlemeýärler.

3.2. Käbir birleşmeleriniň erginlerini we gyzdyryp eredilen erginlerini elektrolizlemek hem-de termiki dargatmak bilen metallary almak.

Köp metallary ýeterlik derejede arassa görnüşde almak üçin güýçli gaýtaryjylary ulanmak maksada laýykdyr. Şeýle gaýtaryjylara elektrolitiki ýaçeýkanyň katody degişlidir. Bu ýagdaýda islendik metalyň kationy

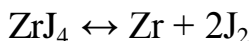
elektronlar bilen täsirleşýärler. Değişli şertlerde ähli metallar katodda bölünip çykýarlar. Haýsydyr bir kationyň zarýadsyzlanyp, metal görnüşde katodda bölünip çykmagy üçin katoda şol ionyň elektrik meýdanynyň täsiri netijesinde ergine geçmegini aradan aýyrýan potensialyň mukdaryny bermeli. Şonuň üçin elektroliz teoriýa taýdan haçanda berlen napryáženíýe galwaniki gübütiň özüniň elektrik hereketlendiriji güýjünden ýokary bolan ýagdaýynda mümkin.

Natriý metaly adatça iýji natriniň gyzdyrylyp eredilen erginini elektrolizlemek arkaly alynýar. Katod bolup nikel ýa-da mis, anod bolup demir ýa-da nikel metal bölegi hyzmat edýär. Katod giňişliginden anod giňişligi nikelden ýasalan gözenekli diafragma arkaly bölünýär. Bölünip çykýan gazlar (wodorod we kislorod) ýörite turba geçirijiler arkaly çykarylýar. Elektrolit hökmünde gyzdyrylyp eredilen hahar duzynyň ergni hem ulanylyp bilner. Ýöne, bu ýagdaýda elektrolizi 800°C töweregi temperaturada geçirmeli bolýar.

Kalsiý gyzdyrylyp eredilen CaCl_2 – erginini 780°C - da elektrolizlemek arkaly alynýar. Eger elektrolit

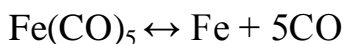
hökmünde CaF_2 ulanylsa, onda elektrolizi 655°C – da geçirmek gerek. Elektroliziň şowly geçmegi üçin CaCl_2 doly suwsuzlandyrmak zerur bolup durýar. Suwuň gatnaşan ýagdaýynda katodda wodorod bölünip çykýar. Ol howa bilen partlaýjy garyndyny emele getirýär. Partlamanyň netijesinde gyzdyrylyp eredilen ergin syçraýar.

Ftoridlerden ýodidlere geçende birleşmeleriň berkligi peselýär. Kesgitli şertlerde metalyň ýodidi başky metala we ýoda dissosirlenip biler. Dissosirlenme netijesinde entropiýa ulalýar, ($\Delta S > 0$) entalpiýa bolsa ujypsyz (ΔH nula golaý) üýtgeýär. Şonuň üçin temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ΔG kiçelýär we käbir temperaturada noldan kiçi bolýar. Bulardan başga-da ýodidler uçujy häsiýete hem eýedirler. Sirkoniý ýodidi ZrJ_4 bug ýagdaýyna geçirilenden soň termiki dargaýar:

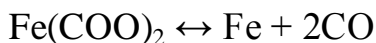


Meallaryň karbonilleri hem ýeterlik derejede ýeňil dargaýarlar. Meselem, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (gaýnama temperaturasy

105 °C) gyzdyrylanda aşakdaky deňleme boýunça dargaýar:



Şu usul bilen alynan karbonil demir başky maddanyň arassalygyna baglylykda beýleki keseki elementlerden azat. Ýöne, alynan demir düzüminde az mukdarda goşmaça reaksiýalaryň netijesinde emele gelen C we O saklaýar. Demir karboniliniň dargamagy 60 °C – dan başlanýar. Termiki dargamanyň netijesinde demir ýylmanak diwarda aýna görnüşinde, dargama gaz giňişliginde geçirilse dispers ýagdaýda bölünip çykýar. Termiki dargamanyň netijesinde demri almak üçin demir oksalatyny hem ulanmak bolar:



Nikeliň karboniliniň dargaýşy hem demriň karboniliniňkä meňzeş. Dargamanyň netijesinde arassalyk derejesi ýokary nikel alynýar.

3.3. Metal дәlleri almagyň umumy usullary.

3.3.1. Duzlaryň, kilotalaryň erginlerini we gyzdyrylyp eredilen erginlerini elektrolizlemek bilen metal dälleri almak.

Metal дәlleri elektroliz arkaly sintezlemek üçin degişli reaksiýalaryň okislendiriji potensiallarynyň bahalaryna seretmek gerek. Okislenme-gaýtarylma reaksiýalary bilen metallar sintezlenilende gaýtaryjylar ulanylýan bolsa, metal дәller sintezlenilende okislendirijiler ulanylýar. Standart okislendiriji potensiallaryň bahasy boýunça galogenidlerden diňe ftory elektroliz arkaly almak bolar. Elementar ftor kislorody bölüp çykarmak bilen suwy dargadýar. Şonuň üçin elektroliz bilen ftor sintezlenilende gyzdyrylyp eredilen ergini ulanmak gerek. Ýöne, ftoryň himiki taýdan aktiwligi örän ýokary. Munuň özi hadysany geçirmek üçin enjamlary ulanmakda çäklendirmeleri döredýär. Ftory sintezlemek üçin adaty KF-HF ergin ulanylýar. Ftory köp bolmadyk mukdarda sintezlenilende anod hökmünde nikel elektrody ulanylýar. Ol anod hökmünde kömür elektrodyny ulanmak bilen

deňeşdirilende ftoruglerodlary saklamaýan gazy almaga mümkinçilik berýär. Elektrolizlemek arkaly ftory sintezlemekligiň howplydygyny bellemek gerek. Birinjiden, emele gelyän $H_2 + F_2$ garyndy partlaýjydyr. Ikinjiden, ftorlywodorodyň buglary örän zäherlidir.

Galogenleriň beýlekileri, şeýle hem wodorod we ksilorod degişli duzlaryny, kislotalaryny elektrolizlemek arkaly sintezlenilip bilner. Meselem, wodorody ýa-da kislorody almak üçin kükürt kislotasynyň ýa-da iýji natriniň 15 %-li ergini nikel elektrodларында elektrolizlenilýär. Düzüminde azot saklamaýan gazy almak üçin elektroliz wakuumda geçirilýär. Ýöne, kükürt kislotasy we aşgar dargadylanda hapalanma ýüze çykýar. Kükürt kislotasy dargadylanda kükürdiň birleşmeleri, aşgar dargadylanda ony hapalaýjy karbonat- ionlaryň gaýtarylmagynyň hasabyna uglewodorodlaryň az mukdary emele gelyär. Ýonuň üçin arassalyk derejesi ýokary gazy almak üçin bariş gidroksidiniň erginini elektrolizlemek amltdyry.

Elektrolizlemek arkaly sintez geçirmek usulyny tebigy çig mallary komplekdeýin gaýtadan işlemek üçin hem

ulanmak bolar. Meselem, natriý ýa-da kaliý hloridiniň suwly erginleri elektrolizlenilende praktiki taýdan gymmatly bolan üç sany önümi, ýagny gaz görnüşli hlory, wodorody we iýji natriýni (kaliýni) almak bolar.

Tejribehana şertlerinde galogenidleri (ftordan başga) wodorody, kislorody almak suwly erginlerde okislenme-gaýtarylma reaksiýalary geçirmek arkaly amala aşyrylýar. Galogenler, wodorod we kislorod diňe anod okislenme usuly bilen däl-de, beýleki has gowşak oksilendirijileri ulanmak bilen hem almak bolar.

Galogenleri almak üçin oksilendirijileri dogry saýlap almak gerek. Has güýçli oksilendirijiler okislenme önümleriň, meselem, hlor üçin Cl^+ , Cl^{3+} we ş.m. emele gelmegine getirip biler. Netijede, önüm okislenme sebäpli emele gelen maddalar bilen hapalanyp biler.

Metal dällerden bor we kremniý halk hojalygynda giňden ulanylýar. Bu metal dälleriň fiziki we himiki häsiýetlerinde köp umumylyklar bar. Şonuň üçin olaryň alnyş usullary köplenç meňzeş. Bor we kremniý aşakdaky usullar bilen alynýar:

1. Ýokary temperaturalarda oksidlerini gaýtarmak.

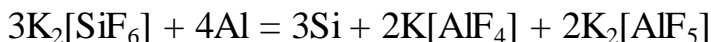
2. Boro- we kremnewodorodlary termiki dargatmak.
3. Ýokary temperaturalarda galogenidlerini gaýtarmak.

Dürli gaýtaryjylary ulanmak bilen oksidlerinden bory we kremnini arassa görnüşde almak örän kyn. Munuň sebäbi, sinteziň geçirilýän ýokary temperaturalarynda bor we kremniý himiki taýdan örän işjeň bolýar. Bor we kremniý gaýtaryjylar hökmünde ulanylýan metallar bilen boridleri we silisidleri, uglerod bilen bolsa silisidleri emele getirýär. Bor ýokary temperaturalarda azot bilen birleşip durnukly bor nitridini BN hem emele getirýär.

Arassa görnüşde bory we kremnini almak üçinboranlary we silanlary termiki dargatmak usuly ulanylýar. Boruň we kremniniň eremek temperaturalary degişlilikde $\sim 2300^{\circ}\text{C}$ we $\sim 1400^{\circ}\text{C}$. Bor we kremniý hadysanyň geçýän turbasynyň diwarynda çökýär. Ýöne, ýüze çykýan päsgelçilikler bu usulyň gymmatyny peseldýär. Birinjiden, enjamlaryň materiallaryny saýlap almak kynçylygy döreýär, ikinjiden, gidridler kislorodyň gatnaşmagynda öz-özünden ýanýarlar, üçünjiden, önümiň çykymy pes we ş.m.

Bory we kremnini sintezlemek üçin galogenidlerini gaýtarmak usulyny ulanmak has amatlydyr. Bu maksat üçin adatça, hloridler ulanylýar. Hloridler ýeterlik derejede ýeňil emele gelýärler we olary ulanmak termodinamiki nukdaý nazardan amatly. Ýöne, bu ýagdaýda hem dürli metallar bilen gaýtarmak arassa önümi almaklyga mümkinçilik bermeýär.

Kremniniň eremek temperaturasynyň pes bolmagy ony ýokarda agzalan usullar bilen sintezlemäge mümkinçilik bermeýär. Kremnini sintezlemek üçin kaliniň geksaftorosilikatyny alýumotermiki usul bilen gaýtarmalygy ulanmak amatlydyr. Bu ýagdaýda kremniniň sintezi aşakdaky reaksiýa laýyk geçýär:



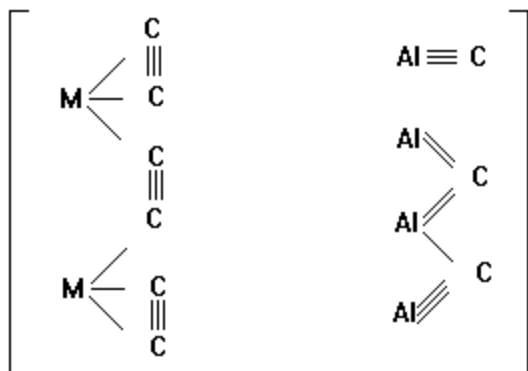
Beýleki metal dälleriň sintezi üçin ýokarda agzalan usullary giňden ulanylmaýar. Çünki, olaryň sintezini has arzan we amatly usullar bilen geçirmek mümkin.

3.4. Metallaryň we metal dälleriň oksidleriniň sintezi.

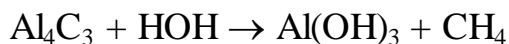
Oksidleri almak üçin kislorod saklaýan duzlary we kislotalary, şeýle hem gidroksidleri dargatmak usuly giňden ulanylýar. Bu usulyň giňden ulanylmagynyň sebäbi esasan onuň ýönekeýligi bilen baglanyşyklydyr. Oksidleri sintezlemek üçin kislorod saklaýan kislotalaryň we olaryň duzlarynyň haýsylarynyň ulanylmagynyň mümkindigini öňünden aýtmak üçin olaryň we oksidleriň ΔG_{298}^0 bahalarynyň deňeşdirilmegi gerek. Täsirleşmeleriň netijesinde gaz görnüşli birleşmeleriň emele gelmegi we olaryň gurşawdan çykarylmagy hem reaksiýalaryň geçişine güýçli täsir edýär. Muny hasaba almak möhüm, çünki seredilýän reaksiýalarda gaz görnüşli birleşmeler emele gelýärler. Gidroksidleriň, karbonatlaryň we nitratlaryň dargamagy netijesinde gaz görnüşli birleşmeler emele gelýärler. Munuň özi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen entropiýa agzanyň ýokarlanmagynyň hasabyna hadysanyň geçmegi üçin şert döredýär.

3.5. Karbidleriň sintezi.

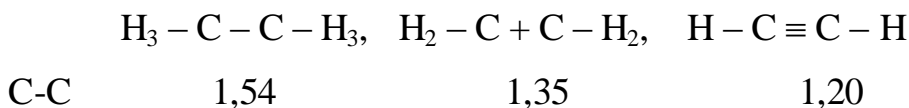
Ýonekeý kowalent karbid CH_4 . Tetraedr. $\mu = 0$.
 Ýokary t-da O_2 , Hal täsir edişýär. Ol himiki taýdan inert.
 Daş kömür kokslananda köp mukdarda emele gelýär.
 Ýangyç hökmünde ulanylýar. Metanyň önümleri
 hökmünde metanidlere (karbidlere) seretnok bolar. Be_2C ,
 Al_4C_3 kyn ereýän maddalar $T_{\text{em}} = (2000-3000^\circ\text{C})$. Bu
 birleşmelerde C-C baglanyşyk ýokdur.



Metanidler suwda oňat dargaýarlar.



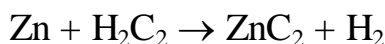
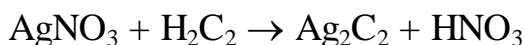
C köp görnüşli perkarbidleri emele getirýär. Ýonekeý perkarbidler.



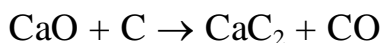
Olar H_2O_2 we H_4N_2 bilen deňeşdirilende has durnukly we himiki taýdan az aktiw.

Metallaryň karbidlerinden otnositel gowy öwrenilenleri:

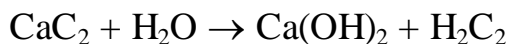
$\text{M}^+{}_2\text{C}_2$, M^{+2}C_2 , $\text{M}_2^{+3}(\text{C}_2)_3$ Asetilidler I we II toparyň s we d elementleri we Al üçin has häsiýetlidir.



Ca-ň asetilidi has ähmiýetlidir.



Şu ýerde I toparyň S elementleriniň önümleri suw bilen partlaýarlar, I we II toparlaryň d-elementleriniň asetilidleri (Cu_2C_2 , Ag_2C_2 , Au_2C_2) gury ýagdaýda hem partlaýarlar.



3.6. Metallaryň karbonilleriniň sintezi.

Karboniller has ähmiýetlidir. Karbonilleri jübüt sanly walent elektronlary bolan d- elementler emele getirýärler, olar monoýadrolydyr. Karbonilleriň düzümi d – elemntleriň nol okislenme derejesinde boş orbitallaryň sanyna gabat gelýär.

CO molekulasyňyň gurluşy.

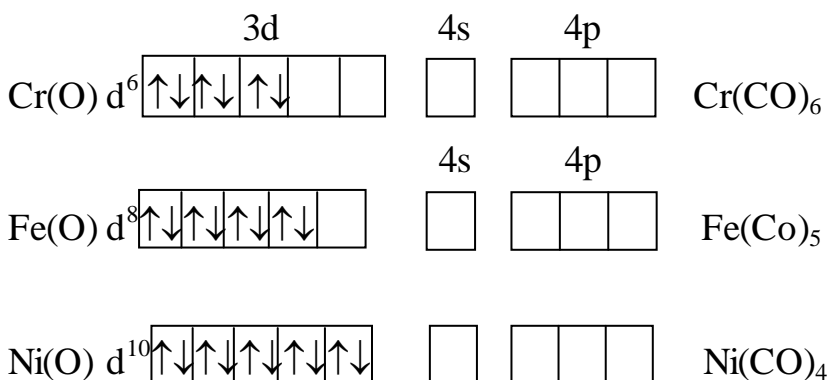
CO-da C oýandyrylmadyk ýagdaýda we gibrid orbitallary ýok, molekulanyň inili baglanyşygy bar diýip çaklanylýar.

Ýöne bu ýagdaýda aşakdakylar düşnüksidir:

1) C we O elektrootrisatelligi boýunça biri-birinden gaty tapawutlanýandygyna garamazdan molekula polýar däl ($\mu = 0,12$) we ondan başga-da birleşmede O-ň p orbitallarynda bölünmedik \bar{e} jübit bar.

2) Molekula 2 atomly molekulalaryň arasynda N_2 soň in ýokary baglanyşygyň energiýasyna eýedir. Munuň özi CO-da üçli baglanyşygyň çaklamaga mümkinçilik belýär. \bar{e} dykzlyklaryň hasaplanylmagy \bar{e} dykzlygyň C atomyň beýleki tarapynda jemlenendigini görkezýär.

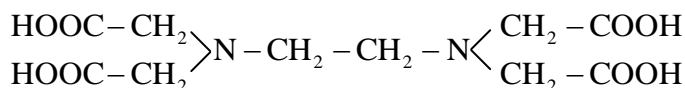
Ugar gazy CO baglandyryjy däl sp gibrid orbitalarynyň hasabyna örän zäherli, gemoglobinde Fe atomyna ýeňil birleşýär we Fe-ň kislorod bilen täsirine päsgelçilik döredýär.



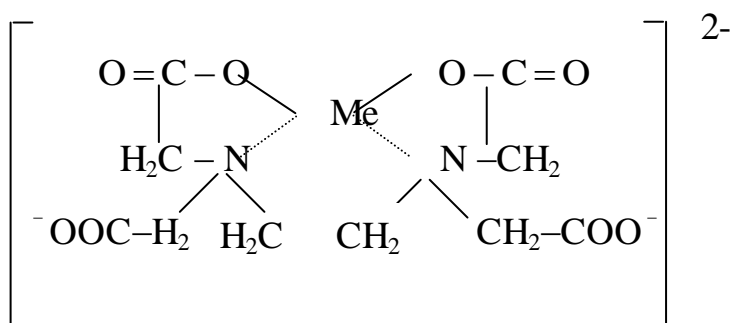
Jübütleşmedik walent elektronlary bolan d- elementler M-M baglanyşykly iki ýadroly karbonilleri emele getirýärler.

3.7. Kislorodly kislotalaryň sintezi. Kislorodly kislotalaryň duzlarynyň sintezi.

Etilendiamintetrauksus kislotasynyň (EDTA) molekulýar formulasy: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$, (H_4Y). EDTA-nyň gurluş formulasyny gysga görnüşde aşakdaky ýaly ýazmak bolar:



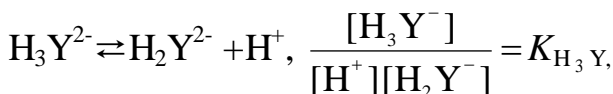
Trilon B metallaryň ionlary bilen berk içki kompleksleri (helatlary) emele getirýär. Trilon B esasan analitiki himiýada we medisinada giňden ulanylýar. Medisinada trilon B organizmden kalsiý ionlarynyň artykmaç mukdaryny çykarmak üçin ulanylýar. Etilendiamintetrauksus kislotanyň dinatriý duzyna trilon B diýilýar. Iki walentli metalyň iony bilen trilon B içki kompleks iony emele getirýär. Trilon B-niň molekulýar formulasy: $\text{C}_{10}\text{Na}_2\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Onuň gurluş formulasyny şeýle ýazmak bolar:



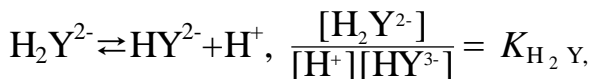
Etilendiamintetrauksus kislota-suwda we etanolda kyn ereýän birleşmedir. EDTA-nyň natriý duzlary: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ we Na_4Y suwda oňat ereýär we organiki eredijilerde ýaramaz ereýär. EDTA-nyň dissosiassıyasy aşakdaky deňlemeler görnüşinde ýazylyýar:



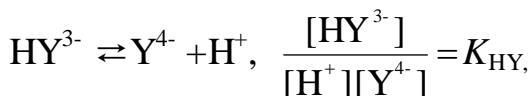
$$\lg K_{\text{H}_4\text{Y}} = \text{p}K_4 = 2.0;$$



$$\lg K_{\text{H}_3\text{Y}} = \text{p}K_3 = 2.67;$$

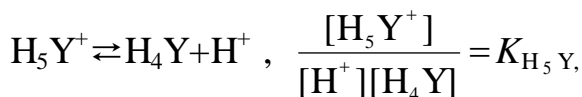


$$\lg K_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = \text{p}K_2 = 6.16;$$



$$\lg K_{\text{HY}} = \text{p}K_1 = 10.26$$

Bulardan başga-da turşulygy ýokary erginlerde aşakdaky deňagramlylyklar ýüze çykyýar:



$$\lg K_{\text{H}_5\text{Y}} = \text{p}K_5 = 1.6;$$

$$H_6Y^{2-} \rightleftharpoons H_5Y^+ + H^+, \quad \frac{[H_6Y^{2-}]}{[H^+][H_5Y^+]} = K_{H_6Y},$$

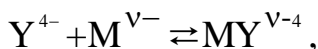
$$\lg K_{H_6Y} = pK_6 = 0.9;$$

Umumy görnüşde şeýle ýazmak bolar:

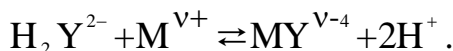
$$\lg K_{H_jY} = \lg \frac{[H_jY]}{[H][H_{j-1}Y]} = pK_j$$

Dissossirleşmäniň dürli başgaçaklary erginiň pH bilen kesgitlenilýär.

Erginiň turşulygyna baglylykda kationlar bilen kompleks emele getirmäge kompleks emele getiriji hökmünde EDTA-nyň köp ýa-da az protonirlenen formasy gatnaşýar. Mysal üçin, aşgarlygy ýokary erginlerde esasan aşakdaky reaksiýa geçýär:



pH-yň bahasy 4-den 5-e çenli bolan erginlerde kompleks emele getiriji forma bolup H_2Y^{2-} anion gatnaşýar:



Bu reaksiýanyň netijesinde wodorod ionlary boşaýar, onuň praktiki yeti bardyr, çünki pH-yn birden ýütgemezligi üçin erginiň buferiniň sygymy ýeterlik bolmalydyr.

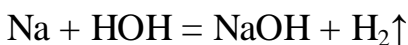
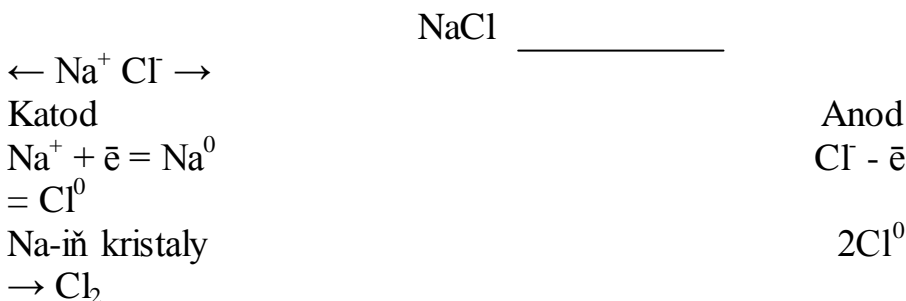
Emele gelyan kompleksleriň düzümi kationyň zaryadyna bagly bolmazdan EDTA:metalyň kationy =1:1 gatnaşyga gabat gelyär. Umuman, üç-we dört zaryadly metallaryň ionlary bir-we iki zaryadly metallaryň ionlary bilen deňeşdirilende has durnukly kompleksleri emele getirýarlar.

3.8. Gidroksidleriň sintezi.

Aşgar metallaryň gidroksidleriniň alnyşynyň esasy usuly bolup elektroliz hyzmat edýär. Elektroliz usuly bilen NaOH almak üçin hlorly natriniň suwdaky ergini elektrolizlenilýär. Katoddan anoda tarap elektrik akymy akanda katodda wodorodyň H^+ - ionlary özlerine elektronlary alyp, neýtrallaşýarlar, ýagny ion ýagdaýdan zaryadsyz ýagdaýa geçýärler, anodda bolsa Cl^- - yň

molekula öwrülmegi, anotda öz elektronlaryny bermekligi bolup geçýär.

Hlorly natriniň ergininiň elektroliziniň shemasy:



Anodda ýyganan Cl_2 bilen katodda emele gelyän Na işjeňligi sebäpli olar bilen goşmaça reaksiýalaryň geçmegi mümkin:

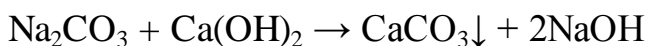


Elektrolizi geçirmek üçin aşakdaky ýaly ýa-da beýleki elektroliz geçirilýän usullaryň shemasyny gurnamaly.

Elektroliz bilen alynan maddalaryň (önümleriň) garyşmazlygyny ýerine ýetirmek örän wajyp. Sebäbi, iýji natriý täzedenhlor bilen täsirleşip hlorly natriý we natriý gipohloriti NaClO emele gelyär:

Hloryň iýiji natriniň ergini bilen garyşmagynyň öňüni almak üçin dürli usullar ulanylýar. Olaryň içinde diafragmenli usul giňişleýin peýdalanylýar. Iýiji natrini almagyň usullarynyň arasynda simaply katod usuly we beýlekiler hem ulanylýar.

Himiki usullaryň arasynda köne usul hasaplanylýan sodanyň erginini sönen hek bilen gaýnatmak usuly hem bar.



IV BAP

Maddalary arassalamagyň esasy usullary.

4.1. Kristalaşdyrmak we onuň geçirilişiniň şertleri.

Dürli maddalary birnäçe sintezlemegiň usullaryny öwrenmek bilen bir hatarda arassalamagyň usullaryny özleşdirmek hem örän wajypdyr. Maddalary bölmegiň nazaryýeti berlen madany arassalamak üçin haýsy usuly ulanmagyň has netijeli boljakygyny öňünden aýtmaga doly mümkinçilikleri bermeýär. Ýöne soňky wagtlarda maddalary bölmegiň nazary esaslaryna degişli köp tejribe maglumatlary toplanyldy, maddalaryň bölünişine degişli nazary garaýyşlar ösdi. Munuň özi arassalamagyň has oňaly usulyny saýlap almagyň mümkinçiliklerini öňünden aýtmaga şertleri döretdi.

Maddalary bölmäge degişli bolan ähli usullaryň esasynda geterogen ulgamda deňagramlylyk hadysalary ýatýar. Olara ilkinji nobatda ergin-gaty mada, ergin-bug, we ergin-ergin ulgamlar degişlidir. Şonuň üçin hem termodinamika we kinetika bilen baglanyşykly hadysalara

degişli bolan öň seredilen kanunalaýyklyklaryň ählisi arassalamagyü usullary hem degişlidirler. Sintezlemek we arassalamak özara baglanyşykly we biri-birini şertlendirýän hadysalardyr.

Ergin-gaty mada deňagramlylygyň kanunlaryna gaýtadan kristallaşdyrma, ion çalyşma, şeýle hem himik usullaryna esaslanandyr.

Kondensirlenen faza (ergin ýa-da gaty madda)-bug deňagramlylyga distillýasiýa usullary, suwuklyk-suwuklyk deňagramlylyga ekstraksiýa usullary esaslanandyr. Ýöne bu usullaryň arasynda düýpli araçäk ýokdur. Ergin-gaty madda deňagramlylykda arassalamak üçin ulanylýan esasy usullaryň biri kristallaşdyrmakdyr.

Kristallaşdyrmak bilen maddalary bölmek garyndynyň mukdarynyň gaty bölekdäki (fazada) bilen deňeşdirilende şol erginiň suwuklygyndaky mukdarynyň (konsentrasiasynyň) tapawutlanýandygyna esaslanýar. Konsentrasýalardaky tapawut bölünýän düzüjileriň tebigatyny we paýlanma koefisientini şöhlelendirýär. Gaty fazadaky garyndylaryň konsentrasýasynyň suwuk fazadaky

garyndylaryň konsentrasıýasyna gatnaşygyna paýlanma koefisienti diýilýär.

$K=x_1/x_2$; x_1 -erginiň gaty bölegindäki garyndylaryň konsentrasıýasy, x_2 -erginiň suwuk böleginde garyndylaryň konsentrasıýasy.

Paýlanma koefisienti bölünýän maddalar molekulýarara täsiri boýunça biri-birinden tapawutlanýan ýagdaýynda ähmiýeti bardyr. Eger tapawut ýok bolsa, mysal üçin, bölünýän maddalar iki sany duz ýa-da iki sany metal bolsa, onda bölünme koefisientiň bahasy kiçidir. Bu ýagdaýda gaýtadan kristallaşdyrma hadysasy birnäçe gezek gaýtalanmalydyr. Eger garyndynyň konsentrasıýasy x_2 bilen ergin T temperatura çenli haýal sowadylsa, onda ol gatap başlaýar. Birinji emele gelen kristalda garyndynyň konsentrasıýasy x_2 bolar, ony c nokat diýip bellgiläliň. Garyndynyň x_2 we c nokatlarda konsentrasıýalarynyň gatnaşygy paýlanmanyň deňagramlyk konsentrasıýasy diýlip atandyrylýar. Ol K_0 bilen belgilenilýär. K_0 bahasy $K_0<1$ ýa-da $K_0>1$ bolup biler, ýagny $K_0=x_1/x_2<1$ ýa-da $K_0=x_1/x_2>1$; $K_0<1$ ýagdaýda gaty fazada garyndynyň

mukdary az, $K_0 > 1$ ýagdaýda gaty fazada garyndylaryň mukdary köpeliýär.

Ergini ýa-da çökündini arassalamagyň usulyny saýlap almak erginde ýa-da gaty fazada garyndynyň mukdarynyň köpelmegine esaslanyp amala aşyrylýar. Eger K bahasy kiçi bolsa, onda arassalamak birnäçe ýagdaýlarda amala aşyrylýar. Birinji ýagdaýda arassalamak bir gezek kristallaşdyrmany gaýtalamak bilen amala aşyrylýar. Oňa bölmek bilen kristallaşdyrmak diýilýär. Ikinji ýagdaýda gaýtadan kristallaşdyrma üznüksiz bir sany köp basgançakly hadysa bilen amala aşyrylýar. Oňa sütünli kristallaşdyrma usuly diýilýär. Üçünji ýagdaýda gyzderylyp eredilen zolak gaty nusganyň içinden süýşürilýär. Oňa zolaklaýyn gaýtadan kristallaşdyrmak ýa-da arassalamak diýilýär.

Bölmek bilen kristallaşdyrmak adatça duzlary arassalamak üçin ulanylýar. Bu ýagdaýda köplenç erediji hökmünde su ulanylýar. Duzlaryň ereýjiligi temperatura baglylykda üýtgeýär. Bu usulyň manysy başky garyndyny temperaturany üýtgetmek bilen, ýagny bugartmak ýa-da çökdürmek bilen iki sany bölege (fraksiýa) bölünýär.

Netijede, garyndy (ergini hapalaýan) suwuk we gaty fazalaryň arasynda paýlanma koefisentine bagly paýlanýar. $K_0 < 1$ ýagdaýda kristallaşdyrmanyň geçirilişi. Bölünip alynan gaty fazany eretmeli (gyzdyryp eretmeli) we kristallaşdyrmany gaýalamaly. Ýene-de gaty fazany bölüp almaly we iki fraksiýa bölmeli. Bölmek bilen kristallaşdyrmany çyzgy gýrnüşde şeýle beýan etmek bolar. Ergini sowatmak bilen x_2 garyndyly ergin bilen x_1 garyndyly kristallar alynýar. Netijede $x_1 < x_2$ bolýar. Erginden kristalary bölüp, eredip, kristallaşdyryp, öňküden arassa kristallar alynýar. Bu hadysany birnäçe gezek gaýtalap, maddany hapalaýjy düzümden doly diýen ýaly arassalamak mümkindir.

4.2. Ion çalyşma we onuň geçirilişiniň aýratynlyklary.

Häzirki wagtda ion çalyşma usuly organiki däl sintezde giňden ulanylýar. Ion çalyşma esaslanýan usullar örän köpdür: bölüji hromotografiýa, kagyz hromotografiýasy, ýuka gatlakly hromotografiýa we ş.m.

Ion çalyşmany ulanmak bilen islendik anyk meseläni çözmek işçi maddany (sorbenti) dgry saýlap almak we ony ulanmak bilen baglanyşyklydyr. Ion çalyşmany geçirmek üçin ionitler ulanylýar. Ionitler diýlip suwda we beýleki eredijilerde eremeýän, beledi elektrolitler bilen çalyşmaga ukyply bolan hereketjeň ionly işjeň toparlary (ionogen) saklaýan organikidäl we organiki maddalara aýdylýar.

Girizýän ion çalyşma toparlaryna baglylykda işçi maddalar (sorbentler) üç topara bölünýärler.

1) Düzüminde kislota toparlaryny saklaýan, ýagny kislotalaryňka meňzeş häsiýetli

we kationlary çalyýmaga ukyply sorbentler (kationitler).

2) Düzüminde esas toparlary saklaýan, esaslaryň häsiýetini ýüze çykarýan we anionlary çalyşmaga ukyply sorbentler (anionitler).

3) Amfoter ionitler, ýagny ionogen toparlary pH gurşawa baglylykda hem kisota, hem esas häsiýetlerini ýüze çykarýan ionitlerdir.

Ion çalyşma smolalaryna bildirilýän esasy talaplar: mehaniki taýdan ýokary durnuklylygy, himiki taýdan

durnuklylygy, ýokary çalşyýjy ukyplylyk, çalyşma tizliginiň ýokary bolmagy, siňdirýän ionlaryny kesgitli görnüşini saýlap bilijiligi we ş.m.

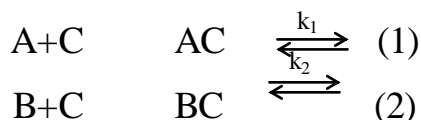
Kationitler düzüminde dürli ksilota galyndylary, meselem, sulfotoparlary, fosforturşy, karboksil, fenol we ş.m. toparlary saklaýarlar. Anionitleriň düzüminde funksional topar hökmünde birilenji, ikilenji we üçüenji aminotoparlar girp bilerler.

Kationitleriň H^+ görnüşde we anionitleriň OH^- görnüşde dissosiasiýasynyň hemişeligine baglylykda ähli smolalar güýli we gowşak kationitlere we anionitlere bölünýärler.

4.3. Maddalary bölüp almak (ekstraksiýa) usuly

Himiki usul bilen maddalary arassalamak reagentiň garyndy we esasy madda bilen özara täsirleşmesiniň deňagramlylyk hemişelikleriniň we tizlikleriniň tapawudyna esaslanandyr.

Deňagramlylygyň hemişeliginiň tapawudyna esaslanyp maddalary arassalamagyň geçirilişi. Bir wagtda geçýän iki täsirleşmäniň deňlemesi:



Bu ýerde: A-esasy madda; B-garyndy; C-himiki reagent; K_1, K_2 -deňagramlylygyň hemişelikleri.

Bu hadysada bölme koefisienti (β) deňagramlylygyň hemişeligi bilen şeýle baglanyşykdadyr:

$$\beta = \frac{x_1}{1-x_1} : \frac{x_2}{1-x_2} = \frac{[B]}{[A]} : \frac{[BC]}{[AC]} = \frac{K_2}{K_1}; \quad (3)$$

Bu ýerde: x_1 we x_2 degişlilikde başky maddada we täsirleşmäniň önümlerinde garyndynyň mol ülüşi.

Himiki täsirleşmäniň deňagramlylygyň hemişeligi täsirleşmäniň ýylylygy bilen şeýle gatnaşykdadyr:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}; \quad (4)$$

Bu ýerde: Q-täsirleşmäniň netijesi; Bu gatnaşykdan ugur alyp, aşakdaky formulany ýazmak bolar:

$$\frac{d(\ln K_2/K_1)}{dT} = \frac{Q_2 - Q_1}{RT^2}; \quad (5)$$

Bu deňlemäni integrirläp, alarys:

$$\ln K_2/K_1 = \frac{\Delta Q}{RT} + \text{const}; \quad (6)$$

Bu ýerde: $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ esasy we goşmaça täsirleşmelerň şylylygynyň tapawudy; Eger integrirlemeginiň hemişeligi hasaba alynmasa, onda:

$$\ln K_2/K_1 = \frac{\Delta Q}{RT}; \quad (7)$$

$$\text{ýa-da} \quad \lg K_2/K_1 = \lg \beta = 1,8 \frac{\Delta Q}{RT} = 0,92 \frac{\Delta Q}{RT}; \quad (8)$$

(8) deňleme 1-nji täsirleşme boýunça A we B maddalary bölmeginiň ýokary bahasyny kesgitlemek üçin ulanylýar. Eger täsirleşmä gaz görnüşli madda gataşýan bolsa, onda (3) deňlemede konsentrassiýalaryň deregine düzüjileriň parsial basyşyny goýmaly.

Täsirleşmeleriň tizlikleriniň tapawudynyň esasynda bölmek. Bu usul bilen arassalamakda hem 6-nja meňzeş

deňleme ulanylyp biliner. Ýöne, bu ýerde ΔQ deregine ΔE (aktiwleşme energiýalaryň tapawudyny) goýmaly we integrirlemeginiň hemişeligi tizligiň hemişeligiň deňlemesinde Arreniusyň hemişelikleriniň gatnaşygyna deňdir dişiň hasaplamaly. Şuny göz önünde tutup, onlu logarifme geçip aşakdaky deňlemäni alarys:

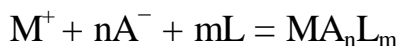
$$\lg K_2/K_1 = \lg \beta = 0,92 \frac{\Delta E}{T} + 1,80 \lg \varphi;$$

Bu ýerde: φ -Arreniusyň hemişelikleriniň gatnaşygy (bahasy 1-den 10^8 çenli bolup biler); K_1 we K_2 täsirleşmeleriniň tizlikleriniň hemişelikleri.

Maddalary arassalamakda ekstrasiýa hadysasynyň saýlap bilijiligi bölme koefisientiniň (β) ululygy bilen kesgitlenilýär. B bölünýän maddalaryň paýlanma koefisientleriniň gatnaşygyna deňdir:

$$B = \alpha_1/\alpha_2 ;$$

Häzirki wagtda organiki däl sintezde ekstraksiýa usuly esasan organiki eredijilerde ereýän täze birleşmeleriň emele gelemegi bilen bolup geçýär. Ekstraksiýanyň täsirleşmesini ýönekeý görnüşde şeýle ýazmak bolar:



Täsirleşmäniň hemişeligi:

$$K = \frac{[MA_nL_m]}{[M^{n+}][L]^m} \cdot \frac{\gamma_M^2}{\gamma_d^{n+1} \cdot \gamma_L^m};$$

γ_M^2 -organiki fazada M işjeňlik koefisienti;

γ_d -duzuň işjeňliginiň ortaça molýal koefisienti;

γ_L -ekstragentiň işjeňlik koefisienti.

Onda α -ny aşakdaky görnüşde aňlatmak bolar:

$$\alpha = \frac{[MA_nL_m]^{(2)}}{[M^+]} = K[A]^n[L]^m \cdot \frac{\gamma_d^{n+1} \cdot \gamma_L^m}{\gamma_M^{(2)}};$$

$[A]$, $[L]$ we işjeňlik koefisientleriň gatnaşygy hemişelik bolanda bölme koefisienti ekstragirlenýän duzuň konsentrasıyasyna bagly däldir.

Köplenç ýagdaýlarda bölme koefisientine konsentrasıyanyň täsiri uludyr. Suwly erginde bölünýän elementiň ýokary konsentrasıalarynda organiki fazanyň doýgunlaşmagy netijesinde bölme koefisienti pesellip biler. Ekstragirleýän maddanyň konsentrasıasynyň ulalmagy

bilen bölme koefisientiň kiçelmegi suwly erginlerde olaryň polimerleri emele getirmegi netijesinde hem bolup biler.

Erginiň düzümi hem bölme koefisientine düýpli täsir edýär. Bölme koefsienti ekstragirlenýän maddany emele getirmäge gatnaşýan ähli maddalaryň konsentrasiýalaryna we tebigatyna baglydyr. Meselem, ekstragirlenmeýän duz ýa-da kislota görnüşinde ergine goşulýan A anionyň konsentrasiýasynyň artmagy bilen bölme koefisienti ýokarlanýar. Suly ergine duzlaşdyryjylar diýlip atlandyrylýan şeýle duzlaryň we kislotalaryň goşulmagy bölme koefisientini ýokarlandyrmak üçin oňaýly usuldyr.

Suwly erginde ekstragirlenýän birleşmäniň düzümine girmeyän, ýöne ekstragirlenýän duzuň kation bölegi bilen kompleks emele getirmäge ukyply bolan keseki ionlaryň bolmagynyň uly ähmiýeti bardyr. Şeýle keseki ionlaryň bolmagynyň netijeliligi degişli kompleks birleşmeleriniň durnuklylygynyň hemişelikleri bilen kesgitlenilýär. Bu hadysa ekstraksiýada aýyrmaly elementi ekstragirlenýän kompleks birleşmä baglanyşdyrmak üçin ulanylýar.

4.4. Distillirmek usuly.

Distillýasiýa-suwuk garyndylary bölekleýin bugardyp, soňra emele gelen buglary kondensirmekden ybaratdyr.

Suwuklyk-bug deňagramlylyga esaslanan distillýasiýa usulynda suwuklygyň bugarýan üstüniň düzümi tapawutlanýandyr. Bu tapawut mukdar taýdan uçujylygyň bahasy bilen häsiýetlendirilýär. Eger $\beta=1$ bolsa, onda garynyny bölünmegi geçmeýär, ýagny deňagramlylykdaky iki fazanyň hem düzümi birmeňzeş bolar. B bahasy 1-den näçe tapawutly bolsa bölmäniň netijisi şonça hem ýokarydyr. Bölme koefisienti temperatura, bölünýän garyndynyň düzümine we düzüjileriň tebigatyna baglydyr. Arassalamak geçirilende her ýagdaýda bölme koefisientiň ululygyny bilmek zerurdyr. Munuň özi ulanylýan usulyň netijeliligine baha bermek, hadysanyň şertini saýlap almak üçin zerurdyr.

Ergini distillirmekniň iki görnüşi tapawutlandyrylýar: ýönekeý kowgy, rektifikassiýa, molekulýar distillirme.

Ýönekeý kowgy. Bu hadysany geçirmek üçin ýerine ýetmeli zerur şertler.

1. Bugarmanyň islendik pursatynda göwrümiň ähli ýerinde suwuklygyň düzümi birmeňzeş bolmalydyr.
2. Bugarma wagtynda suwuklyk bilen buguň arasynda termodinamiki deňagramlylygyň bolmagy.

Eger bölünme koefisienti uly bolsa, onda distillýatyň ilkinji bölekleri gaýnamagy ýokary düzüjiden arassakanar. Ýokary temperaturada gaýnaýan düzüji galyndynyň düzüminde konsentirlener. Şeýle ýönekeý kowgy etmek özbaşdak maddalardan durýan garyndyny fraksiýalara bölmäge mümkinçilik berýär. Bölmede düzümi boýunça tapawutlanýan birnäçe fraksiýalary almak mümkindir. Bu usulyň artykmaçlygy ony geçirmegiň ýönekeýliginden ybaratdyr. Ol gaýnama temperaturalary ýokary bolan, meselem, metallary, duzlary we ş.m. arassalamak üçin hem ulanylýar.

Rektifikassiýa hadysasy ýörite abzallarda- rektifikassiýa sütünlerinde geçirilýär. Sütüniň aşaky böleginde suwuklygyň gaýnamagy bilen emele gelen bug sütün boýunça ýokaryk galýar. Sütüniň ýokarsynda kondensator ýerleşýär. Kondensat sütün boýunça aşak akýar, netijede sütünde suwuklygyň we buguň

garşylyklaýyn akymy ýüze çykýar. Suwuklyk bilen buguň arasynda agram çalşygy, ýagny fazalaryň arasynda düzüjileriň bölünmegi geçýär. Sütüniň uçlarynda fazalaryň öwrülişigi bolup geçýär, suwuklyk-buga, bug-suwuklyga öwrülýär. Bu ýagdaý suwuklygy adaty ýagdaýda bugartmak bilen deňeşdirilende bölmäniň elementar aktynyň köpelmegine getirýär. Rektifikassiýa bölümde suwuklyk bilen buguň arasyndaky gatnaşyk näçe jebis bolsa, fazalaryň arasyndaky fazalaryň arasyndaky agram çalşygyň tizligi, netijede bölmegiň derejesi hem şonça ýokarydyr. Dowamly gyzdymaklyga (ýeterlik basyşda 1300-2000 Pa) çydamsyz maddalary ýokary wakuumda arassalamak maksada laýykdyr. Distillirlenmegiň şeýle görnüşi kä halatlarda molekulýar distillirleme diýlip atlandyrylýar. Molekuýar distillirlenmede suwuklyk bilen buguň arasynda deňagramlylyk bolmaýar. Suwuklyk bilen bugaran molekulalaryň arasyndaky deňagramlylyga bugaran molekulalaryň kondensirlenmegi päsgelçilik döredýär.

EDEBIÝAT

1. Türkmenistanyň Prezidentiniň obalaryň, şäherçeleriň, etraplardaky şäherçeleriň we etrap merkezleriniň ilatynyň durmuş – ýaşayyş şertlerini özgertmek boýunça 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Milli Maksatnamasy. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
2. Gurbanguly Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007.
3. Gurbanguly Berdimuhamedow. Döwlet adam üçindir. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2008.
4. Берсукер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. Л. Химия. 1991.
5. Спайс Дж. Нимическая связь и строение. М. Мир. 1966.
6. Эхгорн Н. Неорганическая биохимия. М. Мир. 1988.

7. Умланд ф. И. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М. Мир. 1995.
8. Гиллен А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М. Ин.лит. 1996.
9. Карякин Ю.В Чистые химические реактивы. М. «Химия» 1984.
10. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М. Мир. 1,2,3 т. 1989.
11. Синтез неорганических соединений. Под.ред. У. Джоллина. М. Мир. 1986.
12. Руководство по неорганическому синтезу. 6 т. М. Мир. 1995.
13. Методическое руководство по неорганическому синтезу. М. Мир. 1985.
14. Леснова Е.В. Практикум по неорганическому синтезу. Издательство «Высшая школа». М. 1989.

MAZMUNY

| | |
|---|-----------|
| Giriş..... | 7 |
| I BAP. Himiki baglanyşyk we maddalaryň gurluşy..... | 12 |
| 1.1. Himiki baglanyşygyň esasy häsiýetnamalary. Baglanyşygyň görnüşleri..... | 12 |
| 1.2. Walent baglanyşyklar usuly we onuň kompleksleriň emele gelişiniň düşündirişi..... | 19 |
| 1.3. Molekulýar orbitallar usuly we onuň kompleksleriň emele gelişini düşündirmekde ulanylyşy..... | 26 |
| 1.4. Kristal meýdan teoriýasy we onuň kompleksleriň emele gelişini düşündirmekde ulanylyşy. | 28 |
| II BAP. Organiki däl birleşmeleriň sinteziniň nazary esaslary..... | 37 |
| 2.1. Täsirleşmeleriň geçişini kesgitleýän şertler..... | 37 |
| 2.1.1. Kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 42 |
| 2.1.2. Hidroliziň çylşyrymlaşdyryjy täsiri bolmadyk reaksiýalar..... | 42 |
| 2.1.3. Reagentleriň gidrolizi bilen çylşyrymlaşýan täsirleşmeler..... | 44 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.2. | Gidroliziň netijesinde kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 45 |
| 2.3. | Kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 49 |
| 2.4. | Kyn ereýän gidroksidleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 51 |
| 2.5. | Gazlar bilen erginleriň arasynda kyn ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 54 |
| 2.6. | Ýeňil ereýän birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 56 |
| 2.7. | Kompleks birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän täsirleşmeler..... | 59 |
| 2.8. | Dürli agregat ýagdaýlarda himiki reaksiýalaryň tizligine täsir edýän şertler..... | 61 |
| 2.9. | Gaz ýagdaýda organiki däl birleşmeleriň sintezi..... | 65 |
| 2.10. | Geterogen-katalitiki täsirleşmeler..... | 67 |

| | |
|---|-----------|
| 2.11. Suwuk ýagdaýda organiki däl birleşmeleriň sintezi..... | 68 |
| 2.12. Gaty ýagdaýda organiki däl birleşmeleriň sintezi..... | 72 |
| 2.13. Kompleksler sintezlenende bolup geçýän öwürülmeler..... | 75 |
| 2.14. Suwly erginlerden çökündileri bölüp almak, ýuwmak, guratmak..... | 80 |
| III BAP. Maddalary sintezlemegiň umumy | |
| usullary..... | 82 |
| 3.1. Metallary almagyň umumy usullary. Oksidlerden we duzlardan metallary gaýtarmak. | 82 |
| 3.2. Käbir birleşmeleriniň erginlerini we gyzdyryp eredilen erginlerini elektrolizlemek hem-de termiki dargatmak bilen metallary almak..... | 91 |
| 3.3. Metal dälleri almagyň umumy usullary..... | 95 |
| 3.3.1. Duzlaryň, kilotalaryň erginlerini we gyzdyrylyp eredilen erginlerini elektrolizlemek bilen metal dälleri almak..... | 95 |
| 3.4. Metallaryň we metal dälleriň oksidleriniň sintezi..... | 100 |

| | |
|--|------------|
| 3.5. Karbidleriň sintezi..... | 101 |
| 3.6. Metallaryň karbonilleriniň sintezi..... | 103 |
| 3.7. Kislorodly kislotalaryň sintezi. Kislorodly kislotalaryň duzlarynyň sintezi..... | 104 |
| 3.8. Hidroksidleriň sintezi..... | 108 |
| IV BAP. Maddalary arassalamagyň esasy usullary..... | 111 |
| 4.1. Kristalaşdyrmak we onuň geçirilişiniň şertleri..... | 111 |
| 4.2. Ion çalyşma we onuň geçirilişiniň aýratynlyklary..... | 115 |
| 4.3. Maddalary bölüp almak (ekstraksiýa) usuly..... | 117 |
| 4.4. Distillirlemek usuly..... | 123 |
| EDEBIÝAT..... | 126 |