

Н.А. Парниев, А.Г. Муфтахов,
Х.Р. Раҳимов

АНОРГАНИК КИМЁ

АНОРГАНИК КИМЁ

“ЎЗБЕКИСТОН”

Н. А. Парниев, А. Г. Муфтахов,
Х. Р. Раҳимов

У35.2

546

П-24

АНОРГАНИК КИМЁ

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта маҳсус
таълим вазирлиги Олий ўқув юртларининг кимё
иҳтисослиги бўйича таълим олувчи талабалари
учун дарслик сифатида тавсия этган

В 7420

О'з МД

Имӯу китобхонаси

ТОШКЕНТ — «ЎЗБЕКИСТОН» — 2003

Тақризчилар:

проф. *К. А. Аҳмеров*, проф. *О. А. Шобилолов*,
доц. *Х. А. Ҳамидов*

Парниев Н. А. ва бошқ.

Анорганик кимё: Олий ўқув юртларининг кимё ихти
сослиги бўйича таълим олувчи талабалари учун дарслик
Н. А. Парниев, А. Г. Муфтахов, Х. Р. Раҳимов, — Т.: «Ўзбе
кистон», 2003. 504 б.

1. 1,2 Автордош.

Уцибу дарсликда Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасидати леар
хамма элементларнинг, уларнинг бирокмалари хоссалари, муҳим бирокмаларининг олини
ишилтилиши байн этилди.

«Анорганик кимё» дарслиги олий ўқув юртлариша кимё фани бўйича таълим олашо:
бакалавриялар учун мўжжалланган бўлиб, ундан мутахассисликлари кимё (В 440 400); ки
техномотикия ва биотехнология (B522700); камёб, ноцир ва таржоқ металлар технологияси
523200) хамма соҳасидаги талабалар фойдаланишлари мумкин

Н. А. Парниев, А. Г. Муфтахов, Х. Р. Раҳимов

АНОРГАНИК КИМЁ

Муҳаррир Р. С. Тоирова, М. А. Юсупова **ББК 24.2я**

Техник муҳаррир У. Ким

Бадиий муҳаррир Т. Содиков

Мусахих Ш. Мақсудова

Теришга берилди 06.03.2003. Босишига руҳсат этилди 12.11.2003. Бичими 84×10^8
Офсет босма усулида босилди. Шартли б. т. 26,46. Нашр б. т. 25,97. Нусхаси 1000
28-ракамли буюртма. Баҳоси шартнома асосида.

Тошкент, 700129, «Ўзбекистон» нашриёти, Навоий кўчаси, 30.

Нашр № 48—2002

Ўзбекистон Матбуот ва ахборот агентлигининг Тошкент китоб-журнал
фабрикасида чоп этилди. 700194. Тошкент, Юнус-Обод даҳаси,
Муродов кўчаси, 1-уй.

П 1704000000-59 2003
М351(04) 2003

ISBN 5-640-01782-1

© «Ўзбекистон» нашриёти, 2003

СЎЗ БОШИ

Хозирги замон анорганик кимё дарслиги олдига кўйиладиган та-
лаблар бу фаннинг тарихий ривожланишига ва олий билимгоҳни қайта
куриш режаларига жавоб берадиган бўлиши керак.

XIX асрда маъданли конлар, металлургияга хос жараёнлар, шиша,
чинни, кислота, асос (ишқор) ва тузлар ишлаб чиқаришга доир таҳ-
лилий тадқиқотлар асосида ривож топган анорганик кимё ўзининг йўна-
лиши жиҳатидан органик кимёдан анча узоқда бўлиб, кимёвий фанлар
қаторида иккинчи ўриннинг эгаллаган эди. Ўша замон кимёгарлари сода
тайёрлаш, сульфат кислотани катализатор иштироқида ишлаб чиқа-
риш, махсус пӯлатлар яратиш, металлшунослик соҳасидаги жараён-
ларни ўзларининг биринчи ўриндаги муваффақиятлари деб билар
кашф этилиши ўтган асрнинг оламшумул илмий муваффақияти бўлди.
Бу кашфиёт анорганик кимёнинг XX асрдаги эгаллаган ҳолатини ва
унинг янги асрдаги вазифасини режалаб берди.

XX аср кимё фани катта суръатлар билан ривожланди, термодина-
миканинг муваффақиятлари анорганик кимёнинг ривожланишига кат-
та таъсир кўрсатди, электр токи ёрдамида ҳаводан азот (II) оксидини
олиш, Габер усулида синтетик амиак ишлаб чиқариш йўлга кўйилди;
радиоактивликка оид илмий ва амалий ишлар рўёба чиқди, магний-
органик синтезлар туфайли ва координацион бирокмалар кимёсининг
назарий ва амалий асослари маълум муваффақиятларга эришди.

Модда тузилишига доир назарияларнинг ривожланиши анорганик
кимёни жуда муҳим муваффақиятлар томон йўналитириди. XX асрнинг
50-йилларига келиб, олимлар ядро ёқилғисининг моҳиятини ва даврий
системасидаги урандан кейинги элементлар синтезини ўзлаштиришга
муваффақ бўлдилар. Даврий системанинг энг оғир элементлари ва улар-
қадор эканлиги туфайли анорганик кимёнинг янги бир соҳаси — ра-
диокимё йўналиши яратилди. Бу соҳанинг муваффақиятлари космоким-
юлдузларда содир бўлишилиги ҳақидаги гоялар тўғри деб топилди.

Даврий системанинг енгил ва ўртача вазнлаги элементларни ўрга-
ниш жараённида тадқиқот олиб борган олимлар табиатнинг энг муҳим
сирларини очишга муваффақ бўлдилар. Водород, углерод, азот, кисло-
род, олтингурут, темир, кобальт, молибден, йод ва бошқа элемент-
ларининг атомлари эркин — «тинч» ҳолатда мавжуд бўлсалар-да, уларга

нур ва электр энергия тъйсир этганды, зарурый шароит яратылганда мураккаб моддалар ҳосил бўлади.

Эволюция жараёнида эса улар тирик ва фикрловчи материя кўришинига гйланади. Эндилликда биокимё билан анерганик кимё ўртасида «биоген элементлар» рўйхати тузилади. Элементорганик кимё соҳаси ривожланди. Биоген элементлар жумласига, масалан, водород, кислород, азот, углерод, фосфор, темир, магний, калий, натрий, молибден, йод каби элементлар кириши аниқланди. Анерганик кимё «навқирон» фан соҳаси сифатида ўзининг ривожланиш йўлини топиб олди дейин муболагасиз бўлади.

Ўкувчилар иктиёрига ҳавола этилаётган ушбу дарсликда анерганик кимёвий ҳозирги ҳолати, унинг маҳсус материаллар тайёрлашдаги ўрни, даврий система тараққиётидаги янги қарашлар, анерганик кимёнинг назарий асослари, атом, ядро, молекулалар тузилиши, кимёвий мувозанат, координацион бирикмалар, экологиянинг баъзи муаммолари баён этилади. Китобда моддаларнинг кимёвий тузилиши билан уларнинг хоссалари ва қўлланиши орасидаги муносабатлар батафсил баён этилди. Дарсликда баён этилган анерганик бирикмаларнинг даврлар ва груп-пачалар бўйича ўзгариб боришида кузатиладиган қонуниятлар шу фаннинг мазмунини чуқур тушунган ҳолда талабаларни зарурый хulosалар чиқаришга ўргатишини кўзда тутади.

Ўкувчидан китобнинг ҳар қайси боби охирида келтирилган саволларга жавоб берини ва тоғшириқларни бажариши талаб қилинади, зеро, бу вазифаларни бажариш ўкувчиларнинг мустақил ишларини самарали бўлишига ёрдам беради.

Китобнинг I, II, VI—IX ва XII бобларининг айрим қисмлари проф. Ҳ. Р. Раҳимов томонидан; III, V боблар, юқоридаги кўрсатилган VI—IX ва бошқа бобларнинг айрим қисмлари, IV группа элементлари кимёси, даврий системанинг ривожланишидаги янги тасаввурларни тегишли элементлар кимёсига боғлаб изоҳлаш, заҳарли кимёвий моддалар ҳақидаги маълумотлар, VIII бобда баён этилган металлар хоссаларига тегишли назарий ва амалий аҳамиятта эта бўлган айрим маълумотлар, XI боб доц. А. Г. Муфтахов томонидан, китобнинг XII боби проф. Н. А. Парпиев томонидан ёзилди. Китобдаги барча материаллар муаллифлар томонидан батафсил қараб чиқилди.

Китоб қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларнинг қимматли маслаҳатларини киритган тақризчилар — кимё фанлари доктори, проф. Кудрат Аҳмерович Аҳмеровга, кимё фанлари доктори, проф. Озод Аҳмедович Шобилоловга ва доцент Ҳаким Аслонович Ҳамидовга муаллифлар ўзларнинг самимий миннатдорчиликларини изҳор этадилар.

МУҚАДДИМА

Мазкур дарслик муаллифларнинг «Анерганик кимёнинг назарий асослари» деб аталган китобининг давоми бўлиб, университет ва институтларда таълим олувчи талабалар учун мўлжалланган. Ундан, кимё, кимё-технология, педагогика, биология, тиббиёт соҳаларида, мутахассисликларни эталлашга тайёрланётган талабалар, ўрта ва олий билимгоҳларнинг ўқитувчилари ва ўкувчилари фойдаланишлари мумкин, чунки бу китобда замонавий анерганик кимёнинг фактик материали замонавий кимё назариялари асосида хийла мукаммал ёритилган.

Муаллифлар китобда Ўзбекистон мустақил жумҳурияting, МДХ ва чет эл олимларининг анерганик кимё соҳасидаги янги ишларини, кимёнинг истиқболларини ёритишга ҳам эътибор беридилар.

Китоб муаллифларининг ишонч ва эътиқодига кўра анерганик кимёни ўқитишидан мақсад — талабаларни маълум тартибда йиғилган мавжуд материал ва замонавий концепциялар йиғиндиси билан таниширишгина эмас, балки талабани ижодий ишлашга, яъни мавжуд материални таҳлил қилиб, унинг сабабларини тушунган ҳолда зарурый хulosалар чиқаришга ўргатишидан иборат. Мавжуд материални таҳлил қилиш ва унинг сабабларини тушунмаган ҳолда анерганик кимё курсини ўрганмаган талабанинг кимёни сира ўқимаган кишидан ҳеч қандай фарқи йўқ. Шуларни назарда тутиб, китоб муаллифлари анерганик кимё курсини системали равиша баён этишга, ҳар қайси талаба элементлар атомларининг электрон тузилиши ҳамда валентлик назариялари асосида кимёвий системаларда содир бўлайтган жараёнлар сабабини тушунишига алоҳида эътибор беридилар.

Муаллифлар китоб ҳақида ўкувчилар томонидан юбориладиган тақриз, камчилик ва танқидларни мамнуният билан қабул қилишга ва уларни жавобсиз қолдирмасликка тайёр эканликларини билдирадилар.

166

КИМЁВИЙ МОДДАЛАР ВА КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР

1. 1. КИРИШ

Анорганик кимё барча — 105 та элементни ҳосил қилған хилма-хил моддаларни ўрганади (углероднинг органик бирикмалари бундан мустасно). Анорганик кимё мавқеидаги моддалар газсизон, суюқ ва қаттиқ ҳолатларда бўлиши мумкин. Улар юқори ва паст температурали шароитларда тексирилади. Бу моддалар таркибидаги атомлар ўзаро қожалент, ионли ёхуд кутбли заррачалар ҳосил қилиши, кимёвий жиҳатдан жуда актив ёки жуда пассив бўлиши мумкин. Анорганик моддалар таркибидаги атомларнинг координацион сонлари 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, ... хатто 12 та қадар етади. Атомларнинг оксидланиш дарражалари эса -4 дан $+8$ та қадар бўлади. Атомлар орасида σ , π ва δ (дельта) боғланишлар содир бўлиши мумкин.

σ -боғланишларда атомларнинг s -, p - ёки d -орбиталларининг қоплашган қисми ядро оралиғида молекула ўқига нисбатан симметрик ҳолатда бўлади; π -боғланишларда атомларнинг p - ёки d -орбиталларининг фазонинг икки қисмida молекула ўқининг икки томонида бир текисликда жойлашади; δ -боғланишларда d -орбиталларининг тўрт қисмida қоплашган қисмлари молекула ўқини перпендикуляр ҳолатда кесиб ўтадиган текисликда жойлашади. δ -боғланишларда d -орбиталларининг тўрт қисмida қоплашган қисмлари молекула ўқини перпендикуляр ҳолатда кесиб ўтадиган текисликда жойлашади. σ -боғланиш ҳосил бўлишида атомларнинг s -, p -, d - ва f -орбиталлари иштирок этса, π -боғланишда атомларнинг p -, d - ва f -орбиталлари, δ -боғланишда эса — фақат d - ва f -орбиталларгина иштирок этади.

XIX аср давомида анорганик кимё соҳаси Д. И. Менделеевнинг даврий системаси асосида бир неча ўн йиллар

давомида катта ютуқларга эришди. Резерфорд XX аср бошлирида (1911 йилда) ўз лабораториясида шогирдлари Гейгер ва Марден томонидан бажарилган тажрибалар асосида атом тузилиши ҳақида ядро моделини таклиф этди; бу назариянинг асослари ҳақида ушбу дарсликнинг 1 қисмига мувофиқ атомнинг деярлик барча массаси атомнинг ядроисида таъсири бўлиб, электронлар ядро атрофидаги ҳаракат қиласи. Макро-олам ҳақидаги Ньютон механикаси микро-олам муаммоларини ечишда тамомила ожиз эканлиги аниқлангач, бу муаммони ечиш йўлида кўп олимлар (Планк, Эйнштейн, Н. Бор, Фок, Полянг ва бошқалар) атом тузилиши ва кимёвий боғланишнинг табиити ҳақида янги-янги қашфиётлар яратишга муваффақ бўлдилар. Бу назариялар асосида даврий системанинг физик маъноси очиб берилди ва у кимёвий элементлар атомларининг табиии систематикаси эканлиғи аниқланди.

Кимё — моддалар ва уларда содир бўладиган ўзгаришлар ҳақидаги фан бўлиб, унинг тадқиқот соҳаси кимёвий элементлар ва уларнинг бирикмаларидир. Кимёвий элемент деганда бир хил ядро зарядига ва ўзи билан бирга улар электронларининг орбиталларида жойлашиши бир хил бўлган атомлар туркумини тушунмоқ керак.

1.2. КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР

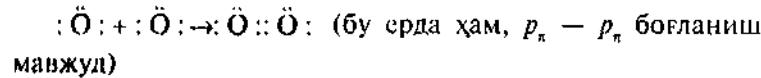
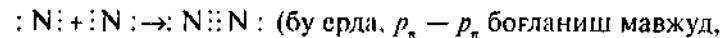
Кимёвий элементларнинг хоссалари уларни ташкил этган атомларнинг электрон тузилишига, унинг бошқа элементлар атомлари билан бирикб турли мураккаб моддалар, шунингдек, ўз-ўзининг атомлари билан ўзаро бирикб турли хусусиятга эга бўлган (аллотропик шакл кўришишлар) оддий моддалар ҳосил қилишига боғлиқ бўлади. Масалан, электрон тузилиши $1s^1$ бўлган водород фақат икки атомдан иборат молекула (H_2)ни ҳосил қила олади.

Бир атомли элементлар жумласига гелий He, неон Ne, аргон Ar, криpton Kr, ксенон Xe ва радон Rn лар киради. Улар **нодир газлар** деб аталади. Буғ ҳолидаги симоб $\{[He] 4f^{14}5d^{10}6s^2\}$ ҳам бир атомли молекулалар ҳосил қиласи.

Икки атомли молекулалар ҳосил қилувчи элементлар: водород H_2 , азот N_2 , кислород O_2 , фтор F_2 , бром Br_2 , йод I_2 . Водород ва галогенларнинг атомлари ўзаро умумий жуфт электронлар ҳосил қилиб бирикади:



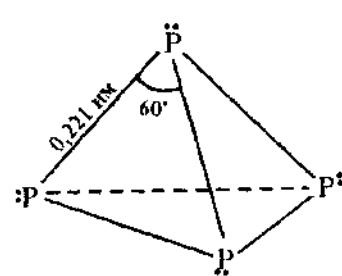
Азот ва кислород молекулаларининг ҳосил бўлишини қўйидагича ифодалаш мумкин:



Юқори температураларда S_2 ва P_2 молекулалари ҳам барқарор бўлади.

Дискрет (узук-узук) қўп атомли молекулалар P_4 , S_8 , Se_8 .

Иккинчи даврнинг бошқа элементларида ҳамда оғир элементларда азот ва кислороддаги каби $p_x = p_y$ -боғланиш ҳам учрайди. Масалан, фосфор нормал шароитда ўзининг электрон тузилишига мувофиқ учта икки электронли боғланиш ҳосил қиласди, масалан, оқ фосфор P_4 таркибли тетраэдр тузилишига эга бўлган молекулалардан иборат:



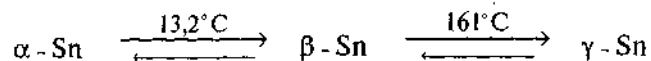
$p_x = p_y$ -боғланиш масофаси 0,221 нм, Р – Р – Р боғланишлар орасидаги бурчак 60° га тенг. Бундай бурчаклар кичик бўлганилиги туфайли, Поплинг хисоблашига мувофиқ 1 моль P_4 учун тифизлик энергияси тахминан 100 кЖ ни ташкил этади. Шу сабабли, оқ фосфор P_4 реакцияда актив қатнашиш хусусиятига эга.

Фосфор бир неча полиморф шаклларда бўла олади. Қизил фосфорнинг тузилиши ҳозиргача тўлиқ аниқланган эмас. Оқ фосфорни босим остида қиздириш орқали ҳосил бўладиган қора фосфорда ҳар бир фосфор атоми учта қўшини атом билан 0,217–0,220 нм узунликдаги боғланишларга эга, улар ўзаро қўшалоқ қаватлар ҳосил қиласди; бу қаватлар орасидаги масофа 0,387 нм ни ташкил қиласди. Қора фосфорнинг кимёвий активлиги оқ фосфорнига қарандан анча паст.

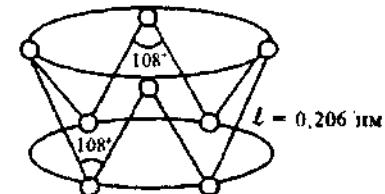
Олтингугурт бир неча аллотропик шаклда мавжуд бўла олади. Бундай ҳолатда олтингугурт молекулалари бир неча атомли қатор ўзаклардан тузилган бўлади; S_8 , ҳатто S_{18} таркибли олтингугурт молекулалари маълум. Пластик олтин-

гурут (толасимон тузилишига эга)да S_x бўғинлардан иборат занжирлар мавжуд.

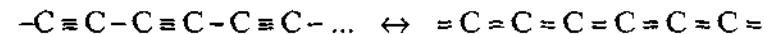
Улкан молекулалар таркибида атомлар ўзаро иккита, учта ёки тўртта ковалент боғланишлар ҳосил қилиб занжир ёки фазовий тузилишли ҳолатларга ўтади. Масалан, бор (В) бир неча аллотропик шаклга эга (уларнинг асосида B_{12} таркибли икосаэдрлар мавжуд). Даврий жадвалнинг тўртинчи группа элементлари C, Si, Ge, Sn – олмос каби тузилишига эга. Қалай уч хил кўринишда бўла олади:



| | | |
|--|--|--|
| олмос тузилишига эга кулранг тусли, диамагнит модда: $d = 5,85 \text{ г. см}^{-3}$ | айниган куб тузилишига эга, оқ ранги парамагнит модда: $d = 7,31 \text{ г. см}^{-3}$ | ромбоэдрик тузилишга эга, оқ тусли $d = 6,5 \text{ г. см}^{-3}$ |
|--|--|--|



Углерод графит шаклида бўлганда унинг углерод атомлари қават-қават жойлашади; қаватларо масофа 0,335 нм га тенг. Қаватдаги ҳар қайси икки углерод атоми орасидаги масофа 0,1415 нм га қаватлар оралиғидаги C – C боғ энергияси 17 кЖ/моль. Ҳар бир углерод атоми атрофида учта қўшини атом жойланади. МДХ олимлари кашиф этган углероднинг учинчи модификацияси карбинда углерод атомларида ўзаро C – C, яъни оддий σ -боғланишдан ташқари яна иккита $p_x = p_y$ -боғланишлар мавжуд:



Мишияқ As, сурьма Sb ҳамда висмут Ві худди қора фосфор кристаллари каби тузилишига эга, аммо улар металллар каби ялтироқликка эга.

1.3. МЕТАЛЛАСЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ ЖАДВАЛИДАГИ ЎРНИ

Барча кимёвий элементлар металллар ва металласлар деб аталадиган иккита катта группага бўлинади. Бу (тасниф)да металллар жумласига шундай оддий моддалар кири-

тиладики, улар конденсатланганда, айрим атомларга бирикмаган ва жисм ҳажмида эркин ҳаракат қиласынаның борлиги билан тавсифланади. Металларнинг энг ёркин тавсифи — уларнинг реакцияларда фақат қайтарувчи сифатида иштирок эта олиш қобилиятидир.

Металлмаслар жумласига кучли оксидловчи хоссага эга бўлган оддий моддалар киради. Бу классификация шартли ҳисобланади, чунки у бир қанча кимёвий элементларни, жумладан, водородни ҳам, нодир газларни ҳам ўз ичига олмайди.

Водород ишқорий металлар ва галогенларнинг хоссаларини ўзида мужассамлаштиради. Водород атомининг ташки қаватида, худди ишқорий металларнинг атомларидағи каби, битта электрон мавжуд. Водород ўзининг электронини йўқотганида протон ҳолатига ўтади. Лекин протоннинг радиуси (10^{-6} нм) ишқорий металл ионларининг радиуси 0,06—0,17 нм дан кескин фарқ қиласи.

Водород спектри ишқорий металларнига жуда ўхшаш. Водород ишқорий металлар каби, кучли қайтарувчи. Водород, худди галогенлар каби, одатдаги шароитда, газсизмон мода; у икки атомли молекулалар ҳосил қиласи ва бу молекулаларда унинг атомлари ўзаро ковалент боғланишлар орқали бириккан; водород оксидловчилик хоссани ҳам намоён қиласи, яъни водород атоми ўзига яна битта электрон бириктириб — Даврий жадвалда ўзига энг яқин нодир газ — гелийнинг барқарор электрон конфигурацияси ($1s^2$)га эга бўлади. Водород ўзининг металлар билан ҳосил қиласынан қиласида H^- таркибли анион ҳолатида бўлиб, унинг оксидланиш даражаси — 1 га тенг, унинг бирикмалари гидридлар деб аталади, улар ўзларининг структурадарни ва таркибларидаги кимёвий боғланиш хусусияти жиҳатидан галогенларга ўхшайди. Водородда ана шундай икки хил хосса мавжудлиги учун, у даврий системанинг ҳам биринчи, ҳам еттиничи группасига кўйилди.

Нодир газлар — гелий, неон, аргон, криpton, ксенонларга келсак, уларнинг баъзан расман фақат физик хоссаларига кўра металлмаслар қаторига киритилади. Улар типик металлмаслар сингари мутлақ нолга яқин (жуда паст температурага қадар) ўзларининг газсизмон ҳолатларини сақлаб қоладилар (гелий мутлақ нолга яқин температурада суюқ ҳолатга ўтади). Лекин бу газлар атомларининг электрон конфигурациясига қараб, уларни металлар жумласига

ҳам, металлмаслар синфиға ҳам киритиб бўлмайди. Яна улар шу билан диққатга сазоворки, элементларнинг табиий қаторида бу газлар металлар билан металлмасларни бирбиридан аниқ фарқли эканлигини билдиради: уларнинг ҳар бири Д. И. Менделеев жадвалида типик металл билан типик металлмасларнинг қоқ ўртасида жойлашган.

Дарҳақиқат, агар барча кимёвий элементларни уларнинг атомлари тартиб рақамларини ўсиши тартибida кўздан кечирсан, ҳар қайси давр чегарасида элемент атомларининг метааллик хоссалари кескин кучсизланиб, металлмаслик хоссалар кучайиб боради. Бир даврнинг энг актив металлмасидан кейинги даврнинг энг актив металлига нодир газ орқали кескин равишда ўтилади. Металлар ҳам, металлмаслар ҳам бирикмалар ҳосил қиласынан қилишга интилиши бизга маълум, лекин улар бу ҳолатга бошқабошқа йўллар билан эришади: бунда металлмаслар ўзларига етишмаган электронларни қабул қилиб (электрон акцептор бўлиб) қайтарилиши, металлар эса ўзларининг ташки қаватларидағи электронларини йўқотиб (электрон донор бўлиб) оксидланишлари керак.

Шундай қилиб, нодир газлар металлар билан металлмаслар орасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди. Уларда металлмаслик хоссалар (агрегат ҳолати, паст электр ўтказувчанлиги ва ҳоказолар) билан бир қаторда металлик хоссаларнинг мавжудлиги уларнинг металлар билан металлмаслар ўртасидаги оралиқ элементлар эканлигидан дарак беради. Масалан, нодир газлар (криpton ва ксенон)нинг фторли ва кислородли бирикмалари маълум. Шубҳасиз, ана шу бирикмаларни ҳосил қилишда нодир газлар худди металлар сингари қайтарувчилик хоссани намоён қиласи.

Энди типик металлмас хусусиятига эга бўлган элементларни ўтайлик. Кимёвий элементларнинг фақат 22 таси металлмасларни ташкил қиласи. Улар Д. И. Менделеев элементларни ўтказувчанлигидан юқори қисмни банд этади (I, I-расм). Улар жадвалда учбурчак бўйлаб жойлашган; учбурчак чўққисини фтор банд этади; унинг асосини эса бор — астат чизигида ётубчи B, Si, As, Te, At элементлар эгаллайди.

Кимёвий элементларнинг умумий сонига нисбатан металлмаслар камчиликни ташкил этса-да, уларни тавсифловчи умумий белгиларни топиш жуда қийин, улар бир-

бир элементли бирикмалари күпинчә қаттиқ ҳолатда бўлади (масалан, карбин, графит, олмос ва ҳоказо). Икки элементли (бинар) бирикмалар таркибида бир элемент бошқа бир элемент билан бириккан ҳолатда бўлади. Элементларнинг гидрид, оксид, хлорид, фторид, бромид, йодид, сульфид, карбид ва силицидлари икки элементли бирикмалардир. Кўп элементли бирикмалар таркибида бир неча элемент бўлади; масалан, NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, K_3AsO_3 , K_3AsO_4 ва ҳоказо.

Бу классификациядан ташқари яна **иккинчи классификация** ҳам мавжуд; бу классификацияда бирикмаларнинг ўзига хос умумий хоссаларига эътибор берилади, масалан, бирикмалар кислота-асос, эритувчи, чўқтирувчи, қайтарувчи, координацион бирикмалар ҳосил қилувчилар, лигандлар каби функционал ҳусусиятга эга бўлган турларга ажратилади.

Бу классификацияда модда молекулаларининг кимёвий реакцияларда турли хоссалар намоён қилишига, айни бирикманинг ўзига электронлар қабул қилиш (акцепторлик) ёки ўзидан электронлар бериш (донорлик), протон қабул қилиш ҳусусиятларига эътибор берилади; ёки айни бирикманинг оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссаларига эъки кислота-асослик, эритувчилик ва чўқтирувчилик хоссалари асос қилиб олинади.

Ниҳоят, учинчи классификацияда бирикмаларни **ўзгармас ва ўзгарувчан таркибли моддалар** деб икки группага бўлинади. Молекуляр тузилишга эга бўлган газсимон, суюқ ва қаттиқ моддалар ўзгармас таркибга эга бўлади, чунки уларнинг молекулаларини ўзгармас сондаги атомлар ташкил этади. Бу моддалар молекуласи таркибига кирган атомлар сони молекула формуласида айни элемент символининг ўнг томони пастида **бутун сонлар** билан кўрсатилади; масалан, NH_3 , H_2SO_4 , Na_2S , H_2O . Ўзгармас таркибга эга бўлган бирикмадаги элементларнинг массалари орасидаги нисбат ҳар доим ўзгармай қолади. Масалан, сув молекуласида 1,000 масса бирлик водородга 8 масса қисм кислород тўғри келади.

Атомли (ковалент боғланишли), металлик ва ионли тузилишга эга бўлган кристаллар асосан маълум чегарада ўзгарувчан таркибга эга бўлади. Масалан, титан(II) оксид TiO олиниш шароитига қараб, таркибидаги 1 атом титан-

га тўғри келадиган кислород атомлари сони стехиометрик қийматидан бир мунча ортиқча ёки кам бўлиши мумкин. (Бундай ҳолларда титан оксид молекуласи таркиби $\text{TiO}_{0.6}$ — $\text{TiO}_{1.3}$ оралиғидаги формуналар билан ифодаланади.) TiO да бир атом титанга 1 атом кислород тўғри келади, $\text{TiO}_{0.6}$ да 10 та атом титанга 6 та кислород атоми тўғри келади. $\text{TiO}_{1.3}$ да эса 10 та Ti атомига 13 та кислород атоми тўғри келади. $\text{TiO}_{0.6}$ — $\text{TiO}_{1.3}$ соҳа **гомогенлик соҳа** деб аталади. Энг катта гомогенлик соҳалар metallлар қотишмаларида учрайди. Турли оксид, сульфид, теллурид, карбид, нитрид ва бошқа кристалл бирикмалар ҳам ўзгарувчан таркибга эга бўлади.

1.5. ГИДРИДЛАР

Таркибида албатта водород ва бошқа бирор элемент бўлган бинар бирикма **бинар гидрид** деб аталади. Масалан, SiH_4 — кремний гидрид, NaN — натрий гидрид ва ҳоказо. Мураккаб (қўшалок) гидридлар ҳам маълум, масалан, LiAlH_4 . Шунингдек, қисман алмашинган гидридлар ҳам бўлади, масалан, Li_3PbH ва ҳоказо. Металларнинг гидридлари **тузсимон гидридлар** деб аталади. Уларда водород манфий зарядли (H^-) бўлади. Улар жумласига ишқорий ва ишқорий-ер metallларнинг гидридлари киради; *d*-металларнинг гидридлари оралиқ **металлар гидридлари** деб аталади; Cu , Zn , Ag , Cd , In , Au , Hg , Tl ларнинг гидридларини чегара **гидридлар** дейилади; барча metallмаслар Ga , Ge , Po , At ларнинг гидридлари **ковалент гидридлар** группасини ташкил қилади. Металлмасларнинг гидридларида водороднинг оксидланиш даражаси +1 га тенг. Кўлчилик metallмасларнинг гидридлари газсимон ҳолатда бўлади; молекуладаги атомлар ўзаро ковалент боғланишларга эга. Даврий жадвалнинг группаларидағи элементлар гидридларининг стандарт изобар потенциаллари группача ичидан юқоридан пастга тушган сари катталашиб боради.

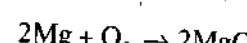
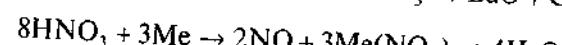
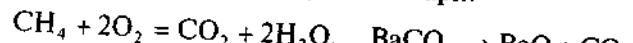
1.6. ОКСИДЛАР. ПЕРОКСИДЛАР

Элементларнинг кислород билан ҳосил қилган бирикмалари **оксидлар** деб аталади. Фтор оксидидан ташқари барча элементларнинг оксидларида кислороднинг оксидланиш даражаси —2 га тенг. Сувдаги водород атоми ўрнини бошқа элементлар банд этганида ҳосил бўладиган ок-

сидларни одатда асосли, кислотали, амфотер ва туз ҳосил қилмайдиган оксидлар деб түрт группага бўлинади. Сувнинг ўзини эса амфотер оксидлар жумласига киритилади. Оксидларнинг асослик, кислоталик ва амфотерлик хоссалари айни элементнинг оксидланиш даражасига ҳам боғ ўша элемент оксидларининг кислоталик хоссалари кучайди; оксидланиш даражаси пасайганда аксинча асослик хоссалар кучайиб, кислоталик хоссалар заифлашади. Агар оксид таркибидаги элементнинг оксидланиш даражаси ўша элемент жойлашган даврий система группа тартиб рақасид деб аталади. Баъзи элементларнинг характеристик оксидлари ниҳоятда бекарор бўлади (масалан, Tl_2O_3 , SeO_3 , Bi_2O_3 лар). VIIIБ группача элементларидан фақат Os ва Ru характеристик оксидлар ҳосил қиласди, лекин Ir, Pt, Rh, Pd, Co, Ni, Fe лар характеристик оксидлар ҳосил қиласмайди.

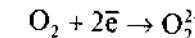
Асосли, кислотали, амфотер ва туз ҳосил қилмайдиган оксидлардан ташқари тузсимон оксидлар ва пероксидлар ҳам учрайди. Туз ҳосил қилмайдиган оксидлар жумласига фақат баъзи металлмасларнинг оксидлари (N_2O , NO , SiO , CO ва ҳоказолар) гина эмас, ҳатто баъзи металларнинг оксидлари (OsO_4 , RuO_4 лар) ҳам киради. Тузсимон оксидлар жумласига кирган оксидларни кўпинча тузлар деб қаралади. Масалан, тузсимон оксид Pb_2O_3 ни плюмбат кислотанинг кўроғшинли тузи $Pb(PbO_3)$ деб қараш мумкин.

Оксидларнинг олиниш реакциялари:



Пероксидлар водород пероксиднинг ҳосилалари деб қаралади. Кўпчилик элементлар пероксидлар ҳосил қиласди. Масалан, даврий системанинг III группасидаги В ва La элементларидан бошқа элементлар пероксидлар ҳосил қиласмайди; шунингдек, Au, Hg, Sb, Bi лар ҳам пероксидлар ҳосил қиласмайди.

Барча пероксидлар таркибида пероксид ион $[:\ddot{O} - \ddot{O}:]^{2-}$ ёки O_2^{2-} мавжуд. Унинг ҳосил бўлиш схемаси куйидаги тенглама билан ифодаланади:



Пероксид ион O_2^{2-} оксидловчи (яъни $O_2^{2-} + 2e \rightarrow 2O^{2-}$) ва қўйгарувчи ($O_2^{2-} - 2e \rightarrow O_2$) хоссаларини намоён қиласди.

Барча пероксидларни икки группага бўлиш мумкин:

- металларнинг пероксидлари,
- кислоталарнинг пероксидлари.

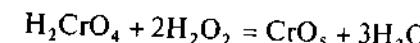
Металл пероксидларни водород пероксиддаги водород атомлари ўрнига металл алмашинган маҳсулотлар деб қаралади; масалан, BaO_2 , ZnO_2 .

Актив металлар субпероксидлар (масалан, K_2O_4 , RbO_2 , CsO_2 лар) ҳосил қиласди.

Металл пероксидлар ҳосил қилиш учун металлни кислород билан ёки металл оксидларини пероксидлар билан реакцияга киритилади.

Кислоталарнинг пероксидлари ёки пероксокислоталарни кислотали оксидларнинг водород пероксид билан биринши маҳсулоти деб қараш мумкин. Масалан: пероксоульфат кислота $H_2S_2O_8$ ни $2SO_3 \cdot H_2O_2$ деб қараш ҳам мумкин. Унинг тузилиш формуласини $HO_3S - O - O - SO_3H$ шаклида ёзилади.

Оксидланиш даражаси +6 га тенг бўлган хром биримлари ишқорий муҳитда водород пероксид билан реакцияга киришиб хром пероксид ҳосил қиласди:



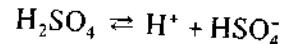
бу пероксиддан пероксохромат кислоталар $H_2Cr_2O_12$ ва H_3CrO_8 ҳосил бўлади.

Моноперсульфат кислота H_2SO_5 ни $SO_3 \cdot H_2O_2$ кўришида, унинг тузилиш формуласини $HO - O - SO_3H$ шаклида ёзилади.

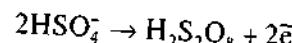
Пероксофосфат кислотани $P_2O_5 \cdot 2H_2O_2 \cdot H_2O$, яъни $(2H_3PO_5)$ шаклида ёзиш мумкин.

Пероксидлар кучли оксидловчилар жумласига киради. Уларнинг кўпчилиги рангдор моддалардир.

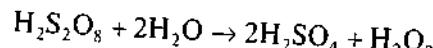
Водород пероксид олиш учун маълум (анча юқори) концентрациядаги сульфат кислота эритмаси электролиз қилинади. Бу кислота эритмада қуидагича диссоциланади:



Шу сабабдан анодда персульфат кислота ҳосил бўлади:

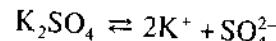


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ сув билан реакцияга киришиб H_2SO_4 ва H_2O_2 ни ҳосил қиласди:

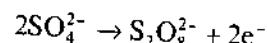


Пероксокислоталар ва уларнинг ҳосилаларини қуида келтирилган икки усулда ҳосил қилиш мумкин:

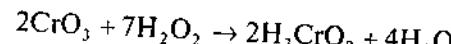
1. Тузларнинг концентрангандаги эритмаларини электролиз қилиш орқали:



Анод жараёни пероксид ионининг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:

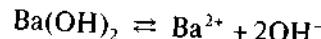


2. Водород пероксид оксидлар билан реакцияга кириллади;



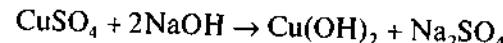
1.7. ГИДРОКСИДЛАР

Кўпчилик оксидлар сув билан бевосита реакцияга киришанида **гидроксидлар** ҳосил бўлади. Гидроксид таркибда айни элементнинг атоми гидроксид группа OH нинг кислороди билан бириккан бўлади. Сувдаги эритмада метал гидроксидлар диссоциланади;



Гидроксидлар протонакцептор хусусиятига эга бўлган моддалардир. Ишқорий металларнинг гидроксидлари сувда яхши эрийди, актив металл гидроксидларнинг сувдаги эритмалари **ишқорлар** деб аталади. NaOH ,

KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$ лар ишқорлар жумласинга киради. NH_4OH кучсиз ишқор хоссаларига эга. Лекин сунда эримайдиган гидроксидлар кўпчиликни ташкил қиласди. Улар туз билан ишқор орасидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:

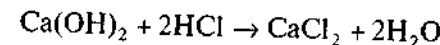


Оксид ва пероксидларнинг хоссалари даврий системанинг даврлари ичida чапдан ўнгга ўтган сари қуидагича ўзгаради:

асослик хосса → амфотерлик хосса → кислоталик хосса.

Ишқорий, ишқорий-ер металларнинг ҳамда паст оксидланиш даража намоён қиласди гидроксидларнинг хоссалари ҳам юқорида келтирилган схема бўйича ўзгаради.

Гидроксидлар кислоталарда эриганида тузлар ҳосил бўлади;

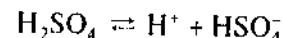


Бериллий, алюминий, галлий, индий, қалай (II, IV), кўрғошин (II, IV), рух хром (III) ва бошқа металларнинг гидроксидлари ва оксидлари амфотер хоссалар намоён қиласди. Амфотер гидроксидлар (ва оксидлар) ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эрийди. Гидроксидлар турли максадлар учун қўлланилади.

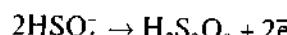
1.8. СУЛЬФИДЛАР

Олtingугуртнинг металлар ва баъзи металлмаслар (B, P, Si, As ва ҳоказо) билан ҳосил қиласди бирикмалари—сульфидларда олtingугуртнинг оксидланиш даражаси —2 га тенг. Металл сульфидларни сульфид кислота H_2S нинг гузлари деб қараш мумкин. Баъзи металларнинг полисульфидлари ёки персульфидлари эса полисульфид кислота H_2S_x чинги тузларидир (бу ерда, $x = 2$ дан 23 гача бўлиши мумкин). Полисульфидлар молекуласида олtingугурт атомлари орасида ковалент S—S ва ион боғланишли Me—S бўғинтар мавжуд. Агар системада $n(\text{S}) : n(\text{Me})$ нисбат ортиб сетса —S—S— боғланишлар сони кўпайиб ковалент боғланишлар улуши ортади ва маҳсулот яримутказгич хоссалига эга бўлиб қолади.

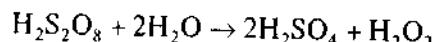
Водород пероксид олиш учун маълум (анча юқори) концентрациядаги сульфат кислота эритмаси электролиз қилинади. Бу кислота эритмада қўйидагича диссоциланади:



Шу сабабдан анодда персульфат кислота ҳосил бўлади:

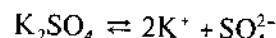


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ сув билан реакцияга киришиб H_2SO_4 ва H_2O_2 ни ҳосил қиласди:

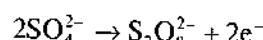


Пероксокислоталар ва уларнинг ҳосилаларини қўйида келтирилган икки усулда ҳосил қиласи мумкин:

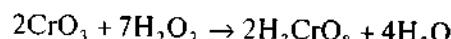
1. Тузларнинг концентранган эритмаларини электролиз қилиш орқали:



Анод жараёни пероксид ионининг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:

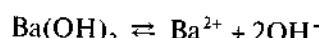


2. Водород пероксид оксидлар билан реакцияга киритилади;



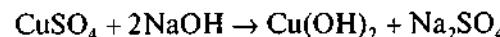
1.7. ГИДРОКСИДЛАР

Қўпчилик оксидлар сув билан бевосита реакцияга киришанида **гидроксидлар** ҳосил бўлади. Гидроксид таркибида айни элементнинг атоми гидроксид группа ОН нинг кислороди билан бириккан бўлади. Сувдаги эритмада металл гидроксидлар диссоциланади;



Гидроксидлар протонакцептор хусусиятига эга бўлган моддалардир. Ишқорий металларнинг гидроксидлари сувда яхши эрийди, актив металл гидроксидларининг сувдаги эритмалари **ишқорлар** деб аталади. NaOH ,

KOH , Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2 , Sr(OH)_2 лар ишқорлар жумласинга киради. NH_4OH кучсиз ишқор хоссаларига эга. Лекин сувда эримайдиган гидроксидлар кўпчиликни ташкил қиласди. Улар туз билан ишқор орасидаги реакция натижасида ҳосил бўлади:

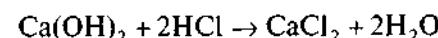


Оксид ва пероксидларнинг хоссалари даврий системанинг даврлари ичida чапдан ўнгта ўтган сари қўйидагича ўзгаради:

асослик хосса → амфотерлик хосса → кислоталик хосса.

Ишқорий, ишқорий-ер металларнинг ҳамда паст оксидланиш даража намоён қиласидиган кўпчилик оралиқ металлар гидроксидларининг хоссалари ҳам юқорида келтирилган схема бўйича ўзгаради.

Гидроксидлар кислоталарда эриганида тузлар ҳосил бўлади;



Бериллий, алюминий, галлий, индий, қалай (II, IV), кўргошин (II, IV), рух хром (III) ва бошқа металларнинг гидроксидлари ва оксидлари амфотер хоссалар намоён қиласди. Амфотер гидроксидлар (ва оксидлар) ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эрийди. Гидроксидлар турли мақсадлар учун кўлланилади.

1.8. СУЛЬФИДЛАР

Олтингугуртнинг металлар ва баъзи металлмаслар (B, P, Si, As ва ҳоказо) билан ҳосил қиласидиган бирикмалари—сульфидларда олтингугуртнинг оксидланиш даражаси —2 га тенг. Металл сульфидларни сульфид кислота H_2S нинг тузлари деб қараш мумкин. Баъзи металларнинг полисульфидлари ёки персульфидлари эса полисульфид кислота H_2S_x нинг тузларидир (бу ерда, $x = 2$ дан 23 гача бўлиши мумкин). Полисульфидлар молекуласида олтингугурт атомлари орасида ковалент S—S ва ион boglaniishi Me—S бўгинлар мавжуд. Агар системада $n(\text{S}) : n(\text{Me})$ нисбат ортиб кетса —S—S— boglaniishi, сони кўпайиб ковалент boglaniishlar улуши ортади ва маҳсулот яримўтказгич хоссаларига эга бўлиб қолади.

Металл сульфидлар кристалл структурага эга; улар деярли юқори температурада суюқланади, ўзига хос ранг нағоён қиласы.

Олинниши. Металл сульфидлар олтингүргүт билан металлнинг бевосита бирикиши ёки металлнинг H_2S билан реакцияга киришиши натижасыда ҳосил бўлади; ундан ташқари металларнинг тузлари эритмаси орқали H_2S ўтказиши билан металл сульфидлар (масалан, CuS , CdS , HgS , PbS , SnS ва ҳоказолар) олиш мумкин. Ишқорий металларнинг сульфидлари (Me_2S лар) ион-ковалент боғланишига эга бўлган содда тузлардир. Улар кўпинча полисульфидлар (масалан, Na_2S_4 , Rb_2S_4 , K_2S_5 ва ҳоказо) ҳосил қиласы. Ишқорий-ер металларнинг сульфидлари жумласига MeS таркиби моддалар киради. Бу группадаги сульфидлар оғир металларнинг тузлари аралашмаси узоқ вақт давомида ёргулек сочадиган **люминесцент** хусусиятга эга бўлади.

f-металлар (лантаноид ва актиноидлар)нинг сульфидлари, асосан, ўзгарувчан таркибга эга бўлади. Уларнинг тузилишида ковалент, металли, ион-ковалентли боғланишлар мавжуд. Уларнинг таркиби мураккаблашганда ковалент боғланиш улуши кучайди; шунинг натижасыда яrimутка-зувчанлик хоссалари кучайиб боради. Кўпчилик лантаноид ва актиноид сульфидларида люминесцентлик хоссалари пайдо бўлади. Церий сульфид Ce_2S_3 дан суюқлантирилган металлар таъсирига вакуумда ниҳоятда чидамли эканлиги сабабли ўтга чидамли буюмлар ясашда кенг фойдаланилади.

Сульфидлар қўлланиладиган соҳалар ниҳоятда кенг. Кўпчилик оралиқ (*d*-) металларнинг, лантаноид ва актиноидларнинг сульфидлари — термик, термоэлектрик, катализик ва бошқа хоссаларидан кенг фойдаланишимиз мумкин. Ишқорий ва ишқорий-ер металларининг сульфидлари (CaS , SrS ва BaS) кўпгина люминофорларнинг асоси сифатида қўлланилади. MgS қўйин суюқланувчан бўлганлиги сабабли ўт ўчириш асбоблари учун юқори температурага чидамли зарурий қисмларнинг материали ҳисобланади. CdS ниҳоятда кучли фотоэлектрик хоссаларга эга.

Селенид ва теллуридлар сульфидлардан кўра кўпроқ ўзгарувчан таркибга эга. Уларнинг кўпчилиги яrimутка-зувчанлик хоссалари туфайли аҳамиятга молик. WS_2 , $NbSe_2$, $TaSe_2$, $MoSe_2$, каби оғир металларнинг диселениидлари қават-қават гексагонал структурага эга бўлганликлари

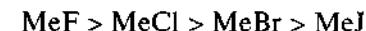
сибабли уларнинг ишқаланиш коэффициентлари жуда кичик бўлади. Шу сабабли, улардан космик техникада юқори шақуум шароитида ишлайдиган аппаратлар учун сурков минериаллари сифатида фойдаланилади.

1.9. ГАЛОГЕНИДЛАР

Галогенларнинг металл ва металлмаслар билан ҳосил қилган бирикмалари **галидлар** деб аталади. Бу бирикмалларда галогеннинг оксидланиш даражаси — 1 га тенг, ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг ҳамда баъзи лантаноидлар ва актиноидларнинг галидларида, асосан, металл билан галоген орасида ион боғланиш ўрин олган. Металлмасларнинг галидларида, асосан, ион-ковалент аралаш боғланишлар мавжуд. Ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг галидлари сувда гидролизга йўлиқмайдиган (фторидлардан ташқари) кристалл моддалардан иборат, чунки бу моддалар кучли кислота ва кучли асосларнинг маҳсулотларидир.

Олинниши. Галидларни олишда бевосита металл билан галоген реакцияга киритилади; ёки водород галогенид кислоталарни металлар, металл оксидлари, гидроксидлари, сульфидлари ва кучсиз кислота тузларига таъсирилайди.

Галидларнинг (айни металл учун) барқарорлиги фторлан йодга ўтган сари пасайиб боради:



Кўпчилик металларнинг хлорид, бромид ва йодидлари сувда яхши эрийди; улар гигроскопик хоссага эга. Бу металларнинг фторидлари сувда ёмон эрийди. Лекин баъзи фторидлар (масалан, AgF ва ишқорий металларнинг фторидлари) сувда яхши эрийди. $AgCl$, $AgBr$, AgI амалда сувда эримайдиган моддалардир.

Галидлар амалий аҳамиятга эга: ош тузи $NaCl$ сода, хлор, ишқор ишлаб чиқаришда, озиқ-овқат саноатида ва кундалик ҳаётда жуда зарур модда. Кумуш хлорид ва кумуш бромид фотографияда ишлатилади; SF_6 — жуда яхши газсимон диэлектрик сифатида қўлланилади ва ҳоказо.

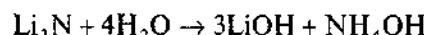
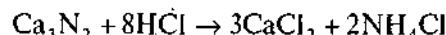
1.10. НИТРИДЛАР ВА КАРБИДЛАР

Электрманфийликлари азотнинг ва углероднинг электрманфийлигидан кичик бўлган элементлар билан азот,

шунингдек, углерод орасида ҳосил бўлган бирикмалари **нитридлар ва карбидлар** деб аталади. Бир элемент ҳосил қилган нитрид ва карбид бир-бирига ўхшаш тузилиш ва хоссалар намоён қиласди. Нитрид ва карбидлар элементнинг Даврий жадвалдаги ўрни ва кимёвий боғланиш турига қараб қўйидаги группаларга бўлинади:

1. Ион боғланишга эга бўлган түзсизмон нитрид ва карбидлар.

Улар жумласига ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг нитрид ва карбидлари киради. Масалан: Li_3N , Ca_3N_2 , Rb_3N , Li_2C_2 , CaC_2 , KC_2 ва ҳоказо. Бу нитридлар кислота ва сув таъсирида ёмирилади, масалан:



Ишқорий металларнинг карбидлари худди графитга ўхшаш қаватма-қават тузилишга эга. Қаватларни углерод атомлари ташкил этади, металл атомлари эса қаватлар орасига жойланади. Бундай карбидлар паст механик бардошлик намоён қиласди.

2. Ковалент нитридлар ва карбидлар (BN, SiC), ион-ковалент нитрид ва карбидлар (Be_3S , Al_4C_3 , Ga_4C_3 , In_4C_3).

BN, AlN, GaN, SiC, B_4C , B_{12}C_3 таркибли нитрид ва карбидларга сув, кислота ва ишқорлар таъсир этмайди. Уларнинг баъзилари ниҳоятда қаттиқ моддалар жумласига киради. Масалан, кремний карбид SiC жуда ҳам қаттиқ модда. Унинг кристалл панжараси худди олмоснинг кристалл панжараси тузилишига ўхшаш.

3. Металлсизмон нитрид ва карбидлар.

Улар жумласига бўш *d*-орбиталларга эга бўлган *d*-металларнинг нитрид ва карбидлари киради. Бундай нитрид ва карбидлар кўп учрайди; улар жуда катта амалий аҳамиятга эга. Уларнинг таркиби ниҳоятда хилма-хил.

I.11. REAGENTLAR

Анорганик моддалар синфларига юқорида кўрсатилган модда группаларидан ташқари кислота, асослар, чўқтирувчи ва эритувчилар ҳамда координацион бирикмалар ва лигандлар киради. Кислота, асослар, координацион бирикмалар ва лигандлар ҳақидаги маълумотлар «Анорганик кимё-

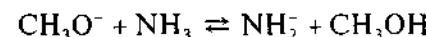
ниги назарий асослари» номли китобда тўлиқ баён этилган; «чўқтирувчи ва эритувчилар» одатда аналитик кимё курсида тўлиқ ўтилади. Шу сабабли уларга тўхталиб ўтирмаймиз.

Барча группалардаги моддалар қандай бўлмасин реакцияида иштирок этиши сабабли анорганик моддаларнинг группалари элемент ва бирикмаларини замонавий кимё либабиётида «реагентлар» деб аташ қабул қилинган.

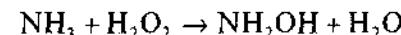
Яна шунун айтиб ўтиш керакки, бир турдаги атом-молекуляр заррачалар, яъни реагентлар кимёвий реакцияларда турли хоссалар намоён қила олади. Улар электрон-донорлик, электрон-акцепторлик, протон-донорлик, протон-акцепторлик заррачалар, кислота ва асос шаклида, координацион бирикмалар ҳосил қилувчилар ва лигандлар, оксидловчи ва қайтарувчи, эритувчи ёки чўқтирувчи моддалар шаклида таъсир кўрсата олади. Бу ўзаро таъсирлардан қайси бирида айни реагентлар устунлик қилишини аниқлаш ва уни муносаб реакция учун қўллаш, унинг таъсир этиш шартларини (температура, босим, эритувчи, концентрация, катализаторларни) билиб олиш муҳим аҳамиятга эга.

Мисол тариқасида аммиакнинг хоссаларини кўздан кечиралий. Аммиак молекулалари асос ва кислота сифатида, қайтарувчи ва оксидловчи, комплекс ҳосил қилувчи ва лиганд каби реакцияга кириши мумкин.

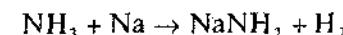
Маълумки, сувдан ташқари эритувчиларда аммиак кислота вазифасини бажаради:



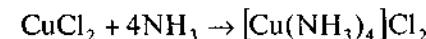
чунки бу реакцияда аммиак молекуласи ўзидан протон беради. Аммиак типик оксидловчилар билан реакцияга киришганида қайтарувчи бўлади:



Аммиак реакцияда оксидловчи сифатида қатнашиши ҳам мумкин:



d-металл тузлари эритмасида аммиак лиганд сифатида иштирок этиб, металларнинг аммиакли координацион бирикмаларини (аммиакатларни) ҳосил қила олади:



Лекин аммиак күпчилик реакцияларда асослик ва лиганд-лик вазифасида қатнашади. Бу икки хусусият одатдаги шароитда юқорида күрсатилғанлар ичидә энг мұхимини ташкил қылади. Бинобарин, аммиакни асослик ва лиганд-лик ролини бажарувчи реагент дейиши мүмкін. Демак, бирор реагентни кимёвий жиҳатдан бирор синфга киритишда у қандай реакцияларда қандай вазифаңи бажара олишига ҳам эътибор беріш керак. Агар атом-молекуляр заррачанинг реакциялардаги иштироки эътиборга олинмаса, у реагентнинг структураси асосида унда маълум кинетик ва термодинамик имкониятлар борлиги ҳақидағина хulosса чиқарыш мүмкін.

I.12. КИМЁВИЙ РЕАКТИВЛАР

Кимёвий анализ ва илмий тадқиқот ишлари ёки лабораториядаги бошқа амалларни бажариш учун ишлатылған юқори (ёки нисбатан юқори) даражадаги тозаликка эга бўлган кимёвий моддалардир. Баъзан анча мураккаб таркибли моддаларнинг эритмалари ҳам кимёвий реактивлар жумласига киритилади. Реактивлар тозалик жиҳатидан қўйидаги 6 хилга бўлинади: 1) маҳсус тоза реактивлар (о.с.ч); 2) кимёвий тоза реактивлар (к.т. — кимёвий тоза); 3) анализ учун тоза реактивлар (а.у.т. — анализ учун тоза); 4) тоза реактивлар (т—тоза); 5) тозаланган реактивлар (очиш.) ва 6) техник маҳсулотлар (техн.).

Реактивнинг давлат стандартлаш ташкилоти (ГОСТ) томонидан йўл қўйилган тозалиги ўша реактив солинган идиш ёки у ўралган қофоз этикеткасига ёзib қўйилади. Реактивлар фақат тозалик жиҳатидангина эмас, балки таркиб ва хизматлари жиҳатидан ҳам бир неча группага бўлинади. Чунончи, анерганик ва органик реактивлар, радиоактив изотоплар билан нишонланган реактивлар, органиканалитик реагентлар, комплексонлар, фиксаналлар, pH-индикаторлар ва ҳоказо. Реактивлар кўпинча унинг тўлиқ рационал номи, нима учун ишлатилиши, қандай эритувчида уни эритиш кераклиги, нисбий молекуляр массаси, суюқланиш температураси, ишлаб чиқарилган вақти, яроқлик муддати ва бошқа тавсифлари ёзib қўйилади. Лекин, баъзан этикеткаларда фақат тузнинг номи

ғириб, ҳатто унинг таркибида неча молекула кристалланған суви борлиги ҳам күрсатилмайдиган ҳоллар ҳам бўлиб туради.

Анерганик реактивларнинг қўпинча рационал ва тўлиқ номлари күрсатилади. Баъзан органик реактивларнинг қисқартирилган номлари ёзилади.

П 6 б ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

II.1. АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Д. И. Менделеев даврий системасининг барча группаларнинг асосији группачаларига *s*-, *p*-элементлар киради.

Металлмаслар инсониятга қадим замонлардан бери маълум; фосфор (XII—XVII асрда) сийдик қолдигидан олинган, мишъяқ XIII асрда олинган, водород XVII асрда, кислород, азот, хлор, теллур XVIII асрнинг охирида кашф қилинган. А. Л. Лавуазье 1789 йилда водород, углерод, фосфор, мишъяқ, азот, теллурни металлмаслар рўйхатига киритган. XIX асрнинг биринчи ярмида бром, йод, селен, кремний ва бор кашф этилди. Фтор ва нодир газлар XIX аср охиридагина эркин ҳолда ҳосил қилинди.

Металлмаслар молекулаларини ташкил этган атомлари ўзаро ковалент боғлар орқали бириккан бўлиб, металлардан шу билан ҳам фарқ қиласи. Металлмасларнинг кристалл панжараси тугунларини, баъзан нейтрал атомлар банд қиласи. Кўпчилик металлмас (C, Si, As, P, Se, Te ва x.к.)лар шундай турдаги кристалл панжаралар ҳосил қиласидилар. Уларнинг панжарасида ҳар қайси атомни куршаган бошқа атомлар сони 8-л га тенг бўлади (*n* — айни металлмас жойлашган группанинг тартиб рақами). Масалан, даврий системанинг олтинчи группасига жойлашган селен ва теллурнинг кристалл панжарасида ҳар қайси атом атрофида иккитадан қўшни атом жойлашади. As, Sb кристалларида эса ҳар қайси атом атрофида учтадан қўшни атом ўрнашган. Бу қонуният Юм-Розери қоидаси билан машхур. Демак, ҳар қайси атом саккиз электрондан иборат барқарор сиртқи қават ташкил қилишга интилади. Бу ҳолларда атомлараро боғланиш валентлик кучлари ҳисобига амалга ошади.

Металлмас атомининг сиртқи қаватидаги электронлар сони ўша элементтега мансуб бўлган группа рақамига мувоғиқ келади. Масалан, IVA группа элементи углероднинг сиртқи қаватида тўртта электрон мавжуд. Шунга кўра, металлмасларнинг **характеристик валентлиги** группа рақамига тенг бўлади. Масалан, фосфор ва мишъяқ учун характеристик валентлик 5 га тенг. Характеристик валентликдан ташқари яна **нохарактеристик валентлик** ҳам мавжуд. Унинг қиймати характеристик валентликдан иккитага кам бўлади. Масалан, азот учун нохарактеристик валентлик 3 га тенг; бу ҳолда беш электроннинг иккитаси бирлашиб «ажралмас жуфт электрон» (баъзан уларни «таксимланмаган» ёки «эркин» электрон жуфт деб ҳам аталади) ҳосил қиласди.

Водород ва гелийдан ташқари барча металлмаслар *p*-элементлар жумласига киради. Водород билан гелий эса *s*-элементлардир. Металлмаслар ўз атомларига электрон биректириб олганида кўп микдорда энергия ажралиб чиқади. Бинобарин, уларнинг электронга мойиллиги катта қийматга эга. Шунингдек, металлмасларнинг электрманфийлиги, яъни молекуладаги атомнинг ўзига электронларни тортиш хусусияти ҳам катта сонлар билан ифодаланади. Металлмасларнинг нисбий электрманфийликлари 1,74 дан 4,1 гача ўзгаради. Бу қийматлар металларнидан анча катта.

Д. И. Менделеев жадвалида ҳар қайси даврнинг бошидан охирига ўтган сари элементларнинг металлмаслик ҳоссалари кучайиб боради: ҳар қайси группа чегарасида эса юқоридан пастга тушган сари бу хосса заифлашади. Металлмаслар оддий ва мураккаб анионлар ҳосил қилиш қобилиятига эга (масалан, Cl⁻, F⁻, Br⁻, J⁻, S²⁻, O²⁻, ClO₄⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, ва ҳоказо). Металлмаслар орасида галогенилар энг юқори электрманфийликка эга. Уларнинг электрманфийлиги фтордан астрага ўтган сайин камаяди.

Металлмаслар водород билан бирикиб, гидридлар ҳосил қиласди, оддий гидридлар уй температурсига газсимон ҳолатда бўлади. VII A группача гидридларининг (масалан, HCl нинг) сувдаги эритмалари кучли кислота хоссасига эга. Улар кислород билан оксидлар ҳосил қиласди; бу оксидлар сув билан реакцияга киришиб кислота ҳосил қиласдилар. Металлмаслар ўзаро бирикканда уларнинг гидрид

(III), оксид (NO), сульфид (CS₂) йодид (AsI₃), карбид (SiC) ва ҳоказо бирикмалари ҳосил бўлади. Металлмаслар металилар билан бирикиб, металларнинг гидрид, оксид, сульфид, нитрид, фосфид, карбид, борид, силицид ва ҳоказо бирикмаларини ҳосил қиласди. Бу бирикмаларда атомлараро ионли, кутбли ва, баъзан ковалент боғланишлар ўзага келиб чиқади. Металлмасларнинг ўзаро ва металлар билан ҳосил қилган бирикмалари жуда катта амалий аҳамиятга эга.

Энди, асосий группача элементлари кимёсига оид умумий қонуниятларини санаб ўтамиз:

1. Бу элементлар атомининг сиртқи қаватидаги электронлар сони группа рақамига тенг (фақат H ва He бундан истиносно).

2. *s*- ва *p*- элементларда валент электронлар ролини сиртқи қават электронлари бажаради:

| Группача | IA | IIA | IIIA | IVA | VIA | VIA | VIIA | VIIIA |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|---|---|---|---|---|---|
| Валент погона конфигурацияси | <i>s</i> ¹ | <i>s</i> ² | <i>s</i> ² <i>p</i> ¹ | <i>s</i> ² <i>p</i> ² | <i>s</i> ² <i>p</i> ³ | <i>s</i> ² <i>p</i> ⁴ | <i>s</i> ² <i>p</i> ⁵ | <i>s</i> ² <i>p</i> ⁶ |

3. Тартиб рақами ортган сари A группача ичидаги атом радиуси катталашиб, ионланиш энергиялари кичиклашади.

4. Тартиб рақами ортган сари давр чегарасида атом радиуси кичиклашиб, ионланиш энергияси катталашиб боради.

5. Тартиб рақами ортган сари давр ичидаги сиртқи *s*- ва *p*- орбиталлар энергиялари орасидаги айирма катталашиб боради:

| Элементлар: | Na | Mg | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|
| <i>s</i> - ва <i>p</i> - орбиталлар энергиялари орасидаги айирмалар, эВ. | 2,1 | 2,7 | 4,5 | 5,2 | 5,6 | 9,8 | 11,6 | 13,5 |

6. Асосий группача элементларининг оксидланиш даражалари давр ичидаги қуйидагича ўзгаради:

II A ва III A группача элементлари учун оксидланиш даражалари ҳамма вакт тегишли равишда +1, +2 ва +3 га тенг.

IV A группача элементларида оксидланиш даражаси +4, +2 ва -4 га, VA группачада +5, +3, -3 га ва VI A группачада +6, +4 ва -2 га тенг бўлади.

VIIA группача элементлари учун оксидланиш даражасы +1, +3, +5; +7 ва -1 (фторда фақат -1, аstatда +5, +7, -1) га тенг бўлади.

VIIIA группада элементларидаги оксидланиш даражаси нолга (He, Ne, Ar); +2 ва +4 га (Kr); +2, +4, +6, +8 га (Xe, Rn) тенг.

7. Асосий группача элементларининг атомлари кислотролли ва фторли координацион бирикмаларда асосан 2, 3, 4 ва 6 га тенг координацион сонларни намоён қиласди.

8. Кимёвий боғланиш давр чегарасида аввал ион боғланшили, кейин кутбли-ковалент ва ниҳоят кутбсиз ковалент хусусиятли бўлиб қолади. NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 , PCl_5 , SCl_2 ва Cl_2 қаторида бу ҳол яққол кўринади.

II. 2. ВОДОРОД

Элементлар кимёсини ўрганишда биз Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар Даврий системаига асосланамиз, яъни элементларни Даврий система группалари бўйича баён қиласми; аввал водород, ундан кейин VIIA группача элементларидан бошлаб, сўнгра VIA, VA, IVA, IIIA группачалардаги s , p — элементлар хоссаларини баён этишга ўтамиз; нодир газларни ҳам шу қисмда ўрганамиз. Охирида металларнинг умумий тавсифидан кейин IB, IIIB, IIIIB, IVB, VB, VIIB, VIIIB, VIIIIB группалардаги d - ва f -элементлар хоссаларига тўхтalamиз.

Элементлар кимёсининг мазмунини «Анорганик кимёнинг назарий асослари» номли китобда баён этилган назарий тасаввурлар асосида тушунирамиз.

Водороднинг Даврий системадаги жойлашган ўрни ҳақида иккита ҳолат маълум. Бир томондан, бу элементнинг ташқи (валент) поғонасида битта электрон бўлиши унинг биринчи групнинг бош группача элементларига ўхшашигини акс эттираса, унинг кўпчилик физик хоссалари уни VIIA группача элемент (галоген)ларга ўхшашигини акс эттиради. Водороднинг НЭМ қиймати (2,1 бирлиқ) энг НЭМ(F)-4,1 элемент билан электрманфийлиги энг кичик бўлган элемент {НЭМ(Fr)-0,7} оралигини эгаллайди. Шу сабабли, бу элемент бирикмаларида оксидланиш даражаси +1 ва -1 ҳолатларда бўлишини кутиш асосида у катион ёки анион ҳолида бўлиши мумкин. Водороднинг

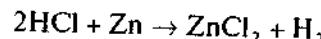
металлар билан ҳосил қилган бирикмалари гидридлар деб номланади, металлмаслар билан ҳосил қилган бирикмалариши катион вазифасини бажаради ва уларни анион вазифасини бажарадиган элементлар орқали (галогенводородлар HgAl , халькогенидлар H_2S , H_2Se , H_2Te ва бошқалар) номланади. Водороднинг металлмаслар билан ҳосил қилган бирикмаларида баъзан оксидланиш даражаси манжифий бўлган элементлар умумий қабул қилингандан четлапшири ҳолда (масалан, H_3N ўрнига NH_3 , H_4C эмас CH_4 ҳолида) ёзилади.

Водород даврий системадаги биринчи элемент бўлиб, унинг атоми ниҳоятда содда тузилишга эга, атоми таркибида 1 та протон ва 1 та электрон мавжуд бўлиб, улар бир-бирига ўзаро тортишув кучи орқали боғланган. Водороднинг электрон конфигурацияси $1s^1$. Водород атоми (гелий $1s^2$) ҳам бошқа элементлар атомлари тузилишидан фарқли ўлароқ, ядро билан электрон орбитали орасида тўсик вазифасини бажарадиган электрон қобиқларга эга эмас; водород атомида валент электрон бевосита атом ядроси атрофида ҳаракатланади; уни ядро ўзига мустаҳкам тортиб туради, шу сабабли водороднинг (гелийнинг ҳам) ионланиш потенциали катта қийматга, яъни 13,6 эВ га, гелийники эса 24,59 эВ га тенг (III.1-жадвал 41-бетда). Водороднинг нисбий атом массаси 1,008. Водород кайнотсимметрик элементлар жумласига киради, $1s^1$ -орбитал фақат водород атомида учрайди. Водороднинг учта изотопи маълум. Биринчisi — протий (${}_1^1\text{H}$), иккинчиси — дейтерий (D ёки ${}_1^2\text{H}$) ва учинчиси — тритий (T ёки ${}_1^3\text{H}$). Протий ва дейтерий — тургун изотоплар бўлиб, тритий ярим емирилиш даври 12,42 йил бўлган радиоактив изотопдир. Унинг нисбий атом массаси 3 га тенг. Уларнинг таркиби қуйидагича: Н да биттадан протон ва электрон; ${}_1^2\text{H}$ да биттадан протон, нейтрон ва электрон бор; ${}_1^3\text{H}$ да битта протон, иккита нейтрон ва битта электрон мавжуд. Табиий водород бирикмаларида протийнинг микдори дейтерий микдоридан 6800 марта ортиқ ёки дейтерий микдори 0,015% ни ташкил қиласди. Табиий водородда ${}_1^3\text{H}$ микдори ниҳоятда кам; у атмосферанинг юқори қаватларида Коинот нурлари таъсирида содир бўладиган ядро реакциялари жараёнида уз-

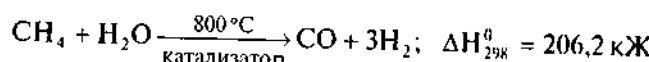
луксиз ҳосил бўлиб туради; унинг миқдори $20,4 \cdot 10^{-17}\%$ га яқин бўлиб β -радиоактивлик намоён қиласди.

Водород Коинотда энг кўп тарқалган элемент бўлиб у Қуёш ва юлдузлар массасининг ярмини ташкил қиласди. Ерда унинг моль фоизи 3 га тенг. Қуёш системасининг улкан сайдерлари Юпитер ва Сатурн асосан водороддан иборат. Бошқа сайдерлар, кометалар ва юлдузлараро газ туманликларида ҳам водород бор эканлиги аниқланган. Ерда водород биримга ҳолда сув, қор ва музыклар таркибида жуда кўп учрайди. Сувнинг таркибида 11,11% водород бор.

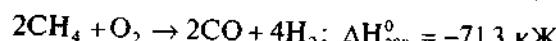
Олинниши. Лабораторияда водород олиш учун рух металига кислота таъсир эттирилади:



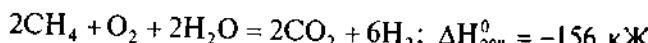
Саноатда водород табиий газлардан, сув газидан, сувни электролиз қилиш, кокс гази, нефтни қайта ишлишда ҳосил бўладиган газлардан олинади. Масалан, табиий газ таркибида метан 800 °C да катализатор (никель) иштирокида сув буғи билан реакцияга киритилса, водород ҳосил бўлади:



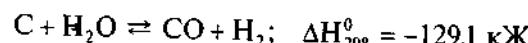
метаннинг чала оксидланишидан CO билан H_2 ларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



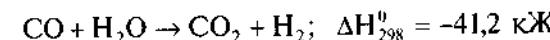
Саноатда водород асосан метанни кислород ва сув буғи орасидаги реакцияси асосида олинади:



Шунингдек, сув буғини чўғланган коксга таъсир эттириш (конверсия) усули билан олинади: 1000 °C да кокс билан сув буғи орасида қуйидаги мувозанат қарор топади:



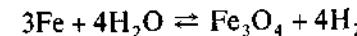
Ҳосил бўлган аралашма ($\text{CO} + \text{H}_2$) сув гази дейилади. Сув газидан H_2 ни ажратиб олиш учун газлар аралашмаси ($\text{CO} + \text{H}_2$) катализатор (Fe_2O_3) устидан ўтказилади:



Натижада $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (ва озгина CO) таркибли аралашма олиниди. Бу аралашма босим остида сувда эритилади (CO_2 ёритмага ўтади). Бальзан аралашма суюқ ҳаво билан қаттиқ совитилади, бунда CO_2 қаттиқ ҳолатга ўтади. CO дан водородни тозалаш учун газлар аралашмаси иссиқ натрий ишқор эритмасига (ёки Cu_2Cl , нинг амиакли эритмасига) юборилади. Натижада CO ютилади, чунки NaOH билан

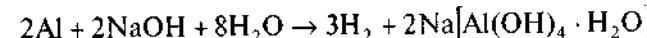
CO бирикиб $\text{Na} - \text{O} - \text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{matrix}$ таркибли натрий формиатни ҳосил қиласди.

Чўғланган темирга сув буғи таъсир эттириш усули:



чинни ёки темир қувурга жойланган темир қириндиси ёки михларга юқори температурадаги сув буғи юбориш билан амалга оширилади. Лекин бу усул у қадар катта аҳамиятта эга эмас.

Ишқорга алюминий ёки кремний таъсир эттириш усули:

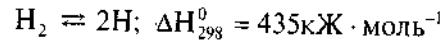


Аэростатларни водород билан тўлдиришда шу усулдан фойдаланилади.

Хоссалари. Водород атоми жуда содда тузилган бўлишига қарамай, бир неча ҳолда, чунончи, эркин водород атомлари (H) ҳолида, молекулалар (H_2 , D_2 , T_2) ҳолида мусбат зарядли молекуляр ион (H_2^+), манфий зарядли молекуляр ион (H_2^-), мусбат зарядли оддий ион (H^+) ва манфий зарядли оддий ион (H^-) ҳолида намоён бўла олади. Булар ичиза энг барқарори газ ҳолатда H_2 ва эритмаларда H^+ дир.

Водород молекуласи жуда мустаҳкам, кам қутбланувчан, ёнгил ва харакатчан кичик заррачадир. Шу сабабди водород ниҳоятда паст температурада (-259°C) суюқланиди ва $-252,6^\circ\text{C}$ да қайнайди (бу жиҳатдан водород фагат гелийдан кейин туради); водород сувда ва органик эритувчиларда оз эрийди. Қаттиқ водород гексагонал крис-

талл панжарага эга. Влодород молекулалари фақат 2000 °С дан юқоридагина атомларга парчалана бошлайды:



Атомар (атом ҳолатидаги) водород одатдаги водородни мильтилловчи электр разряд орқали ўтказиш натижасида ҳосил бўлади. Атомар водород молекуляр водородга қаранганд бир неча марта активдир. Атомар водород ёлғиз электронли система бўлиб, у ўз электронини бошқа модда атомининг электрони билан жуфтлаштиришга жуда мойилдир. Атомар водород бевосита фосфор билан, олтингурт, мишъяк ва ҳатто симоб билан бирикади. Мис, висмут, қўрошин ва кумуш оксидлари атомар водород таъсирида (одатдаги шароитда) қайтарилади. Атомар водород кислород билан паст температурада водород пероксид ҳосил қиласди.

Атомар водород бир атомининг иккинчи атоми билан бирекишиш реакцияси, рекомбинация жараёнида $H + H \rightleftharpoons H_2 + 435 \text{ кЖ}$ акралиб чиқадиган энергияни бирор модда ёки идиш девори ютиб, қаттиқ қизийди. Бу ҳодисага асосланаб Ленгмюр атомар водород горелкасини кашф этган.

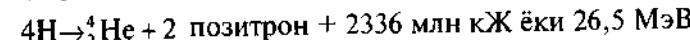
Атомар водород кўпчилик металларда осонлик билан эрийди. Бунинг натижасида қотишмалар, қаттиқ эритмалар ёки кимёвий бирикмалар ҳосил бўлади. Ўзида водород эритган металл эса мўрт бўлиб қолади.

Молекуляр водород H_2 VIIIБ группа металларida ҳам яхши эрийди. Водороднинг *d*-элементларга сингишидан қотишмалар ҳосил бўлади. Масалан, I ҳажм палладий одатдаги температурада 900 ҳажмгача водородни эрита олади. Бу жараёнда палладийнинг ҳажми 3,5% катталашади.

Хисоблашлар кўрсатишича, палладий ичиде водороднинг босими бир неча миллион кПа га етади. Бундан катта босимда водород металл ҳолатида бўлиши керак. Бинобарин, $Pd - H$, системасида Pd_2H таркибли бирикма ҳосил бўлади. Молекуляр водород **пара**- ва **ортоводород** деб атадиган икки модификацияда бўла олади. Агар H_2 молекуласидаги иккала протон ўз ўки атрофида бир хил йўналишда айланса, улар параллель спинларга эга бўлади. Бу **ортоводород** ҳолатига мувофиқ келади. Протонлар ўзларининг ўқлари атрофида қарама-қарши йўналишларда ай-

ланса, антипараллел спинли система вужудга келади. Бу система **пароводород** деб юритилади. Ортовород ва параводородлар бир хил кимёвий хоссалар намоён қиласди, лекин улар баъзи физик хоссалари билан (аллотропик шакллар) бир-биридан фарқ қиласди.

Водород кимё саноатида кенг қўлланилади, у аммиак синтезида, суюқ ўсимлик мойлардан қаттиқ ёғ ҳосил қилиш ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади. Атом техникисида протий, дейтерий ва тритий янги хил ядролар синтез қилиш учун ишлатилади. Масалан, протонлардан 10-20 млн градусда гелий ядроларини синтез қилишда кўп миқдорда энергия акралиб чиқади:



Водород бомба портлашида содир бўладиган термоядро жараёнида ҳам водороднинг дейтерий ва тритий изотоплари иштирок этади. Бундан ташқари водород жуда паст ва жуда юқори температурулар ҳосил қилиш учун ҳам ишлатилади. Атомар водород ёнгандага 3000 °С га қадар юқори температура ҳосил бўлади.

II.3. ВОДОРОДНИНГ БОШҚА ЭЛЕМЕНТЛАР БИЛАН ҲОСИЛ ҚИЛГАН БИРИКМАЛАРИ. ГИДРИДЛАР

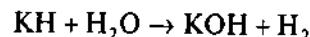
Таркибидаги бирор элемент ва водород бўлган бирикмалар гидридлар деб аталади. Улар энг оддий бирикмалар жумласига киритилиши керак, чунки водород атоми бошқа барча атомларга қарангандаги оддий тузилишга эга. Гидридлар ҳам жуда кенг қўлланилади; баъзи гидридларнинг тузилишини ўрганиш натижасида кимёвий боғланиш тўғрисидаги назарий тасаввурлар анча бойиди.

Гидридлар бешта группага бўлинади: 1) тузсимон, 2) оралиқ, 3) металлсимон, 4) полимер ва 5) учувчан гидридлар. Бундай синфларга бўлиш гидридларнинг ташки кўриниши ва физик хоссаларига асосланган.

Д. И. Менделеев Даврий системасининг асосий группача элементлари ҳосил қиласди гидридларни қўйидаги уч синфга бўлиб ўрганилади: 1) тузсимон, 2) учувчан ва 3) полимер гидридлар. Буларнинг ҳар бирига қисқача тўхтабиб ўтамиш.

Тузсимон гидридлар ишқори- ва ишқорий-ер металларнинг гидридлари. Уларнинг умумий формуласи $M^{+}H^{-}$ ва $M^{2+}(H^{-})_2$. Бу гидридларда металл билан водород орасида

ион боғланиш мавжуд (лекин LiH даги боғланиш қутбلى ковалент хоссага эга). Гидридлар ўтга у қадар чидамли эмас. Ишқорий металларнинг гидридлари (LiH дан мустасно) қиздирилса, $200\text{--}450^\circ\text{C}$ даёқ водород ва металлга ажралади; ишқорий-ер металларнинг гидридлари эса $600\text{--}700^\circ\text{C}$ да парчаланади. LiH га келсак, у 680°C да парчаланмай суюқланади. Тузсимон гидридлар сув таъсирига чидамсиз. Масалан:



бунда гидрид қайтарувчи сифатида реакцияда қатнашади.

Ишқорий металлар гидридларининг ҳосил бўлиш стандарт иссиқликлари юқори (масалан, LiH учун $\Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ларники эса мос равишида $-196,65; -175,73$ ва $-171,54 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Бундай бирималарда H^- радиуси $0,15 \text{ нм}$ га яқин, бу қиймат водород атоминикидан $2,8$ марта катта бўлиши электронлар орасидаги итаришув кучлари катталигидан дарак беради. Қуйида келтирилган қийматлар ҳам ион табиатли гидридларда H^- нинг кучли қайтарувчи хоссага эга эканлигини тасдиқлади:

| Реакция тuri | оксидловчининг потенциали, В |
|---|------------------------------|
| $2\text{H}^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_{(r)}$ | 2,25 |
| $\text{H}_{(r)} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+ (\text{C} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль})$ | 0,41 |
| $2\text{H}_{(r)} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$ | 0,0 |

Учувчан гидридлар. Бу гидридларнинг сони тузсимон гидридлар сонига қараганда анча кўп. Даврий системадаги IVA, VA, VIA ва VIIA групачалар элементлари учувчан гидридлар ҳосид қилади. Бу гидридларда элемент билан водород орасида ковалент боғланиш вужудга келади. Ковалент гидридларда элементларнинг оксидланиш даражаси +4 дан -1 гача бўлади. Углерод ва кремний жуда кўп бинар гидридларни ҳосил қилади. Тузсимон гидридлар ҳосил бўлганда ҳамма вақт иссиқлик ажралиб чиқади, лекин баъзи элементларнинг учувчан гидридлари синтез қилинганда эса иссиқлик ютилади. Бу гидридлар ҳосил бўлиш иссиқликларининг қийматлари групачалар ичida юқоридан пастга тушган сари камаяди. Ҳосил бўлиш иссиқликлари кичик (ёки манфий) қийматга эга бўлган бирималар термик жиҳатдан бекарор бўлади. Шу сабабли учув-

чан гидридларнинг ҳаммасини ҳам бевосита синтез қилиш мумкин бўлавермайди.

Учувчан гидридларнинг суюқланиш ва қайнаш температуралари ҳам турлича. Чунончи, даврий системанинг групачалари ичida гидридларнинг суюқланиш ва қайнаш температуралари гидридларнинг молекуляр массалари ортган сайин юқорилашиб боради. Лекин HF , H_2O , NH_3 лар бу қоидага бўйсунмайди, чунки бу бирималарнинг молекулалари катта диполь моментга эга бўлган кутбли заррачалардир. Улар ўзаро водород боғланиш орқали ассоциланган йирик маҳсулотлар ҳосил қилади. Масалан: $\text{H}-\text{F}\cdots\text{H} - \text{F}\cdots$

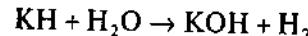
VIA ва VIIA групачалар гидридларининг сувли эритмалари кислоталик хоссаларини намоён қилади.

VА групача гидридларидан фақат NH_3 ва PH_3 асос хоссаларига эга: шунда ҳам PH_3 — фосфин ҳиҳоятда кучиз асосдир. У фақат кучли кислоталардангина протонларни тортиб олади. Масалан:



VА групачанинг қолган гидридлари, шунингдек, IVA группа гидридлари, ўзларига протон қўшиб ололмайди. Бор ҳамда галлий элементларининг энг содда гидридлари B_2H_6 ва Ga_2H_6 таркибга эга. Бу турдаги ковалент гидридларни IV—VII групанинг бош групачасидаги элементлар ҳосил қилади, уларда водород катион сифатида бўлади (яъни гидрид ҳосил қилувчи элементларнинг НЭМ лари водороднидан катта), уларнинг таркиби EH_4 , EH_3 , EH_2 ва EH га жавоб беради. Бундай гидридларнинг таркибидаги элементларнинг НЭМ қийматлари кичик бўлса ҳам, масалан, SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 ва элементларнинг оксидланиш даражаси -4 (элементларнинг НЭМ лари мос равишида 1,9; 1,8; 1,8), PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 ларда элементларнинг оксидланиш даражалари -3 (элементларнинг НЭМ лари мос равишида 2,2; 2,0; 1,9; 1,9) бўлади. Ҳар бир группа охирида жойлашган элементларнинг гидридлари деярлик нотурғун, масалан, PbH_4 , PoH_2 , AtH лар олинмаган, BiH_3 эса ҳосил бўлибоқ парчаланиб кетади. Кимёвий боғ табиати ковалент хусусиятга эга бўлган гидридлари сувда эрувчанилиги жуда ёмон (CH_4 , SiH_4 ва бошқалар), лекин улар кутбсиз органик эритувчиларда яхши эрийди. Кимёвий боғнинг кутб-

ион боғланиш мавжуд (лекин LiH даги боғланиш қутбلى ковалент хоссага эга). Гидридлар ўтга у қадар чидамли эмас. Ишқорий металларнинг гидридлари (LiH дан мустасно) қиздирилса, 200–450 °C даёқ водород ва металлга ажралади; ишқорий-ер металларнинг гидридлари эса 600–700 °C да парчаланади. LiH га келсак, у 680 °C да парчаланмай суюқланади. Тузсимон гидридлар сув таъсирига чидамсиз. Масалан:



бунда гидрид қайтарувчи сифатида реакцияда қатнашади.

Ишқорий металлар гидридларининг ҳосил бўлиш стандарт иссиқликлари юқори (масалан, LiH учун $\Delta H^\circ = -92 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, Ca, Sr, Ba ларни эса мос равища –196,65; –175,73 ва –171,54 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Бундай бирималарда H^- радиуси 0,15 нм га яқин, бу қиймат водород атоминикидан 2,8 марта катта бўлиши электронлар орасидаги итаришув кучлари катталигидан дарак беради. Куйида келтирилган қийматлар ҳам ион табиатли гидридларда H^- нинг кучли қайтарувчи хоссага эга эканлигини тасдиқлади:

| Реакция тури | оксидловчининг потенциали, В |
|--|------------------------------|
| $2\text{H}^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}_{(r)}$ | 2,25 |
| $\text{H}_{(r)} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$ ($C = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$) | 0,41 |
| $2\text{H}_{(r)} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$ | 0,0 |

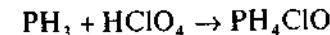
Учувчан гидридлар. Бу гидридларнинг сонига қараганда анча кўп. Даврий системадаги IVA, VA, VIA ва VIIA группачалар элементлари учувчан гидридлар ҳосид қилади. Бу гидридларда элемент билан водород орасида ковалент боғланиш вужудга келади. Ковалент гидридларда элементларнинг оксидланиш даражаси +4 дан –1 гача бўлади. Углерод ва кремний жуда кўп бинар гидридларни ҳосил қилади. Тузсимон гидридлар ҳосил бўлганда ҳамма вақт иссиқлик ажралиб чиқади, лекин баъзи элементларнинг учувчан гидридлари синтез қилинганда эса иссиқлик ютилади. Бу гидридлар ҳосил бўлиш иссиқликларининг қийматлари группачалар ичida юқоридан пастга тушган сари камаяди. Ҳосил бўлиш иссиқликлари кичик (ёки манфий) қийматга эга бўлган бирималар термик жиҳатдан бекарор бўлади. Шу сабабли учув-

чан гидридларнинг ҳаммасини ҳам бевосита синтез қилиш мумкин бўлавермайди.

Учувчан гидридларнинг суюқланиш ва қайнаш температуралари ҳам турлича. Чунончи, Даврий системанинг группачалари ичida гидридларнинг суюқланиш ва қайнаш температуралари гидридларнинг молекуляр массалари ортган сайнин юқорилашиб боради. Лекин HF, H_2O , NH_3 лар бу коидага бўйсунмайди, чунки бу бирималарнинг молекулалари катта диполь моментга эга бўлган кутбли заррачалардир. Улар ўзаро водород боғланиши орқали ассоциланган йирик маҳсулотлар ҳосил қилади. Масалан: $\text{H}-\text{F}\cdots\text{H} - \text{F}\cdots\text{H}$

VIA ва VIIA группачалар гидридларининг сувли эритмалари кислоталик хоссаларини намоён қилади.

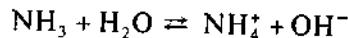
VA группача гидридларидан фақат NH_3 ва PH_3 асос хоссаларига эга: шунда ҳам PH_3 — фосфин, ниҳоятда кучиз асосдир. У фақат кучли кислоталардангина протонларни тортиб олади. Масалан:



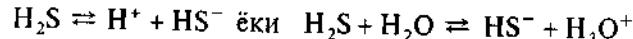
VA группачанинг қолган гидридлари, шунингдек, IVA группа гидридлари, ўзларига протон қўшиб ололмайди. Бор ҳамда галлий элементларининг энг содда гидридлари B_2H_6 ва Ga_2H_6 таркибга эга. Бу турдаги ковалент гидридларни IV–VII группанинг бош группачасидаги элементлар ҳосил қилади, уларда водород катион сифатида бўлади (яъни гидрид ҳосил қилувчи элементларнинг НЭМ лари водороднидан катта), уларнинг таркиби EH_4 , EH_3 , EH_2 ва EH га жавоб беради. Бундай гидридларнинг таркибидаги элементларнинг НЭМ қийматлари кичик бўлса ҳам, масалан, SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 ва элементларнинг оксидланиш даражаси –4 (элементларнинг НЭМ лари мос равища 1,9; 1,8; 1,8), PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 ларда элементларнинг оксидланиш даражалари –3 (элементларнинг НЭМ лари мос равища 2,2; 2,0; 1,9; 1,9) бўлади. Ҳар бир группа охирида жойлаштан элементларнинг гидридлари деярлик нотурғун, масалан, PbH_4 , PoH_2 , AtH лар олинмаган, BiH_3 эса ҳосил бўлибоқ парчаланиб кетади. Кимёвий боғ табиати ковалент хусусиятга эга бўлган гидридлари сувда эрувчанлиги жуда ёмон (CH_4 , SiH_4 ва бошқалар), лекин улар кутбсиз органик эритувчиларда яхши эрийди. Кимёвий боғнинг кутб-

лилиги ортиши билан гидридларнинг сувда эрувчанилиги ҳам сезиларли даражада ортади, улар сувда электролитик диссоциланади ва гидридлари кислота-асос хусусиятларини намоён қиласди.

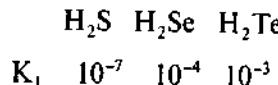
V A группачанинг гидридлари сувли мұхитда әритувчи билан реакцияга киришганды асослик хусусиятларини намоён қиласди, масалан:



Боғ табиати қутблери құлган VI A группача элементларининг гидридлари эса диссоциланганда кислоталик хусусиятта эга бұлади:



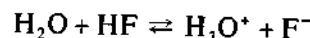
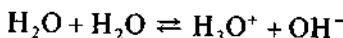
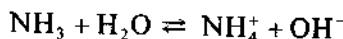
Шу группачадаги элементлар гидридларининг кислоталик хоссаси юқоридан паста үтиш тартибда ортиб боради:



VI A группачанинг галоидводородлари (HCl , HBr , HI) сувдаги әритмалари кучли кислоталик хоссасини намоён қиласидар. Бу қаторда H-gal боғининг қутблелігі ортиб борищи ва барқарорлығы камайиб бориши туфайли кислоталик хусусияти ортиб боради.

II даврдаги V—VII группалардаги асосий группача элементларининг гидридлари (NH_3 , H_2O , HF) кейинги даврлардаги айни группачаларнинг гидридларидан кескин фарқ қиласди, бунга асосий сабаб уларнинг водород боғи ҳисобига кучли ассоциланган қолатнинг пайдо бўлишидир.

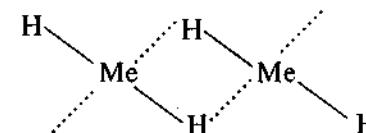
Юқорида келтирилган учта гидриднинг сувли әритмалардаги диссоциланиши уч хил бўлишини қуидаги тенгламалардан кўриш мумкин:



Бу моддаларда N—H, O—H ва F—H боғларининг қутблелігі ортиб боради, биринчисида азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти сувнинг мусбат қутбли водород иони билан мустаҳкам донор-акцептор боғ ҳосил қиласди, H—F даги протон сувнинг кислород атоми билан шундай боғ ҳосил қиласди, ҳосил қулган F^- ионида заряд зичлиги катта бўлиши туфайли HF молекуласи билан HF_2^- нинг ҳосил қилиниши, бу модда H^+ әритмасида эркин H^+ ионлари миқдорининг камайишига олиб келади, яъни HF әритмасида H^+ ионлари миқдори нисбатан камаяди,

Баъзи гидридлар, масалан, $(\text{BeH}_2)_x$, $(\text{BH}_3)_x$, $(\text{MgH}_2)_x$, $(\text{AlH}_3)_x$ лар полимер қолатига ўтиши натижасида водород атоми иккита күшни марказий элемент билан боғланиши натижасида димер ёки полимер тузилиш пайдо бўлади. Бундай қолат, асосан, қўзғалган қолатдаги атомнинг валент қобигида бўш орбиталь бўлганда, яъни мономер гидрид электрон етишмаган молекула ҳосил қилганда содир бўлади.

Полимер гидридлар. Be, Mg, Al, In, Ti каби элементлар полимер гидридлар ҳосил қиласди. Уларнинг формуулаларини $(\text{BeH}_2)_n$, $(\text{TiH}_2)_n$ шаклида ёзиш мумкин. Бериллий, магний ва бошқа гидридларининг тузилиш формулаларини қуидагича ёзиш мумкин:



Бу формулада $\text{Me} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{In}$. Та элементлари бўлиши мумкин. Бу бирикмаларда боғланишлар сони боғловчи электрон жуфтлар сонидан ортиқ бўлганлиги учун уларни электронга тақис бирикмалар деб юритилади.

Иккинчи группага таалтуқли бўлган гидридлар оралиқ, d -элементлар ҳосил қиласидар, улардаги боғланиш табиати металларга хос бўлган боғланиш билан тавсифланади, уларнинг кўпчилигига водород металл кристалл панжарасига сингиган қолатда бўлади, таркибида водород атомлари сони кўп бўлмайди, масалан; ЭН , ЭН_2 , байзан эса ЭН_3 бўлади. Водород атоми октаэдр тузилишга эга бўлган металлар кристалл панжараларининг бўшлиқларида (бу ҳолда уларнинг

формуласи ЭН бўлади), ёки тетраэдр кристалл панжарасидаги бўшлиқларда жойлашади (бунда уларнинг таркиби ЭН₂ бўлади), бу иккала ҳолатлардаги бўшлиқларга жойланиши ҳам мумкин (уларнинг формуласи ЭН₃ бўлади).

Амалда кристалл панжаралардаги бўшлиқларни эгалаш даражаси максимал қийматга етмай қолиши натижасида бертолидлар (ЭН_{1..n}, ЭН_{2..n}, ЭН_{3..n}) нинг ҳосил бўлиши кузатилади. Умуман олганда *d*-қобиқларида электронлари кам бўлган элементлар даврий системанинг чап томонида жойлашган ва улар ўзларига кўпроқ водородни сингдириши кузатилади.

Лантаноидлар ва актиноидлар кўпинча таркиби ЭН₃ (бъзилари, масалан PrH₂ ва RuH₂ ларни ҳосил қиласи), Ti ва Zr лар таркиби ЭН₂ га яқинлашиб борадиган истихометрик биримлар ҳосил қиласи, V ва Hf лар эса таркиби ЭН га яқинлашиб келади. Даврий жадвалнинг ўнг томонидаги *d*-элементларнинг гидридлари таркибida водород микдори жуда кам, стехиометрияга жавоб бермайдиган таркибга эга. Нодир металлар орасида палладий ўзининг ҳажмига қараганда 800—900 марта кўпроқ ҳаждаги водородни сингдирганда ҳам формуласи PdH_{0.8} га яқинлашади. Мис, кумуш рух турғун бўлмаган CuH, AgH ва ZnH₂ ларни ҳосил қиласи.

III боб

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIIА ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

III. 1. VIIА ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

VII группа ҳам бош ва ёнаки группачалардан ташкил топган. Бош группачага галогенлар (фтор-F, хлор-Cl, бром-Br, йод-J), астат -At ҳамда водород киритилади. VIIБ группачага марганец группачаси — Mn, техниций — Te ва рений — Re киради.

VII группа элементлари атомларнинг сиртқи ва сиртқидан олдинги қобиқ тузилиши асосида қуйидаги группачаларга бўлинади.

- 1) типик элементлар группачаси (водород, фтор, хлор);
- 2) бром группачаси (бром, йод, астат);
- 3) марганец группачаси (марганец, технеций ва рений).

Галоген сўзи юнонча «галос» (туз) ва «генодос»¹ туғдирувчи) сўзларидан келиб чиқсан.

Галогенларнинг дастлабки тўрттаси табиатда анчагина тарқалган, сўнгги галоген — астат эса табиий радиоактив емирилишларнинг оралиқ маҳсулотдари таркибида учрайди; у сунъий равишда, ядро реакциялари ёрдамида ҳосил қилинади. Галогенларнинг даврий системада нодир газлар яқинида жойлашиши уларнинг кимёвий хоссаларида акс этади. Галоген атомларининг сиртқи поғонасини еттидан электрон ($s^2 p^5$) бўлиши сабабли галоген атоми ўзига яна битта электрон бириктириб олиб, ўзининг сиртқи поғонасини саккиз электронли ($s^2 p^6$) октет конфигурацияга ўтказишга интилади. Галогенларнинг ҳаммаси ҳам эркин ҳолатда кучли оксидловчилар бўлиб, айниқса фтор бизга маълум бўлган барча оксидловчилар орасида энг кучлиси ҳисобланади. Галогенлар групачасининг биринчи аъзоси фтор — бошқа галогенлардан бирмунча фарқ қиласи. У кайносимметрик элемент бўлиб, фақат —1 га тенг бўлган оксидданиш даражасига эга. Унинг кислородли бирикмаси F₂O да ҳам фторнинг оксидланиш даражаси —1 дир. Шунинг учун F₂O нинг номи *кислород фторид* деб юритилади. Фторнинг водородли бирикмаси водород фторид — H₂F₂ сувда яхши эрийдиган суюқлик. Водород фторид сувдаги эритмасида икки босқичда ионларга ажралади. Унинг биринчи босқичи худди ўртacha кучдаги кислоталарнинг ионларга ажралишидек бўлиб, иккинчи босқичи эса кучсиз кислоталарнинг диссоциланиши кабидир. Шу сабабли фторид кислотани ўртacha кучдаги кислоталар қаторига киритиш мумкин.

Хлор, бром ва йод ўзларининг кўпчилик бирикмаларида —1 га тенг оксидланиш даражасини намоён қиласи. HCl, HBr ва HJ нинг сувдаги эритмалари кучли кислоталар бўлиб, HCl дан HJ га ўтган сайин кислотанинг кучи ортиб боради, чунки Cl⁻ Br⁻ — J қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин ионнинг заряди ўзгармагани ҳолда радиуси катталаша боради. Шу сабабли HCl, HBr ва HJ нинг қайтарувчилик хоссалари ҳам шу қаторда кучайиб боради.

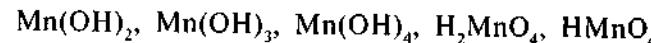
Хлор, бром ва йод ўз бирикмаларида +1 дан +7 га қадар оксидланиш даражаларни ҳам намоён қила олади.

Уларнинг муҳим гидроксидлари қуйидагилардан иборат:

Э^{+1} учун HClO , HBrO , HJO
 Э^{+3} учун HdO_2 , HBrO_2 , HJO_2
 Э^{+5} учун HClO_3 , HBrO_3 , HJO_3
 Э^{+7} учун HClO_4 , HBrO_4 , H_5JO_6

Келтирилган горизонтал қаторда кислоталарнинг кучи камаяди, вертикал қаторда эса ортиб боради. Кейинги ҳолат, айниқса, хлорнинг кислородли кислоталарида кучли ифодаланган, чунончи HClO_4 нюхоятда кучли кислота; HJO — амфотер хоссаларни намоён қилади.

VIIБ группача элементлари — марганец Mn, технеций Tc, рений Re атомларининг сиртқи қаватидан иккитадан s-электронлар, сиртқи қаватидан олдинги қаватидан эса 13 та электрон бор (иккитаси s-электрон, олтитаси p-электрон ва бештаси d-электрон). Улар +2 дан +7 га қадар бир неча оксидланиш даражаларини намоён қилади. Марганецнинг оксидланиш даражалари +2, +3, +4, +5, +6, +7. Уларга мувофиқ келадиган гидроксидлар формулалари:



Бу қаторда чапдан ўнгга ўтган сайин бирикмаларнинг кислотали хоссалари кучайиб боради. Чунончи; $\text{Mn}(\text{OH})_2$ -асос, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ -кучсиз амфотер хоссалар намоён қиладиган жуда кучсиз асос; у MnO_2 билан сувга осон ажралади. H_2MnO_4 ва HMnO_4 лар кислоталардир. HMnO_4 ҳам Mn_2O_7 билан H_2O га ажралади; H_2MnO_4 бекарор модда, лекин бу иккала кислотанинг тузлари барқарор моддалардир. Mn^{2+} дан Mn^{+7} ўтган сари марганец бирикмаларининг оксидланиш хоссалари кучайиб, қайтарувчилик хоссалари сусайди. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ осон оксидланади; бошқача айтганда, унинг ўзи қайтарувчидир. HMnO_4 нинг тузлари, масалан, KMnO_4 ҳар қандай мұхитда кам кучли оксидловчы ҳисобланади.

Технеций ва рений ўз бирикмаларыда асосан +7 га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг бундай оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидларнинг умумий формуласи HEO_4 дир. Бу гидроксидларнинг кислоталик ва оксидлаш қобилияти $\text{HMnO}_4 - \text{HTeO}_4 - \text{HReO}_4$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради.

Шунингдек, $\text{H}_2\text{MnO}_4 - \text{H}_2\text{TeO}_4 - \text{H}_2\text{ReO}_4$ ларнинг кислоталик кучлари ҳам чапдан ўнгга томон камаяди.

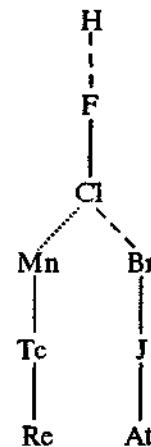
VIIА группача элементларининг асосий хоссалари III.1-жадвалда келтирилган.

III.1.-жадвал

VIIА группача элементларининг асосий хоссалари.

| Элемент | ${}_1\text{H}$ | ${}_9\text{F}$ | ${}_{17}\text{Cl}$ | ${}_{35}\text{Br}$ | ${}_{53}\text{J}$ | ${}_{85}\text{Az}$ |
|---|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--|--------------------|
| Валент электронлар конфигурацияси | $1s^1$ | $2s^2 2p^5$ | $3s^2 3p^5$ | $4s^2 4p^5$ | $5s^2 5p^5$ | $6s^2 6p^5$ |
| Атомнинг ковалент радиуси, нм | — | 18,988 | 35,453 | 79,909 | 126,904 | |
| Зичлиги, $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ газ | 0,0899 1,693 | | 3,214 | 3,1023 | 4,940 $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ | |
| Э-ионининг радиуси, нм | 0,136 | 0,133 | 0,181 | 0,195 | 0,220 | 0,23 |
| Э ⁺ ионининг шартли радиуси, нм | — | — | 0,026 | 0,039 | 0,050 | 0,062 |
| Электронга мойиллиги, эВ | 0,75 | | 3,5 | 3,5 | 3,3 | |
| Ионланиш потенциали Э—Э ⁺ , эВ | 13,6 | 17,42 | 13 | 11,8 | 10,45 | 9,2 |
| Ер қобигидаги % миқдори | 0,15 | $2,7\cdot 10^{-2}$ | $4,5\cdot 10^{-2}$ | $1,6\cdot 10^{-3}$ | $3\cdot 10^{-5}$ | |
| Суюқланиш t °C | -259,1 | -219,7 | -101 | -7,2 | 113,6 | 244 |
| Қайнаш t °C | -252,6 | -188,2 | -34,1 | 59,82 | 184,35 | 309 |
| Ядролараро масофа (Э—Э), нм | 0,074 | 0,142 | 0,200 | 0,229 | 0,267 | — |
| Э _i нинг диссоциацияниш константаси | $5,1\cdot 10^{-3}$ | $9,2\cdot 10^{-3}$ | $1,6\cdot 10^{-7}$ | $3,3\cdot 10^{-5}$ | $3,0\cdot 10^{-3}$ | — |
| Энинг диссоциацияниш энталпияси, ΔН° дис | 435 | 159 | 243 | 199 | 150,7 | 117 |
| Нисбий электрманфийлик | 2,1 | 4,1 | 3,0 | 2,8 | 2,5 | 2,2 |
| Электрод потенциали E ₂₉₈ , В ($\text{Э}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Э}^-$) | 0,00 | 2,87 | 1,36 | 1,07 | 0,54 | — |

Жадвалдан күринишича, F—Cl—Br—J—At қаторида чапдан ўнгга ўтган сари галоген атомларининг радиуслари катталашади, ионланиш энергиялари нисбий электрманфийлик (НЭМ) қийматлари кичиклашади; бинобарин, бу қаторда элементларнинг металлмасликтарининги заифлашиб боради.

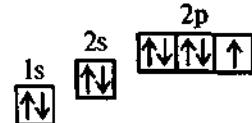


VII группа элементларининг умумий манзарасини 1935 йилда Б. В. Некрасов томонидан таклиф қилинган қуйидаги схема шаклида тасвирлаш мумкин.

Бу схема узлусиз чизиқлар билан бирлаштирилган элементлар ўзаро тўлиқ ўхшаш (яъни барча оксидланиш даражаларда ташки элекрон қобиги бир хил тузилишига эга бўлган) элементлардир; пунктир чизиқлар билан бирлаштирилган элементлар тавсифий валентликларидан ташқари бўлган барча валентлик ҳолатларда ўзларининг ташки элекрон қобиқлари тузилиши жиҳатидан бирбирига ўхшайди — уларни тўлиқсиз ўхшаш элементлар дейилади; нукталар билан бирлаштирилган элементлар фақат тавсифий валентликка эга бўлгандаридагина бир-бирига ўхшаш бўлади. Тавсифий валентлик деганда элементнинг даврий системасидаги группа рақамига тенг бўлган максимал валентлик ҳолатини тушунмоқ керак.

III.2. ФТОР ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

Фтор F, тартиб рақами $Z = 9$, атом массаси 18,9984 м.а.б. Фторнинг фақат битта изотопи бор, унинг масса сони 19, элекрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^5$, электронларнинг квант катақчада жойланиши: фтор атомида битта жуфтлашмаган p -элекроннинг мавжудлиги фтор билан водород орасида ўхшашлик борлигини кўрсатади. Лекин фтор атомида валент электронлар ва орбиталлар сонининг кўплиги туфайли водород билан фтор орасида фарқлар келиб чиқади. Фтор барча элементлар орасида энг катта электрман-фийликка эга, у ўз бирикмаларида —1 га тенг бўлган оксидланиш даражасини намоён қиласди; у даврий жадвалнинг иккинчи даврида VII A группачада жойлашган энг актив металлмас элемент эканлигини биз I бобда айтиб ўтдик. Фтор (ва бошқа галогенларнинг) нодир газ атоми тузилишига эга бўлиши учун фақат биргина электрон етишмайди. Шунга кўра унинг бирикмаларидағи оксидланиш даражаси —1 га



тенг. Фтор бошқа галогенлар билан ClF_3 , ClF_5 , BrF_5 , IF_7 таркибли бирикмалар ҳосил қила олади.

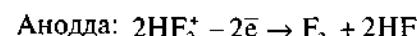
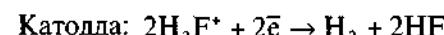
Фтор табиятда деярли кўп тарқалган элемент. Унинг Ер қобигидаги масса улуши $2,7 \cdot 10^{-2} \%$ ни ташкил этади. Фторнинг энг муҳим минералларидан флюорит CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 , фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ маълум. Фтор бирикмалари тиш ва суюклар таркибига (тиш эмали таркибидаги 0,01% фтор борлиги аниқланган) киради.

Олиниши. Фторни биринчи марта 1886 йилда Муассан сувсиз суюқ водород фторидга араштирилган KF ни электролиз қилиш натижасида олишга муваффақ бўлган. Унинг бирикмалари жумласига HF, металл фторидлари (CaF_2 , KF , CuF , AlF_3 , KHF_2 , AgF , AgF_3 , TlF_3 , CoF_3 , PiF_4 , NdF_3 , DyF_3 , RhF_4 , BiF_5 , MoF_6 , ReF_7 , KH_2F_3 , KH_3F_4 ва бошқалар) киради.

Эркин фтор ҳосил қилиш учун $\text{HF} + \text{KF}$ нинг эвтектик аралашмаси ёки осон суюқланувчан KHF_2 , KH_2F_3 таркибли ацидокомплекслари электролиз қилинади. Электролизни пўлат электролизёрларда амалга оширилади. Катод билан анод бир-биридан диафрагма билан ажратилган бўлиб, анодда фтор, катодда водород ажралиб чиқади. Аслида электролизда KHF_2 эмас, HF иштирок этади; чунки у:



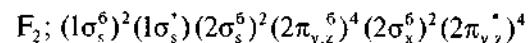
тenglamaga мувофиқ диссоциланади:



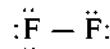
жараёнлар содир бўлади.

Фторни газсимон (ёки суюқ) ҳолатда босим остида баллонларда сақланади; шу ҳолда бир жойдан бошқа жойга олиб борилади. Фтор солинадиган контейнерлар, суюқ ва газсимон фтор билан ишлашда зарур бўлган асбоб ускуналар зангламайдиган пўлат, мис ёхуд алюминийдан тайёрланади. Ҳар доим бу мақсад учун ишлатилган металлар сиртида ўша металлни коррозиядан саклаш хусусиятига эга бўлган фторид қатламлар ҳосил бўлади.

Фтор оддий модда сифатида икки атомли молекула (F_2) лар ҳосил қиласи. Унинг молекуляр орбиталлари қуидаги электрон конфигурацияга эга

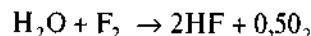


ёки боғловчи орбиталларда бўшаштирувчи орбиталлардан гига қараганда иккита ортиқча электрон бўлганлиги сабабли F_2 даги боғланиш тартиби I таңг ва F_2 формуласи қуидагича ёзилади:

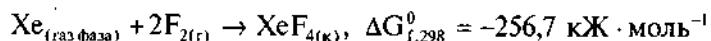


Фторнинг физик ва кимёвий хоссалари. Фтор ўзига хос ўтқир ҳидли сарик тусли газ. Газ ҳолатдаги фтор суюқ HF да эрийди. Суюқ фтор суюқ кислородда чексиз эрийди. Қаттиқ фтор $-288^\circ C$ дан паст температурада моноклиник тузилишга, ундан юқорида эса куб шаклли молекуляр панжара ҳосил қиласи.

Фтор $0^\circ C$ та яқин температурада сувда эритилса, гипофторит кислота HOF ҳосил бўлади. Бу модда рангсиз; $t_{\text{суюқ}} = -117^\circ C$ бўлиб, хона температурасидаёткемирилиб HF ва кислородга айланади. Бинобарин, фтор таъсирида суве эмирилади:



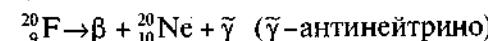
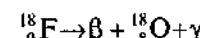
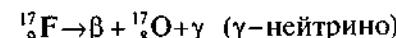
Фтор барча элементлар билан, ҳатто нодир газлар билан реакцияга киришади, масалан:



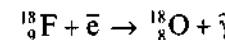
Кислород билан фтор паст температураларда кучсиз электр разряд яратилганида бириклиб, кислород фторидларини ҳосил қиласи. Бу бириклилар эндотермик бириклилар жумласига киради. С, Si, P ва бошқа металлмаслар, шунингдек, кукун ҳолидаги кўпчилик металлар фтор билан бириклиб фторидларга айланади. Шуни ҳам айтиш керакки, фторнинг кўпчилик реакциялари занжир механизм орқали содир бўлади, шу сабабли реакция кўпинча ёниш ва портлаш билан содир бўлади. Фторнинг муҳим хоссалари III.1-жадвалда қайд этилган.

Элементларнинг НЭМ жадвалида фтор биринчи ўринда жойлашган. Фтор атомининг радиуси кичик бўлганлиги сабабли унинг ядроси электронларини жуда кучли тортиб турди (кайносимметрия концепцияси). Шунинг учун фтор атомининг ташқи қаватидан биронта электронни чиқариб юбориши ниҳоятда қийин. Фтор энг кучли металлмас, у энг кучли оксидловчи, жуда кўп моддаларни оксидлай олади. Кислород ва азот билан бевосита бириклиди, қолган барча элементлар билан тегишли реакцион шароитда бевосита бириклиди. Фтор водород билан ҳатто қоронгуда ҳам шиддатли реакцияга киришади, $-250^\circ C$ да бу реакция портлаш билан содир бўлади. Фтор олтин, платина сингари нодир металларга уларни чўф ҳолатигача қиздирилгандан, бошқа кўпчилик металларга эса одатдаги температурада таъсири этади. Кўроғошин, никель ва миснинг сирти фтор атмосферасида $100^\circ C$ даёткешу металларнинг фторидлари қатлами билан қопланиб, металлнинг ички қисмини фтор таъсиридан сақлади. Фтор билан бирикли ҳосил қилган элементлар кўпинча ўзларининг мумкин бўлган **максимал** валентлигини намоён қиласи, масалан, PF_5 , JF_7 , OsF_8 ва ҳоказо.

Фторнинг сунъий усул билан ҳосил қилинган изотоплари $^{17}_9F$, $^{18}_9F$, $^{20}_9F$ ларнинг ярим эмирилиш даврлари катта эмас: $^{17}_9F$ учун 66 сек., $^{18}_9F$ учун 107 минут ва $^{20}_9F$ учун 12 секундни ташкил этади. Унинг бекарор изотопларининг эмирилиш реакцияларини қуидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Фтор $^{18}_9F$ ўзининг К-қаватидаги электрони кўчиши ҳисобига қуидагича эмирилиши ҳам мумкин:



Фтор молекуласининг фтор атомларига ажralиши иссиқлиги $-158 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг.

Ишлатилиши. Олинадиган эркин фторнинг асосий мидори техника учун зарур бўлган фтор тутган органик би-

рикмалар тайёrlаш учун ишлатилади. Замонавий совитгичларда совук мұхит ҳосил қилиш учун NH_3 ўрнида) фреон CF_2Cl_2 ишлатылмоқда. Винил фторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ва тетрафтор этилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ сұнъий полимерлар олишда мономер сифатыда ҳам күлланилади.

III.2.1. ФТОРНИНГ БОШҚА ГАЛОГЕНЛАРДАН ФАРҚИ

1. Фтор ниҳоятда актив ва заңарлы модда. $\text{F}-\text{F}$ бөгләниш энтальпияси кичик ($\Delta H_{\text{F}_2}^0 = -159 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$) қийматта эга бўлиши сабабли фтор ўзининг юқори даражада активлиги билан бошқа галогенлардан ажralиб туради.

2. Фторнинг бирикмалари жуда барқарор. Бунинг сабаби шундаки, фтор атомининг радиуси кичик бўлғанлиги учун у бошқа галогенларга қараганда кучли ковалент бөгланиш ҳосил қиласи. Ковалент бөгланишга эга бўлган фторидларининг манфий энтальпиялари катта қийматта эга. Шу сабабдан улар қийинлик билан парчаланади.

Фторид иони F^- нинг радиуси кичик бўлғанлиги учун металл фторидларнинг кристалл панжара энергиялари катта қийматларга эга. Металл фторидларда металл билан фтор орасида бөгланиш кўпинча ионли табиятга эга. Масалан, AlF_3 — ионли тузилишга эга, лекин AlCl_3 — қаватқават тузилишга эга, Al_2Br_6 ва Al_2Cl_6 лар эса молекуляр бирикмалар жумласига киради.

Фторид-ионнинг гидратланиш энтальпияси катта ($\Delta H_{\text{тадр}}^0 = -485,3 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$) бўлғанлиги сабабли AgF сувда яхши эрийди, ваҳоланки бошқа кумуш галогенилар сувда кам эрийди.

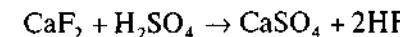
3. Фтор фақат битта (-1) оксидланиш даражасини намоён қиласи, чунки унинг L-қобигида саккиздан ортиқ электрон жойлаша олмайди. Шунга кўра фторнинг углеродли бирикмалари реакцияларда инерт хусусият намоён қиласи.

4. Фторнинг НЭМ қиймати бошқа элементларнидан катта бўлғанлиги сабабли, у кучли водород бөгланишлар ҳосил қиласи. Масалан, HF да $\text{H}-\text{F}$ бөгланиш ҳамда водород бөгланишлар мавжудлиги туфайли HF деярли кучсиз ($\text{pK}=3,12$) кислота хоссаларига эга; ваҳоланки, HCl , HBr ва HI лар кучли кислоталардир.

5. Фтор билан сув ва ишқорлар орасидағи реакциялар оқибатида оксоионлар ҳосил бўлмайди; ваҳоланки, бошқа галогенларда оксобирикмалар (масалан, NaClO , KBrO_3 , KJO_3 лар) ҳосил бўлади.

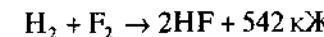
III.2.2. Водород фторид

Агар плавик шпат CaF_2 га концентранган сульфат кислота H_2SO_4 таъсир эттирилса, газсимон водород фторид ҳосил бўлади:

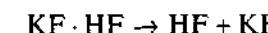


Водород фторид асосан ана шу реакция бўйича олинади. Фодород фторид шишага таъсир этади; шунинг учун бу реакция платина ёки қўрошиндан ясалган идишларда ўтказилади.

Фтор водород билан ниҳоятда шиддатли равишда бирикади:



Ўта тоза водород фторид олиш учун $\text{MeF}\cdot\text{HF}$ типидаги нордон фторидларни қиздиришдан фойдаланилади; масалан:



Водород фториднинг физик хоссалари. Тоза водород фторид $19,5^\circ\text{C}$ дан паст температурада рангсиз, ҳавода кучли тутайдиган суюқлик: $19,5^\circ\text{C}$ дан юқорида эса рангсиз, ниҳоятда ўткир ҳидли ва заңарли газ. Унинг суюқланиш температураси $-83,1^\circ\text{C}$. Водород фторид кутбли молекулалардан иборат бўлғанлиги туфайли суюқ ҳолатда, ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам кучли ассоциланган бўлади; HF молекулалари водород бөгланишлар орқали ўзаро бирикб (HF)_n ни ҳосил қиласи; $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$ бўлиши мумкин. Ҳона температурасида $n = 2$.

Водород фторид ассоциланган бўлғанлиги сабабли унинг суюқлинаш ва қайнаш темпуратуралари бошқа галогенводородларникiga қараганда юқоридир.

Водород фторид учун буғ ҳолатда ҳам деярли ассоциланыш мавжуд эканлиги аниқланып; лекин 90°C дан юқорида водород фторид фақат якка-якка молекулалар (HF)дан иборат бўлади.

Водород фторид сувда яхши эрийди, натижада тахминан 40% ли плавик кислота ҳосил бўлади. Бу кислота ички ва ташки сиртлари парафин билан қопланган шиша идишларда сақланади.

Суюқ водород фториднинг диэлектрик константаси 80 га тенг, яъни сувникига (81) яқин. Шу сабабли кўпчилик тузлар тоза суюқ водород фторидда эриб, ионларга ажрапади.

Сувдан бошқа эритувчиларда водород фторид ёмон эрийди. Водород фторид заҳарли модда: агар қўлга томса, узоқ вақт тузалмайдиган яра ҳосил қиласди.

Водород фториднинг кимёвий хоссалари.

1. Водород фториднинг сувдаги эритмаси ўртacha кучдаги кислота хоссасига эга. H_2F_2 нинг солиштирма электр ўтказувчанилиги $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1} \cdot \text{ом}^{-1}$ га тенг.

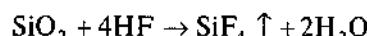
2. Умум эътироф этилган тасаввурларга мувофиқ, водород фториднинг сувдаги эритмаси бир асосли кислота хоссаларини намоён қиласди. Сувда HF нинг диссоциаланишидан ҳосил бўлган фтор иони водород фториднинг диссоциалмаган молекуласини ўзига қўшиб олиб мураккаб ион HF_2^- га айланади. Бу тасаввурга мувофиқ, водород фториднинг 1 моляр эритмасида 10% га яқин HF_2^- ионлари ва тахминан 1 фоиз F^- ионлари бордир. Буни қўйидаги тенглама билан тасвирилаш мумкин:



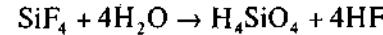
$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [F^-]}{[HF]} = 7,2 \cdot 10^{-4} \quad K_2 \approx \frac{[HF_2^-]}{[HF] \cdot [F^-]} = 5$$

Плавик кислота хлорид кислотага (ва бошқа водород галогенид кислоталарга) қараганда жуда ҳам қучсиз. Плавик кислота олтин ва платинадан ташқари бошқа кўпгина металларни ҳам ўзида эритади. У қўроғининг фақат сиртига таъсири этади.

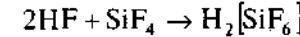
3. Плавик кислота шишани емиради: бу реакцияда шиша таркибидаги SiO_2 плавик кислотада эриб, газсимон кремний(IV) фторид SiF_4 ҳосил қиласди:



SiF_4 сув таъсирида гидролизланиб ортосиликат кислота ҳосил қиласди:

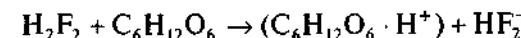


4. Водород фторид SiF_4 билан реакцияга киришиб, гексафтор силикат кислота ҳосил қиласди:

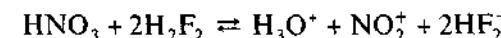
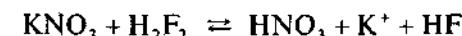


Плавик кислота тузлари NaF , KF ва CaF_2 лар сувда ёмон эрийди; лекин унинг кумуш тузи AgF сувда яхши эрийди. Темир, алюминий, хром, титан ва бошқа металларнинг фторидлари ишқорий металларнинг фторидлари билан комплекс фторидлар ҳосил қиласди. Масалан, $K[TiF_5]$, $K[CrF_4]$ ва ҳоказо. Оғир металларнинг фторидлари учувчан бўлади. Масалан, UF_6 одатдаги шароитда 56,7 °C да қайнайди.

Плавик кислотанинг тузлари заҳарли моддалар жумласига киради. Суюқ ҳолатдаги HF глюкоза молекуласини протонлаштиради:



5. Водород фторид ўзининг протонини бошқа моддаларга бериб ўзи F^- ионига айланана олади. Протонга нисбатан акцептор моддалар (масалан, бензол) водород фторид билан реакцияга киришганида $C_6H_7^+$ ва F^- ҳосил бўлади. Суюқ ҳолатдаги H_2F_2 да KNO_3 , HNO_3 каби моддалар эрийди, бунда эритувчи билан бу моддалар орасида кимёвий жараён содир бўлади:



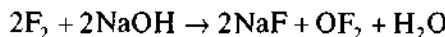
Водород фториднинг 38,3% ли сувдаги эритмаси азетроп эритмалар жумласига киради.

III.2.3. Фторнинг кислородли ва бошқа бирималари

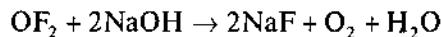
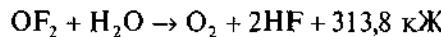
Фторнинг кислородли бирималари учта: OF_2 — кислород фторид; O_2F_2 — кислород дифторид, O_3F_2 — озон дифторид.

Фторнинг кислородли кислоталари ва уларнинг тузлари олинган эмас.

Кислород фторид OF_2 . Дебо ва Даминс 1927 йилда суюқлантирилган калий гидрофторидни электролиз қилиб фтор олаётгандаридан қўшимча модда сифатида озгина миқдорда кислород фторид OF_2 ҳосил бўлганини пайқадилар; кейинчалик бу модда суюлтирилган NaOH эритмасига фтор таъсир эттириш орқали унумли миқдорда олинадиган бўлди:



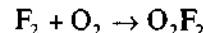
Кислород фторид рангсиз, нафас олиш йўлларига кучли таъсир этадиган газ. Унинг қайнаш температураси -145°C ; суюқланиш температураси $-223,8^\circ\text{C}$; суюқ ҳолда сарғиш тусга эга, -200°C гача барқарор. Суда эриганида ёки ишқор таъсирида қўйидаги реакциялар содир бўлади:



Кислород фторид OF_2 билан хлор (I) оксид Cl_2O ўртасида катта фарқ бор. OF_2 портламайди. Cl_2O эса портловчи модда. Кислород фторид қиздирилса ёки ёргулук оқими таъсир эттирилса аста-секин кислород ва фторга ажralади.

Кислород фторид молекуласининг тузилиши сув молекуласига ўхшайди. OF_2 да кислороднинг валент бурчаги 102°C га тенг. Унинг диполь моменти $0,099 \text{ Кл.м.}$ га тенг.

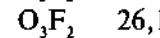
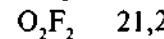
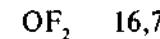
Кислород дифторид O_2F_2 . Руфф ва Менцел 1933 йилда суюқ ҳаво температурасидаги кислород билан фтор аралашмаси орқали кучсиз электр разряд ўтказиб, кислород дифторид ҳосил қилишга муваффақ бўлдилар:



O_2F_2 фақат паст температураларда барқарор модда; у қизғиши рангли қаттиқ жисм; у -57°C да қайнайди ва $-163,5^\circ\text{C}$ да қотади. Қайнаш температурасидан салгина юқоририоқда кислород ва фторга ажralиб кетади.

Озон дифторид O_3F_2 паст температурада олинадиган кўкимтири-қизил суюқлик; унинг -183°C даги зичлиги $1,74 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. У ҳам эндотермик модда бўлиб, унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $-26,20 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Озон дифторид —

‘Ч’ли парчаланади. Фторнинг кислородли бирикмаларини ҳосил бўлиш энталпиялари ($\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ ҳисобида) уйидагича:



Ксеноннинг фторли бирикмалари XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 икката газовордир. Булардан энг барқарори XeF_4 , унинг чун $\Delta G_f^0 = -256,7$; XeF_2 ники эса $\Delta G_f = -161,2 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ л тенг. XeF_2 ва XeF_6 га қараганда XeF_4 суюқ HF да кам рийди. Бирикиш реакцияларига заиф киришади. Ксанон фторидардан фойдаланиб, унинг оксофторидлари (XeOF_2 , XeOF_4 , XeO_2F_2) ҳосил қилинади.

III.3. ХЛОР ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

Кимёвий белгиси Cl, Z=17, атом массаси 35,453. Электрон конфигурацияси: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ёки KL 3s²3p⁵.

Хлор VIIA групрачанинг иккинчи типик элементи ўлиб, унинг НЭМ 3 га тенг, кучли оксидловчи.

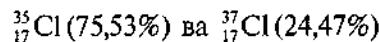
Хлорни 1772 йилда Шееле хлорид кислотага MnO_2 таъири эттириш орқали кашф этган. Фақат 1810 йилда Дэвиинг хизматлари туфайли хлор кимёвий элемент сифати танилган (юнонча —«хлорос» —сарғиш-яшил).

Хлор табиатда кенг тарқалган. У, асосан бирикма олида учрайди. Натрий, магний, калий хлоридлар дениз ва кўл сувларида эриган ҳолатда, ҳамда қаттиқ ҳолатда конларда учрайди. Масалан, NaCl —галит ёки тош туз, $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ —сильвинит; $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —карналлит; KCl —сильвин; $\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ —каинит номлари билан ортиллади.

Тош туз саноат учун зарур хомашё. Унинг уюмлари Германия (машхур Стассфурт конлари)да, Уралда, Сибирда, Савказда, Елецкда, АҚШ да, Марказий Осиёда учрайди. Ўкеан сувида ош тузи миқдори 2,5% га яқин. Эльтон ва юскунчак кўлларида ош тузи миқдори ҳатто 26% га етади, бундай эритма ош тузига тўйиниб қолади. Шунинг учун у кўллардан «чўкинди» ош тузи олинади. Бундан ташқари, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ таркибида ҳам хлор бўлади.

Инсон аъзоларида қарийб 0,25% гача хлор бўлади. Ошқозон суюқлигига 0,3—0,4% (тажминан 0,1 моляр) HCl нинг бўлиши жуда катта физиологик аҳамиятга эга, у инсон ва ҳайвонлар аъзоларидаги ҳужайраларда «сув балансини» бошқарип туради.

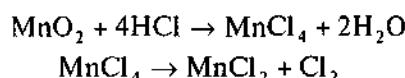
Табиий бирикмаларда хлор иккита изотоп ҳолида учрайди:



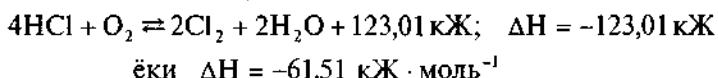
Хлорнинг табиий изотопларидан ташқари 5 та сунъий радиоактив изотоп ^{33}Cl , ^{34}Cl , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ва ^{39}Cl лари олинган.

Хлорнинг олиниши. Лабораторияда хлор, асосан, хлорид кислотага оксидловчилар таъсириш йўли билан олинади.

Оксидловчи сифатида кўпинча MnO_2 ишлатилади. Реакция вақтида аввал марганец (IV) хлорид ҳосил бўлади; бу модда бекарор бўлганлиги туфайли MnCl_2 билан Cl_2 га ажратилади.

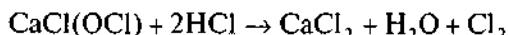


Водород хлорид ўрнида концентранган сульфат кислота билан ош тузидан фойдаланиш ҳам мумкин. Марганец (IV) оксид ўрнида калий перманганат KMnO_4 , калий бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, хлорли оҳак CaOCl_2 каби оксидловчилар ишлатиш мумкин. Водород хлорид ҳаво кислороди билан 400 °C да фақат катализатор (пемзага шимдирилган CuCl_2) иштироқидагина оксидланади:



Дикон жараёни деб аталадиган ва газ фазада борадиган бу реакциянинг 400 °C даги унуми қарип 80% га етади. Лекин температура 600 °C дан юқори бўлса, мувозанат чап томонга силжийди.

Яна бир усули:



Техникада хлор фақат ош тузининг сувдаги эритмасини электролиз қилиш йўли билан олинади; анодда хлор

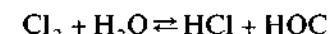
($\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$), катодда водород ($2\text{H}^+ - 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$), ажрапади ва эритмада NaOH ҳосил бўлади. Шундай қилиб бу реакциядан асосий мақсад ўювчи натрийни олиш бўлсалада, қўшимча маҳсулот сифатида жуда кўп миқдорда хлор олинади.

Хлорнинг физик ва кимёвий хоссалари. Хлор сарғиш япил тусли газ, унинг қайнаш температураси —34 °C, ютиш температураси —101,0 °C. Хлор молекуласи 727 °C да 0,03, 1727 °C да эса 52% миқдорда парчаланади. Хлорнинг критик температураси анча юқори (143,5 °C). Суюқ хлорнинг буғ босими 0 °C да 405 кПа, 20 °C да 608 кПа га етади. Уй температурасида 1 ҳажм сувда 2,3 ҳажм хлор эрийди. Хлор сувдаги тўйинган эритмасидан 8—10 °C да яшилсариқ тусли кристалл модда $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ажратиб олинган, унинг инконгрээнт* суюқланиш температураси 9,6 °C га тенг. Бундан ташқари, яна $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллогидрат ҳам олинган. Бу икки модда комплекс бирикмаларнинг клатратлар номли бирикмалари жумласига киради.

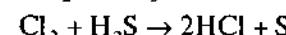
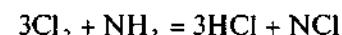
Хлор кучли оксидловчи. Кўпчилик металлмаслар ва металлар (айниқса кукун ҳолатида) хлор билан бирикади: $2\text{Sb} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{SbCl}_3$. Водород хлор атмосфера-сида ёниб, рангиз водород хлорид газига айланади:



Унинг учун $\Delta G_f^\circ = -94,79 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$. Хлор сув ва ишқор эритмаси билан диспропорцияланиш реакциясига киришади:

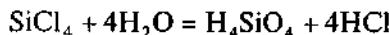


Баъзи гидридлар билан ҳам реакцияда қатнашади:

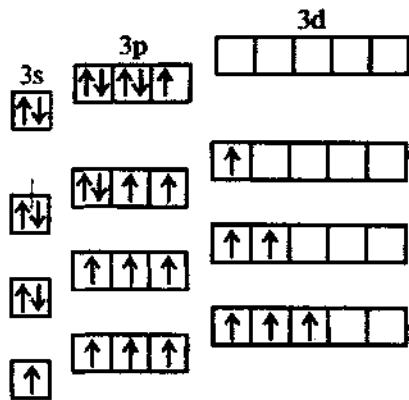


Хлор кўпчилик металлмаслар билан реакцияга киришиб хлоридлар (XeCl_2 , XeCl_4 , SiCl_4 , CCl_4) ҳосил қиласди. Уларнинг баъзилари хлорангидрид хусусиятига эга:

* Инконгрээнт равишда суюқланиш — кимёвий бирикмадан иборат ютишма суюқлантрилганда кристалл фазанинг таркиби суюқ фаза таркибидан фарқ қиласди.



Хлор атомининг сиртқи валент погонасида *d*-погонача мавжуд ва бу погонача электронлар билан банд эмас: ... 3s²3p⁵3d⁰.



Шунга кўра хлор атомида жуфт электронлар бир-бираидан ажралиб, тоқ ҳолатга ўта олади; бу ҳолат қуийдаги схемаларда кўрсатилган:

Бу схемалар асосида қуийдаги холосага келиш мумкин:

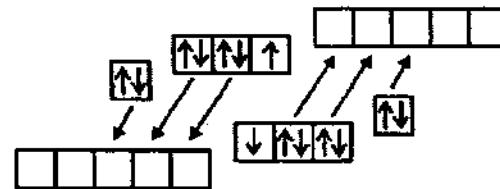
Биринчи ҳолда хлор +3 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлиб, хлорит кислота HClO_3 ни ҳосил қила олади, бу кислотага калий хлорит KClO_3 тузи мувофиқ келади.

Иккинчи ҳолда таркибидаги хлорнинг оксидланиш даражаси +5 га тенг бирикмалар ҳосил бўла олади. Бундай бирикмалар жумласига хлорат кислота HClO_4 ва унинг тузлари, масалан, калий хлорат KClO_4 (бертоле тузи) ни киритиш мумкин.

Учинчи ҳолатда хлор +7 га тенг оксидланиш даражани намоёни қиласди, улар жумласига перхлорат кислота HClO_4 ва унинг тузлари — перхлоратлар, масалан, KClO_4 — калий перхлоратни киритиш мумкин. Демак, хлорнинг оксидланиш даражаси -1, +1, +3, +5, +6 ва +7 бўла олади.

Хлор молекуласи икки атомдан иборат. Хлор атомида 3p- ва бўш 3d-погоначалар мавжуд бўлганидан Cl_2 молекуласида яна иккита кўшимча боғ вужудга келади. Шунга кўра, Cl_2 молекуласининг диссоциланиш энергияси F_2 молекуласининг диссоциланиш энергияси (158 $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$) дан катта (243 $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$).

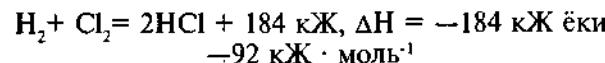
Хлорнинг ишлатилиши. Хлор кимё ва металлургия саноатида кучли оксидловчи сифатида, ичимлик сувни микроблардан зарарсизлантиришда ишлатилади.



Оқлагич оҳак (CaOCl_2), гипохлоритлар (масалан, KOCl) матони оқартириш учун қўлланилади. Шунингдек, хлорли органик моддалар (хлороформ CHCl_3 , тўрт хлорли углерод CCl_4 , хлорсирка кислота CCl_3-COOH ва бошқалар) олишда қўлланилади.

III.3.1. Водород хлорид

Водород хлорид водород билан хлор аралашмасига қўёш нури таъсирида ёки бу аралашмани ёки орқали синтетик усулда олиниши мумкин:

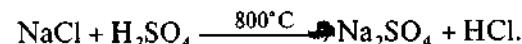
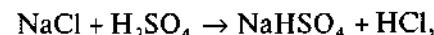


Бу реакция фотокимёвий занжир механизмни бўйича содир бўлади.

Агар бирор сабаб (актив заррачаларнинг ўзаро тўқнашуви ёки уларнинг идиш деворига келиб урилиши) билан «занжир» узилмаса, реакция хлор ёки водород туга-гунча давом этади.

Кимё заводларида водород хлоридни синтетик усулда олиш учун кварцдан ясалган маҳсус қурилмаларда хлор атмосферасида водород ёндирилади. Ҳосил бўлган водород хлорид кислотага чидамли адсорбцион камераларда сувга ютирилади, бунда концентранган (34% га яқин концентрациядаги) хлорид кислота олинади.

Водород хлорид олишнинг қадим замонлардан бери қўлланиб келаётган усули — ош тузига концентранган сульфат кислота таъсир эттиришdir. Реакция икки босқичда боради:



Биринчи босқич одатдаги температурада, иккинчи босқич эса юқори температурада (800°C) боради.

Хозирги вақтда водород хлорид органик моддаларни хлорлашда күшімча маңсулот сифатида күп миқдорда ҳосил қилинмоқда.

Водород хлорид одатдаги шароитда газ. Унинг қайнаш температурасы $-84,9^{\circ}\text{C}$, қотиш температурасы $-114,8^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}$ да 1 л сувда 450 л водород хлорид гази ерійди. Унинг сувдаги (37,29% ли) эритмаси кучли кислота бўлиб, хлорид кислота номи билан юритилади.

Хлорид кислота эритмаси паст температурага қадар совутилганда $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллгидратлар ҳосил бўлади.

Биринчи кристаллгидрат - $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ нинг кристалл панжараси H_3O^+ ва Cl^- ионларидан тузилганлиги аникланган. Хлорид кислотанинг сувдаги эритмаси ўзида бироз миқдорда хлор эритади:



$$\text{Бу реакцияниң мувозанат константаси } K = \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{Cl}^-][\text{HCl}]} = 0,2$$

га тенг. HCl , HBr , HJ қаторида бундай жараённинг мувозанат константалари бир-бирига нисбатан 1:85:700 қаторида кескин ортиб боради. Хлорид кислотанинг қайнashi алоҳида эътиборга сазовордир.

Маълумки, тоза суюқлик ўзгармас босимда ўзига ҳос температурада қайнайди; суюқликнинг ҳамма массаси қайнаб бўлгунича қайнаш температураси ўзгармай қолади. Лекин суюқликлар аралашмасининг қайнаш температураси аралашманинг миқдорий таркибига боғлиқ; иккى ёки бир неча суюқликнинг маълум нисбатдаги аралашмаси қайнётганда унинг қайнаш температураси ўзгариб туради, чунки аралашма қайнаган сари унинг таркибидаги осон чучувчан суюқликнинг миқдори аралашмада камайиб боради, бу таркибида (дистиллатда) эса ортади.

Лекин ўз таркибини ва қайнаш температурасини ўзгартираб қайнайдиган суюқликлар аралашмалари ҳам кўп учраб туради. Бундай аралашмаларни азеотроп аралашмалар дейилади. Хлорид кислота сув билан азеотроп аралашма ҳосил қиласди.

III.2-жадвалда водород галогенид кислоталарнинг азеотроп аралашмалари таркиби, қайнаш температураси, мочлиги ва водород галогенид молекуласининг диполь моменти берилган.

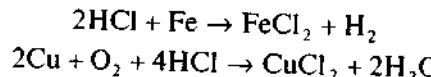
III.2-жадвал

Водород галогенидларнинг азеотроп эритмалари

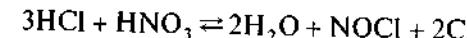
| Бирикманнинг формуласи | Азеотроп аралашманнинг таркиби, % | Азеотроп аралашманнинг қайнаш температураси, $^{\circ}\text{C}$ | Азеотроп аралашмачилиги, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | Водород галогениднинг диполь моменти, $\text{Кл} \cdot \text{м}$ |
|------------------------|-----------------------------------|---|--|--|
| HF | 35,4 HF | 120 | 1,1 | 0,64 |
| HCl | 20,24 HCl | 110 | 1,1 | 0,34 |
| HBr | 48 HBr | 126 | 1,6 | 0,26 |
| HJ | 57 HJ | 127 | 1,7 | 0,29 |

Металл хлоридлари хлорид кислота тузларидир. Кўпчилик металларнинг хлоридлари сувда яхши ерійди. Лекин, кумуш хлорид AgCl , мис(I) хлорид CuCl_2 , симоб(I) хлорид Hg_2Cl_2 , таллий(I) хлорид TlCl , кўргошин(II) хлорид PbCl_2 лар сувда ёмон ерійди.

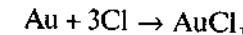
Хлорид кислота кўпчилик металлар билан реакцияга киришади, масалан:



3 моль HCl ва 1 моль HNO_3 (концентранган эритмалари) аралашмаси («зар суви» ёки «шох ароғи»)да нодир металлар ҳам ерійди; бу эритмада қуйидаги мувозанат система қарор топади:



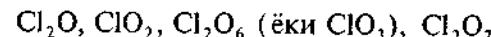
унда олтиннинг эритмага ўтиши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Хлорид кислота сульфат ва нитрат кислоталар каби кучли минерал кислота ҳисобланади. Хлорид кислота техникада металл хлоридларини олишда ва тиббиётда ишлатилади. Унинг 0,4% ли эритмаси оқозонида кислота етишмаган беморларга ичиш учун берилади.

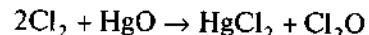
III.3.2. Хлорнинг кислородли бирикмалари

Хлор билан кислород бевосита бирикмайди. Лекин билвосита йўллар билан хлорнинг қўйидаги оксидлари олинган:

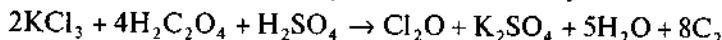


Шунингдек, ClO_2 ва Cl_2O парчаланганда оралиқ маҳсулот сифатида ClO ҳосил бўлиши ҳам исбот қилинган. III. 3-жадвалда хлор оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари, қайнаш ва қотиш температуралари, ҳар қайси оксидга мувофиқ келадиган кислоталарнинг формуулалари келтирилган.

Cl_2O - хлор(I) оксид, қуруқ симбол(II) оксидга 0°C да хлор юбориш йўли билан ҳосил қилинади:



Уни бошқа реакция орқали ҳам олиш мумкин:

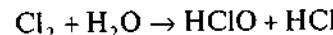


Cl_2O - сарғиши-кўнғир газ, у бекарор модда, портлайди.

III. 3-жадвал

| Хлор оксиднинг формуласи | Хлорнинг оксидланниш даражаси | Оксиднинг ҳосил бўлиш энталпияси, кЖ·моль ⁻¹ | Оксиднинг қайнаш температураси, °C | Оксиднинг қотиш температураси, °C | Мувофиқ келадиган кислота формуласи |
|--------------------------|-------------------------------|---|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Cl_2O | +1 | -76,8 | +3,8 | -116 | HClO |
| | +3 | - | - | - | HClO_2 |
| ClO_2 | +4 | -104,6 | +11,0 | -59 | - |
| | +5 | - | - | - | HClO_3 |
| Cl_2O_6 | +6 | -154,8 | +2,03 | +3,5 | - |
| Cl_2O_7 | +7 | -264,8 | +80 | -91,5 | HClO_4 |

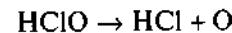
Cl_2O нинг диполь моменти 0,65 Кл.м.; хлор атоми билан кислород атоми орасидаги масофа ($\text{Cl}-$) 0,168 нм га тенг, ClO^- гипохлорит ион номи билан юритилади. Масалан, NaClO -натрий гипохлорит деб аталади. Гипохлоритларга мувофиқ келадиган кислота гипохлорит кислота, хлоритларга мувофиқ келадиган кислота хлорит кислота HClO_2 дир. Гипохлорит кислота HClO хлорнинг гидролизи натижасида ҳосил бўлади (диспропорцияланиш реакцияси):



Реакцион аралашмага симоб(II) оксид қўшилса, у HCl билан реакцияга киришиб, мувозанатни ўнгга силжитади, бунинг натижасида HClO нинг суюлтирилган эритмаси олинади.

Гипохлорит кислота жуда кучсиз кислота ҳисобланади, унинг диссоциланиш константаси $K = 5 \cdot 10^{-8}$ га тенг.

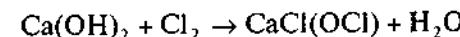
Гипохлорит кислота парчаланиб, атомар кислород чиқариб туради:



Шу сабабли там хлор оқартириш хоссасига эга бўлади. Гипохлоритларни олиш учун ишқор эритмаларига хлор таъсир этирилади:



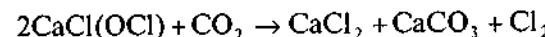
Бу реакция натижасида ҳосил бўлган суюқлик кўп вақтлардан (1820 йилдан) бери Лаборак суви номи билан оқартириш мақсадлари учун ишлатилиб келади. Калий гидроксид эритмасига хлор юборилишидан ҳосил бўлган суюқлик Жавел суви деб аталади (у ҳам матоларни оқартириш учун ишлатилади). Оҳак эритмасига тўйингунча хлор юборилса, хлорид ва гипохлорит кислоталарнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



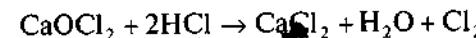
Бу туз хлорли оҳак номи билан юритиладиган модданинг асосий таркибий қисмини ташкил этади. Аслида хлорли оҳак таркибида (энг камидা) учта модда бўлади:



У ҳавода парчаланади:



Хлорли оҳак кислоталар билан реакцияга киришганда хлор эркин ҳолда ажралиб чиқади:



Хлорли оҳак матоларни оқартириш ва дезинфекция мақсадлари учун ишлатилади.

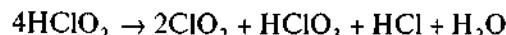
Хлорит кислота ангидриди (Cl_2O_3) олинган эмас. Хлорит (HClO_2) кислотанинг ўзи ҳам фақат суюлтирилган сувли эритмаларда бўлади, ҳалос. У барқарорлиги кам кислота. Унинг диссоциланиш константаси одатдаги шароитда $5 \cdot 10^{-3}$ га тенг.

Хлорит кислота ҳам худди гипохлорит кислота каби кучли оксидловчи модда. Унинг тузлари рангсиз моддалар бўлиб, улар (AgClO_2 ва $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ дан бошқа) сувда яхши эриди.

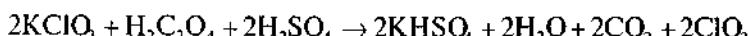
Хлоритлар фақат кислотали мұхитдегина кучли оксидловчи бўла олади; гипохлоритлар эса ҳар қандай мұхитда ҳам оксидловчи хоссаларини намоён қилаверади. Хлоритлар қиздирган вақтда ёки зарб таъсиридан кучли портлаб парчаланади:



Хлорит кислота HClO_2 парчаланганда хлорат кислота HClO_3 ва ClO_2 ҳосил бўлади:



Хлор(IV) оксид ClO_2 га мувофиқ келадиган кислота олинган эмас. Хлор(IV) оксид олиш учун хлоратларни сульфат кислота билан парчалаш ёки уларни бирор қайтарувчи, масалан, оксалат кислота таъсирида қайтариш керак:



Бу реакцияда ҳосил бўладиган карбонат ангидрид хлор(IV) оксидни суюлтириб, унинг портлаб кетишига йўл қўймайди.

Техникада хлор (IV) оксид олишда қайтарувчи сифатида сульфит ангидрид қўлланилади:

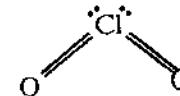


Хлор(IV) оксидига пиридин кўшиб унинг барқарорлиги оширилади. ClO_2 нинг сувдаги эритмаси матоларни оқартиришда ва унга охор беришда ишлатилади.

Хлор(IV) оксид — ўткир ҳидли, сарғиш-яшил тусли, ўз-ўзидан портлайдиган газ. Унинг қайнаш температураси 11°C ва -59°C да қотади. У совутилганда кўнгир тусли суюқликка айланади. Хлор(IV) оксиднинг буғ зичлиги асо-

сида ҳисобланган молекуляр массаси ClO_2 формуласига мувофиқ келади ($\Delta H_{f(298)}^0 = 109,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

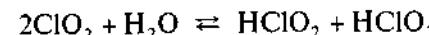
ClO_2 — кутбли модда, унинг диполь моменти $0,26 \text{ Кл} \cdot \text{м}$. га тенг. ClO_2 да хлорнинг валент бурчаги $110,5^\circ\text{C}$. Унда хлор атоми sp^2 — гибридланиш ҳолатида бўлади, унинг тузилиш формуласи:



$\text{Cl} - \text{O}$ макрофаси $0,149 \text{ нм}$, у парамагнит модда. Ишкорлар билан хлорит ва хлоратлар ҳосил қиласди:



Сув билан эса хлорит ва хлорат кислота эритмаларини ҳосил қиласди:



HClO_2 фақат эритмада мавжуд.

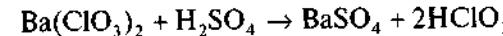
Хлорат ангидриди Cl_2O_5 олинган эмас, у фақат эритмада мавжуд; бошқа Cl(V) биримларидан яна бири — беш фторли хлор — ClF_5 ниҳоятда бекарор модда ва унинг хоссалари ҳалигача яхши ўрганилмаган. Хлоратлар гипохлоритларнинг $50-60^\circ\text{C}$ да парчаланишидан ҳосил бўлади, масалан:



Қайноқ ишкор эритмасига хлор юбориш йўли билан бертоле тузи KClO_3 олинади:



Хлорат кислота ҳосил қилиш учун барий хлоратга сульфат кислота таъсири эттирилади:



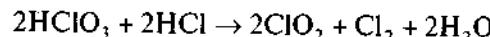
Бу реакцияда ҳосил бўлган чўкмани фильтрлаш ва эритмани вакуумда паст температурада буғлатиш йўли билан хлорат кислотанинг концентранган эритмаси олинади. У сувли эритмадегина барқарор.

Хлорат кислота HClO ва HClO_2 га қараганда барқарорроқ модда, лекин у ҳам эркин ҳолатда парчаланиб кетади. Унинг концентранган (сувдаги 40% ли) эритмалари олин-

ган. Эритманинг концентрацияси янада оширилганда HClO_3 , парчаланиб кетади.

Хлорат кислота бир негизли кучли кислота. Унинг I н эритмасининг диссоциланиш даражаси 79% га тенг. У кучли оксидловчи.

Хлорат кислота ўзининг кўп хоссалари билан нитрат кислота HNO_3 ни эслатади; хусусан, хлорат кислотанинг хлорид кислота билан аралашмаси худди зар суви сингари ниҳоятда кучли оксидловчи ҳисобланади:



Хлорат кислота тузлари — металл хлоратлар MeClO_3 , одатдаги температурада тамомила барқарор, сувда яхши эрийдиган рангсиз моддалар бўлиб қиздирилганда (катализатор иштирокида) кислород ажратиб парчаланади:



Катализаторсиз қиздирилганда эса парчаланиш қуйидагича боради:



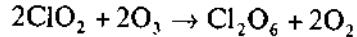
KClO_3 бирданига қаттиқ қиздирилса портлайди, ҳозирги вақтда KClO_3 ва NaClO_3 қайноқ KCl ҳамда NaCl эритмаларини электролиз қилиш йўли билан олинади.

Хлоратлар деярли кучли оксидловчи бўлганилигидан улар қайтарувчи (ва умуман ёнишга қобилиятли моддалар) билан аралаштирилганда портловчи аралашма ҳосил бўлади. Бертоле тузи билан қанд аралашмасига бир томчи концентранган сульфат кислота кўшилса, аралашма ёниб кетади.

Хлоратлардан KClO_3 гуттурт тайёрлашда, мушакбозлигда, тиббиёт ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

Натрий хлорат NaClO_3 , перхлоратлар олиш ва бегона ўтларни йўқотиш учун ишлатилади. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ дефолиантлар (барг тўкувчи моддалар) тайёрлаш учун қўлланилади.

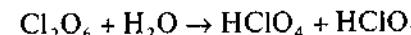
Суютирилган ClO_2 га 0°C да озон юбориш орқали хлор(VI)оксид олинади:



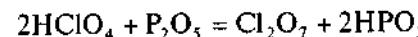
Хлор(VI) оксид одатдаги температурада қорамтирил қизил тусли суюқлик ($3,5^\circ\text{C}$ да қотади ва 203°C да қайнайди), тоза ҳолда барқарор, лекин органик моддалар тегса портлаб кетади. Хлор(VI)оксиднинг суюқ ҳолатдаги молекуляр мас-

аси Cl_2O_6 формулага, бут ҳолатидагиси эса ClO_3 формулага мувофиқ қелади.

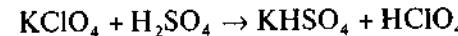
Хлор(VI) оксид аста-секин сувда эриб, хлорат ва перхлорат кислоталарнинг аралашмасини ҳосил қилади:



Cl_2O_6 рангсиз мойсимон суюқлик; унинг қайнаш температураси 83°C , перхлорат кислотадан сувни фосфат ангиридрид ёрдамида йўқотиш орқали олинади:



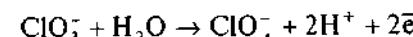
Перхлорат кислота HClO_4 эса перхлоратларга концентранган H_2SO_4 таъсиридан ҳосил бўлади:



Уни вакуумда ниҳоятда эҳтиётилик билан ҳайдаб, ҳатто сувсиз тоза перхлорат кислота олиш мумкин.

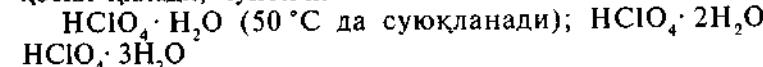
Перхлоратлар ўз навбатида хлоратларнинг катализаторсиз шароитда парчаланишидан ҳосил бўлади.

Техникада перхлоратлар олиш учун хлоратларнинг сувдаги эритмаси анодда оксидлантирилади:



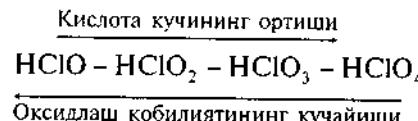
Перхлорат кислота — ҳавода тутайдиган, осон парчаланадиган рангсиз суюқлик; тоза HClO_4 органик моддалар таъсирида тез парчаланиб кетади; у вакуумда $90-150^\circ\text{C}$ да қайнайди — 112°C да қотади. Перхлорат кислота сувда яхши эрийди; сув билан азеотроп эритма (72% HClO_4 ва 28% сув) ҳосил қилади. Унинг бу эритмаси $2,67 \text{ кПа}$ босим шароитида 111°C га яқин температурада ҳайдалади. Перхлорат кислотанинг ана шундай эритмаси ёруғлик таъсиридан парчаланмайди ва узоқ вақт сақданади. HClO_4 ниҳоятда кучли кислотадир.

Перхлорат кислота сув билан бир неча хил гидратни ҳосил қилади, чунончи:

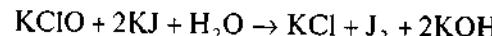


Ишқорий металларнинг ва ишқорий-ер металларнинг перхлоратлари гидролизланмайди, лекин металлямасларнинг перхлоратлари, масалан, JClO_4 гидролизланади.

Хлорнинг кислородли кислоталарининг кучи хлорнинг оксидланиш даражаси ортиши билан ошади, лекин уларнинг оксидланиш қобилияти хлорнинг оксидланиш даражаси ортган сайин камаяди:

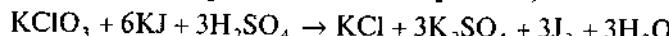
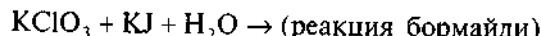


Бу қаторда чапдан ўнгга томон кислоталарнинг барқарорлиги ҳам ортади. Гипохлорит аниони ClO^- нинг ҳосиллари ҳар қандай мұхитта ҳам оксидловчи бўла олади; масалан:



HClO нинг ўзи ниҳоятда кучсиз кислота.

Хлорат аниони ClO_3^- нинг ҳосиллари анча барқарор; улар факат кислотали мұхитта оксидловчи сифатида реакцияга киришади:



Перхлорат аниони ClO_4^- нинг ҳосиллари одатдаги температурада, ҳатто кислотали мұхитта ҳам, оксидловчи сифатида реакцияга киришмайды;



III.4. БРОМ ГРУППАЧАСИ

Бу группача элементлари бром, йод ва астат атомларининг сиртқи электрон қаватида еттитадан (s^2p^5) электрон бор. Шунинг учун уларнинг кўп хоссалари фтор ва хлорнига ўхшайди, лекин бром группачаси элементлари атомларининг сиртқи қаватидан олдинги ички қаватида 18 тадан ($3^2p^6d^{10}$) электрон бўлганилиги сабабли уларнинг хоссалари фтор ва хлор хоссаларидан анча фарқ қиласди.

$\text{Br}_2-\text{J}_2-\text{At}_2$ қаторда чапдан ўнгга томон молекулаларда ядролараро масофа катталашади; бинобарин, молекулаларининг диссоциланиш энергияси камая боради, чунончи, Cl_2 нинг диссоциланиш энергияси 243 $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га

тинг бўлган ҳолда, Br_2 инг диссоциланиш энергияси 199 $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$; J_2 инг диссоциланиш энергияси 151 $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ дир.

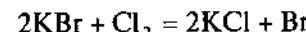
III.4.1. Бром Br

$Z=35$; табий изотопларнинг масса сонлари 79 ва 81 (табий бромда 50,5% ^{79}Br ва 49,5% ^{81}Br бўлади. Бромнинг электрон конфигурацияси $KLM 4s^24p^5$.

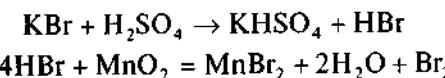
Бром 1826 йилда Балар томонидан денгиз суви тузлари таркибидан ажратиб олинган, денгиз сувида 0,01% бромидлар учрайди.

Табиятда тарқалиши. Бром туз конларининг устки қаватларида бром карналлит $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва бром сильвинит $\text{KCl} \cdot \text{KBr}$ минераллари ҳолида учрайди. NaBr ва KBr денгиз сувида ва туз конларида топилади. Баъзи нефть конларидан чиқадиган сувларда ҳам бир оз миқдорда бром бирикмалари учрайди. Бромнинг масса кларки $1,6 \cdot 10^{-4}\%$.

Олиниши. Бром олишнинг энг арzon усули бромидларга хлор таъсир эттиришлар. Бунда хлор бромидлардан бромни сиқиб чиқаради:



Ҳосил бўлган бром сув буғи билан чиқиб кетади, бромга араласиб қолган хлорни йўқотиш учун уни яна бир марта калий бромид эритмасидан ўтказиб, сўнгра буғлатилади. Хлор олишда қўлланилган реакциялардан фойдаланиб бром ҳам олиш мумкин. Масалан, лабораторияда MnO_2 билан KBr аралашмасига концентранган сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан бром олинади:



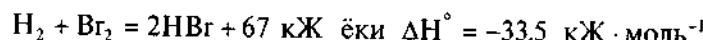
Бром электролиз усулида ҳам олинади.

Физик хоссалари. Бромнинг энг муҳим физик хоссалари куйидагилардан иборат: молекула таркиби Br_2 ; қайнаш температураси 58,8 °C, -7,3 °C да суюқланади, солиштирма массаси (20 °C да) $3,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 100 г сувда 20 °C да 3,55 г бром эрийди.

Бром одатдаги шароитда қизғиши-қўнғир рангли суюқ металлмас бўлиб, унинг буғлари ўткир ёқимсиз ҳидлидир.

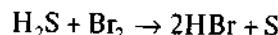
Бром бүгләри шиллик пардаларни яллигләнтиради ва касалликларга дучор қиласы. Суюқ бром терига түшсә, узоқ вақт тузалмайдыган яралар ҳосил қиласы. Бромли сув совитилгандан $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллгидрат ажралиб чиқады (-10°C дан пастда).

Кимёвий хоссалари. Бромнинг электронга мойиллиги хлорникидан кичик; шу сабабли бром иштирокида содир бўладиган реакциялар хлор билан бўладиган реакцияларга қараганда сустроқ боради. Масалан, бром водород билан фақт қиздирилгандага ёки катализатор иштирокида реакцияга киришади:

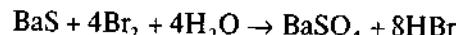


927°C да Br_2 молекулаларининг 2,1 фоизи атомларга парчаланиди.

Бром кўпчилик металл ва металлмаслар билан хона температурасида реакцияга киришади; лекин кислород, азот, углерод ва нодир газлар билан бевосита бирикмайди. Бром водород сульфид билан куйидаги тенгламага мувофиқ реакцияга киришади:



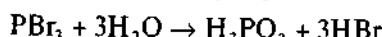
Бромли сув барий сульфидни барий сульфатга айлантиради:



Бром нейтрал шароитда олтингугуртни ҳам оксидлаб, сульфат кислотага айлантира олади:



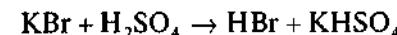
Бром фосфор билан бирикни PBr_3 ни ҳосил қиласы; PBr_3 гидролизга учраганида H_3PO_3 ва HBr ҳосил бўлади:



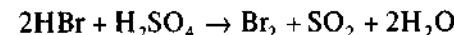
Ишлатилиши. Бром кимё лабораторияларидаги органик моддаларни синтез қилишда катта аҳамиятга эга. Таркибида бром бўлган баъзи дорилар (масалан, бромурал), тиббиётда ишлатилади. Кумуш бромид фотоплёнкалар тайёрлашда, бромли сув эса оксидловчи сифатида ишлатилади.

III.4.2. Водород бромид

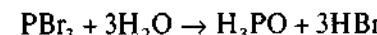
Водород билан бромнинг бевосита бирикишидан водород бромид ҳосил бўлади. Шунингдек, калий бромидга сульфат кислота таъсири эттириш йўли билан ҳам водород бромид олиниши мумкин:



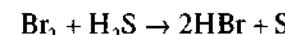
Лекин бу реакция учун кўлланиладиган H_2SO_4 концентрацияси у қадар юқори бўлмаслиги (унинг солиштирма массаси 1,4 г/мл дан кам бўлиши) керак. Акс ҳолда ҳосил бўладиган водород бромид оксидланиб бром ажрала бошлияди:



Олинган эритманни фракциялаб ҳайдаш, орқали HBr нинг концентрациясини 48% гача етказиш мумкин. Водород бромид олиш учун асосан PBr_3 нинг гидролизидан фойдаланилади:



Бром фосфор билан аралаштирилгандага рангиз суюқлик PBr_3 ҳосил бўлади. Бу модда сувда ниҳоятда шиддатли гидролизланиб юқорида келтирилган реакция рўй беради. Бромли сувга H_2S юборилганида ҳам HBr ҳосил бўлади:



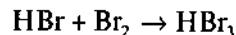
Водород бромид ўткир ҳидли рангиз газ; ҳавода худди HCl каби тутайди.

Водород бромид сувда яхши (10°C да 1 ҳажм сувда 600 ҳажм) эрийди. Унинг суюқланиш ва қотиш температурулари у қадар паст эмас (-88°C да қотади, қайнаш температураси $-66,7^\circ\text{C}$). Водород бромид сув билан азеотроп аралашма ҳосил қиласы; унинг таркибида 48 % HBr бўлиб, 1 кПа босимда 126°C да қайнайди.

Водород бромид анча барқарор; 800°C да парчалана бошлияди.

Водород бромиднинг сувдаги эритмаси жуда кучли кислота. У металларга, металл оксидларига ва гидроксидларга хлорид кислота каби таъсири этади.

Водород бромид эркин бром билан ўзаро бирикали:



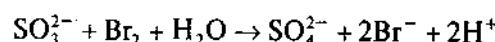
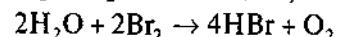
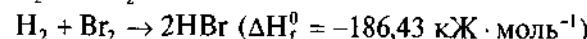
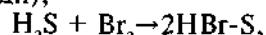
бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[\text{Br}_3^-]}{[\text{Br}_2][\text{Br}^-]} = 17$$

га тенг эканлиги мувозанат сезиларли даражада ўнг томонга силжиганлигини кўрсатади.

Бромид кислота тузлар — металл бромидлар сувда яхши эриди; фақат баъзи оғир металларнинг бромидлари (масалан, AgBr ва PbBr_2) сувда оз эриди.

Бромни тавсифловчи реакциялар тенгламалари:
 $2\text{As} + 3\text{Br}_2 \rightarrow 2\text{AsBr}_3$ (реакция алангаланиб боради),
 $2\text{K} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{KBr}$ (реакция портлаш билан содир бўлади),
 $2\text{Na} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NaBr}$ (реакция давомида портлаш кузатилиди),

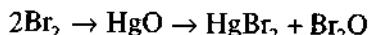


Терига бром тегса кучли оғрийдиган, узоқ вақтлар давомида тузалмайдиган яралар пайдо бўлади. Бромнинг буғи хатто оз концентрацияда ҳам нафас олиш йўллари учун жуда ҳавфли.

Ишқорий металларнинг бромидлари табобатда қўлланилади; кумуш бромид ёруғлик таъсирига сезгир модда бўлганидан фотоплёнкалар тайёрлашда ишлатилади.

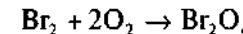
III.4.3. Бромнинг кислородли биринчмалари

Бром оксидлари қийин ҳосил бўладиган моддалар бўлиб, улар ниҳоятда бекарор. Ҳозиргача бромнинг қуйидаги оксидлари олинган: BrO_2 — бром(IV) оксид, Br_2O — бром(I) оксид ва BrO_3 — бром(VI) оксид. BrO_2 худди Cl_2O каби олинади:



Бром(I) оксид — қорамтирик жигарранг қаттиқ модда, у -40°C дан юқорида бром ва кислород ҳосил қилиб парчаланади.

BrO_2 ёки Br_2O_4 — бром (IV) оксид равшан сариқ рангли қўнтиқ модда, уни милтиллаган разряд таъсирида олиш мумкин:



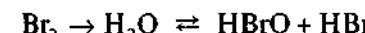
Бу модда -50°C дан юқорида парчаланади:



Ҳосил бўлган BrO_3 ҳам бекарор модда.

Бромнинг кислородли кислоталари учта: HBrO — гипобромит кислота, HBrO_3 — бромат кислота ва HBrO_4 — пербромат кислота. Биринчи кислотада бромнинг оксидланиш даражаси +1 га тенг, иккинчисида +5 га, учинчисида +7 га тенг.

Гипобромит кислота бромнинг сув таъсирида диспропорцияланганида оз миқдорда ҳосил бўлади:

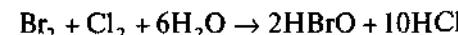


Мувозанатдаги системада HBr ни боғлаш учун бромли сувга симоб(II) оксид қўшилади:



Ҳосил бўлган HBrO эритмасини вакуумда 30°C да буғлатиш билан гипобромит кислота концентрацияси 6 фоизга етказилади.

Бу кислота бошқа усууллар билан ҳам олиниши мумкин:



Гипобромит кислота тузлари гипохлоритлар каби ҳосил бўлади.

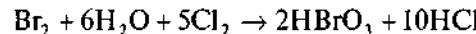
Гипобромитлар бекарор моддалар бўлиб, худди гипохлоритлар каби қиздирганда диспропорцияга учрайди:



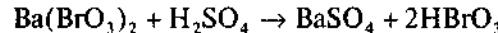
Бу реакция натижасида ҳосил бўладиган KBrO_3 (калий бромат) катта аҳамиятга эга. Техникада KBrO_3 худди KClO_3 каби электролиз йўли билан олинади.

Бромат кислота HBrO_3 калий броматга суюлтирилган сульфат кислота таъсир эттириб олинади.

Бундан ташқари, бромли сувга хлор юборилганида ҳам бромат кислота ҳосил бўлади:



Бу кислотани бошқа усулда ҳам олиш мумкин:



Бромат кислота фақат сувдаги эритмада барқарор модда; унинг кислота кучи хлорат кислотаникidan пастроқ, лекин HClO_3 га қараганда HBrO_3 анча барқарор, унинг концентрациясини 50 фоизга етказиш мумкин.

Хлоратларга бромидлар таъсир эттирилганида ҳам броматлар ҳосил бўлади, масалан:

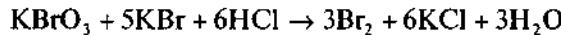


Бу реакция мувозанатининг чапдан ўнгга силжишига сабаб шуки, галогенларниг тартиб рақами ортиши билан уларнинг кислород бириклириш қобилияти ортиб боради.

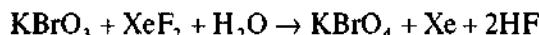
HBrO ва HBrO_3 фақат сувдаги эритмаларда барқарордир. HBrO 30°C дан пастда 6 фоизга, HBrO_3 эса 50 фоизга қадар концентрлаш мумкин.

Бромат кислотанинг ўзи ҳеч қаерда ишлатилмайди, лекин унинг тузлари оксидловчи сифатида қўлланилади.

Броматлар билан бромидлар орасида кислотали муҳитда борадиган реакция диққатга сазовордир:

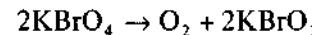


Бу реакцияда ҳосил бўладиган бром қайтарувчилар миқдорини аниқлашда қўлланилади. Бу усул аналитик кимёда броматометрия номи билан юритилади. 1968 йилда перброматлар ҳам олинди. Биринчи марта ўтказилган реакция тенгламаси:

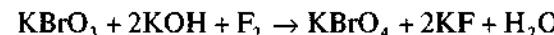


Пербромат кислота HBrO_4 фақат эритмалардагина маълум, уни вакуумда 80% ли ҳолгача концентрлаш мумкин. Қиздирилганда парчаланади, жуда кучли кислота, эритмаларда ҳам кучли оксидловчи. Уни олиш учун KBrO_4 эритмасини H -катионит орқали ўтказиш қулади.

Бу кислотанинг тузлари — перброматлар оддий шароитда турғун кристалл моддалардир, 250°C дан юқори температурада парчаланади:



Пербромат тузлари сувда яхши эрийди, оксидловчилик хоссалари кислотасиникidan заифроқ. Уларни олиш учун NaBrO_3 ёки KBrO_3 ни ишқорий шароитда фтор билан оксилянади:



III.5. ЙОД ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

$Z=53$; нисбий атом массаси 126,9044.

Барқарор изотопи $^{127}_{53}\text{J}$.

Атом тузилиши $\text{KLM } 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

Йодни француз олимни Куртуа 1811 йили денгиз ўсимликлари кулини текшириш жараёнида қашф этди. Йоднинг мустақил элемент эканлигини эса 1815 йилда Гей-Люссак исбот қилди ва йод номини беришни таклиф этди. Унинг масса кларки $3 \cdot 10^{-5}$. Йоднинг Ер қобигидаги миқдори хлорникidan қарийб 1500 марта кам.

Йод одатда бром билан бирга учрайди. Чили селитраси конларида ва Боливияда анчагина миқдорда йод учрайди. Чили селитрасининг баъзи қатламларида 0,1% га қадар натрий йодат NaJO_3 бўлади. Шу сабабли Чили селитраси конлари яқин вақтларга қадар йод олиш учун асосий манба ҳисобланиб келди. Ер юзининг бошқа жойларида йод кўп учрамайди, у тарқоқ элементлар жумласига киради.

Йодниг табиатда тарқалгандиги катта аҳамиятга эга. Йод бирикмалари организмда модда алмашинувини йўлга солиб туришда муҳим роль ўйнайди. Организмда йод етишмай қолганда эндемик бўқоқ деб аталадиган касаллик вужудга келади.

Денгиз сувида йод жуда кам миқдорда учрайди, лекин денгизда ўсадиган баъзи сув ўтлари (денгиз карами—ламинария) йод тузларини ўзида тўплайди. Кучли бўрон вақтларидаги тўлқинлар бу ўтларни қирғоқча чиқариб ташлайди, улар қуритиб ёқилади, уларнинг кулидан 2% га қадар йод тузлари олинади. Кул таркибидағи йод хлор таъсирида сиқиб чиқарилади. Бу усул яқин вақтга қадар йод олишда энг кўп қўлланиладиган усуллардан бири эди. Таркибида йод бўладиган баъзи нефть сувлари ва минерал

III.6.1. Модданинг ўзаро аралашмайдиган икки эритувчи қатлами орасида тақсимланиш қонуни

Йод органик эритувчиларда яхши эрийди. Шунга кўра унинг сувли эритмаларидан (оз миқдорини ҳам) ажратиб олишга (экстракция қилишга) имкон беради. Агар озигина йод эриган сувга углерод(IV) хлорид кўшсак, сувдаги йод икки эритувчи орасида тақсимланади; йодниг асосий миқдори органик эритувчига ўтади.

Бирор модданинг амалда ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик (умуман, икки фаза) орасида тақсимланиши 1890 йилда В. Нернст таърифлаган тақсимланиш қонунига бўйсунади; бу қонун қўйидагича таърифланади:

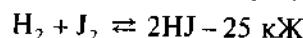
Бир-бири билан аралашмайдиган икки фаза орасида тақсимланинг моддалар концентрацияларининг нисбати айни температурада ўзгармас қўйматdir:

$$C_1 / C_2 = D$$

Бу ерда: C_1 —модданинг органик эритувчидаги концентрацияси, C_2 —модданинг сувдаги концентрацияси, D —айни модданинг икки фаза орасидаги тақсимланиш коэффициенти. Бу қонун газларнинг суюқликларда эришига оид Генри қонунини эслатади. Йоднинг сув билан CCl_4 орасида тақсимланиш коэффициенти $D = 85$; унинг хлороформ билан сув орасида тақсимланиш коэффициенти $D = 130$ га тенг. Нернстнинг тақсимланиш қонуни айни модданинг молекуляр ҳолати иккала эритувчидаги бирдек бўлгандагина ўз кучини сақлаб қолади. Агар модданинг иккала фазадаги молекуляр ҳолатлари бирдек бўлмаса D концентрацияяга боғлиқ бўлади. Шунинг учун D нинг концентрация билан ўзгаришига қараб, тақсимланувчи модданинг иккала эритувчидаги молекуляр ҳолати ҳақида хулоса чиқариш мумкин.

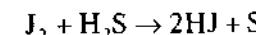
III.7. ВОДОРОД ЙОДИД

Водород билан йод юқори температурада бирикади:

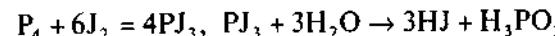


Катализатор (Pt) иштирокида реакция тезда мувозанат ҳолатига келади.

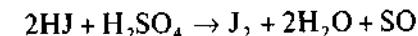
Водород йодиднинг сувдаги эритмасини ҳосил қилиш учун кукун қилиб майдаланган йодга водород сульфид таъсир эттириш мумкин:



Лекин водород йодид олишда энг кўп қўлланиладиган усул фосфор(II) йодиднинг гидролизидир:

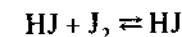


Аммо йодидларга концентрангсан сульфат кислота таъсир эттириб HJ олиб бўлмайди, чунки ҳосил бўлган водород йодид оксидланиб қолади:



Водород йодид рангсиз, нам ҳавода тутайдиган газ, сувда жуда яхши эрийди. Одатдаги температурада 1 ҳажм сув 410 ҳажм HJ газини эритади. Ҳосил бўлган эритма водород йодид кислота номи билан юритилади. У кучли кислоталар қаторига киради. Бу кислота қизил фосфор иштирокида сақланади.

Водород йодид кислота тузлари—металл йодидлар қайтарувчи хоссаларини намоён қилади. Калий йодид хатто кучсиз оксидловчи нитрит кислота HNO_2 таъсирида J_2 га қадар оксидланади. Водород йодид кислотада эркин йодни эриши бромга хос бўлган жараён (III.7.2 га қаранг) дан ҳам чуқурроқ содир бўлади:



Бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[HJ_3]}{[H^+][J_2]} = 140$$

бром тутган системаникidan тахминан 8 марта катталиги кўриниб турибди.

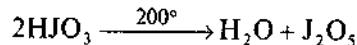
Ишқорий металлар, ишқорий-ер металлар ва кўпчилик бошқа металларнинг йодидлари сувда яхши эрийди. Кумуш йодид AgJ ёмон эрийди, PbJ_2 эса қайноқ сувда яхши эрийди, лекин совуқ сувда ёмон эрийди.

III.7.1. Йоднинг кислородли бирикмалари

Йоднинг J_2O ва J_2O_5 таркибли иккита оксиди маълум. J_2O_5 йоднинг ягона барқарор оксиди ҳисобланади. Унинг ҳосил бўлиш энталпияси:



J_2O_5 одатда HJO_3 нинг парчаланишидан ҳосил бўлади:



J_2O_5 экзотермик бирикма, 300°C қиздирилганда йод билан кислородга ажралади. Унинг солиширига массаси $4,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

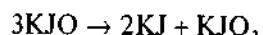
Бундан ташқари J_2O_4 , J_4O_9 каби оксидлар ҳам маълум. Лекин бу моддаларни йодат кислотанинг йод ва JO^+ билан ҳосил қилган тузлари $J (JO_3)_3$ ва $JO (JO_3)_2$ деб қараш мумкин.

Йоднинг кислородли кислоталари: гипойодит кислота HJO , йодат кислота HJO_3 ва перйодат кислота HJO_4 лардир. Яна перйодат кислотанинг кристаллогидрат сувли иккита қўриниши бор: $H_3JO_5(HJO_4 \cdot H_2O)$ ва $H_5JO_6(HJO_4 \cdot 2H_2O)$. Унинг бу уч қўринишини бир-биридан фарқ қилиш учун булар турлича номланади, масалан, HJO_4 ни *метаперйодат кислота*, H_3JO_5 ни *мезоперйодат кислота* ва H_5JO_6 ни *ортоперйодат кислота* деб юритилади.

Мета- ва мезоперйодат кислоталар бекарор моддалар бўлиб, ортоперйодат кислота эркин ҳолда рангсиз, ҳавода ёйилиб кетадиган (суюқланиш температураси 130°C) кристалл моддадир. Перйодат кислотанинг тузлари ичида ортоперйодатлар (M_3JO_6) энг баркарор бўлиб, метаперийодатлар (MJO_4) эса қиздирганда қўпинча портлаб парчаланади.

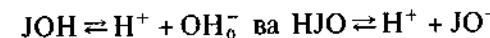
Гипойодит кислота ва унинг тузлари — гипойодитлар (MJO) жуда бекарор моддалар бўлиб, осонлик билан йодатлар (MJO_3) га ўтади.

HJO ва унинг тузлари фақат эритмаларда баркарор. Лекин гипойидитлар (MJO) тоза гипойодит кислотага қарашганда баркарорроқ моддалардир, агар йодга ишқорлар таъсири этирилса, аввал гипойодитлар ҳосил бўлади, сўнгра улар йодатларга ва йодидларга ажралади:



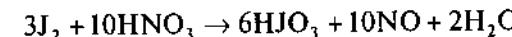
Гипойодит кислота ва унинг тузлари оксидловчилардир.

Гипойодит кислота кучсиз кислота бўлиб, у амфотер хоссага эга:

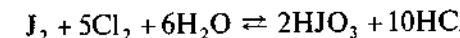


тenglamalari бўйича диссоциланади. $HClO-HBrO-HJO$ қаторида модданинг баркарорлиги ва оксидлаш хоссаси чапдан ўнга томон заифлашади.

Йод(V) оксид J_2O_5 га мувофиқ келадиган кислота йодат кислота HJO_3 дир. Уни ҳосил қилиш учун йодга нитрат кислота HNO_3 ёки хлорли сув таъсири этирилади:

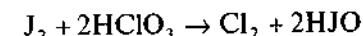


ёки

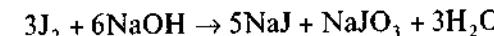


кейинги реакция мувозанатини ўнг томонга силжитиш учун реакцион аралашмадан HCl ни чиқариб юбориш керак; бунинг учун кумуш оксид қўшиб HCl ни $AgCl$ ҳолига ўтказилади.

Агар йодга хлорат кислота эритмаси таъсири этирилса ҳам йод оксидланиб HJO_3 га ўтади:



Бу тенгламадан кўрамизки, йоднинг мусбат оксидланиш даражасини намоён қилиш қобилияти кучли бўлганлиги учун $HClO_3$ таркибидаги хлорни сиқиб чиқаради. Йодат кислота тузини қўйидагича олиш мумкин:

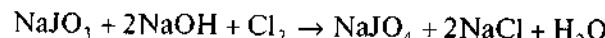


Йодат кислота сувда яхши эрийдиган рангсиз кристаллар ҳолида олиниши мумкин. $HJO_3 (\rho = 4,05 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}, t_{\text{суюқ}} = 110^\circ\text{C})$ рангсиз шаффоф кристалл модда.

Йодат кислотанинг тузлари $MeJO_3$ худди броматлар ($MeBrO_3$) ва хлоратлар ($MeClO_3$) каби нейтрал ва ишқорий эритмаларда оксидловчи хоссаларини намоён қилмайди. Умуман йоднинг реакцион активлиги хлор ва бромнинг кимёвий активлигидан кейинда туради. Ёнувчан модда билан аралаштирилганда ташқи куч таъсирида йодатлар портлайди.

$\text{HClO}_3 - \text{HBrO}_3 - \text{HJO}_3$ қаторида модданинг барқарорлик даражаси чапдан ўнгга томон кучаяди; лекин оксидлаш таъсири ва кислота кучи чапдан ўнгга томон пасаяди.

Ортоперйодат кислотани ҳосил қилиш учун аввал унинг тузлари олинади. Бунинг учун натрий йодат ишқорий мұхитда оксидланади;



Сүнгра NaJO_4 га сульфат кислота таъсир эттириб H_5JO_6 олинади. H_5JO_6 ўз таркибидаги бешта водородни металлга алмаштириши мүмкін. Унинг Ag_5JO_6 ва $\text{Pb}_5(\text{JO}_6)_2$ таркибели тузлари олинган.

Ортоперйодат кислота қиздирилганда метаперйодат кислота HJO_4 ҳосил бўлади.

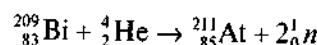
Атом массаси ортиши билан галогенларнинг НЭМ камайиши сабабли перйодат кислота тузлари барқарор моддалардир. Бинобарии, HClO_4 дан кўра HJO_4 барқарордир.

Яна шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, галоген атомининг радиуси ортган сари унинг катион бўла олиш қобилияти ортиб боради. Бир валентли йоднинг йод хлорат JClO_3 , йод перхлорат JClO_4 , йод цианид JCN каби бирикмаларининг ҳосил бўлиши йод атомининг ана шу хоссаси асосида тушунтирилади.

III.8. АСТАТ

Белгиси At, $Z=85$; атом массаси 210 (22 изотоп ичida энг барқарори изотопининг масса сони 210), атом тузилиши $\text{KLMNO}_{6s^26p^5}$.

Астат табиатда деярли учрамайди; уни 1940 йилда Сегре сунъий усуlda, висмут атомларини циклотронда теззатилган (энергиялари 38 МЭВ га тенг) α - нурлар билан бомбардимон қилиш орқали ҳосил қилди:



Астат—211 нинг ярим емирилиш даври 7,2 соат («Астат» сўзи юнонча «бекарор» демакдир).

Астатда металлик хоссалари сезиларли даражада намоён бўлади.

Астат бирикмаларининг кислотали эритмаларига сульфит ангирид ёки бошқа қайтарувчи таъсир эттирилганда ёркин ҳолдаги астат чўкади; бундан ташқари, астат бирикмалари электролиз қилинганда катодда ёркин астат ажралиб чиқади.

Астат ҳатто одатдаги температурада ҳам сублимацияга учрайди.

Астат сунъий йўл билан ҳосил қилинганидан кейин бу элемент уран, торий ва актиний қаторларидаги изотоплар орасидан топилди. Натижада астат радиоактив элементлар қаторида ҳам учраши (лекин ниҳоятда оз микдорда) маълум бўлди.

At 210 нинг ярим емирилиш даври 8,3 соатга тенг. Унинг ярим емирилиш даври кичик бўлиши учун унга хос бўлган кимёвий хоссаларни ўрганишни қийинлаштиради. Астатни висмутдан ажратиш учун аралашмани α - нурлар таъсир эттирилган висмутни) шиша найда қиздириб суюқлантирилади. Найнинг устки томони суюқ азот билан совитилади. Висмут суюқланганида у билан аралашган астат буғланади ва найнинг азот билан совитилиб турган сиртида (ич томонида) юпқа парда ҳолида ажралади. Астатнинг кимёвий хоссаларини биринчи марта ўрганиш учун кўлланилган эритма концентрацияси 10^{-10} моль $^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$ бўлган эди.

Астатнинг кимёвий хоссалари ниҳоятда ажойиб экан. Астат, худди галогенлар каби, органик эритувчиларда (бензолда, CCl_4 да) яхши эрийди, кумуш астатид AgAt сувда эримайди; астат ўз бирикмаларида -1 , $+1$ ва $+5$ оксидланыш даражасида бўлади (масалан, AgAtO_3 ни ҳосил қиласади).

III. 9. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ ЎЗАРО ҲОСИЛ ҚИЛГАН БИРИКМАЛАРИ

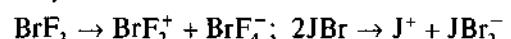
Улар икки хил галогендан иборат. Бу турдаги бирикмаларни AX , AX_3 , AX_5 , AX , лар кўрининишида ишоралаб, уларни III. 4-жадвал шаклида намойиш қиласиз (A —шартли равишида электрмусбат галоген, X —электрманфий галоген)

III. 4-жадвал

Галогенлараро бирикмалар

| Хоссалари | AX | AX_2 | AX_3 | AX_4 |
|---|---|--|--------------------------------------|---|
| $t_{\text{сук}}^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{данн}}^{\circ}\text{C}$ 25°C да зичлиги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ Хосил бўлиш энталпияси, кЖ·моль $^{-1}$ | ClF —154 —100,8 — —55,64 | ClF_2 —83 +12(суюқлик) 1,801 | BrF_3 —61 40 2,460 | JF_7 5(202,65 кПа да) 4 (сублимация) 2,75 |
| $t_{\text{сук}}^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{данн}}^{\circ}\text{C}$ 25°C да зичли- ги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ Хосил бўлиш энталпияси, кЖ·моль $^{-1}$ | BrF —33 20 — —77 | BrF_3 9 126 2,803 (қизил рангли суюқлик) —271,2 | BrF_5 —9 100 3,19 | |
| $t_{\text{сук}}^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{данн}}^{\circ}\text{C}$ Хосил бўлиш энталпияси, кЖ·моль $^{-1}$ | BrCl —54 5 14,64 | JCl_3 101 парчаланиб кетади —88,70 | | |
| | JF —10°C дан юқорида парчала- нади | — | — | — |
| $t_{\text{сук}}^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{данн}}^{\circ}\text{C}$ | JCl +27,2 +13,9 97,4 | | | |
| $t_{\text{сук}}^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{данн}}^{\circ}\text{C}$ Хосил бўлиш энталпияси, кЖ·моль $^{-1}$ | JBr 36 116 10,29 | | | |

Бу жадвалда келтирилган баъзи бирикмалар, масалан, бромтрифторид BrF_3 ёки йодбромид JBr электролитик диссоциациниш қобилиятига эга:



Йод бромид KJBr билан бирикиб $\text{K}[\text{JBr}_2]$ таркибли бирикма ҳосил қиласди. III.4-жадвалда келтирилган фторли

бирикмалар бошқа моддаларни фторлаш қобилиятига эга ва бу хусусият қуйидаги тартибда ўзгариб боради.

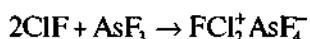


Булардан ташқари, таркибида учта галоген бўлган бирикмалар ҳам учрайди. Масалан, JBrCl_2^- таркибли полигалогенид ионда йод, бром ва хлор мавжуд. Икки галогендан иборат AX_n таркибли бирикмаларда одатда A—оғирроқ галоген, X—енгилроқ галоген, n эса $n \geq 1$ бўлиб, тоқ сондан иборат. Булардан учтасини кўриб чиқайлик.

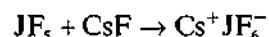
ClF_3 — хлор(III) фторид суюқлик, уни саноатда фтор билан хлорнинг (200—300 °C да) бевосита бирикишидан ҳосил қилинади; агар ClF_3 мўл Cl_2 билан реакцияга киришса, бунинг натижасида газсизмон ClF ҳосил бўлади. Уни хлормонофторид деб аталади. BrF_3 бром(III) фторид қизил рангли суюқлик. Бром билан фтор орасидаги бевосита реакциядан ҳосил бўлади.

Бу уч модда (ClF_3 , BrF_3 , ClF) — реакцияга жуда мойил моддалар; уларни галоген фторидлар учун типавий моддалар деб қараш мумкин. Улар сув билан ва органик моддалар билан тўқнашганида портлаш билан содир бўладиган жараёнлар кузатилади. Улар анерганик ва органик бирикмалар таркибида фтор киритишга қодир, органик моддалар билан бундай ишларни бажаришда албатта органик модданин кўпгина азот билан аралаштириб, сўнгра ишлатиш керак.

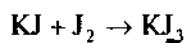
Яна катион ва анион сифатида *интергалогенид* ионлар ҳам учрайди. Галоген фторидлар (масалан ClF) билан AsF_3 орасида қуйидаги тенгламага мувофиқ реакция боради:



Иккинчи мисол тариқасида:

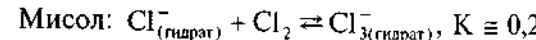


реакцияни келтирамиз. Қўнғир рангли трийодид ион I_3^- бирикмасини ҳосил қилиш учун KJ нинг сувдаги эритмасида J_2 эритилади:

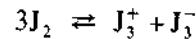


Бинобарин, J_3^- ион сувдаги муҳитда барқарор моддадир. Кўпчилик бундай ионлар сувда бекарор бўлади. Улар билан

борадиган реакцияларни ўрганишда сув ўрнида метил спирт (CH_3OH), ацетонитрил (CH_3CN) каби эритувчилар ишлатылади. Баъзан кристалл ҳолатдаги Cs^+ ёки R_4N^+ ионлари бўлган тузлардан фойдаланилади.



Йод эритмасининг электр токини ўтказишига сабаб:



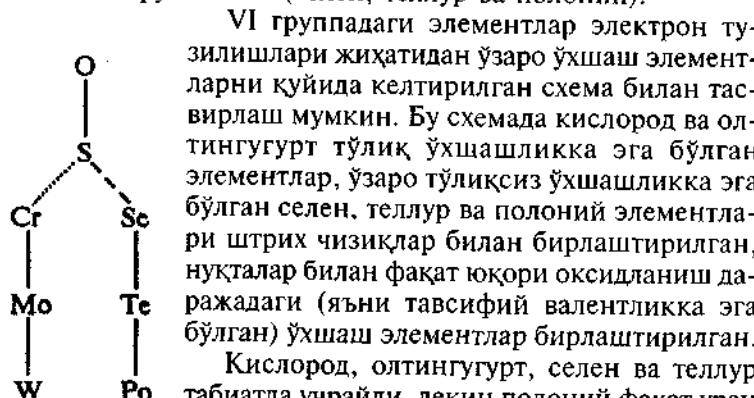
тенгламанинг амалга ошиши деб топилган.

IV бөб

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИННИНГ VI ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VI.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ.

VI группа икки группачадан иборат: асосий группача — кислород O, олтингугурт S, селен Se, теллур Te, полоний Po; ёнаки группача — хром Cr, молибден Mo, вольфрам W. Асосий группача элементларининг ўзи яна иккига бўлинади: типик элементлар (кислород ва олтингугурт) ва селен группачаси (селен, теллур ва полоний).



VI группадаги элементлар электрон тузишлилари жиҳатидан ўзаро ўхшаш элементларни куйида келтирилган схема билан тасвирлаш мумкин. Бу схемада кислород ва олтингугурт тўлиқ ўхшашиликка эга бўлган элементлар, ўзаро тўлиқсиз ўхшашиликка эга бўлган селен, теллур ва полоний элементлари штрих чизиқлар билан бирлаштирилган, нукталар билан фақат юқори оксидланиш даражадаги (яъни тавсифий валентликка эга бўлган) ўхшаш элементлар бирлаштирилган.

Кислород, олтингугурт, селен ва теллур табиатда учрайди, лекин полоний фақат уран қатори элементларининг радиоактив емирилиш маҳсулотлари сифатида тарқалган бўлиб, уни ядро реакциялари ёрдами билан сунъий равишда ҳосил қилиш мумкин.

Кислород O, олтингугурт S, селен Se, теллур Te ва полоний Po атомларининг сиртқи поғонасида олтитадан

(му'нп¹) электрон бор. Шунга мувофиқ, бу элементларнинг оксидланиш даражаси +6, +4 ва -2 бўлади. Кислороднинг оксидланиш даражаси -1, -2 ва фторли бирикманичидаги +2 га тенг.

Олтингугурт, селен, теллур элементларининг гидридлари H_2S , H_2Se , H_2Te қайтарувчи моддалар бўлиб, уларнинг бундай хоссалари H_2S дан H_2Te га ўтган сайин кучайиб боради.

IV.1-жадвалда VI группача элементларининг хоссалари кўрсатилган.

IV.1-жадвал

VI группача элементларининг бъзи хоссалари

| Хоссалар | ${}_8\text{O}$ | ${}_16\text{S}$ | ${}_34\text{Se}$ | ${}_52\text{Te}$ | ${}_84\text{Po}$ |
|--|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Валент электронлар конфигурацияси | $2s^2 2p^4$ | $3s^2 3p^4$ | $4s^2 4p^4$ | $5s^2 5p^4$ | $6s^2 6p^4$ |
| Атомининг ковалент радиуси, нм | 0,066 | 0,104 | 0,114 | 0,132 | — |
| Атомининг металлик радиуси, нм | — | — | 0,16 | 0,17 | 0,17 |
| Э ²⁻ ионининг шартли радиуси, нм | 0,136 | 0,182 | 0,193 | 0,211 | — |
| Э ⁴⁺ ионининг шартли радиуси, нм | — | 0,029 | 0,035 | 0,056 | — |
| Ионланиш энергияси I_1 , эВ | 13,62 | 10,36 | 9,75 | 9,01 | 8,43 |
| $\sum_{i=1}^4 I_i$, эВ | 181,8 | 115,84 | 106,25 | 96,81 | — |
| Ер қобигидаги миқдори, фоизларда | 47,2 | $5 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-5}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-14}$ |
| Суюқланыш температураси, °C | -218,75 | 118,9 | 220,4 | 452,0 | 254,0 |
| Қайнаш температураси, °C | -182,97 | 444,6 | 684,8 | 1087,0 | 962,0 |
| Нисбий электрман-фийликлари | 3,5 | 2,5 | 2,4 | 2,1 | 2,0 |
| Зичлиги, г · см ⁻³ | 1,27 | 2,06 | 4,82 | 6,25 | 9,3 |
| $E^\circ (\mathcal{E}^\circ / \mathcal{E}^{2-})$, В | 1,23 | -0,51 | -0,92 | -1,143 | -1,0 |

Жадвалдан кўринадики, $O-S-Se-Te-Po$ қаторида чапдан ўнгга ўтиш тартибида элементларнинг оксидловчилик хоссалари камаяди, қайтарувчилик хоссалари кучай боради. Ундан ташқари, шу қаторда элементларнинг атом ва ион радиуслари, ионланиш потенциаллари, нисбий электрманфийликлари кичиклашиб боради. Бинобарин, элементларнинг металлмаслик хоссалари заифлашиб, металлик хоссалари кучайиб боради.

$H_2S-H_2Se-H_2Te$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайн бу моддаларнинг кислотали хоссалари кучайиб боради, чунки ионларнинг радиуслари S дан Te га ўтганда катталашади.

Бу элементларнинг $+6$ оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидлари H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_2TeO_6 таркибига эга. Бундан кўринадики, селендан теллурга ўтганда марказий ионнинг координацион сони 4 дан 6 га қадар ўзгаради.

Бунинг сабаби ионларнинг радиуси $S^{+6}-Se^{+6}-Te^{+6}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайн катталашиб боришидир. H_2SO_4 ва H_2SeO_4 кучли кислоталар. Селенат кислота сульфат кислотага қараганда бир оз кучсиз кислота ҳисобланади: теллурат кислота H_2TeO_6 буларга қараганда янада кучсиз, чунки Te^{+6} ионининг радиуси S^{+6} ва Se^{+6} ионларнинг радиусларидан бирмунча катта. SO_3^- , SeO_3^- , TeO_3^- таркибли оксидлар кучли оксидловчилар қаторига киради. Уларнинг оксидлаш хусусияти сульфат кислотадан теллурат кислотага ўтган сари кучайиб боради. Мазкур элементларнинг оксидланиш даражалари $+4$ ҳолатларига мувофиқ келадиган гидроксидларнинг умумий формуласи $H_2\dot{O}_3$, бўлиб, улар ўртача кучдаги кислоталарdir (H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3); сульфит кислота H_2SO_3 дан теллурит кислота H_2TeO_6 га ўтган сари бу моддаларнинг кислотали хоссалари заифлашиб боради: ҳатто теллурит кислота амфотерлик хоссасини ҳам намоён қиласди; унинг қайтариш хоссаси ҳам кучсиз ифодаланган. H_2SO_3 , кучли қайтарувчи бўлган ҳолда H_2TeO_3 оксидловчидир.

VI Б группачанинг элементлари хром, молибден, вольфрам ўз бирикмаларида $+2$ дан $+6$ га қадар оксидланиш даражасини намоён қиласди, улар кўпинча $+6$ оксидланиш даражасида бўлади. Хромнинг $+3$ ҳолатдаги бирикмалари ҳам кўп учрайди. Бу элементларнинг гидроксидлари $H_2\dot{O}_4^-$ кислоталар қаторига киради. $H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4$

қаторида чапдан ўнгга ўтган сари гидроксидларнинг кислотали хоссалари камайиб боради.

Хром, молибден, вольфрам бир қанча изополибирикмалар ҳосил қиласди. Масалан, бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$, ғунга мисол бўла олади. Хромат кислота H_2CrO_4 , бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$ ва уларнинг тузлари кучли оксидловчиликларидир. $Cr^{+6}-Mo^{+6}-W^{+6}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари унгар бирикмаларнинг барқарорлиги ортади ва оксидловчилик хоссалари заифлашади.

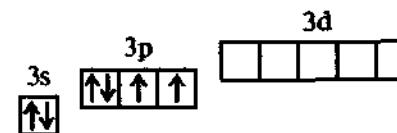
$H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4$ қаторида кислоталарнинг кучи тезда камайиб кетади.

Хром иони Cr^{+3} нинг радиуси (0,06 нм) алюминий ионининг радиуси (0,057 нм) га яқин, шунга кўра $Cr(OH)_3$, ҳам, худди $Al(OH)_3$, каби амфотерлик хоссаларини намоён қиласди.

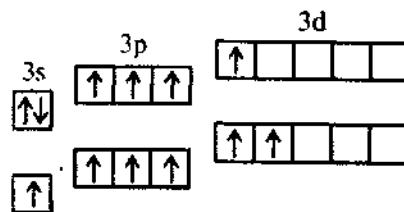
IV.2. VI A ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ БАЗИ ХОССАЛАРИ

Олтингутурт ва кислороднинг валентлик ҳолатлари. Кислород гарчи VIA группачага жойлашган бўлса-да, у одатда икки валентли элементлар жумласига киради; олтингутуртнинг максимал валентлиги, олтига тенг, яъни олтингутурт жойлашган группача номерига мувофиқ келади. Бу тафовутнинг сабаби нимада?

Олтингутурт атомларида электронларнинг орбиталларга жойланишини куйидагича тавсифлаш мумкин:

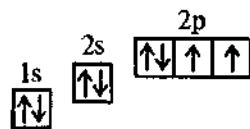


Бу схемадан кўриниб турибдики, олтингутурт атомида иккита тоқ (жуфтлашмаган) электрон мавжуд. Ҳақиқатан ҳам олтингутурт учун оксидланиш даражаси иккига тенг бўладиган бирикмалари (масалан, водород сульфид H_2S) маълум. Олтингутурт атомининг учинчи энергетик поғонасида бўш d -орбиталлар бўлгани сабабли жуфтлашган $3p$ -ва $3d$ -электронлар бир-биридан ажrala олади. Бинобарин, бунинг натижасида тўртта ёки олтига тоқ электронлар ҳосил бўлиши мумкин.



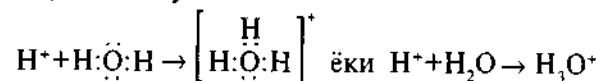
Шу сабабдан олтингугурт(IV) оксид SO_2 , ва олтингугурт(VI) оксид SO_3 каби бирикмаларда олтингугуртнинг оксидланиш даражаси +4 ва +6 бўлади.

Кислород атомида электронларнинг орбиталларга жойланиши қуидагича бўлади:



Худди олтингугурт атомидаги каби кислород атомида ҳам иккита тоқ электрон мавжуд. Лекин кислород атомининг иккинчи энергетик поғонасида бўш орбиталлар йўқлиги сабабли 3s- ва 3p-жуфт электронлар ажралиб тоқ ҳолатларга ўта олмайди. Шу сабабли кислород одатдаги бирикмаларда иккига тенг валентлик намоён қиласи.

Биз биламизки, кислороднинг водород билан ҳосил қилган бирикмаси H_2O да кислород атоми ўзининг бир жуфт тақсимланмаган электронларини кислоталардаги водород ионининг бўш орбиталига бериб гидроксоний ионини ҳосил қилиши мумкин:



Демак, кислород атоми ўзининг умумий электрон жуфтини водород ионга бериб, донорлик вазифасини, водород иони эса акцепторлик вазифасини бажаради. Бинобарин, гидроксоний ионида кислороднинг валентлиги учга, оксидланиш даражаси эса манфий иккига тенг.

Гидроксоний (шунингдек, аммоний) ионнинг ҳосил бўлиш жараёни асосида қуидагича хулоса чиқариш мумкин:

Атомларнинг валентлик имкониятлари фақат боғ ҳосил қилишида жуфтлашган электронлар сони билангина эмас, балки ишқиқ элемент атом орбиталларига ўтишга қобиг бўлган тақсимланмаган электрон жуфтлари сонига ҳам боғлиқдир.

Валентликни айни атомнинг бошқа атомлар билан боғниши сонлари орқали ўлчаш қабул қилинганлиги сабабли юқорида келтирилган таъриф *фақат ковалент боғланнишили бирикмалар* учун ўз кучини сақлаб қолади; лекин ионлардан тузилган бирикмаларда ионлараро боғланишлар сони валентлик бирикмаларига мувофиқ келмайди.

Кислороднинг максимал валентлиги тўртга тенг бўлиши мумкин. У ҳолда кислород атоомида sp^3 -гибридданиш содир бўлади.

IV.2.1. Кислород

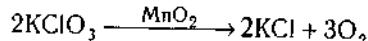
Белгиси O, Z=8; атом массаси 15,9994; атом тузилиши K $2s^2 2p^4$.

Табиатда тарқалиши. Кислород табиатда эркин ва бирикмалар ҳолида учрайди. Ҳавода ҳажм жиҳатидан 20,9 фоиз, масса жиҳатидан 23,2 фоиз кислород бор. Ер қобиғида кислороднинг масса микдори (денгиз суви ва ҳавода) 47,2 фоизга тенг. Кислород Ер қобиғида энг кўп тарқалган элемент ҳисобланади. У уч изотопдан ташкил топган: ^{16}O (99,769), ^{17}O (0,037) ва ^{18}O (0,204). Унинг жуда қисқа вақт яшайдиган изотоплари ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O сунъий равиша ҳосил қилинган.

Олиниши. Кислородни дастлаб 1774 йилда Пристли симб оксидни қиздириб парчалаш натижасида ҳосил қилган. Кислород номи Лавуазье томонидан (1770) берилган; унинг тушунишича кислоталарнинг асосий таркибий қисми кислороддан иборат бўлиши керак. Оксигениум лотинча сўз бўлиб, «нордонлик ҳосил қиласман» деган маънога эга. Кейинчалик таркибида кислород бўлмаган кислоталар кашф этилса-да, оксигениум номи сақланиб қолаверган.

Лабораторияда кислород калий хлорат KClO_3 , калий перманганат KMnO_4 ва калий нитрат KNO_3 каби кислородга бой моддаларни қиздириб парчалаш йўли билан олинади. Калий хлорат 500 °C да кислород билан калий хлоридга ажralади.

Агар калий хлоратнинг 10:1 нисбатда марганец(IV) оксид аралаштирилса, калий хлоратнинг термик парчаланиши 150 °C да содир бўлади:



Бу реакцияда марганец (IV) оксид катализатор сифатида иштирок этади.

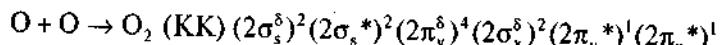
Кўпинча лаборатория мақсадлари учун пўлат баллондаги ($15 \cdot 10^3$ кПа босими остида) кислороддан фойдаланилади.

Техникада кислород суюқ ҳавони фракциялаб ҳайдаш орқали ёки сувни электролиз қилиш йўли билан олинади.

Кислороднинг хоссалари. Кислород рангсиз ва ҳидсиз газ. Унинг молекуласи икки атом (O_2) дан тузилган. Кислород ҳаводан 1,1 марта оғир; 1 литр кислород 0 °C ва 101,325 кПа босимда 1,429 г келади.

Кислород металмаслар қаторига киради; унинг нисбий электрманфийлиги 3,5 га teng бўлиб, бу жиҳатдан фтордан кейин иккинчи ўринда туради. У деярли ҳамма элементлар билан бирикмалар ҳосил қиласди ва бу жиҳатдан фторга ўхшайди. Кислород атомининг тузилиши $1s^2 2s^2 2p^4$, демак, иккита тоқ электронлар ҳисобига унинг ковалентлиги 2 га teng бўлади. Бундан ташқари кислород атоми яна иккита электрон жуфтнинг донори бўла олади. Демак, унинг энг юқори ковалентлиги 4 га teng (бунда $3p^3$ -гибридланиш рўй беради) бўлади. Кислороднинг ковалентлиги учга хам teng бўла олиши мумкин (sp^3 -гибридланиш). Лекин кўпчилик бирикмаларда кислороднинг валентлиги 2 га teng.

Кислород қаттиқ ва суюқ ҳолатда магнитга тортилади. Демак, у параметргит мoddadir. Молекуляр орбиталлар назариясига мувофиқ кислород молекуласида унинг иккита атоми ўзаро шу тарзда боғланганки, O_2 молекуласида иккита тоқ электрон бўлади.



Кислород молекуласи ниҳоятда барқарор, унинг диссоциланиш энергияси 492,33 кЖ · моль⁻¹ га teng. Кислород молекулалари 1500 °C дан бошлаб атомларга ажрала бошлайди. 3000 °C да диссоциланиш даражаси 5 фоизга этади. Кислород молекуласи кутбсиз, у –183 °C да суюқданади, –218,9 °C да қотади, сувда оз эрийди (0 °C да 100 ҳажм сувда 5 ҳажм кислород эрийди).

Кислороднинг аллотропик шакл кўриниши озондир. Паст температурада кислород молекулалари ўзаро димерланиб O_4 ҳосил қиласди; у магнитга тортилмайди, диамагнит модда.

Кислород олатдаги температурада пассив модда бўлиб, қиздирилганда ва катализаторлар иштирокида деярли барча элементлар билан бирика олади. Олтингурут, фосфор, натрий ва ҳатто темир сим ҳам кислородда ҳаводагига қаранганди анча равшан ёнади. Ҳаводаги кислород таъсиридан металллар занглайди, органик мoddalar чирийди, мoddalarнинг ёнишида кислороднинг роли ниҳоятда катта.

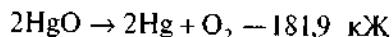
Ёниши — иссиқлик ва ёруғлик чиқариш билан борадиган шиддатли оксидланиш жараёнидир. Одатда ёнадиган мoddани ёнишдан аввал аланталаниш температурасига қадар қиздириллади. Турли мoddalarнинг аланталаниш температуралири турлича бўлади: масалан, оқ фосфор ҳавода тахминан 50 °C да, ёғоч 270 °C да, кўмир 350 °C да ёниб кетади; газ ҳолатидаги водород билан газ ҳолатидаги кислород аралашмаси 700 °C га яқин температурада портгайди, магний қарийб 800 °C да аланталанади.

Фосфор ёнганда P_2O_5 ҳосил бўлади; олтингурут эса ёниб SO_2 ни, кўмир CO_2 ни ҳосил қиласди. Натрий ёнганда натрий пероксид Na_2O_2 ҳосил бўлади. Калий, рубидий ва цезий ёнганда K_2O_4 , Rb_2O_4 , Cs_2O_4 таркибли гипопероксидлар ҳосил бўлади. Бошқа металллар кислород билан бирикканда оксидлар олинади. Кўпчилик оксидлар ҳосил бўлганда иссиқлик ажралиб чиқади. Лекин баъзи оксидлар иссиқлик ютиш билан ҳосил бўлади. Масалан, азот билан кислороднинг бирикиш реакциясида иссиқлик ютилади.

Д.И. Менделеев элементлар даврий системасининг ҳар қайси даврида чапдан ўнгга ўтган сари элементлар оксидларининг хусусияти асослидан кислотали оксид томон ўзгариб боради; шунингдек, элемент атомлари билан кислород атомлари орасидаги боғланишнинг хили ҳам шу давр ичida ўзгариб боради. Давр бошида бу боғланиш ион боғланишдан иборат бўлса, ўрталарида ион-ковалент боғланишга, охирларида - ковалент боғланишга ўтади.

Асосли оксидлар сув билан реакцияга киришганди асосларни, кислотали оксидлар эса кислородли кислоталарни ҳосил қиласди. Амфотер гидроксидлар сувда эримайди, лекин улар кислота эритмалари билан ҳам, ишқор эритмалари билан ҳам реакцияга кириша олади.

Катта даврларнинг ўрта қисмларида *d*-элементлар ўз оксидларида ўзгарувчан валентлик намоён қиласи. Оксиднинг ҳосил бўлиш энталпияси қанчалик катта бўлса, у щунчалик барқарор бўлади, масалан, ишқорий металларнинг ва ишқорий-ер металлар оксидларининг ҳосил бўлиш энталпияси қийматлари жуда катта бўлганидан улар жуда барқарор моддалардир; лекин ҳосил бўлиш энталпияси кичик бўлган симоб(II) оксид эса озгина қиздирилганда симоб билан кислородга ажрала бошлади:



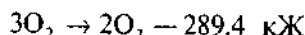
Кислороднинг аҳамияти. Атмосфера кислороди тирик организмлар ҳаёти учун, жумладан инсон ҳаёти учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга, чунки қон таркибидаги органик моддаларнинг оксидланиши натижасида ҳаётий жараёнлар учун энг зарур бўлган иссиқлик ажралиб чиқади. Катта ёшдаги киши нафас олганда бир кунда тахминан 750 г ёки 525 л кислородни ўзлаштиради, бунинг учун ўпкага 3000 л ҳаво кириши керак.

Техникада юқори температура ҳосил қилишда кислород кенг кўлланилади. Масалан, Даниэль горелкасида ёнаётган водородга ёки ацетиленга горелканинг ён қисмидаги най орқали тоза кислород юборилса, аланга температураси 3000 °C га қадар кўтарилади. Кислород металургияда ҳам катта аҳамиятга эга.

IV.2.2. Озон O_3

1840 йилда проф. Шенбейн электростатик машина ишлабётган вақтида ёқимсиз ҳид пайдо бўлганини пайқади. Шу ҳидга сабабчи газ озон (O_3) эканлиги аниқланди («озон» сўзи юонча «ҳидли» сўзидан олинган).

Озон табиатда момақалдироқ пайтида, чақмоқ чаққанда, 10—30 км баландликда ультрабинафша нурлар таъсир этганда кислороддан ҳосил бўлади:



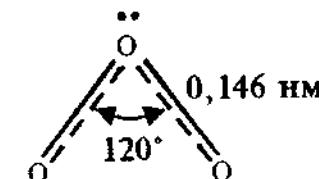
Умуман озон атомар кислород ҳосил бўладиган жараёнларда (пероксидлар парчаланганда, сув радиолизга учраганда ва бошқа ҳолларда) ҳосил бўлади.

Атмосферада озон ҳосил бўлишида Күёшдан келаётган ёёт учун заарли ультрабинафша нурлар ушланиб қолали; ҳосил бўлган озон инфрақизил нурларни ютиб, Ер қобигини совиб кетишдан саклайди. Бинобарин, атмосферада озон қаватининг бўлиши Ердаги ҳаёт учун катта хавфни бартараф этади.

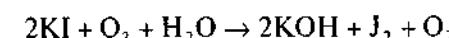
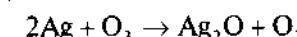
Лабораторияда ва техникада озон олиш учун **озонаторлардан** фойдаланилади.

Лабораторияда ишлатилаётган озонатор орқали ўтган кислороднинг 12—15 фоизи озонга айланади. Озон ва кислород аралашмаси суюқ ҳаво билан совитилаётган идиш орқали ўтказилганда озон конденсатланиб, кислороддан ажралади, озонни суюқ ҳаво солинган идиш билан совитилиб турадиган идишга юбориб, уни батамом тоза ҳолда олиш мумкин.

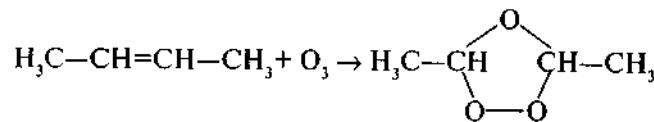
Озон одатдаги температурада ҳаворанг тусли газ, унинг қотиш ва қайнаш температуралари кислороднидан юқори; озон — 112 °C да қайнайди ва — 192,5 °C да қотади. Озон сувда яхши эрийди (100 л сувда 0 °C да 45 л га яқин). Озон ҳар қандай агрегат ҳолатда ҳам зарба таъсиридан портлайди. Озон молекуласи беқарор, шунинг учун озон молекуляр кислородга қараганда анча кучли оксидловчидир. Озон молекуласининг тузилиши қуйида келтирилган.



Озон таъсирида (олтин ва платинадан ташқари) барча металлар оксидланади; амиак нитрат ва нитрит кислоталар аралашмасига айланади, спирт ёниб кетади, резина емирилади, озоннинг кумушга ва калий йодид эритмасига таъсирини қуидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



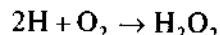
Резинанинг озон таъсирида емирилиши **озонидлар** номли мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлишидан келиб чиқади, чунки таркибидаги қўш боғ бўлган органик моддага озон таъсир этганда озон молекуласи ўша модда молекуласининг қўш боғига келиб бирикали:



Озон диамагнит модда; унинг диполь моменти 0,18 Кл·м. га тенг. Озон кучли оксидловчи бўлганлиги учун ичимлик сувни тозалашда ва дезинфекция мақсадлари учун ишлатилади.

IV.2.3. Водород пероксид

Биз юқорида атомар кислород иштирок этадиган жараёнларда албатта, озон пайдо бўлади, деб айтиб ўтган эдик. Атомар водород ва молекуляр кислород иштирок этадиган реакцияларда албатта водород пероксид ҳосил бўлади:



Водород пероксид H_2O_2 ни 1818 йилда Тенар кашф этган.

Бу модда табиятда кўп хил моддаларнинг ҳаво кислороди таъсирида оксидланиши вақтида қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Водород ёнганда ҳам иккита $^{\bullet}\text{OH}$ радикалининг ўзаро бирикиши натижасида қисман водород пероксид ҳосил бўлади. Ёнаётган водород алангасини муз сиртига юбориш билан водород пероксид ҳосил бўлишини тажрибада кузатиш мумкин.

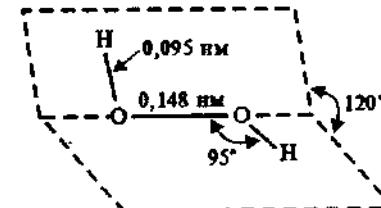
Водород пероксиднинг хоссалари. Тоза водород пероксид шаффоф, рангиз (аммо қалин қавати ҳаворангли) суюқликдир. Унинг физик константалари қўйидаги жадвалда келтирилган:

| Формуласи | Солишибирма массаси, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | Қотиш температураси, $^{\circ}\text{C}$ | Қайнатш температураси | | | |
|------------------------|--|---|-----------------------|------------|------------|-----------------------|
| | | | 3,7 кПа да | 4,8 кПа да | 6,1 кПа да | 101,325 кПа да |
| H_2O_2 | 1,471 | 0,46 | 69,7 | 74,7 | 80,2 | 155,5 (экстраполяция) |

Одатдаги босимда водород пероксидни қайнатиб бўлмайди, чунки у парчаланиб кетади. Шунинг учун водород пероксид паст босимда қайнатилади.

Водород пероксид қотганда игнасимон кристалл ҳосил бўлади. Водород пероксиднинг диполь моменти 0,71 Кл·м га тенг. Унинг диэлектрик константаси 0°C да 89 га тенг, шу сабабли водород пероксид ионлаштирувчи эритувчилар қаторига киради ва сувда яхши эрийди.

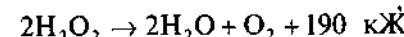
Водород пероксидда $\text{O}-\text{O}$ атомлар орасидаги масофа 0,148 нм га $\text{O}-\text{H}$ атомлар орасидаги масофа эса 0,095 нм га тенг.



Водород пероксиднинг электрон тузилиш формуласи $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ шаклида

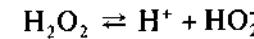
ёзилиши мумкин. Водород пероксиднинг тузилиш формуласи $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ дир.

Ниҳоятда тоза водород пероксид одатдаги температурада барқарор модда; лекин металлар, металл ионлари ва бошқа моддалар иштирокида водород пероксид шиддат билан парчаланади:



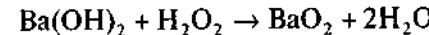
Водород пероксиднинг сувдаги эритмалари анча барқарор бўлади. Одатда водород пероксиднинг 3% ли ва 30% ли эритмаларини сотиб олиш мумкин. Унинг 30% ли эритмаси **пергидрол** деб аталади. Паст босимда H_2O_2 нинг 90% га қадар концентрланган эритмалари олинади. Бу эритма совитилганда водород пероксиднинг кристаллари ҳосил бўлади. Баъзи моддалар, масалан ортофосфат кислота, унинг тузлари, глицерин водород пероксид эритмаларини емирилишдан саклайди. Улар водород пероксиднинг парчаланиш реакциясида ингибитор вазифасини ўтайди. Лекин MnO_2 аксинча H_2O_2 нинг парчаланишини тезлаштиради.

Водород пероксид эритмаларда диссоциланади:

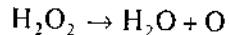


У кучсиз кислотадир. Унинг диссоциланиш константаси $1,6 \cdot 10^{-12}$ га тенг.

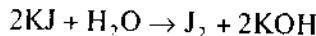
Модомики, водород пероксид кислота экан, металл пероксидлар, масалан, Na_2O_2 , BaO_2 водород пероксид кислотанинг тузлари ҳисобланади. Дарҳақиқат, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ га H_2O_2 таъсири эттирилганда барий пероксид BaO_2 ҳосил бўлади:



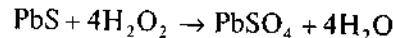
Водород пероксид оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссаларини намоён қиласди. Унинг оксидаш хоссаси қуйидаги реакцияга асосланган:



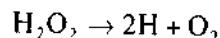
Хосил бўлган атомар кислород ўзига 2 электрон биритириб олиб, моддаларни оксидлайди. Масалан, KI водород пероксид таъсиридан J₂ га қадар оксидланади:



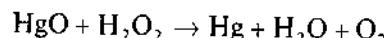
Водород пероксид (хатто унинг 65% ли эритмаси) таъсирилган қоғоз, қилиқ ва бошқа ёнувчи материаллар ўз-ўзидан алангаланиб кетади. Қора тусли қўрошин сульфид водород пероксид эритмаси таъсиридан оқ рангли қўрошин сульфатга айланади:



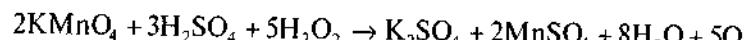
Водород пероксиднинг қайтарувчи сифатидаги хоссаларини изоҳлашда унинг ҳар қайси молекуласи иккита водород атомига ва битта кислород молекуласига ажралади деб тасаввур қиласиз:



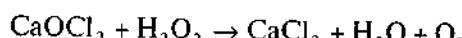
Бу реакцияда ҳосил бўлга иккита атомар водород ўзидан 2 та электрон бериб бошқа моддаларни қайтаради. Масалан, симоб(II) оксид водород пероксид билан қуйидагича реакцияга киришади:



Шунингдек, калий перманганат ҳам водород пероксид таъсирида қайтарилади:



Учинчи мисол тариқасида водород пероксид билан хлорли оҳак орасида борадиган реакция тенгламасини келитирамиз:



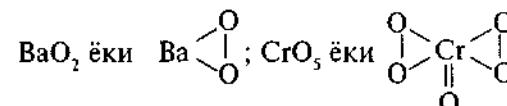
Кимё лабораторияларида бу реакция Кипп аппаратида ўтказилади ва бундан кислород олиш учун фойдаланилади.

Водород пероксид кўп мақсадлар учун ишлатилади. Унинг 3% ли эритмаси яраларни дезинфекция қилишда

иа оғиз чайқаш учун ишлатилади. Шунингдек, ипак, жун мўйна, пат ва бошқа маҳсулотларни оқартиришда ҳам водород пероксиднинг эритмалари қўлланилади. Водород пероксиднинг бу қадар кўп ишлатилишга сабаб шуки, у бўёқни емиради, лекин толанинг ўзига зарар етказмайди. Водород пероксид оксидловчи бўлгани сабабли ундан қўрошин оқ бўёқ билан ишланган, кейин қорайиб қолган эски суратларни қайтадан ўз ҳолига келтириш учун ҳам фойдаланилади.

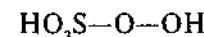
Реактив двигателларда ва сув ости кемаларда бензин, спирт каби ёнилфиларни ёндириш учун водород пероксиднинг 85–100% ли эритмалари оксидловчи сифатида қўлланилади. Водород пероксид торпедаларда ҳам ҳаракатга келтирувчи модда сифатида ишлатилади.

Пероксокислоталар. Юқорида биз металл пероксидлар водород пероксиднинг ҳосилалари эканлигини кўриб ўтган эдик, уларнинг молекулаларида худди H₂O₂ да бўлгани каби кислород атомлари орасида **пероксо-боғ** бор; масалан:

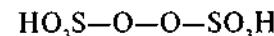


Пероксо-боғлар фақат металларда эмас, балки металл мас бирикмаларида ҳам учрайди, масалан, Cl₂O₈ нинг тузилиши O₃Cl—O—O—ClO₃ дан иборат.

Водород пероксиднинг водород атомлари кислоталарнинг водородли қолдиқларига алмашинганида пероксо-кислоталар ҳосил бўлади. Масалан, агар H₂O₂ даги бир водород атоми сульфат кислотанинг водородли қолдиғи HSO₃⁻ га алмашинса, Каро кислотаси деб аталадиган пероксокислота H₂SO₅ келиб чиқади.

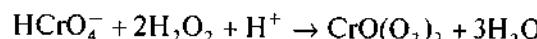


Агар H₂O₂ даги иккала водород атоми HSO₃⁻ га алмашинса, у ҳолда пероксосульфат кислота H₂S₂O₈ формуласини тушунишга имкон пайдо бўлади:



Пероксокислоталар ва уларнинг тузлари кимё лабораторияларида кучли оксидловчилар сифатида ишлатилади.

Хром пероксид CrO_5 зангори тусли модда. Бекарор. Эфир ёрдамида экстракция қилинади. У қуидаги реакция ассоциа олинади:

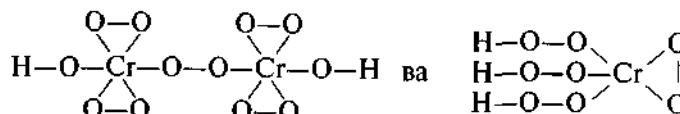


Унга мувофиқ келадиган хром пероксокислоталарнинг сони 3 та.

Уларнинг формулаларини қуидаги тасвирлаш мумкин:

- 1) HCrO_6 2) $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ 3) H_3CrO_8

Иккинча ва учинчи кислоталарнинг тузилиш формулалари қуидаги тасвирлаш мумкин:



Кислотада хромнинг оксидланиш даражаси мусбат олтига тенг. Учинчи кислотада хром беш валентли.

Пероксокислоталарнинг тузилиши ҳақидаги назария Бриташвили томонидан таклиф қилинган.

IV.3. ОЛТИНГУГУРТ

Белгиси S. Z=16, нисбий атом массаси 32,064; атомнинг электрон конфигурацияси KL 3s²3p⁴; табиий изотопларининг масса сонлари: 32; 34; 36. Олtingгугурт қадимдан маълум элемент.

Табиатда учраши. Олtingгугурт табиатда эркин (тұғма олtingгугурт) ҳолида ва бирикмалар (сульфидлар ва сульфатлар) ҳолида учрайди. Энг муҳим сульфид рудалар (уларнинг күринишиларига қараб) **колчеданлар** ва **металл ялтироқлар** номи билан юритилади. Булар қаторига төмір колчеданы FeS₂ (уни пирит ва олtingгугурт колчеданы деб ҳам юритилади), рух ялтироғи ZnS, құрғоғыш ин ялтироғи PbS, мис колчеданы CuFeS₂, мис ялтироғи Cu₂S киради. Ер юзининг күп жойида (Италия, Португалия, МДХ, Норвегия ва бошқа жойларда) учрайдиган пирит FeS₂ техникада сульфат кислота ишлаб чиқариш учун катта аҳамиятта эга.

Металл сульфатлар туз уюмларини ҳосил қиласи; барьзилари денгиз сувида эриган ҳолатда бўлади. Олtingгугурт бирикмалари нефть конларида ва шифобахш сувларда учрайди. Энг муҳим сульфатлар қаторига гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, анидрит CaSO_4 , аччиқ туз $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, оғир шпат BaSO_4 , целестин SrSO_4 ва глаубер тузи $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ киради. Органик оламда олtingгугурт ўсимлик ва ҳайвон оқсили таркибида бўлади. У углерод, кислород, водород, азот, фосфор каби ҳаёт учун энг зарур элементлардан биридир. Тошкўмир таркибида 1,5% га қадар олtingгугурт бўлади.

Табиатда олtingгугуртнинг қуидаги барқарор изотоплари учрайди: 95,02% ^{32}S , 0,75% ^{33}S , 4,21% ^{34}S , 0,02% ^{36}S .

Олиниши. Олtingгугурт табиий манбалардан олишда унинг қандай ҳолатда эканлигини, конни қуршаб турган шароит ҳисобга олинади. Агар кон у қадар чуқур бўлмаса, олtingгугурт худди тошкўмир каби шахта усулида қазиб чиқарилади. Кўпинча тұғма олtingгугуртда ҳар хил тоғ жинслари, гипс ва тупроқ аралашган бўлади. Шу сабабли, аввал, уни суюқлантириб қўшимчалардан қисман тозаланади. Италияда арzon кўмири камлигидан, олtingгугуртни суюқлантиришда унинг бир қисми ёндирилади.

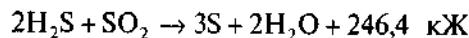
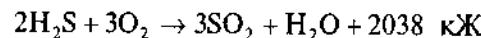
Олtingгугуртни янада яхшироқ тозалаш учун уни маҳсус печь ва реторталарда қиздирилади ва унинг буғлари печь ёнидаги катта хоналарга ўтказилади, бу ерда совитилганды 110 °C дан паст температурада сәриқ рангли майин куқун — олtingгугурт гули кўринишида деворларга ўтириб қолади.

Таёқчасимон олtingгугурт олиш учун тоза суюқ олtingгугурт маҳсус қолилларда совитилади.

Россияда олtingгугуртни тозалашда ўта иситилган (120°C ли) сув буғи иссиқлигидан фойдаланилади. Тозалаш иши маҳсус автоклавларда амалга оширилади.

АҚШ да олtingгугурт Г. Фраш усулига мувофиқ, чукурликка ўта иситилган (160—170°C ли) сув буғи юбориб олtingгугуртни ер остида суюқлантирилади-да, сиқилган ҳаво кучи билан суюқ олtingгугурт ер сиртига ҳайдаб чиқарилади.

Баъзан таркибида олtingгугурт бўлган газлардан ҳам олtingгугурт олинади. Масалан, H_2S дан олtingгугурт олиш учун техникада қуидаги реакциялардан фойдаланилади:



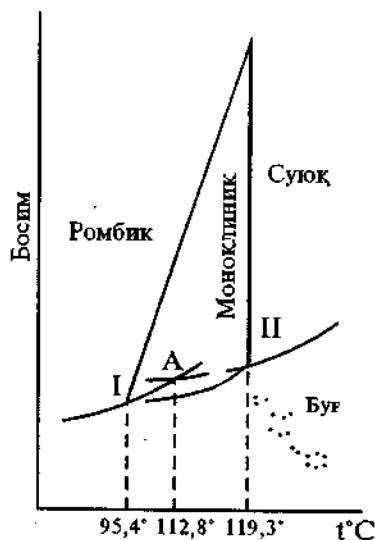
Физик хоссалари. Олтингугуртнинг кристалл ҳолатдаги аллотропик модификацияларидан энг муҳими иккита: ромбик ёки оқтаэдрик олтингугурт (α -олтингугурт) ва моноклиник ёки призматик олтингугурт (β -олтингугурт).

Табиатда учрайдиган ромбик олтингугуртнинг солиштирма массаси $2,07 \text{ t}_{\text{суюқ}}$ $112,8^\circ\text{C}$. Ромбик олтингугурт $95,5^\circ\text{C}$ дан паст температурадагина барқарор бўлади, $95,5^\circ\text{C}$ дан юқорида моноклиник олтингугурт барқарордир. Моноклиник олтингугурт призма шаклидаги тиниқ кристаллардан иборат бўлиб, унинг солиштирма массаси $1,96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $t_{\text{суюқланниш}} = -119,3^\circ\text{C}$. Ромбик олтингугуртни, масалан, 100°C да узоқ вақт тутиб турилса, у моноклиник олтингугуртга айланади. $95,5^\circ\text{C}$ да моноклиник олтингугурт билан ромбик олтингугурт мувозанат ҳолатида бўлади:

$$S_{\text{ромбик}} \rightleftharpoons S_{\text{моноклиник}}$$

Бу температура ромбик ва моноклиник олтингугуртларнинг бир-бирига айланниш температурасидир. Ромбик олтингугурт моноклиник олтингугуртга айланганда унинг ҳажми ортади. Агар мувозанат ҳолатида турган олтингугуртга босим таъсир эттирилса, Ле Шателье принципига мувофиқ модификацияларнинг бир-бирига айланниш температураси кўтарилади. Босим $101,325 \text{ kPa}$ дан оширилганда модификацияларнинг бир-бирига айланниш температураси $0,05^\circ\text{C}$ га кўтарилади.

Олтингугурт ҳолатларини турли босим ва турли



IV.1-расм. Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси.

температуralарда ўрганиш натижасида олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси (IV.1-расм) тузилган. Бу диаграммада абсциссалар ўқига буғ босими қўйилган. Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси тўрт соҳадан иборат: ромбик, моноклиник, суюқ гугурт ва газ ҳолатдаги олтингугурт соҳалари. Диаграммадаги I нуқта ромбик олтингугуртнинг моноклиник олтингугуртга ўтиш нуқтасини кўрсатади. А нуқта $112,8^\circ\text{C}$ га мувофиқ келади; II нуқта эса $119,3^\circ\text{C}$ га тўғри келади.

α -S нинг β -S га ва аксинча β -S нинг α -S га айланиш жараёнлари энантроп ўзгаришлар учун мисол бўла олади (бу ўзгаришларда элементнинг бир модификациядан иккичи модификацияга ўтиш температураси иккала модификациянинг суюқланиш температурасидан паст бўлади):

Ромбик ва қисман моноклиник олтингугурт саккиз бурчакли ҳалқасимон S_8 молекулалардан тузилган. Ҳар қайси бурчак $107,5^\circ\text{C}$ га тенг; $S-S$ боғланиш масофаси $0,204 \text{ nm}$.

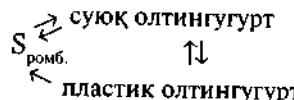
Ундан ташқари олтингугурт атомларидан иборат узун очиқ занжирлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Олтингугурт тез қиздирилса, у $112,8^\circ\text{C}$ да суюқланади ва унинг ҳажми тахминан 15 фоиз катталашади. Олтингугурт ўзининг суюқланиш температурасида сарик ранги ҳаракатчан суюқлик (S_x) дир. Агар суюқ олтингугуртнинг қизидирилиши давом этаверса, 160°C га етганда у қўнғир тусга ўтиб, қовушқоқ бўлиб қолади (Sm), чунки 160°C га боргандан саккиз бурчакли ёпиқ занжирлар узилиб, уларнинг ўрнини очиқ занжирлар эгаллай бошлайди. Очиқ занжирларнинг чеккаларидаги атомлар ёруғлик нурини яхши ютади; шу сабабли сарик ранг қўнғир рангга ўтади; узун очиқ занжирлар бир-бири билан чаплашиб кетади, шунинг учун суюқ олтингугуртнинг қовушқоқлиги ортади.

250°C да суюқ олтингугуртнинг қовушқоқлиги камайиб ҳаракатчалиги ортади; бу температурада олтингугурт атомларидан иборат узун занжирлар емирила бошлайди. 448°C да олтингугурт қайнайди. Буғ ҳолатда олтингугурт молекулалари (температура қандай бўлишига қараб) S_8 , S_6 , S_4 , S_2 таркибларга эга бўлади.

Олтингугурт буғи 448°C дан бир оз юқори температуralарда асосан S_8 , қисман S_6 молекулаларидан иборат. Температура кўтарилиганда S_4 ва S_2 молекулалари ҳосил бўлади. Факат жуда юқори температурага дардагина S_2 молекулалари S атомларига ажралади. Ажралиш даражаси 1727°C да $3,7\%$ га, 2727°C да $72,6\%$ га етади.

Агар 448 °С гача қиздирилган суюқ олтингугуртни союқ сувга аедарылса, олтингугуртнинг бекарор модификацияси «Пластик» олтингугурт ҳосил бўлади; у худди резина каби чўзилади; у толасимон тузилишга эга; «пластик олтингугурт» CS₂ да оз эрийди. Унинг солиштирма массаси 1,92. Уни ўта совитилган суюқлик деб қараш мумкин. Пластик олтингугурт аста-секин ромбик олтингугуртга айланади; схематик равиша бу ҳодисаларни қуидагича тасвирлаш мумкин:

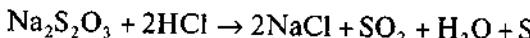


Бу ҳодиса модданинг монотроп ўзгаришлари га мисол бўла олади. Монотроп ўзгаришларда аллотропик модификациялардан бири бекарор бўлиб, барқарор модификацияга ўтишга интилади.

Олтингугурт сувда жуда оз эрийди; лекин органик эритувчиларда, масалан, CS₂ да, толуолда олтингугуртнинг турли модификациялари турлича эрийди. Агар толуолда эриган олтингугурт 95,6 °С дан юқорироқ температурада кристалланса, моноклиник олтингугурт кристаллари ажралиб чиқади.

Олтингугурт яна коллоид ҳолатда ҳам бўла олади. Масалан, агар олтингугуртнинг спиртдаги эритмаси сувга куйилса, коллоид олтингугурт ҳосил бўлади. Коллоид олтингугурт, асосан, аморф олтингугуртдан иборат.

Аморф олтингугурт температура оширилганда кристалланади. Бу жараён қайтмас жараёнлар жумласига киради. Коллоид олтингугурт олиш учун олтингугуртнинг кимёвий реакциялари натижасида сувдаги эритмаларда ҳосил бўлишидан фойдаланиш ҳам мумкин:



Бу реакция натижасида олтингугуртнинг ниҳоятда майдага суспензияси ҳосил бўлади.

Олтингугурт худди кислород каби *p*-элементлар қаторига киради. Лекин олтингугурт даврий жадвалнинг III давр элементи бўлгани учун атомининг сиртқи қаватида 3s- ва 3p-орбиталлардан ташқари 3d- орбиталлари ҳам бор (бу орбиталлар кимёвий боғланиш ҳосил бўлишида иштирок эта олади. Шунга кўра кислород билан олтингугурт орасида ўзаро ўхшашлик ва анча муҳим фарқлар кузатилади.

Олтингугуртнинг нисбий электрманфийлиги 2,5. Олтингугурт инерт газлардан ва Pt, Au лардан ташқари, деярли барча элементлар билан бирикмалар ҳосил қиласи.

Лекин олтингугуртнинг реакцион қобилияти одатдаги температурада у қадар юқори эмас; унинг ҳавода алантгалиши температураси 250 °С га яқин. Хона шароитида у ишқорий металлар, мис, кумуш ва симоб билан реакцияга киришади. Олтингугурт хлор билан реакцияга киришиб учун уни суюқданиш температурасига қадар қиздириш керак. Водород билан олтингугуртнинг бирикиши учун 400 °С дан юқорироқ температура талаб қилинади.

Агар, олтингугуртнинг CS₂ даги эритмасига мис кукуни ташланса, қора тусли мис сульфид CuS ҳосил бўлади, иссиқлик ажралиб чиқади. Олтингугурт буғига мис сим киритилса, симниниг усти мис(I) сульфид Cu₂S билан қопланиб қолади. Агар олтингугурт билан симобни ҳовончада эзғиланса, қора тусли симоб сульфид HgS ҳосил бўлади. Олтингугурт ишқорий металлар билан аралаштирилганда портлаш юз беради. Олтингугурт билан темир аралашмасининг бирон қисми қиздирилса:



реакциядан ажралиб чиқадиган иссиқлик ҳисобига аралашманинг ҳаммаси чўғга айланади. Умуман, олтингугуртнинг металлар билан бирикиши экзотермик реакциялар жумласига киради.

Олтингугурт ишқор билар қиздирилганда қуидаги реакция рўй беради:



Ҳосил бўлган суюқлик қишлоқ ҳўжалик зааркунандаларига қарши курашишда ишлатилади.

Ишлатилиши. Олтингугурт ва унинг табиий бирикмали сульфат кислота ва бошқа моддалар (масалан, CS₂) ишлаб чиқаришда хомашё ҳисобланади.

Олтингугурт сода билан қиздирилиб, суюқлантирилгандан кейин сувга қорилса «олтингугурт жигари» номли аралашма ҳосил бўлади. Бу аралашма кўнни қайта ишлатада теридан жун тўқиши учун кўлланилади.

Олтингугурт жуда кўп миқдорда табиий каучукни вулконлашда қўлланилади. Вулқонлаш жараёнининг моҳияти

шундаки, каучук ҳавосиз жойда олтингугурт ва бошқа моддалар иштирокида қиздирилади; шу вақтда каучук молекулалари $-C-S-C-$ турдаги боғланыштар («күпприлар») воситасида ўзаро боғланади («тикилади»). Шундай қилиб, каучукдан резина ҳосил бўлади. Вулқонлаш 100–150 °C да олиб борилади. Олтингугуртнинг оз ёки кўп кўшилишига қараб «майн» ёки «қаттиқ» маҳсулот (масалан, қаттиқ эбонит) ҳосил бўлади.

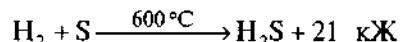
Олтингугурт «қора порох» тайёрлашда, мушакбозлик учун зарур маҳсулотлар тайёрлашда, тиббиётда, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши қурашда ҳам ишлатилади.

Муборак табиий газни қайта ишлаш заводида табиий газдан соф олтингугурт ажратиб олинади. Чирчиқ капролактам заводида табиий газ таркибидаги моддалардан олинган олтингугуртдан сульфат кислота ишлаб чиқарилади.

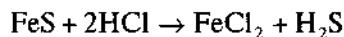
IV.3.1. Водород сульфид

Табиятда водород сульфид бъязи шифобахш минерал сув манбаларида (Мацеста, Пятигорск, Жарқўрғон) ва оз миқдорда вулқон газлари таркибида учрайди. Жуда кўп жойлардан водород сульфид чиқиб туради, лекин у тезда осидланиб олтингугуртга айланади.

Юқори температурада водород билан олтингугуртни бириклириб ҳам водород сульфидни синтез қилиш мумкин:



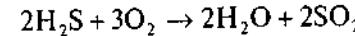
Лабораторияда H_2S олиш учун металл сульфидларига HCl ёки H_2SO_4 нинг суолтирилган эритмалари таъсир этирилади:



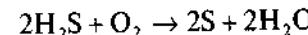
Водород сульфид одатда Кипп аппаратида олинади.

Водород сульфид H_2S – рангиз, жуда заҳарли газ. Унинг ҳиди худди палағда тухум ҳидига ўхшайди. Унинг музлаш температураси $-83,6$ °C, $-60,75$ °C да суюқланади. Суюқ ҳолатдаги H_2S амалда электр токини ўтказмайди.

Қаттиқ қиздирилган H_2S водород ва олтингугуртга ажралади. H_2S ҳавода ёнади:



Агар ҳавода ёниб турган H_2S алангаси совуқ сиртга йўналтирилса, ёниш натижасида ҳосил бўлаётган олтингугурт идиш деворига ўтиради:

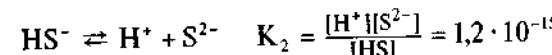


Водород сульфид кучли қайтарувчи.

Водород сульфид молекуласининг тузилиши худди сув молекуласи тузилишига ўхшайди. $H-S-H$ бурчаги $90^\circ 20'$ га тенг (сувда эса $H-O-H$ бурчаги $104,5^\circ$ дир); $S-H$ ма-софасининг узунлиги 0,133 нм. Водород сульфид молекуласининг (суюқ ҳолатда) диполь моменти 0,31 Кл · м; диэлектрик константаси 5,2 дир.

H_2S сувда эритилганда кучиз сульфид кислота ҳосил бўлади (1 л сувда 0 °C да 4,6 л H_2S , 20 °C да эса 2,6 л H_2S эрийди).

Сульфид кислота икки негизли кислотадир:

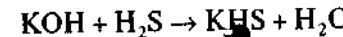


Умумий диссоциланиш константаси $K = K_1 \cdot K_2 = 6,8 \cdot 10^{-23}$.

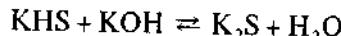
Водород сульфид учун K_2 кичик қийматга эга бўлгани сабабли ионлардан иборат бўлган сульфидларнинг сувдаги эритмаларида асосан HS^- ионлар мавжуддир.

Водород сульфид асос ва туз эритмаларига юборилганда металл сульфидлар ҳосил бўлади. Сувда эримайдиган сульфидлар тегишли тузларнинг эритмаларидан H_2S ўтказиш йўли билан чўкма ҳолида ҳосил қилинади.

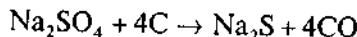
Калий гидроксид эритмаси водород сульфид билан тўйинтирилганда аввал калий гидросульфид ҳосил бўлади:



Эритмага яна ишқор қўшилганда (ишқор мўл миқдорда бўлганда) калий сульфид ҳосил бўлади:

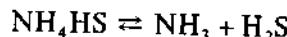


Натрий сульфид табиатда учрайдиган натрий сульфатни күмір ёрдамида қайтариш йўли билан олинади:



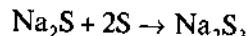
Техникада натрий сульфид ана шу усулда тайёрланади. Na_2S ҳам, K_2S ҳам сувдаги эритмаларда кучли ишқорий реакция намоён қиласи.

Аммоний гидроксид эритмасига H_2S юбориш орқали аммоний гидросульфид NH_4HS ҳосил қилинади. Бу модда ҳатто 0 °C да ва 46,7 кПа босимдаёт қуйидагича парчаланади:



Аммоний сульфид $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (кристалл), фақат паст температуралардагина ҳосил қилинади. Лабораторияларда қўлланиладиган аммоний сульфид эритмаси NH_4HS ва NH_3 ларнинг эквимолекуляр аралашмаларидан иборат.

Ишқорий ва ишқорий-ер металлар сульфидларининг сувдаги аралашмалари бекарор бўлади, чунки бу сульфидлар ҳавода осонлик билан олтингугуртга қадар оксидланади. Ҳосил бўлган олтингугурт эса осонгина металл сульфид эритмасида эриб **полисульфидларни** ҳосил қиласи:

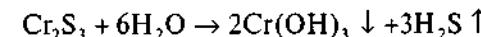


Оғир металларнинг сульфидлари, масалан, HgS , PbS , Sb_2S_3 , CuS , CoS , ZnS , MnS , NiS ва ҳоказолар ўзларига хос рангта эга бўлиб, сувда ёмон эрийди. Ана шу сабабли катионларни бир-биридан ажратишида бундай сульфидлар ҳосил бўлишидан фойдаланилади, чунки уларнинг баъзилари суюлтирилган HCl эритмасида эрийди, баъзилари сувда ҳам, суюлтирилган HCl эритмасида ҳам эримайди.

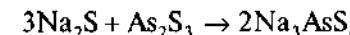
Масалан, рух сульфид ZnS (оқ рангли) сувда эримайди, лекин HCl нинг суюлтирилган эритмасида эрийди; CuS , PbS , HgS лар эса сувда ҳам, HCl нинг суюлтирилган эритмасида ҳам эримайди.

Шунинг учун катионлар аралашмасига, аввал, кислотали муҳитда H_2S , сўнгра кучсиз ишқорий муҳитда H_2S юбориш йўли билан катионларни бир-биридан ажратиш қулай.

Баъзи металларнинг сульфидлари тўлиқ гидролизга учрайди. Масалан, хром сульфид Cr_2S , сувда қуйидагича гидролизланади:

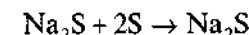
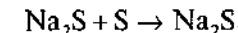


Асосли сульфидлар кислотали ва амфотер гидроксидлари хусусиятга эга бўлган металлар сульфидлари билан ўзаро таъсирилашиб тиотузлар ҳосил қиласи:

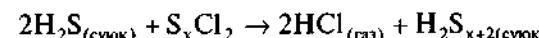


IV.3.2. Сульфандар

Таркибида Me_2S_2 (бу ерда, Me — ишқорий металл) дан то Me_2S_5 гача, шунингдек, H_2S_2 дан то H_2S_5 гача бўлган бирикмалар сульфандар (**ёки полисульфандар**) деб аталаади. Улар таркибида $—\text{S}—\text{S}—$ дан то $—\text{S}—\text{S}—\text{S}—\text{S}—$ гача занжирлар бўлади. Уларни қуйидаги реакциялар тенгламалари асосида ҳосил қилиш мумкин:



H_2S_2 ни водород пероксид каби тузилган деб қараш мумкин: $\text{H}—\text{S}—\text{S}—\text{H}$ га $\text{H}—\text{O}—\text{O}—\text{H}$ ўхшайди. Юқори сульфидларни қуйидаги реакцияга ўхшашиб йўллар билан ҳосил қилиш мумкин:

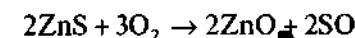


IV.3.3. Олтингугуртнинг кислородли бирикмалари

Олтингугуртнинг учта кислородли бирикмаси олинган. Булар S_2O , SO_2 ва SO_3 . Сульфит ангиридри SO_2 ҳавода олтингугурт ёндирилганда ҳосил бўлади.

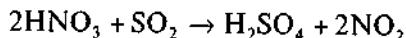


Техникада SO_2 металл сульфидларни қуйидириш натижасида ҳосил қилинади:

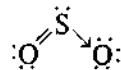


Лабораторияда SO_2 олиш учун мисга концентранган H_2SO_4 таъсири этирилади.

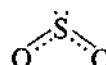
Сульфид ангирид SO_2 рангсиз, ўткір ҳидли зақарлы газ. 1 л сувда 0 °C да 80 л SO_2 әрийди. Унинг критик температурасы жуда юқори (157 °C) бүлгани учун уни босим остида суюқликка айлантириш мүмкін. Суюқ SO_2 100 кПа босимда —10 °C да қайнайды ва —72,5 °C да қотади, у кучли қайтарувчидир, у ҳатто нитрат кислотани ҳам қайтаради:



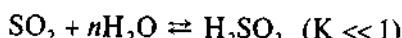
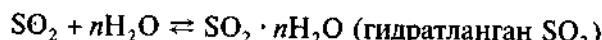
Суюқ SO_2 буғланганда иссиқлик ютилади (мухит —50 °C гача совийди). Шунинг учун суюқ SO_2 советтік мосламаларда құлланилади. Суюқ SO_2 нинг диэлектрик константасы $\epsilon = 20$ га тенг. У баъзи моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Бу ҳолни қўйидаги тарзда ёзамиш:



Лекин бу молекуладаги иккала кислород атомининг олтингүргүт билан боғланиш энергияси, боғлар орасында масофалари ҳам бир хил бўлиши (кислород атомлари бирбиридан фарқ қылмайди) бу молекуладаги ҳолатни делокалашган боғланиш воситасида акс эттириш тўғри бўлади:



Сульфит ангирид сувда яхши эрийди, унинг эритмасини кўпинча сульфит кислота H_2SO_3 деб юритилади, лекин бу кислота эритмада деярлик жуда оз миқдорда бўлади, уни SO_2 нинг гидрати $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ деб қараш тўғри бўлади. Сувли эритмасида қўйидаги мувозанат ҳолатлар мавжуд:

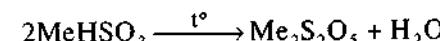


Бу кислотанинг диссоциланиш константасини қўйида-гича ифодалаш мүмкін:

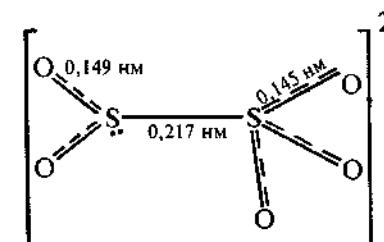
$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2 \text{ нинг умумий миқдори}] - [\text{HSO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

Кислотанинг ўзи эркин ҳолда ажратиб олинмаган бўлса ҳам унга хос иккى қатор тузлари — бисульфитлар HSO_3^- ва сульфитлари SO_3^{2-} мавжуд.

Бисульфитлар қиздиришга чидамсиз, ҳатто сувли эритмада пиросульфитларга айланади:



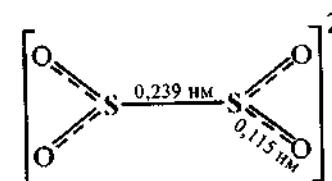
Дисульфит (пиросульфит ёки «метабисульфит») аниони носимметрик тузилишга эга:



Сульфитларни рух кукуни билан қайтарилганда дитионатлар ҳосил бўлади:

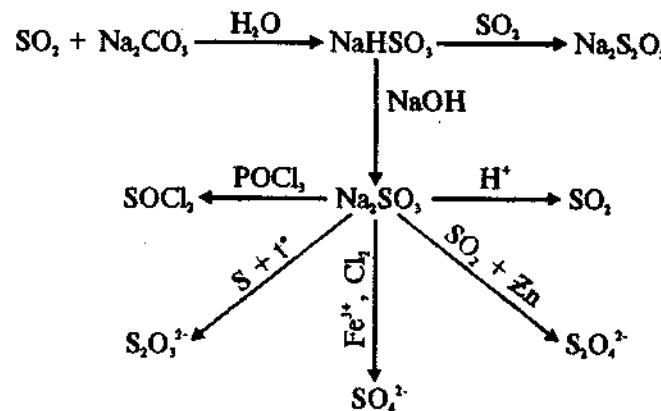


Ионнинг тузилиши:

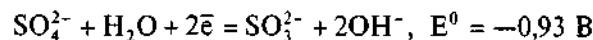
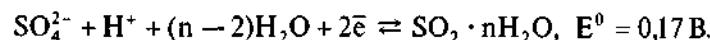


Бу ион жуда кучли қайтарувчи.

Сульфитларга хос жараёнларни қўйидаги схема тарзida ифодалаш мүмкін:

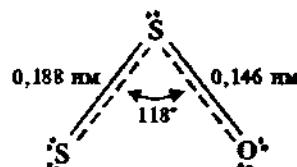


SO_2 эритмалари ва сульфитлар қайтарувчилар сифатида ишлатилади, чунки:



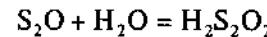
Сульфит ангидрид оқартырувчи ва дезинфекцияловчи восита сифатида, консерва саноатида, асосан, сульфат кислота ишлаб чиқаришда ишлатилади. SO_2 , ўсимликлар ўсишига зарар күрсатади, чунки у ўсимликдаги хлорофилл мөддасини парчалайды.

Олтингүргүт(І) оксид S_2O нинг фазовий тузилиши қуидагичады:



Үнинг учун $\mu = 0,49$ Кл.м., $\Delta H_f^0 = -96$ кЖ · моль⁻¹, — 196 °C да зарғалдоқ рангли кристалл мөддага айланади. Координацион бирикмаларда, масалан $\{\text{JrS}_2\text{O}\}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{J}_2\text{JO}_3$, да бидентант лиганда ($\text{S}-\text{S}-$) сифатида қатнашади.

S_2O сариқ рангли, сув билан яхши аралащадиган газ, унинг сув билан реакция тенгламасини қуидагича ёзиш мүмкін:

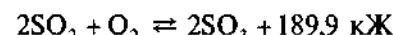


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ — тиосульфит кислота. Уни бир кислород атоми олтингүргүт атомында алмашинган сульфит кислота деб қараңыз мүмкін, лекин бу кислотанинг ўзи ҳам, тузлары ҳам эркін ҳолатда ажратыб олинган эмес. У ниҳоятда кучиз кислота бўлиб, осонгина парчаланади:



IV.3.4. Сульфат ангидрид

Олтингүргүт ёндирилган, асосан, сульфит ангидрид ҳосил бўлади, шу билан бир қаторда SO_2 нинг жуда оз қисми оксидланиши натижасида 4 фоиз чамаси SO_3 ҳам ҳосил бўлади:

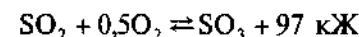


Сульфит ангидриднинг кислород билан бирикіш реакцияси тезлиги 400 °C да ҳам жуда кичик қийматта эга. Бу реакцияни тезлаштириш учун катализатор (платиналанган асбест, ванадий(V) оксид V_2O_5) қўлтанилади. Бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

температура ортиши билан камаяди. 450 °C да $K = 3,51 \cdot 10^4$ бўлса, 600 °C да $K = 2,22 \cdot 10^2$ га тенг бўлади.

SO_3 нинг ҳосил бўлиш реакция тенгламасини:



шаклида ёзил, мувозанат константасини газларнинг парциал босимлари орқали ифодаласак:

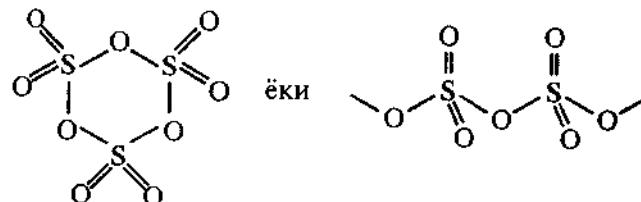
$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \quad \text{ёки} \quad \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} = K_p \cdot P_{\text{O}_2}$$

ни оламиз. Бу ерда, P_{SO_3} — SO_3 нинг, P_{SO_2} эса SO_2 нинг, P_{O_2} — кислороднинг парциал босимлари.

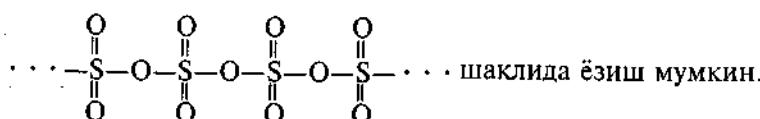
Юқоридаги ифодадан SO_3 парциал босимининг SO_2 парциал босимига нисбати, яъни реакция унумини ифодаловчи қиймат, кислород парциал босими квадрат илдизига пропорционал эканлигини кўрамиз.

Демак, реакцияда сульфат ангидрид унумини ошириш учун кислороддан мўл миқдорда олиш керак. Газлар катализаторга етмасдан, аввал, тўрт ҳисса ҳаво билан аралаштирилса, реакциянинг унуми 450°C да $80,5$ фойизга (400°C да эса $99,5$ фойизга) етади.

Сульфат ангидрид буф ҳолатидагина SO_3 , таркибга эга. Суюқ ва қаттиқ ҳолатда эса полимерланган ҳолатда бўлади. SO_3 буғлари конденсатланганида $44,8^{\circ}\text{C}$ да қайнайдиган суюқлик ҳосил бўлади. Уни $16,8^{\circ}\text{C}$ га қадар совитилганда қотиб муз каби тиниқ жисмга айланади. Бу — музсимон сульфит ангидрид (ёки $\gamma\text{-SO}_3$) бўлиб, унинг солиштирма массаси $1,995 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, у циклик тузилишга эга бўлган тримерлардан иборат:



Қаттиқ ҳолатдаги сульфат ангидридинг умумий формуласи $(\text{SO}_3)_n$. Музсимон сульфат ангидрид узоқ вақт турганда аста-секин асбестсимон шаклга ўтади. Асбестсимон сульфат ангидрид ипак каби ялтироқ толалардан иборат ($\beta = \text{SO}_3$) дир. Унинг формуласини



Асбестсимон сульфат ангидрид толалари турли узунликда бўлади. У аморф модда бўлгани учун аниқ суюқланиш температурасига эга эмас. Асбестсимон сульфат ангидридинг музсимон сульфат ангидридга нисбатан кимёвий активлиги камроқ бўлади. Унинг учун $\Delta H_f^0 = -396 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Буф ҳолатдаги SO_3 молекуласининг тузилишини куйидагича изоҳлаш мумкин: SO_3 молекуласи ҳосил бўлишида олтингугурт атоми ўзининг $3s$ - ва $3p$ -погоначалари иштирокида гибридланган орбиталларидан иккита электронни иккита кислород атомига бериб, S^{+2} ионига айланади; иккала кислород атоми бир валентли O^- ионига айланади. Уларнинг ҳар бири биттадан жуфтлашмаган электронга эга. Бу электронлар олтингугуртнинг иккита жуфтланмаган электрони билан жуфтлашади. S^{+2} нинг қолган иккита жуфтлашмаган электрони билан учинчи кислород атомининг иккита жуфтлашмаган электрони жуфтлашади.

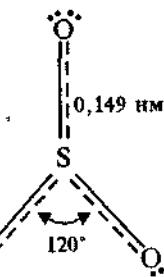
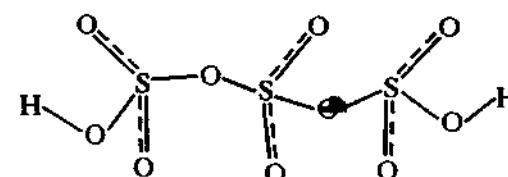
Демак, SO_3 молекуласида олтингугурт атоми учта кислород атоми билан тўртта ковалент ва 2 та ион боғ орқали бириккан бўлади. Сульфат ангидрид сув билан шиддатли реакцияга киришади:



Сульфат ангидрид бўлаги устига бир томчи сув тушса, портлаш реакцияси содир бўлади.

Лекин сульфат кислота олиш учун сульфат ангидридини сувда бевосита эритиб бўлмайди, чунки озгина SO_3 сувда эригандан туман ҳосил бўлиб, унинг бундан кейинги эришига йўл қўймайди. Шунинг учун SO_3 ни 98 фойизли сульфат кислотада эритилади. Натижада, ўз таркибида SO_3 ни эритган тутовчи сульфат кислота — олеум ҳосил бўлади. Олеумнинг асосий қисмини пиросульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ташкил қиласди, унга сув таъсир эттирилганда пиросульфат кислота қайтадан сульфат кислотага айланади.

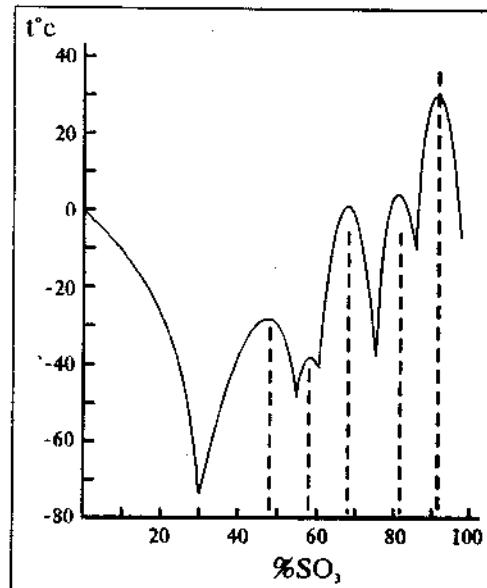
Ҳавода $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ нинг туташига сабаб шуки, у ўзидан сульфат ангидрид чиқариб туради. Тоза $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 35^{\circ}\text{C}$ да қотади. Олеум таркибида қисман SO_3 , полисульфат кислоталар $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ва $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$ бўлади. Трисульфат кислотанинг кимёвий тузилишини куйидагича тасвирилаш мумкин:



IV.3.5. Сульфат кислота

Кимёвий тоза сульфат кислота H_2SO_4 (бошқача айтганда моногидрат) мойсимон рангсиз суюқликдир. Қадим замонларда темир сульфатни қыздириб H_2SO_4 олинганилиги учун уни «купорос мойи» деб ҳам юритилади.

Сульфат кислотанинг музлаш температураси унинг таркибидаги сульфат ангидрид микдорига боғлиқ бўлади. IV.2-расмда H_2O-SO_3 системасининг фазалар диаграммаси келтирилган. Абсциссалар ўқига SO_3 нинг фоиз микдори ва ординаталар ўқига суюқланыш температураси кўйилган.



IV.2-расм. H_2O-SO_3 системасининг фазалар диаграммаси

Диаграммадаги максимум чизиқлари сульфат кислота гидратларининг суюқланыш температуруларини кўрсатади. Масалан, H_2SO_4 моногидрати 10,38 °C да музлайди. У сув билан азеотроп эритма ҳосил қиласди. Бу азеотроп эритма таркибида 98,3 % H_2SO_4 ва 1,7% H_2O бўлиб, у 338 °C да қайнайди. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ – 36,7 °C да парчаланиш билан суюқланади. $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ эса – 25 °C да суюқланади. Концентранган сульфат кислотанинг солищтирма массаси $d=1,84$ г · см⁻³. У сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

Сульфат кислотанинг электр ўтказувчанилиги унинг таркибидаги H_2O ва SO_4^{2-} миқдорларига боғлиқ. Таркибида 20–30 % H_2SO_4 бўлган эритма энг юқори электр ўтказувчаниликка эга. Шу сабабли аккумуляторларда шундай концентрацияли сульфат кислота эритмаси ишлатилади, чунки шундай концентрацияли H_2SO_4 эритмасидан фойдаланилганда аккумулятор энг кичик ички қаршиликка эга бўлади.

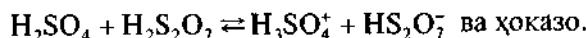
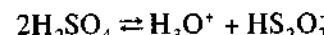
Сульфат кислота кучли кислоталардан ҳисобланади. У икки негизли. Лекин унинг биринчи босқичдаги диссоциацииши қарийб 100% га яқин; иккинчи босқичда эса:

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1,29 \cdot 10^{-2}$$

га тенг; бинобарин, сульфат кислота ўзининг иккинчи босқичдаги диссоциацииши константасига кўра ўртача кучдаги электролитdir. У ўрта сульфатлар ва гидросульфатлар ҳосил қиласди. Тоза сульфат кислотада мураккаб музозанат ҳолатлари қузатилади. Масалан, ўз-ўзидан ионланиш:

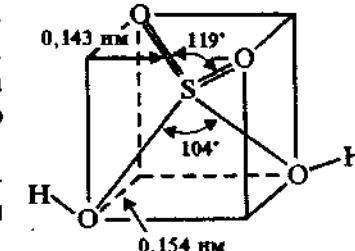


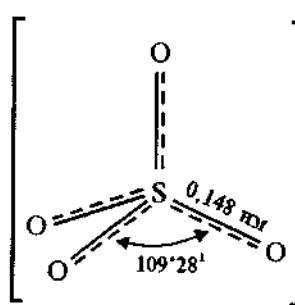
гидратланиш ва дегидратланиш:



Сульфат кислота молекуласида олтингутр атоми sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлади. Молекуладаги SO_4^{2-} группа қисман сиқилган тетраэдр шаклига эга.

Сульфат кислота тузларидаги SO_4^{2-} аниони эса мунтазам тетраэдрик шаклга эга. Бу ионда ҳар бир S—O бори электронлар делокалланиши натижасида бир хил узунликка ва боғланиш энергиясига эга бўлади.





2- Таркибида 93% дан ортиқ H_2SO_4 бўлган сульфат кислота эритмасини чўян идишда сақлаш ва ташиш мумкин. Сульфат кислотанинг суюқ эритмалари кўроғшин идишларда сақланади. Суолтирилган сульфат кислота одатдаги температурада темир билан реакцияга киришади.

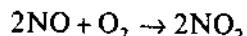
Концентранган сульфат кислота ўзига намни яхши тортади, шунинг учун **эксикаторларда** қури туви сифатида, конденсация реакцияларида эса намни тортиб олувчи модда сифатида ишлатилади.

Сульфат кислота оксидловчи хоссаларни намоён қиласди. Суолтирилган сульфат кислота эритмасида оксидловчи заррача вазифасини H^+ ионлари бажаради. Масалан, суолтирилган сульфат кислота рух билан реакцияга киришгандага водород ажралиб чиқади.

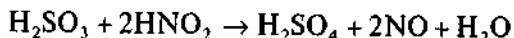
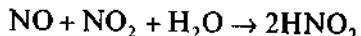
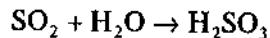
Концентранган сульфат кислота қиздирилганда металларга таъсир қиласди. Бўй холда оксидловчи заррача вазифасини S^{+6} атоми бажаради. Кўпинча сульфат кислота SO_2 га қадар қайтарилади.

Сульфат кислота саноатда нитроза ва контакт усуллари билан олинади. Иккала усулда ҳам дастлаб пирит ёки олтингугурт ёндирилиб SO_2 ҳосил қилинади.

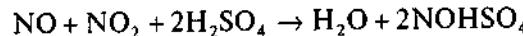
XX асрнинг 20-йилларига қадар сульфат кислотани олиш жараёни нитроза усули билан кўроғшин камераларида амалга оширилар эди. Эндиликда бу усул билан кислота олиш маҳсус минораларда олиб борилади. Шу сабабли бу усул **минора усули номи** билан юритилади. Бу усулда камераларда ва барча минораларда газ фазада қуйидаги реакция боради:



Камераларда Гловер минорасида суюқ ва газ фаза чегарасида:

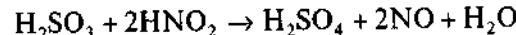
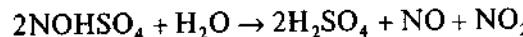


реакциялар боради. Гей-Люссак минорасида ва камераларда суюқ ва газ фаза чегарасида:



реакцияси содир бўлиб, оралиқ маҳсулот — **нитрозил сульфат кислота** ($NOHSO_4$) ҳосил бўлади.

Гловер минорасида ва камераларда суюқ фазада:

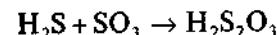


реакциялар содир бўлиб, натижада 80% ли сульфат кислота ҳосил бўлади.

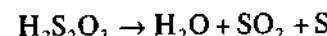
Контакт усулида эса сульфит ангидрид 450 °C да катализатор (V_2O_5) иштироқида оксидланиб сульфат ангидрид ҳосил бўлади, сўнгра SO_3 , 98% ли H_2SO_4 га ютилади. Натижада «олеум» олинади.

IV.3.6. Тиосульфат кислота

Водород сульфид билан сульфат ангидрид —78 °C да реакцияга киритилса, тиосульфат кислота $H_2S_2O_3$ ҳосил бўлади:

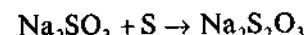


Одатдаги температурада $H_2S_2O_3$ бекарор модда у парчаланади:



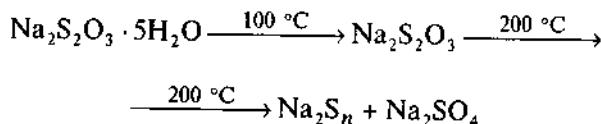
Лекин унинг тузлари — тиосульфатлар барқарор моддалардир. Натрий тиосульфат $Na_2S_2O_3$ одатда **гипосульфит номи** билан юритилиб, фотографияда, фиксаж сифатида ишлатилади.

Тиосульфатларни ҳосил қилиш учун натрий сульфит эритмасига олтингугурт кукуни қўшиб қайнатилади:

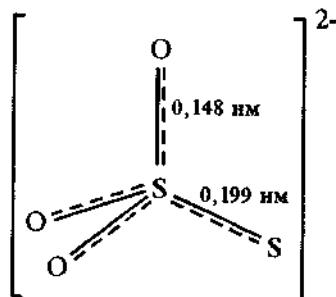


Тиосульфат ион — $S_2O_3^{2-}$ таркибидаги иккита S атомларидан бирининг оксидланиш даражаси +6 бўлиб, иккичисиники —2 дир. Натрий тиосульфат сувли эритма-

сидан $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Уни қизди рилганда (суюқданиш температураси 48 °C) сувсизланади парчаланади:



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ аниони тетраэдр тузилишига эга:



Техникада хлорли моддалар таъсирида оқартирилган ма толарни хлордан тозалаш учун натрий тиосульфат қўлла нилади:

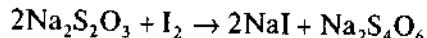


Шунинг учун натрий тиосульфат «антихлор» номи билан ҳам юритилади. Фотографияда $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг қўлланиши кўйидаги реакцияга асосланган:



Натижада фотопластинкада ортиб қолган кумуш бромид ювилиб кетади.

Натрий тиосульфат аналитик кимёда оксидловчи ва қайтарувчиларни йодометрик усууда аниқлаш учун ишлатилади. Унинг йод билан реакциясини кўйидагича ёзиш мумкин:



Реакцияда NaI билан бирга натрий тетратионат $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ҳосил бўлади. Сувда яхши эрийдиган бу тузнинг тузилиш формуласини $\text{Na}-\text{O}_2\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{SO}_3-\text{Na}$ шакли-

да ёзиш мумкин. Политионат кислоталарнинг умумий формуласи $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ шаклида ифодаланади ($x=3; 4; 5; 6; 7; 20$ гача).

Тетратионат кислота ($\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$) ҳам политионат кислоталар қаторига киради.

Олтингутуртнинг барча кислородли бирикмалари ва уларнинг тавсифий хоссалари IV.2-жадвалда келтирилган.

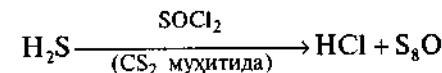
IV.2-жадвал

Олтингутуртнинг бальзи кислородли бирикмаларнинг хоссалари

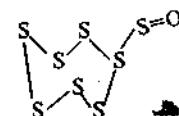
| Формуласи | Олтингутуртнинг оксидланниш даражаси | Агрегат ҳолати | Ранги | Қотиш температураси, °C | Қайнаш температураси, °C |
|------------------------|--------------------------------------|----------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|
| S_2O | +1 | газсимон | қовоқ рангли | — | — |
| (SO) | +2 | “—” | “—” | — | — |
| S_2O_3 | +3 | қаттиқ | зангори | — | — |
| SO_2 | +4 | газсимон | рангиз | -72,5 | -10,0 |
| SO_3 | +6 | қаттиқ | рангиз | 16,8 | 44,8 |
| S_8O | 0, +2 | игнасимон кристаллар | сариқ | — | — |

IV.3.7. Олтингутуртнинг бошқа кислородли бирикмалари

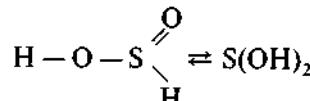
Полисульфид кислотага -40 °C да SOCl_2 билан ишлов берилганда сариқ рангли игнасимон кристаллар — S_8O ҳосил қилинган:



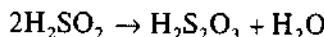
Бу модда тожсимон тузилишга эга:



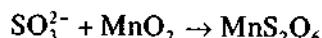
Дитионатларга NaHCO_3 таъсирида NaHSO_2 — сульфоксилат кислотанинг нордон тузи ҳосил бўлади. Бу кислотанинг фазовий тузилиши:



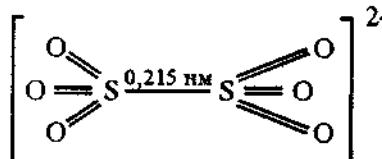
ҳолида акс эттирилиши мумкин. Бу модда дегидратланishi натижасида тиосульфат кислотага айланади:



Сульфит кислота тузларига MnO_2 таъсирида дитионат кислота тузларини олиш мумкин:



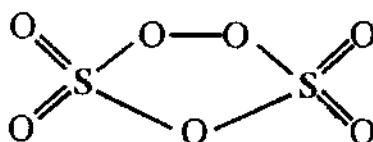
Кислота аниони кесилган тетраэдр тузилишига эга:



Бу моддаларга сульфат кислота таъсирида дитионат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ни олиш мумкин.

Бу кислота жуда кучли кислоталар қаторига киради, лекин фақат эритмалардагина мавжуд, оксидловчилар таъсирига барқарор.

Сульфат ангирид SO_3 га озон таъсир эттириб S_2O_6 , бирикмаси олинган (0°C да суюлади ва $+40^\circ\text{C}$ да сублимланади), унинг кимёвий тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

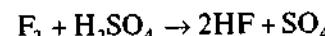


Бу оксид мойсимон суюқлик бўлиб, аста-секин кислород ажратиб парчаланади.

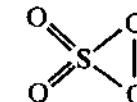
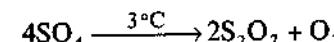
Олтингугуртнинг кислородга бой бўлган бирикмалидан SO_4 ни сульфит ангиридга вакуум остида кислород иштирокида кучсиз электр разряди таъсирида олиш мумкин:



ёки фторнинг концентрангандан сульфат кислотага таъсири натижасида ҳам олиш мумкин:

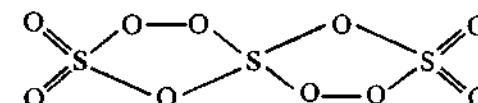


Унинг кимёвий тузилиши қуйидагича:
Бу пероксиднинг суюлиш температураси 3°C
(парчаланиш билан содир бўлади):



SO_4 кучли оксидловчи, унинг таъсирида Cu(II) Cu_2O_3 гача, Mn^{2+} иони MnO_4^- гача оксидланади, бунда парчаланиш давомида ҳосил бўлган кислород оксидловчи вазифасини бажаради.

Олтингугуртнинг кўп микдорда кислород тутган бирикмаларидан S_3O_{10} ҳам маълум, унинг тузилиш формуласи эса қуйидагича деб тахмин қилинади:



Олтингугуртнинг эритмаларида ҳосил қиласиган бирикмаларини бир неча тоифага бўлиш мумкин.

1. H_nSO_n тоифасида:

$n=2$ — сульфоксил кислота ва унинг тузлари,
 $n=3$ — сульфит кислота ва унинг тузлари,
 $n=4$ — сульфат кислота ва сульфатлар,
 $n=5$ — пероксосульфат — Каро кислотаси тўғри келади.

2. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$ тоифасига:

$n=2$ — тиосульфитлар,
 $n=3$ — тиосульфатлар,
 $n=4$ — гидросульфит ёки дитионитлар,
 $n=5$ — пиросульфитлар,
 $n=6$ — дитионатлар,
 $n=7$ — пиросульфатлар,

$n=8$ — пероксосульфатлар мөс келади.

3. $H_2S_nO_6$ тоифаси(политионатлар)га:

$n=3$ — тритионат кислота,

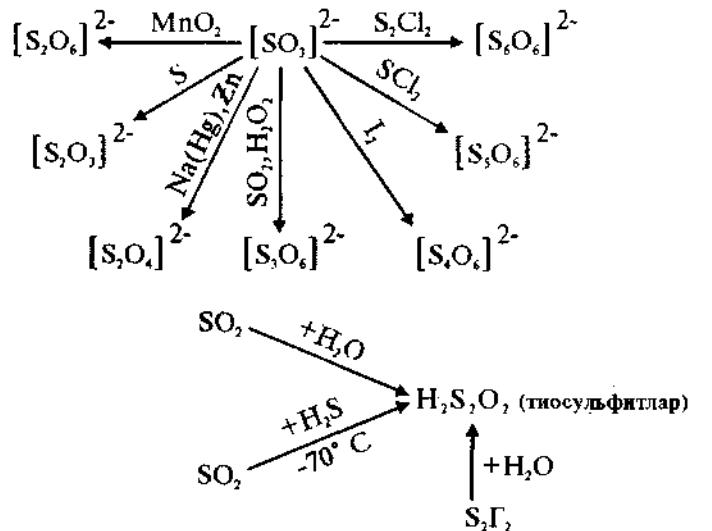
$n=4$ — тетратионат кислота,

$n=5$ — пентатионат кислота,

$n=6$ — гексатионатлар мөсдир.

Яна бу тоифаларга мөс келмайдиган пероксотетрасульфат кислота $H_2S_4O_{14}$ ни айтиб ўтиш керак.

Санаб ўтилган тоифалардаги баъзи муҳим ҳосилаларнинг олиниш реакциялари схемаларини келтирамиз:



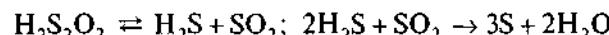
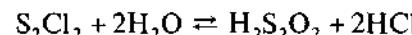
Кислородли бинар бирикмалар (S_nO_m) ни қуйидагича группалаш мумкин:

1. $n=1$ ва $m=1, 2, 3, 4$ лар группаси (SO ёки S_2O_2 , SO_2 , SO_3 ва SO_4 лар);
2. $n=2$, $m=1$ (S_2O), $m=3$ (S_2O_3);
3. $n=2$, $m=7$ (S_2O_7);
4. $n=3$, $m=10$ (S_3O_{10});
5. $n=8$, $m=1$ бўлганда S_8O ни оламиз.

IV.3.8. Олтингугуртнинг галогенид ва оксигалогенидлари

Олтингугуртнинг энг кўп тарқалган галогенид бирикмалари унинг хлорли бирикмалари (S_2Cl_2 , SCl_2 , SCl_4) ҳисобланади. Олтингугурт монохлорид S_2Cl_2 суюқлантирилган олтингугурт устидан қуруқ хлор ўтказиш йўли билан

ҳосил қилинади. S_2Cl_2 қовоқ ранг ва ёқимсиз ҳидли суюқлик, унинг (0°C даги) солишири маассаси $1,709 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; у сув таъсирида парчаланади:



S_2Cl_2 ўзида олтингугуртни эритади. Шу сабабли бу модда каучукни вулканлашда ишлатилади. S_2Cl_2 проф. И. А. Глухов усули бўйича d -элемент (Ti , Mo , W , V ва ҳоказо)ларнинг рудаларини паст температурада хлорли бирикмаларга айлантиришда ҳам ишлатилади.

Олтингугурт дихлорид SCl_2 — қизил рангли суюқлик бўлиб, унинг солишири маассаси $+15^{\circ}\text{C}$ да $1,662 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; суюқланиш температураси -80°C ; қайнаш температураси $+59^{\circ}\text{C}$. Олтингугурт тетрахлорид SCl_4 — суюқлик; унинг суюқланиш температураси -30°C га тенг.

Олтингугуртнинг бешта фторли бирикмаси олинган: S_2F_2 ; SF_2 ; SF_4 ; SF_6 ; S_2F_{10} .

Бўлардан: S_2F_2 — рангиз газ, $-120,5^{\circ}\text{C}$ да қотади ва -38°C да суюқликка айланади; SF_2 — рангиз газ, -35°C да суюқликка айланади; SF_4 — рангиз газ, $-40,4^{\circ}\text{C}$ да суюқликка айланади ва -124°C да қаттиқ ҳолатга ўтади; SF_6 — рангиз газ, у босим остида $-50,5^{\circ}\text{C}$ да суюқликка айланади ва $-63,8^{\circ}\text{C}$ да қотади; S_2F_{10} — рангиз суюқлик, унинг солишири маассаси $2,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, -55°C да музлайди ва $+29^{\circ}\text{C}$ да қайнайди.

Олтингугуртнинг фторли бирикмалари ичда олтингугурт гексафторид SF_6 юқори кучланиш билан ишлайдиган электр қурилмаларида газсимон изолятор сифатида ишлатилади. У кислородда ҳам, водородда ҳам ёнмайди; у ҳидсиз модда бўлиб, заҳарли ҳам эмас. Олтингугурт гексафторид олтингугуртнинг фтор билан бевосита бирикишидан ҳосил бўлади.

Олтингугурт тетрафторид SF_4 турли моддаларни фторлашда фторловчи восита сифатида қўлланилади, чунки фторланувчи модданинг кислород атомлари унинг иштироқида фтор атомларига алмашинади. Масалан, молибден ва уран оксидлари (MoO_3 ва UO_3) ва SF_4 таъсири этганда улар MoF_6 ва UF_6 таркибли фторидларга айланади.

Олтингугурт тетрафториднинг олиниш реакцияси тенгламаси:

ва рух сульфид ZnS рудаларига аралашган бўлади. Бу минераллар куйдирилганда селен SeO_2 , ҳолида рудадан чиқиб, SO_2 , билан бирга чанг камерасига ўтади ва қаттиқ жисм бўлгани учун пастга чўкиб қолади. Бундан ташқари, SeO_2 билан SO_2 , ўртасида борадиган реакция натижасида эркин селен ҳосил бўлади. Шу сабабли эркин ҳолатда ажралиб чиқсан селен сульфат кислота ишлаб чиқариш жараёнида қўроғшин камераларининг балчиқлари таркибиغا ўтади.

Селен минералларининг ёлғиз ўзи ниҳоятда сийрак учрайди. Селенинг табиатда учрайдиган 6 та изотопи бор. Улардан энг кўп тарқалгани ^{80}Se бўлиб, унинг умумий миқдори табиатдаги селенинг 79,9% ини ташкил қиласди.

Селенин дастлаб 1817 йилда «қўроғшин камера балчидан» Берцеллиус топган.

Олиниши. Селен сульфат кислота ишлаб чиқариш заводининг чанг камерасида тутилиб қолган моддалардан ва қўроғшин камераларнинг балчиқларидан ажратиб олинади. Бунинг учун бу моддаларга концентрланган қайноқ сульфат кислота ва натрий нитрат аралашмаси қўшилади, натижада ўша моддалар таркибида селен оксидланиб селенит кислота H_2SeO_3 га айланади ва эритмага ўтади. Сўнгра бу эритма орқали сульфит ангирид ўтказилиб H_2SeO_3 , ни эркин селенга қадар қайтарилади. Ҳосил бўлган селен қизил рангли чўкма ҳолида идиш тубида йифилади.

Хоссалари. Селен ҳам худди олтингугурт каби бир неча шакл кўринишига эга: унинг иккита қизил рангли металлмас модификацияси ва битта кулранг металлсимон модификацияси бор. Металлмас модификациялар метастабил бўлгани ҳолда, металлсимон модификация барқарордир.

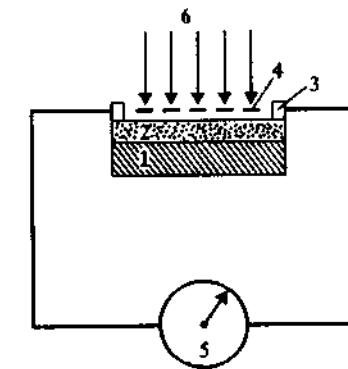
Суюқлантирилган селенин тез совитиш натижасида қизғиши-жигарранг ялтироқ селен олинади; буни ҳовончада янчиш орқали қизил рангли селен кукуни ҳосил қилинади. Селенинг сувда эрийдиган бирикмаларини қайтариши ёки селен бугларини тез совитиш натижасида ғовак ҳолдаги қизил кукун (аморф, металлмас) селен олинади. Аморф селен сувда эримайди, углерод (IV) сульфидда озроқ эрийди, электр токини ўтказмайди. Селенинг углерод (IV) сульфиддаги (ёки бошқа эритувчилардаги) эритмаларидан бўғиқ қизил тусли селен ажралиб чиқади. Агар қизил селен 150 °C да узоқ вакт қиздирилса, бу селен

ўчидан кўп иссиқлик чиқариб, кулранг тусли кристалл ҳолатдаги металлсимон селенга айланади. Селенинг бу модификацияси барқарордир; у ҳатто углерод(IV) сульфидда ҳам жуда оз эрийди, ўзидан электр токини ўтказади; лекин металлсимон селен қоронгуда электр токини жуда кам ўтказади. Агар селенга ёруғлик берилса, унинг электр ўтказувчалиги ниҳоятда (бир неча минг марта) ортиб кетади; қоронги жойда яна камаяди. Бу ҳодисага асосланаб селенили фотоэлементлар яратилган. IV.3-расмда селенили фотоэлемент схемаси берилган. Селен яримўтказгич моддалардан ҳисобланади.

Куйида металлмас ва металлсимон селенларнинг хоссалари таққосланган:

| Металлмас қизил селен | Кулранг металлсимон селен |
|---|---|
| Аморф | Кристалл |
| CS_2 да қисман эрийди | CS_2 да қарайиб эримайди |
| Метастабил | Барқарор ($t_{\text{конст}} = 220,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{конст}} = 680 \text{ }^{\circ}\text{C}$) |
| Зичлиги $4,47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ | Зичлиги $4,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
| Электр токини ўтказмайди | Электр ўтказувчалиги ёруғлик берилганда ортади |

Селен ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан олтингугуртга ўхшайди. Одатдаги температурада селен ҳавода ўзгармайди. Селен оксидловчи хоссаларига эга бўлган кислоталарда, масалан, нитрат кислотада эрийди. Хлорид кислота ва суюқлантирилган сульфат кислота селенга тъясир қилимайди. Концентрланган сульфат кислота селен билан реакцияга киришганда яшил тусли $SeSO_4$ эритмаси ҳосил бўлади. Заҳарли.



IV.3-расм. Селенили фотоэлемент.
1 — электронд; 2 — селенили яримўтказгич; 3 — металл ҳалқа; 4 — олтин электрод; 5 — гальванометр; 6 — нур оқими.

Ишқорлар билан селен қуйидагы реакцияга киришади:



Селен галогенлар билан ҳам реакцияга киришиб SeF_6 , SeJ_4 , SeF_4 , SeCl_4 , SeBr_4 , Se_2Cl_2 ва бошқа бирикмалар ҳосил қиласи. Селен бирикмалари жуда зақарлы. Қуйидаги IV.3-жадвалда селен галогенидларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

IV.3-жадвал
Селен галогенидларнинг баъзи хоссалари

| Формуласи | Котиш температураси, °C | Кайнаш температураси, °C | Зичлиги, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ |
|-----------------|-------------------------|--------------------------|--|
| SeF_4 | -9,5 | 106 | 2,75 |
| SeF_6 | -34,6 | 46,6 (сублимация) | 2,26 (-35 °C да) |
| SeCl_4 | - | 191 | 3,80 |
| SeBr_4 | - | парчаланади | - |
| SeJ_4 | - | - | - |

Селен билан Na_2SO_3 нинг ўзаро таъсиридан Na_2SSeO_3 , яъни селеносульфат ҳосил бўлади. Калий цианид билан селен орасида селеноцианид KCNSe ҳосил бўлади.

Водород билан селен бевосита бирикиб H_2Se ни ҳосил қиласи:



Шунингдек, рух селенидга водород хлорид таъсир этирилганда ҳам H_2Se ҳосил бўлади.

Водород селенид қўлланса ҳидли, зақарлы, рангсиз газ бўлиб, сувда яхши эрийди. H_2Se сувдаги эритмаларда водород сульфидга қараганда кучлироқ диссоциланади:

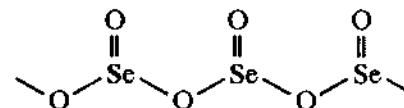


ўнинг бу тенгламага мувофиқ диссоциланиш константаси $K_i = 1,9 \cdot 10^{-4}$ га тенг. Бу кислотанинг тузлари — селенидлар ўз таркибларини ўзгартириб туради.

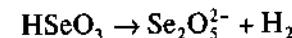
Селен фторидлари MeSeF_3 типдаги, хлоридлари ва Me_2SeCl_6 типдаги комплекс бирикмалар ҳосил қиласи.

Селеннинг SeO , SeO_2 , SeO_3 таркибли оксидлари мавжуд. SeO_2 кучли оксидловчи модда.

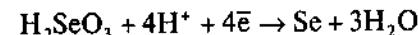
SeO_2 оқ тусли учувчан қаттиқ модда; газ ҳолатида симметрик молекулани ташкил қиласи; бошқа ҳолларда занжирсимон тарзда полимерланади:



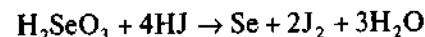
SeO_2 сувда осон эриб селенит кислота $\text{OSe}(\text{OH})_2$ ни ҳосил қиласи. Бу кислота эритмаларида HSeO_3^- ва SeO_3^{2-} ионлар ҳосил қилиб босқичли диссоциланади. Бу кислота концентранган ҳолатда **пироселенит** ионни ҳосил қиласи.



Селенит кислота ва унинг тузлари кучли оксидловчи хоссага эга:



Шунинг учун SO_2 , H_2S ва бошқа моддаларни оксидлайди:



SeF_4 таркиби $\text{Me}[\text{SeF}_5]$ бўлган комплекс ҳосил қиласи; SeCl_4 эса $\text{Me}_2[\text{SeCl}_6]$ турдаги комплекслар ҳосил қиласи. Шундай қилиб, селен олтингутуртдан кўра кучлироқ электрмусбат хоссалар намоён қиласи.

IV.5. Теллур

Белгиси — Te. Z=52, атом массаси 127,60; табиий изотопларининг масса сонлари: 120, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 130. Электрон конфигурацияси: KLMN $5s^25p^4$.

Теллур, кўпинча, олтингутурт ва селен бирикмаларига аралашган ҳолатда бўлади. Теллурнинг муҳим табиий бирикмалари кумуш теллурид (гессит) Ag_2Te ва олтин теллурид AuTe_2 (калаверит), AgAuTe_4 (сильванит) ҳисобланади. Теллур яна мис, кўргошин ва кумуш сульфидлари таркибида ҳам учрайди. Теллур металл сульфидларни қайта ишлашда ва электролитик тоза

мис олишда (анод балчик таркибида) құшимча маҳсулот сифатида ажralиб чиқади. Табиатда теллурнинг саккизта изотопи учрайди; улар ичидә эң күп тарқалғани $^{130}_{52}\text{Te}$ бўлиб, у табий теллурнинг 34,5% ни ташкил қиласди.

Олинниши. Таркибида теллур тутган рудаларни қайта ишлаш йўли билан теллурнинг сувда, кислоталарда ёки ишқорларда яхши эрийдиган бирикмалари (масалан, TeO_2) ҳосил қилинади. Агар олингандай эритмага SO_2 юборилса, теллур эркин ҳолатга ўтади.

Хоссалари. Теллур одатдаги шароитда иккى аллотропик шаклда бўлади. Булардан бири кумушсимон оқ кристалл теллур — α -теллур, иккинчиси эса тўқ-кулранг куқун ҳолатдаги β -теллур шаклидир. Шуни айтиш керакки, куқун ҳолатдаги теллур аморф модда бўлмай, у ҳам худди кристалл теллур каби гексагонал тузилишга эга. Заҳарли.

Теллурит кислота H_2TeO_4 га SO_2 , SnCl_2 ва бошқа моддалар таъсири эттирилганда куқун шаклидаги теллур ҳосил бўлади. Бу теллурни қиздириш йўли билан кристалл ҳолатдаги теллур олинади. 354°C да β -теллур α -теллурга ва аксинча α -теллур β -теллурга айланади. Теллурнинг электр ўтказувчанлиги ёруғлик таъсирида ўзгармайди (шу жиҳатдан у селендан фарқ қиласди).

Теллур жуда мурт модда бўлиб, яrimётказгичларга хос хоссаларни намоён қиласди.

Теллур кислородда ёки ҳавода ёндирилганда теллур(IV) оксид TeO_2 ҳосил бўлади. Лекин лабораторияда теллур(IV) оксид олиш учун теллурга концентрланган нитрат кислота таъсири эттирилади. Бордюю, теллур концентрланган сульфат кислотада эритиладиган бўлса, қизил тусли TeSO_3 ҳосил бўлади. Теллур ишқорда ҳам эрийди:



Теллур галогенлар ва металлар билан осон реакцияга киришади. Лекин у водород билан бевосита бирикмайди. Теллурнинг гидриди H_2Te сувдаги эритмада яхши диссоциланади. Бу моддани ҳосил қилиш учун рух теллуридга кислота таъсири эттирилади.

H_2Te қўланса ҳидли газ; у $-1,8^\circ\text{C}$ да қайнайди ва -48°C да қотади. Водород теллурид эндотермик бирикма бўлгани учун бекарор модда; у ёруғлик ва нам таъсирида парчаланади. H_2Te тузлари метал теллуридлар қимматбаҳо яrim

ўтказгичлар ҳисобланади. Масалан, қўрошин теллурид PbTe инфрақизил нурларга нисбатан жуда сезгир модда бўлганлиги сабабли ёруғлик детектори сифатида ишлатилади. Bi_2Te_3 ва унинг қотишмалари иссиқлик энергиясини электр энергиясига айлантирадиган термобатареяларда қўлланилади.

Кислородли бирикмалари. TeO_2 рангиз кристалл модда бўлиб, сувда жуда оз эрийди; бунда кислотали ҳоссага эга бўлган эритма ҳосил бўлади; бу кислота H_2TeO_3 таркибга эга бўлиб, теллурит кислота деб аталади. Теллурит кислота эркин ҳолатда олинган эмас; у ниҳоятда кучсиз кислота ҳисобланади.

Кучли оксидловчи моддалар (хромат кислота, перхлорат кислота) таъсирида теллурдан орто теллурат кислота H_6TeO_6 олинниши мумкин. H_6TeO_6 сувда яхши эрийди. У жуда кучсиз кислоталардан биридир. Унинг олтида водороди металга алмашина олади; масалан, кумуш теллурат Ag_6TeO_6 таркибига эга бўлади.

Бу кислота 160°C гача қиздирилса, H_6TeO_4 га айланади; 300°C да эса, сувда эримайдиган сариқ тусли TeO_3 га ўтади.

Теллурнинг галогенили бирикмалари TeF_6 , TeF_4 , Te_2F_{10} , TeCl_4 , TeBr_4 , TeI_4 таркибига эга. Теллур хлорид TeCl_4 ишқорий металларнинг хлоридлари билан комплекс тузлар (масалан, $\text{Cs}_2(\text{TlCl}_6\text{I})$) ни ҳосил қиласди.

Селен ва теллурнинг ишлатилиши. Ҳар йили олинадиган селеннинг ярми электротехника саноатида яrimётказгичлар тайёрлаш учун сарфланади. Селен ўзгарувчан токни доимий токка айлантирувчи асбобларда ишлатилади. Бу асбоблар жуда чидамли. Селен шиша ишлаб чиқаришида ҳам қўлланади. Шишага мингдан бир фоиз селен қўшилиши билан шишанинг ранги ўзгаради. Селен маҳсус пўлатлар тайёрлашда, каучукни вулқонлашда, баъзи органик моддаларни олишда катализатор сифатида ҳам ишлатилади.

Ҳар йили ишлаб чиқариладиган теллурнинг миқдори 100 тоннага яқин бўлиб, селен миқдоридан ўн марта кам. У техникада селенга нисбатан камроқ қўлланади. Агар қўрошинга 0,05—0,1% теллур қўшилса, қўрошиннинг механик ва коррозияга чидамлилик хоссалари анча яхшиланади. Қалайли баббитларга озгина теллур қўшилган-

да, қотишманинг қаттиқлиги ва чидамлиги ортади. Теллурнинг ўзи ва теллуридлар яримўтказгичлар тайёрлашда, шунингдек, резина саноати ва шиша саноатида ҳам кўлланади.

IV.6. ПОЛОНИЙ

Белгиси — Po. Даврий системанинг VI группа элементи, тартиб рақами 84. Атом массалари 210—218 оралиғидаги изотоплари табиий радиоактив қаторлар таркибида учрайди, улардан энг тургуни $^{210}_{84}\text{Po}$ (ярим емирилиш даври 138,3 сутка), 1898 йилда П. Кюри ва М. Склодовская-Кюри томонидан топилган. Ер шаридаги тахминан $2 \cdot 10^{-14}\%$ (масса бўйича) мавжуд. Электрон конфигурацияси [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$. Юмшоқ кумушсимон металл, иккита: куб ва ромбоэдрик кристалл панжаралар шаклида бўлади (бир фазадан иккинчисига ўтиш температураси 54°C), $t_{\text{канн.}} = 962^\circ\text{C}$, $S_{298}^0 = 62,8 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, оксидланиш даражалари $-2, +2, +4$ ва $+6$. Ҳавода оксидланади, бирикмалари сувли эритмада кучли гидролиз реакциясида қатнашади. Кислоталарда эрийди, водород билан учувчан гидрид ҳосил қиласди. Кучланиш қаторида мис билан симоб оралиғидан ўрин олган ($E_{\text{Po}^{2+}/\text{Po}}^0 = 0,65 \text{ В}$). Ҳавода ёниб PoO_2 — оксидлари орасидаги энг турғун оксидига айланади. Қайтарилганда PoO ва Po_2O_3 ни ҳосил қиласди. PoO_3 анодда оксидланиши натижасида ҳосил бўлади. Po^{+6} ҳосиллари кислоталик хусусиятини акс эттиради. Чўқмалар ҳосил қилишда PoTeO_4 билан биргаликда PoPoO_4 ҳолида кўшалоқ чўкма ҳосил қиласди.

Оксидланиш даражаси $+3$ бўлган бирикмаларида асос хоссасини (лантан ва СЕЭ лари каби) намоён қиласди, фосфатлари ва оксалатлари сувда ёмон эрийди.

Галогенлар билан реакцияга киришиб PoF_2 ва PoF_4 ларни ҳосил қиласди, PoF_2 лар тузсимон бирикмалардир, PoF_4 лар ацидобирикма — Me_2PoF_6 лар ҳосил қиласди.

Металлар билан полонийлар — Na_2Po , Rb_2Po , HgPo ҳосил қиласди. Бошқа тузларидан PoS , Po_2S_3 , Po^{+3} нинг нитратлари, сульфатлари, хроматлари ва йодатлари олинган.

Полоний VI группанинг охирги элементи сифатида бош группача элементларига ўхшаш бўлиб, унинг металлик хусусияти кучайиши унда $+3$ оксидланиш даражасининг пайдо бўлиши ва лантаноидларга ҳам қўшни группадаги висмутга ўхшашлиги билан ажralиб туради.

Полоний α -заррачалар олишнинг арzon манбаи ҳисобланади (бериллий билан аралашмаси). Бунда ^{210}Po нинг табииий емирилишида ҳосил бўлган α -заррачалар Ве билан ядро реакцияси натижасида нейтронлар ҳосил қиласди, улар ҳаво кемаларида ишлатиладиган атом батареяларини ясашла кўлланилади.

V 6 6

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ БЕШИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

V.1. ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг бешинчи группадаги элементларни уч группачага бўлиб ўрганиш анча қулай:

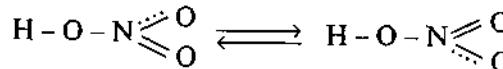
- 1) типик элементлар азот N ва фосфор P;
- 2) мишияқ группачаси элементлари — мишияқ As, суръма Sb ва висмут Bi;
- 3) ванадий группачаси элементлари — ванадий V, ниобий Nb ва тантал Ta ҳақидаги маълумотлар баён этилади.

Асосий группача элементларининг хоссалари азотдан висмутга ўтилганда кескин ўзгаради. Азот одатдаги шароитда реакцияга актив киришмайдиган барқарор газ. Фосфор азот каби барқарор эмас, баязи реакцияларга тез киришадиган қаттиқ ҳолатдаги металлмасдир. Фосфорнинг металл ҳолдаги кўриниши ҳам маълум. Мишияқдан висмутга ўтилганда металлик хоссалар шу қадар кучайиб кетадики, ҳатто суръма билан висмут металлар жумласига киради. Бунинг сабаби шундаки, ёнаки группа ичидаги элементдан иккинчи элементга ўтилганида бўш d-орбиталлар билан тўлиб боради, бош группача элементларида эса электронлар бир элементдан иккинчи элементга ўтилганида бўш p-орбиталларни тўлдириб боради. Бўш s- ва p-орбиталларнинг сони бўш d-орбиталлар сонига қараганда анча кам бўлганлиги учун улар тезда электронлар билан тўлиб қолади; бўш d-орбиталлар эса тезда тўлмайди (уларнинг сони кўп). Шу туфайли ён группача элементларида металлик хоссалар группача ичидаги юқоридан пастга тушиш тартибида тезда кучайиб боради.

Элементларнинг металлик хоссалари ортиши билан уларнинг нисбий электрманфийликлари камайиб боради. Дарҳақиқат V группанинг асосий группачасида азотдан висмутга томон элементларнинг нисбий электрманфийликлари камаяди (V.1-жадвал).

Азот, фосфор, мишъяқ, ва висмут атомларининг сиртқи погонасида бештадан (s^2p^3) электрон бўлади. Бу группачада P, As, Sb, Bi атомлари реакция вақтида ўзларининг бир электронини d -погоначаларга ўтказиб, ковалентликларини 5 га етказади. Азот эса $2s^23p^3$ электронларини $3d$ -погоначага ўтказа олмайди, чунки бунинг учун жуда катта энергия талаб қилинади. HNO_3 да азот тўртта ковалент ва битта ион (жами бўлиб бешта) боғланиш намоён қиласди; у ўзининг бир электронини кислород атомига беради; натижада кислород манфий, азот эса мусбат зарядланади:

$\text{H}-\text{O}-\overset{+}{\underset{\text{O}}{\text{N}}} \rightleftharpoons \text{H}-\text{O}-\overset{-}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ агар π -боғланишни пункттир чизиклар билан ифодаласак, нитрат кислота формуласи куйидагича ифодаланади:



Демак, азот ўз бирикмаларида тўртдан ортиқ ковалентлик намоён қилмайди (бунда ион боғланиш эътиборга олинмайди). Азотдан висмутга томон элементларнинг атом радиуслари ортиб боради; чунончи, азот атомнинг якка боғланишдаги ковалент радиуси 0,07 нм га, фосфорники 0,11 нм га, мишъякники 0,116 нм га, суръманники 0,134 нм га ва ниҳоят висмутники 0,146 нм га тенг. Азот атомлари ўзаро жуда маҳкам уч каррали бор ($\text{N}=\text{N}$) ҳосил қиласди. N_2 нинг атомларга диссоциланиш энталпияси P_4 никидан тахминан 2 марта катта, шундай бўлганда ҳам азотнинг НЭМ лиги 3,0 га, фосфорники эса 2,1 га тенглиги туфайти азот атомининг активлиги фосфорникидан каттароқ бўлади. Модда ва элемент активликларидаги фарқ шу группада кўзга яққол ташланади. Азотнинг кайносимметрик элемент эканлигини ҳам эътиборга олиш ўринли. Азотнинг бир атоми атрофида фақат учта кислород атоми (радиуси қичик бўлиши сабабли) жойлаша олади; мишъяқ, суръ ма ва висмут атомлари ўзаро фақат якка бор ҳосил қиласди, уларнинг атомлари атрофида учдан ортиқ кислород атомлари жойлаша олади.

Бу элементларнинг ўз бирикмаларидаги оксидланиш даражалари +5 дан -3 га қадар бўлади. Азотдан фосфорга ўтилганда элементларнинг +5 га тенг оксидланиш дара-

жаси мустаҳкамланади, лекин фосфордан висмутга ўтган сайнин +5 га тенг оксидланиш даражасининг мустаҳкамлиги камаяди. $\text{N}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5-\text{As}_2\text{O}_5-\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_5$ — қаторида N_2O_5 дан Bi_2O_5 га ўтилганда кислотали хоссалари сусайиб, асослик хоссалари кучаяди.

Бу группача элементларнинг +5 га тенг оксидланиш ҳолатидаги гидроксидлари (HNO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 , $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$) да элемент атомининг координацион сон қиймати азотдан суръмага ўтганда 3 дан 6 га қадар ортади, чунки суръма атомининг ковалент радиуси нисбатан катта бўлганилиги учун атрофида олтига кислород атоми жойлана олади. Бу бирикмаларнинг оксидловчилик хоссалари қуйидагича: HNO_3 нитрат кислота кучли оксидловчи, лекин ортофосфат кислота H_3PO_4 оксидлаш хоссаларини фақат юқори температурадагина намоён қиласди. Арсенат кислота H_3AsO_4 ва стибат кислота $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ лар кислотали муҳитда маълум даражада оксидловчи моддалардир. Беш валентли висмут бирикмалари кислотали муҳитдагина эмас, ишқорий муҳитда ҳам кучли оксидловчилардир.

У группада асосий группача элементларнинг оксидланиш даражасининг +3 ҳолати азотдан висмутга ўтган сари мустаҳкамлана боради. Элементларнинг оксидланиш даражаси +3 ҳолатига мувофиқ келадиган гидроксидларининг асосли хусусияти азотдан висмутга ўтган сари кучяди; чунончи: HNO_2 ва H_3PO_3 кислота хусусиятига эга бўлиб, H_3AsO_3 амфотер хоссага эга (лекин бунда ҳам кислоталик хоссалар устун туради); $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ҳам амфотер модда, аммо унда асослик хоссалар устун туради; $\text{Bi}(\text{OH})_3$ эса фақат асос хоссаларига эга. Бу гидроксидлар қайтариш ва оксидлаш хоссаларини намоён қила олади. Оксидланиш даражаси +3 ҳолатдаги As Sb ва Bi бирикмаларнинг қайтариш хоссалари As дан Bi га ўтган сари камайиб боради.

У группанинг асосий группачасидаги элементлар ўзларининг водородли бирикмалари (уларнинг умумий формуласи EH_3) да -3 оксидланиш даражага эга; уларнинг гидридлари кислота хоссаларини намоён қилмайди. Бу гидридлар қайтарувчилардир. Бу хусусият NH_3 дан BiH_3 га ўтган сари кучайиб боради.

V.1-жадвал

V группа элементларининг хоссалари

| Хоссаси | N | P | As | Sb | Bi |
|-----------------------------------|---|---------------------------------------|--|--|--|
| Еркебиғидаги миқдори, % | $1 \cdot 10^{-2}$ | $8 \cdot 10^{-2}$ | $5 \cdot 10^{-4}$ | $4 \cdot 10^{-5}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Атомининг электрон конфигурацияси | [He]2s ² 2p ¹ | [Ne]3s ² 3p ³ | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ |
| Атом радиуси, нм | 0,070 | 0,110 | 0,121 | 0,141 | 0,146 |
| $\sum_{i=1}^3 J_i$, эВ | 91,5 | 60,4 | 58,0 | 52,3 | 52,0 |
| $\sum_{i=1}^5 J_i$, эВ | 266,8 | 176,7 | 171,0 | 158,4 | 153,0 |
| Нисбий электрман-фийлик (НЭМ) | 3,0 | 2,2 | 2 | 1,9 | 1,9 |
| Оксидланыш даражалари | -3, -2, -1 +1, +2, +3, +4, +5 | -3, (-2), +1 +3, +4, +5 | -3, +3, +5 | -3, +3, +5 | +3, +5 |
| Суюқланиш температураси, °C. | -210,0 | 593 (босим остида) | 817 (босимда) | 630,5 | 271,4 |
| Қайнаш температураси, °C. | -195,8 | 429 (қизил Р нинг бүгланиб кетиши) | 615 (бугланиб кетиши) | 1634 | 1552 |
| Зичлиги, Г·см ⁻³ | 0,808 (суюқ N ₂ учун) | 2,0—2,4 (қизил Р учун) | 5,72 | 6,7 | 9,8 |
| E ₃₃₊ /э. в | -- | -- | 0,3 | 0,24 | 0,2 |
| Солиштирма қаршилиги, Ом·см | -- | 10 ¹³ | $35 \cdot 10^{-6}$ | $40 \cdot 10^{-6}$ | $106 \cdot 10^{-6}$ |

Юқорида келтирилган азот ва фосфор моддалари ва элементларидан кузатиладиган фарқларга қарамай, бу икки элемент бирикмалари инсон, ҳайвон ва ўсимликларнинг муҳим таркибий қисмларини ташкил этади.

V группанинг ёнаки группачаси элементлари ванадий V, ниобий Nb ва тантал Ta d-элементлар ҳисобланади. Уларнинг ўз бирикмаларидаги максимал оксидланиш даражаси +5 га тенг. V—Nb—Ta қаторида бу ҳолатнинг мустаҳкамлиги ортиб боради. V₂O₅ сувда эрийди, Nb₂O₅ ва Ta₂O₅ сувда қарийб эримайди. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси +5 ҳолатига мувофиқ келадиган гидроксидлари HVO₃, HNbO₃ ва HTaO₃ кучсиз кислоталардир. Бешдан паст оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидлари эса асослардир.

V.2. АЗОТ

Белгиси — N, Z = 7, атом массаси 14,0067. Табиатдаги барқарор изотоплари ¹⁴N ва ¹⁵N бўлиб, ¹⁵N табиатдаги барча азотнинг атиги 0,365% ини ташкил қиласи, қолгани ¹⁴N дир. Электрон конфигурацияси K2s²2p³.

Азотнинг мавжудлигини 1772 йилда Д. Резерфорд аниқлади. 1774 йилда Лавуазье бу элементга «азот» деб ном берди ва унинг мустақил элемент эканлигини исботлади.

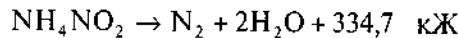
Азот табиатда эркин ва бирикма ҳолда учрайди. Эркин азот N₂ молекула ҳолида, асосан, атмосферада, Чили селитраси (NaNO₃), Хинд селитраси (KNO₃) ва оқсил таркибида учрайди. Чилида учрайдиган нартий нитрат қатлами қалинлиги 1,5 км, бўйи 200 км ва эни 30 км дир. Бу манба органик оламдан келиб чиқсан бўлиши керак, чунки унинг таркибида йод бирикмалари ҳам бордир. Ер пўстлоғида азотнинг миқдори 0,03 моль улуш фоизга тенг. Атмосферада азот ҳажм бўйича 78,09% нм, масса бўйича 75,53% ни ташкил қиласи. Табиатда азотнинг эркин ҳолатда кўп учрашлигига сабаб, унинг барқарор мадда эканлигидир.

Кўёш атмосферасида азот ионлари борлиги аниқланган. Уран ва Нептун номли сайдераларда муз ҳолатидаги аммиакнинг борлиги маълум.

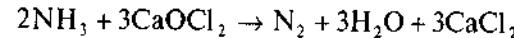
Олинниши. Азотнинг энг катта манбаи ҳаво бўлганлиги сабабли уни ҳаводан олиш мумкин. Бунинг учун аввал ҳавони қуритиб нами йўқотилади, карбонат ангирид эса каль-

ций гидроксид ёки ишқор эритмасига юттирилади; шу тариқа тозаланган ҳаво чўғланган мис устидан ўтказилганда мис кислородни ўзига биритириб олади, азот ва инерт газлар эса ажралиб қолади. Техникада азот олиш учун суюқлантирилган ҳавони фракциялаб ҳайдаш усулидан фойдаланилади. Шундай ҳолатга келтирилган ҳаво асосан азот ва кислороддан иборат. Азотнинг қайнуш температураси $-195,8^{\circ}\text{C}$ бўлиб, кислородники (-183°C) дан пафтадир; бинобарин, суюқ ҳаводан аввал азот, сўнгра кислород буғланади.

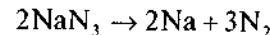
Лабораторияда тоза азот олиш учун аммоний хлорид ва натрий нитритнинг тўйинган эритмалари аралашмаси қиздирилади:



Азот аммиакни хлорли оҳак билан оксидлаш орқали ҳам олинади:



Ниҳоятда тоза азот ҳосил қилиш учун металларнинг азидларини термик парчаланишидан фойдаланилади:



Хоссалари. Одатдаги шароитда азот рангсиз ва ҳидсиз газ. Азот ва суюқ ва қатиқ ҳолатларда ҳам рангсиз. Азотнинг критик температураси жуда паст ($-149,9^{\circ}\text{C}$); уни суюқ ҳолатга айлантириш анча қийин. Азотнинг қайнуш температураси $-195,8^{\circ}\text{C}$, $t_{\text{котиш}}^{\text{котиш}} -210^{\circ}\text{C}$ га teng. Азот сувда жуда оз (ҳажм жиҳатидан 2%) эрийди. Азот молекуласи икки атомдан тузилган : $\text{N} \equiv \text{N} :$. Азот молекуласи ниҳоятда барқарор (диссоциланиш энергияси $940 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$). Унинг термик диссоциланиш даражаси 2000 К да $5 \cdot 10^{-5\%}$, 3000 К да $0,075\%$, 4000 К да $2,9\%$ га ва 5000 К да 26% га teng. Азот кимёвий реакцияларга киришмаслик жиҳатидан нодир газлардан кейинги ўринда туради, лекин баъзи metallar (масалан, литий) билан салгина қиздирилганда бирикиб нитридлар (Li_3N) ҳосил қиласи.

Азот кальций, алюминий ва кремний билан фақат юқори температурада реакцияга киришади. Оғир metallar (титан, цирконий, хром, ниобий, тантал, торий, уран)

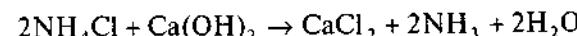
ҳам азот билан нитридлар ҳосил қиласи, лекин бу нитридлар (айниқса, торий нитрид) сувда гидролизланмайди.

Актив азот. Молекуляр азот орқали электр разряд ўтказиб ҳосил қилинган атомар азот кимёвий реакцияларга ниҳоятда актив киришади. Актив азот одатдаги температурада кислород, олтингутурт, симоб ва бошқа моддалар билан бирикади.

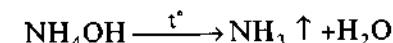
V.2.1. Азотнинг водородли бирикмалари

Аммиак NH_3 , гидразин N_2H_4 ва азид кислота HN_3 азотнинг водородли бирикмаларидир. Гидроксиламин NH_2OH ҳам азотнинг водородли бирикмалари қаторига киради.

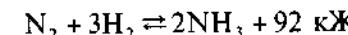
Аммиак. Аммиак табиатда оқсил моддаларнинг чиришидан ҳосил бўлади. Аммоний тузларига кучли асослар таъсир этганида ҳам аммиак ҳосил бўлади, масалан:



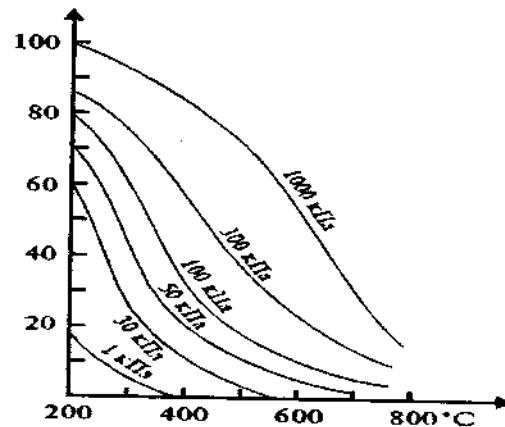
Аммиакли сув — новшадил спиртни қиздириш йўли билан ҳам (лабораторияда) олинади:



Саноатда аммиак олиш учун асосий хомашё эркин ҳолатдаги водород билан азотdir. Бу икки моддадан аммиак синтез қилинади:



Бу реакция 1913 йилда техникага жорий этилган. Азот билан водороднинг ўзаро бирикиши қайтар реакция бўлиб, бу реакция иссиқлик чиқиши ва реакция учун олинган газлар ҳажмининг камайиши билан боради. Аммиак синтезининг унумини ошириш учун температурани мумкин қадар пасайтириш ва босимни мумкин қадар ошириш кепрак. V.1-расмда абсциссалар ўқига температура, ординаталар ўқига аммиакнинг фоизларда ифодаланган унуми қўйишиб, турли босим ва турли температура учун аммиак синтезининг мувозанат ҳолати диаграмма-си келтирилган. Бу диаграммадан кўрамизки, реакция юқори босим ва паст температурадагина катта унумга эга. Лекин мувозанат паст температурада ниҳоятда секин қарор топади. Ҳатто 700°C да ҳам реакция жуда секин боради; реакция тезлигини ошириш мақсадида системани қиздир-



V.1-расм. Аммиак синтезининг унумига босим ва температура таъсири.

сак, аммиак пачаланиб, реакция унуми ниҳоятда пасайиб кетади. Жараённинг унумини ошириш учун реакцияни **катта босимда**, катализатор иштирокида ва 550—600 °C температурада ўтказиш зарур. Катализатор сифатида **темир қўлланилади** (катализаторга промоторлар сифатида калий оксид ва алюминий оксид кўшилади). V.2-жадвалда аммиак синтези реакциясининг назарий жиҳатдан ҳисобланган унумлари турли босим ва турли температуralар учун келтирилган.

V.2-жадвал

Аммиак синтезининг назарий унумлари (ҳажми % ҳисобида)

| Температура, °C | Босим | | | |
|--------------------|--------------|--------------|------------|--------------------|
| | 101, 325 кПа | 120225, 5кПа | 160795 кПа | 101,325·10³ кПв |
| 200 | 15,3 | 85,8 | — | 98,3 |
| 300 | 2,2 | 62,8 | — | 92,6 |
| 400 | 0,44 | 36,3 | 53,8 | 79,8 |
| 500 | 0,129 | 17,6 | 42,1 | 57,5 |
| 600 | 0,049 | 8,25 | 23,1 | 31,4 |

Реакциянинг амалий унуми, албатта, бу жадвалдагига караганда кам бўлади (20235,5 кПа босимда 500—550 °C да реакциянинг амалий унуми 10% дан ошмайди).

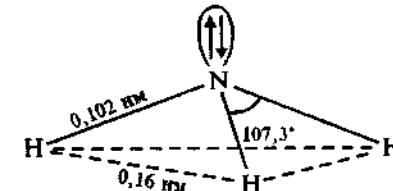
Тошкўмирдан кокс олишда аммиак ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, тошкўмир таркибида (органик моддалар

тарзида) 0,5—1,5% азот бор. Тошкўмир қуруқ ҳайдалган вақтда азотнинг 25% га яқин қисми аммиакка, 75% и эса эркин азотга айланади. Ҳосил бўлган аммиак «аммиакли сув» ҳолида ажратиб олинади.

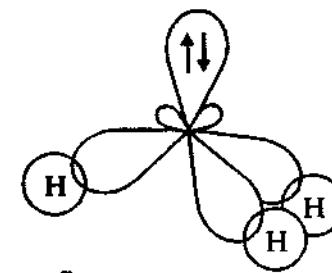
Аммиакни намдан қуритиш учун уни кальций оксид тўлдирилган наилар орқали ўтказилади. Бу мақсад учун сульфат кислота ёки кальций хлориддан фойдаланиб бўлмайди, чунки аммиак сульфат кислота билан бирикиб аммоний сульфат, кальций хлорид билан эса $[Ca(NH_3)_6]Cl_2$ таркибли комплекс туз ҳосил қиласди.

Хоссалари. Аммиак ўзига хос ўткир ҳидли, рангсиз газ. Унинг критик температураси юқори (+132,4 °C) бўлганлиги сабабли у жуда осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади. Аммиакнинг қайнаташ температураси —33,4 °C, қотиш температураси —78 °C га тенг.

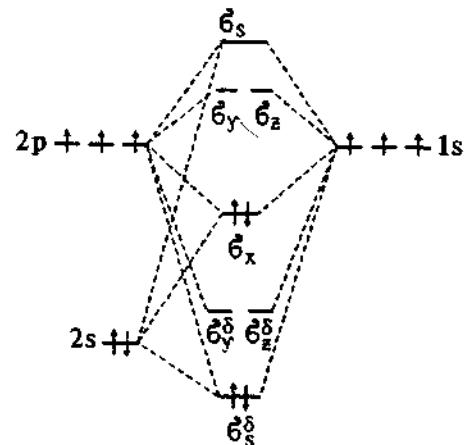
0 °C да 1 л сувда 1150 л, 20 °C да 1 л сувда 700 л NH₃ эрийди. 25% ли аммиак эритмасининг зичлиги 0,9 г·см⁻³ га тенг. Температура кўтарилилганда аммиакнинг сувда эрувчанлиги камаяди, эритма қайнатилганда аммиак эритмадан батамом чиқиб кетади. Аммиакнинг сувда эриши экзотермик жараён, унинг эриши иссиқлиги 33,5 кДж·моль⁻¹ га тенг. Аммиакнинг ротацион молекулляр спектри ва комбинацион спектри текширилганда молекуласи учбуручакли пирамида шаклига эга эканлиги аниқланган. Аммиак молекуласидаги азот атоми пирамида чўққисида жойлашган (V.2-расмга қаранг). V.3-расмда эса аммиакнинг молекулляр орбиталлар назариясига мувофиқ тузилиш схемаси келтирилган. Бу расмдан кўрамизки, азотнинг тўртта sp^3 -гибрид ор-



V.2-расм Аммиак молекуласининг тузилиши.



V.3-расм. Аммиак молекуласида азот атомининг sp^3 -гибридланиши.



V.4-расм. Аммиак молекуласининг соддалаштирилган молекуляр орбиталар диаграммаси.

биталларидан учтаси N—H сигма боғланишда боғловчи орбиталлар сифатида иштирок этади. Тўртингчиси эса тақсимланмаган сигма электрон жуфт вазифасини ўтайди:



$$HNH = 107,3^\circ, I(N - H) = 0,1 \text{ нм} \quad I(N - F) = 0,07 \text{ нм}$$

Аммиак молекуласи учун $\mu = 0,5$ Кл.м. Боғланиш энергияси $E_{N-H} = 46,19 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\text{Боғланиш тартиби} = \frac{6-0}{2} = 3.$$

Газ ҳолатдаги аммиак ассоциланмайди. Аммиак -34°C температурада суюқ ҳолатга ўтади. Суюқ аммиак рангсиз суюқлик бўлиб, электр токини ўтказмайди, унинг дизэлектрик константаси 23 га тенг.

Суюқ ҳолдаги аммиакда молекулалар диссоциланади:



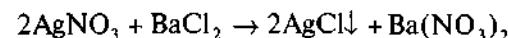
Ҳосил бўлган ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси у қадар катта эмас: -50°C да $[NH_4^+] \cdot [NH_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$ га тенг.

Суюқ аммиакда ассоциланиш рўй беради; унда турли анорганик моддалар яхши эрийди ва бу эритмалар электр токини яхши ўтказади. Суюқ аммиакда ишқорий ва ишқорий-ер металлар ҳам эрийди. Бу эритмалар ҳам электр токини ўтказади; металл ионлари сольватланиб аммиак молекулалари куршовида туради.

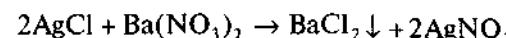
Электролитлар суюқ аммиакда ионланганда катионлар NH_2^+ ионлари билан, анионлар эса NH_4^- ионлар билан куршаб олинади.

Суюқ аммиакда эриган моддаларнинг кислота-асослик хоссалари ва улар орасидаги реакцияларнинг хусусияти сувдаги қийматларидан фарқ қиласди. Масалан, HCN нинг сувдаги эритмаси кучсиз кислота бўлиб, унинг суюқ аммиакдаги эритмаси худди HNO_3 каби кучли кислотадир.

Сувда кумуш нитрат барий хлорид билан реакцияга киришганда кумуш хлорид чўкмаси ҳосил бўлади:



Суюқ аммиакда, аксинча, кумуш хлорид барий нитрат билан реакцияга киришиб барий хлоридни чўқтиради:



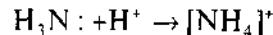
Суюқ аммиак турли синтезлар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Суюқ аммиак буғланганда $23,5 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ иссиқлик ютилади (қизиги шундаки, бу иссиқликнинг ютилиши паст температурада, ҳатто $-33,4^\circ\text{C}$ да ҳам содир бўлади). Суюқ аммиакни паст босимда буғлантириш йўли билан сунъий совук ҳосил қилинади. Буг ҳолатига ўтган аммиакка босим таъсир эттирилганда, у қайтадан суюқ ҳолатга ўтади. Босим камайтирилганда суюқ аммиак яна буғланади, атрофдаги муҳитдан иссиқлик ютилади. Аммиакни совитгичларда ишлатиш унинг ана шу хоссасига асосланган. Босимни ошириш ва камайтириш учун компрессорлардан фойдаланилади.

Аммиак одатдаги шароитда барқарор модда, у қуйидаги қатор реакцияларга кириша олади:

1. Аммиак молекулалари металларнинг тузлари билан бирикиб, аммиакатлар ҳосил қиласди. $\{[Cu(NH_3)_4]Cl_2\}$ ва бошқалар].

2. Аммиакнинг сувдаги эритмаси асос хоссасига эга, уни аммоний гидроксид деб аталади. Аммоний иони-

нинг ҳосил бўлишини донор-акцептор боғланиш натижаси деб қаралади; аммиак молекуласидаги бир жуфт тақсимланмаган (эркин) электронларга протон келиб бирикади:

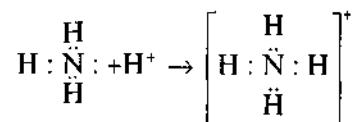


3. Аммиак кислоталар билан бирикib аммоний тузларини ҳосил қиласди:



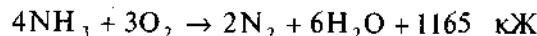
Аммоний тузларида NH_4^+ иони бир валентли ишқорий металл иони вазифасини бажаради.

Аммоний ионининг ҳосил бўлиш жараёни худди гидроксоний H_3O^+ ионининг ҳосил бўлиш жараёни каби соидир бўлади:



Бу реакцияда аммиак молекуласидаги азот атоми электрон **жуфт донори**, водород иони эса **электрон жуфт акцептори** ролини бажаради. Аммоний ионидаги водород атомлари галоген атомларига ҳам алмашина олади.

4. Аммиак билан кислород (ёки олдиндан қиздирилган ҳаво) аралашмаси ёнганида эркин азот ва сув буғи ҳосил бўлади:

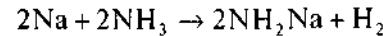


Аммиакнинг бу тенглама бўйича ёниши ҳеч қандай амалий аҳамиятга эга эмас, лекин унинг катализатор (платина) иштирокида 800°C да ҳаво кислороди билан NO га қадар оксидланиши катта техник аҳамиятга эга:



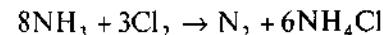
чунки ҳосил бўлган NO ҳаво кислороди билан бирикиб, NO_2 га айланади, NO_2 дан эса нитрат кислота олинади. Аммиакнинг катализитик оксидланиши ҳозирги вақтда нитрат кислота олишнинг асосий усули ҳисобланади.

5. Аммиак оқими 300°C га қадар қиздирилган натрийга (ҳавосиз шароитда) юборилса, натрий амид NH_2Na ҳосил бўлади:

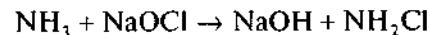


NH_2Na -- кристалл модда.

6. Аммиакнинг сувдаги эритмасидан хлор ўтказилса, аммиак оксидланиб азотга айланади:



7. Аммиак молекуласидаги бир водород атомининг хлорга алмашини маҳсулоти **хлорамин** NH_2Cl аммиакнинг натрий гипохлорит таъсирида оксидланиши натижасида олинади:



Хлорамин -66°C суюкланадиган ёқимсиз ҳидли газ. Хлораминдан ташқари фторамин NH_2F ва хлорамин NH_2Cl ва фторимин NHF_2 лар ҳам маълум.

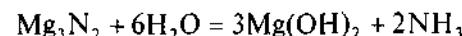
8. Аммиак углерод(IV) оксид билан босим остида ва катализатор иштирокида бирикib органик табиатга эга бўлган карбамид (мочевина)ни ҳосил қиласди (А. И. Базаров усули):



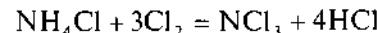
Азот юқори температурада кўпчилик металлар билан бевосита бирикиши натижасида металларнинг нитридларини ҳосил қиласди:



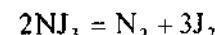
Кўпчилик нитридлар сув таъсиридан батамом гидролизланиб металл гидроксиди ва аммиакка айланади:



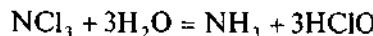
Аммоний хлорид эритмасига хлор таъсир эттирилса хлор нитрид NCl_3 ҳосил бўлади:



Аммиакка йод таъсир эттириш йўли билан йод нитрид ҳосил қилиш мумкин. У сувда эримайдиган қора тусли кукун. Ҳўл ҳолда йод нитрид хавфсиз, лекин куруқ ҳолда кучсиз зарба таъсиридан портлайди. Бу вақтда бинафша тусли йод буғи ҳосил бўлади:



NCl_3 амалда буғдой унини стериллаш учун ишлатилади. Азот фтор билан барқарор модда азот фторид NF_3 ҳосил қиласи. NF_3 барқарор бўлгани ҳолда NCl_3 ва NJ_3 лар бекарор бўлишининг сабаби шундаки, хлор ва йоднинг электрманфийликлари азотнинг электрманфийлигидан кичик, лекин фторнинг электрманфийлиги азотнидан катта. Шунга кўра, NCl_3 ва NJ_3 да азотнинг оксидланиш даражаси —3 га тенг, аммо NF_3 да азотнинг оксидланиш даражаси +3 га тенг. Шу сабабли азот фторид ўз хоссалари жиҳатидан хлор ва йод нитридларидан фарқ қиласи. Масалан, NCl_3 ва NJ_3 сув билан реакцияга киришганда аммиак ҳосил бўлади, лекин NF_3 эса сув таъсиридан HF билан азот(III) оксидга айланади:



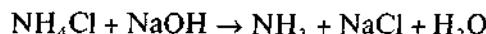
V.2.2. Аммоний тузлари

Аммоний гидроксид асослар қаторига киради. У кучли ва кучсиз кислоталар билан (хатто карбонат кислота билан ҳам) туз ҳосил қиласи. Аммоний тузлари ўзларининг сувда эрувчанлиги ва кристалл панжарасининг тузилиши билан ишқорий металларнинг тузларига ўхшайди. Масалан, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ва $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ орасида ўхашашликнинг сабаби шундаки, аммоний ионининг радиуси (0,143 нм) калийники (0,133 нм) га яқин.

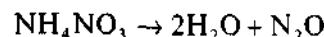
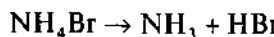
Аммоний тузларининг ўзига хос хоссалари қуидагилардан иборат:

1. Аммоний тузлари сувдаги эритмаларида гидролизга учрайди.

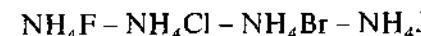
2. Аммоний тузлари ишқорлар таъсирида парчаланади:



3. Аммоний тузлари иссиқлик таъсирида ҳам парчаланади:

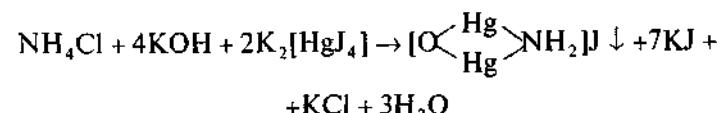


Кислота қанчалик кучли бўлса, унинг аммоний тузи шунчалик қийин парчаланади. Масалан, қуидаги



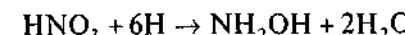
қаторда чапдан ўнгга ўтган сари аммоний тузларининг барқарорлиги ортади, чунки водород галогенид кислоталарнинг кучи $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HJ}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин кучайиб боради.

Аммоний ионига сифат реакциясини бажариш учун унга калий тетрайодосимоб(II) ва ишқор эритмалар аралашмаси (Несслер реактиви) қўшилганда қизгиш рангли чўкма ҳосил бўлади:

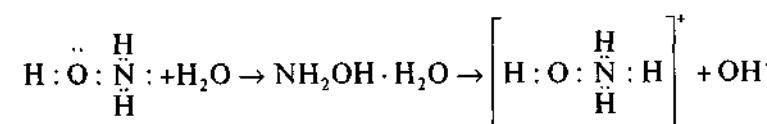


V.2.3. Гидроксиламин

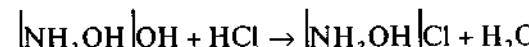
NH_2OH — аммиак молекуласидаги бир водород атомининг OH группасига алмашиниш маҳсулотидир. Гидроксиламин нитрат кислота эритмасини симоб ёки қўрошин катод ёрдамида электролиз қилиш орқали олинади; бу жараёнда катодда азот қайтарилади:



Гидроксиламин 33,1 °C да суюқланадиган рангиз кристалл модда. 100 °C дан юқорида портлаб парчаланади. Гидроксиламин молекуласида худди аммиакдаги каби эркин (тақсимланмаган) электрон жуфт борлиги сабабли, у сувда эритилганда сувдан ўзига бир протонни тортиб олиб, кучсиз асос хоссаларини намоён қиласи:



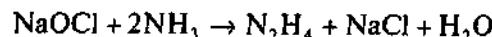
Бу асос кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қиласи:



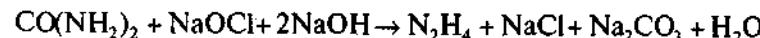
Гидроксиламинда азотнинг оксидланиш даражаси —1 га тенг. Гидроксиламин ва унинг хосилалари қайтарувчилар ҳисобланади.

V.2.4. Гидразин

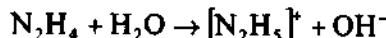
N_2H_4 — аммиакнинг чала оксидланиш маҳсулоти бўлиб, ниҳоятда катта амалий аҳамиятга эга. N_2H_4 да азотнинг оксидланиш дарражаси —2 га тенг. Гидразин ҳосил қилиш учун аммиак $5 \cdot 10^3$ кПа босимда 180°C да натрий гипохлоритга таъсир эттирилади:



Гидразиннинг суюлтирилган эритмаларини олиш учун ишқорий муҳитда натрий гипохлоритни карбамид билан 100°C да қиздирилади:



Тоза гидразин $+1,4^\circ\text{C}$ да қотадиган ва $113,5^\circ\text{C}$ да қайнайдиган суюқлик. Ҳавода тутайди. Сув билан истилган нисбатда аралашади. Гидразин худди гидроксиламин каби, сувдаги эритмада кучсиз асос хоссаларини намоён қиласи:



Гидразин молекуласи ўзига сув молекуласини бириктириб, гидразин гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$ ни ҳосил қиласи. Бу модда -52°C да суюқланадиган ва 119°C да қайнайдиган рангсиз суюқлик бўлиб, кучсиз асосдир ($K = 8 \cdot 10^{-7}$). Гидразин кислоталар билан нейтралланганда икки хил туз (масалан, $N_2H_4 \cdot HCl$ ва $N_2H_4 \cdot 2HCl$) ҳосил бўлади. Гидразин одатда гидразин сульфат ҳолида харид қилинади.

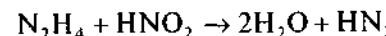
Гидразиннинг ўзи ҳам, тузлари ҳам қайтарувчи сифатида ишлатилади. Гидразиннинг диметилгидразин номли органик бирикмаси билан суюқ кислород ёки водород пероксид аралашмаси ракета ёқилғиси сифатида ишлатилади, чунки гидразин буғи ҳавода ёнганда кўп иссиқлик чиқади:



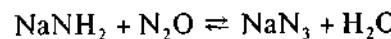
Гидразин заҳарли модда.

V.2.5. Азид кислота HN_3 (азотимин)

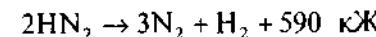
Гидразин нитрит кислота билан реакцияга киришгандага азид кислота HN_3 ҳосил бўлади:



Азид кислота -80°C да қотадиган ва $+36^\circ\text{C}$ да қайнайдиган ўткир ҳидрик суюқлик, у кучсиз кислота. Техникада унинг натрийли тузи олинади. Бунинг учун натрий амиди азот(I) оксид билан биргаликда 190°C гача қиздирилади:



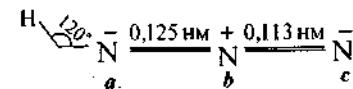
Азид кислота 300°C дан юқорида кучли портлаб парчаланади:



Лекин азид кислотанинг сувдаги суюлтирилган эритмалири барқарор бўлиб, эритмадаги HN_3 қуйидагича диссоциланган бўлади:



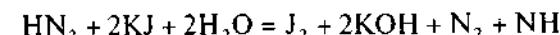
Азид кислотанинг тузилиш формуласини қуйидагича тасвирилаш мумкин:



унинг иони эса $\left[:N \begin{array}{c} \overset{0,115 \text{ нм}}{\underset{a}{\equiv}} & \overset{+ 0,115 \text{ нм}}{\underset{b}{\equiv}} & \overset{-}{\underset{c}{\equiv}} N : \right]$

Молекуладаги **a** атоми sp^2 —, **b** атоми эса sp -гибридланган ҳолатда бўлади. **c** атомнинг ковалентлиги 4 га, электрвалентлиги эса 1 га тенг, **a** атомнинг электрвалентлиги 1, ковалентлиги 2 га тенг, **a** атоми эса уч валентли эканлиги аниқ кўриниб турибди.

Азид кислота оксидланиш хоссасига ҳам эга. Масалан, KJ ни J_2 га қадар оксидлайди:



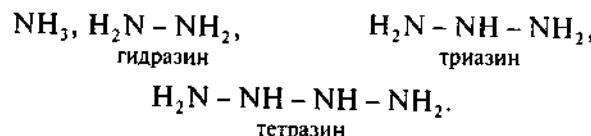
Азид кислота билан HCl кислота аралашмасига олтин ёки платина солиб қиздирилса, бу металлар эриб кетади. Азид кислота тузлари амалий аҳамиятга эга. Масалан, қўрошин азид $Pb(N_3)_2$ портловчи моддалар учун детонатор сифатида ишлатилади.

Электрмусбат элементларнинг азидлари, (масалан, NaN_3) портламайди. Бу тузлар ўзларининг кимёвий хосса-

лари жиҳатидан ўша металларнинг галогенидларини эслатади. Азид кислота жуда заҳарли.

Азотнинг фақат водород тутган бошқа бирикмаларини түрт каторга бўлиши мумкин:

1. Умумий формуласи N_xH_{x+2} бўлган тўйинган хусусига ятга эга бўлган биримларни:



2. Умумий формуласи N_xH_x бўлган битта π -боғли бирималари;



3. Формуласи N_xH_{x+2} га жавоб берадиган бирикма — азид кислота (HN_x);

4. Формуласи $N_xH_{y,z}$ бүлгэн октазон:



Ҳаво таркибидаги азотни боғланган ҳолатга ўтказиш ҳозирги вақтда кимёгарлар олдида турган муҳим муаммо ҳисобланади, чунки азот бактерияларнинг оддий шароитда азотни боғлаш каби энергияни кам талаб қилиш орқали арzon азотли ўғитларни тайёрлаш жараёни халқ хўжалиги учун жуда ҳам муҳим.

Шу борада ўтказилган тадқиқотларнинг кўрсатишича, молекуляр азотда оралиқ металларнинг бирикмали-ри иштирокида осонлик билан аммиак, гидразин ёки ароматик аминларга айлантириш имконияти мавжуд экан. Бундай реакцияларда Ti, V, Cr, Mo, Fe ларнинг актив-лиги юқорироқ, қайтарувчи сифатида литий, магний ва алюминий органик бирикмалар, металлар гидридлари, ишқоријий металлар, уларнинг ароматик углеводородлар билан ҳосил қилган аддуктларининг активлиги яхши экан. Бир металл иони бир, икки ёки учта азот молеку-ласини боғлай олар экан: масалан: $[CoH(N_2)\{(C_6H_5)_3P\}_3]$, цис — $[Mo(N_2)_2\{(CH_3)_2C_6H_5P\}_4]$, $[Mo(N_2)_3\{(C_3H_7)_2C_6H_5P\}_3]$. Бундай бирикмаларда азот молекуласи битта металл билан

бирикади, ёки иккита металл билан күпприксимон лиганда холатида $M - N = N$ ва $M - N = N - M$ бўлиши аниқланган.

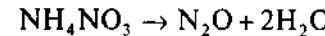
V.2.6. Азотнинг кислородли бирекмалари

Азот кислород билан бир қатор бирикмалар ҳосил қилади (V, 3-жадвал).

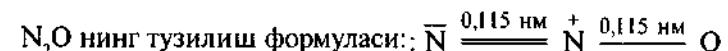
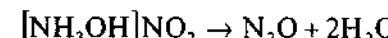
Уларнинг олиниши ва структур формулаларини қуидагича тасвирлаш мүмкин:

N₂O — азот(ІІ) оксид «кулдирувчи газ» (чунки бу модда наркозлаш хұсусиятига эга).

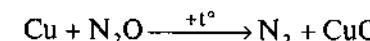
Олиниши. Аммоний нитратни қиздириш билан ҳосил килинади:



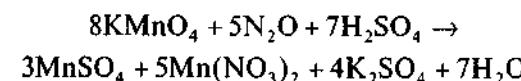
Бу реакцияда аммонийнинг азот атоми ўзидан қитрат ионидаги азот атомига түртта электрон беради, натижада қитрат ионидаги азот оксидловчилик ролини бажаради.



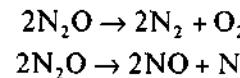
N_2O — рангиз газ, у эндотермик бирикма. Шунга қара-
масдан хона температурасида N_2O активлиги кам бирикма.
Қиздирилганда унинг кимёвий активлиги ортиб, водород-
ни, металларни, фосфор, күмир, олтингугурт, органик
моддалар ва хоказоларни оксидлай олади, масалан:



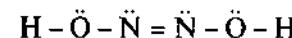
N_2O ўзидан кучли оксидловчиларга нисбатан қайтарув-чилик хұсусиятни намоён килаади:



700 °С гача қиздирилғанда N_2O емирилади:

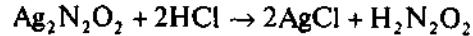


N_2O сув билан реакцияга киришмайды, лекин унинде $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ таркиби гипонитрит кислотасы майлум. Азот атомының кислотада хам +1 га төнгө оксидланиш даражасы намоён килады.

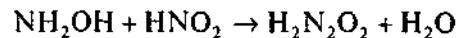


| Азот-нинг оксид-оксид-ланиш дара-жаси | Оксид-нинг формулалари | Газ ҳолати даги оксид-бўлиш эн-талъияси, $\Delta H^\circ = 298 \text{ кДж моль}^{-1}$ | Критик температураси, °C | Кайнаш температураси, °C | Сулоҳл. температураси, °C | Агрегат ҳолати | Рангси | Кислотаси-нинг формуласи | Тузланинг формуласи |
|---------------------------------------|------------------------|---|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|---------|----------------------------------|-----------------------------------|
| +1 | N_2O | +80 | +36,5+ | -89,5 | -102,4 | газ | рангсиз | $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ | $\text{Me}_2\text{N}_2\text{O}_2$ |
| +2 | NO | +90,25 | -93 | -151,8 | -163 | газ | рангсиз | - | MeNO_2 |
| +3 | N_2O_3 | +83,4 | - | +3,5 | -102 | суоклик | кўнгур | HNO_3 | $\text{MeNO}_2 + \text{HNO}_3$ |
| +4 | NO_2 | +33 | +158,2 | +102 | -11,2 | газ | кўнгур | $\text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ | $\text{MeNO}_2 + \text{HNO}_3$ |
| +4 | N_2O_4 | +10 | - | +21,2 | +45 | суоклик | рангсиз | HNO_2 | MeNO_2 |
| +5 | N_2O_5 | +42,7 | - | +30 | - | кристалл | рангсиз | - | - |

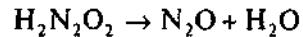
Гипонитрит кислотани олиш учун кумуш гипонитритга бирор кислота, масалан, HCl таъсир эттирилади:



ёки гидразин NH_2OH билан нитрит кислота HNO_2 орасидаги реакция оқибатида оз миқдорда гипонитрит кислота ҳосил қилиш мумкин:



Гипонитрит кислота кучсиз кислоталар жумласига киради ($\text{pK}_1 = 8$ ва $\text{pK}_2 = 12$). Агар озгина қиздирилса емирилиб кетади:



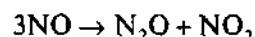
Бу реакция қайтмас хусусиятга эга бўлиб, ҳатто нейтрал шароитда ($\text{pH} = 7$ да) ҳам порглаш билан содир бўлади. Бу кислотанинг тузлари — гипонитритлар сувда кучли гидролизга йўлиқади. Улар қиздирилганида ҳам диспропорцияланиб емирилади:



NO — азот(II) оксид. Жуфт рақам билан ифодаланадиган оксидланиш даражалари азотда кам учрайди. Лекин NO ниҳоятда дикқатга сазовор бирималар жумласига киради. NO — фарқсиз (индеферент) оксид, рангсиз газ,

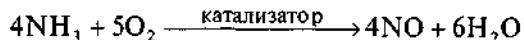
тузилиш формуласи: : N $\begin{array}{c} 0,115 \text{ нм} \\ \hline \end{array}$ O. Унда уч электронли боғланиш намоён бўлади. NO молекуласи парамагнит хоссага эга. Молекуляр орбиталлар назариясига мувофиқ NO нинг электрон формуласи $(\sigma_s^s)^2 (\sigma_s^+)^2 (\pi_{z,y}^s)^2 (\sigma_x^s)^2 (\pi_{x,z}^s)^2$ дан иборат. Унда боғланиш тартиби: $\frac{8-3}{2} = 2,5$ га teng. NO термо-

динамик жиҳатдан бекарор, лекин молекуляр орбиталлар диаграммасида кўринишicha бўшаштирувчи электрон сони кислород молекуласиникига нисбатан кам бўлиши унга турғунлик бағишлайди. Бу газ термик турғун, атомларга парчаланиши қийин бўлса ҳам диспропорцияланиш реакциясида қатнашади (~100 °C):

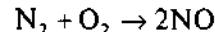


Молекула тоқ электронга эга бўлиши сабабли парамагнит хусусиятга эга, у қаттиқ ҳолатда заиф боғланган димер — N_2O_2 ҳолида бўлади.

NO аммиакнинг катализатор ($Pt-Rh$) иштирокида оксидланиши натижасида ҳосил бўлади:



Бундан ташқари электр ёйи температурасида содир бўладиган қайтар реакция оқибатида ҳам ҳосил бўлади:

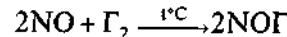


Бу реакциянинг мувозанати $3000^{\circ}C$ да дарҳол қарор топади.

Лабораторияда NO ни суюлтирилган нитрат кислотанинг мис билан реакцияси натижасида олинади:

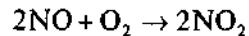


NO галогенларни ўзига қўшиб олиб **нитрозилгалогенидлар** ҳосил қиласди:



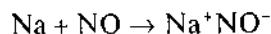
NOF — рангсиз, $NOCl$ — сарик рангли, $NOBr$ — қорамтири-жигарранг тусли модда. NO нинг галогенлар билан реақцияси писта қўмир ва бошқа моддалар катализаторлигида қиздириш билан амалга оширилади.

NO кислород иштирокида бир зумда қўнғир тусли NO_2 га айланади:

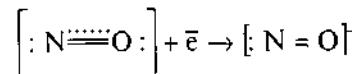


NO молекуласида тоқ электрон борлиги ва бу реакция вақтида азот атомидаги электрон жуфтларнинг яккаланмаслиги сабабли NO турли нитрозил комплексларда лиганд сифатида қатнашади. Масалан, бундай нитрозил комплекслар жумласига $[Fe(NO)_4]$, $[Fe(NO)_2(CO_2)_2]$ (тетраэдрик тузилишга эга), $Co(CO)_4NO$, $[Fe(NO)]SO_4$, $[Fe(NO)_4]_2$, $[Fe(NO)_2NH]_2$, $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ва бошқалар киради.

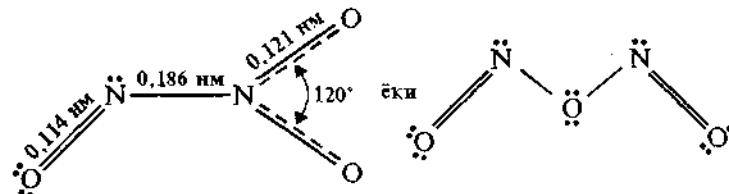
Суюқ аммиакда NO ўзига актив металлардан электрон қўшиб олиб, оксидловчи модда сифатида хизмат қиласди. Масалан:



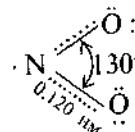
NO^- ионнинг ҳосил бўлишини қўйидагича тасвирилаш мумкин:



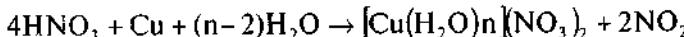
N_2O_3 — азот(III) оксид — барқарорлиги кам бўлган зангори рангли қаттиқ жисм. Унинг таркибидағи азотнинг оксидланиш даражаси +3 га тенг. Унда электрон булут зичлиги электрманфийлиги катта элементга, яъни кислород томон силжиган бўлади. N_2O_3 нинг электрон тузилишиларидан иккитасини қўйидагича тасвирилаш мумкин:



Азот(IV) оксид NO_2 — қўнғир тусли заҳарли газ. Унда азотнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг. Тузилиш формуласи:



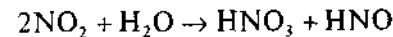
NO_2 ни олиш учун концентранган нитрат кислотага мис ёки темир таъсир этирилади:



ёки қўргошин нитратни термик парчаланиши орқали NO_2 ни ҳосил қилиш мумкин:



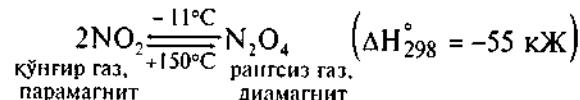
NO_2 сув билан реакцияга киришганида нитрат ва нитрит кислоталар ҳосил бўлади.



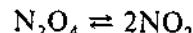
Лекин HNO_2 бекарор бўлганлиги учун у парчаланади:



NO_2 ҳатто буғ ҳолатда ҳам қисман димерланган бўлади:



Қаттиқ ҳолатда NO_2 батамом N_2O_4 ўтади, суюқ ҳолатда қисман N_2O_4 диссоциланади:



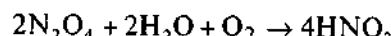
Температура -11°C да $0,01\%$ NO_2 ҳосил бўлади; система кўнгир тусга ўтади.

NO_2 билан NO стехиометрик миқдорларда ўзаро биринкиб N_2O_3 ни ҳосил қиласди:



N_2O_3 фақат паст температуралардагина (-100°C дан пастда) қаттиқ ҳолатда барқарор. Суюқ N_2O_4 молекуласида NO^+ ва NO_3^- ионлар мавжуд бўлганлиги сабабли $(\text{NO})\text{HSO}_4$, $(\text{NO})\text{ClO}_4$, $(\text{NO})_2\text{SeO}_4$ каби нитрозоний тузлари ҳосил қилинган.

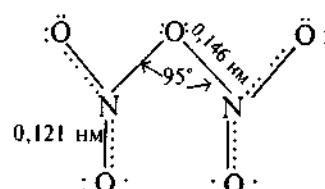
Суюқ N_2O_4 га 5 мПа босимда ва 75°C да сув ва кислород таъсири эттирилса концентранган нитрат кислота ҳосил бўлади:



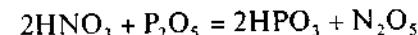
N_2O_4 ишқорий муҳитда (кислород иштирокида) нитратларга айланади:



Азот(V) оксид N_2O_5 — барқарорлиги кам оқ кристалл модда. Унинг молекуляр структура формуласи (фақат газ ҳолатда) қўйидагича:



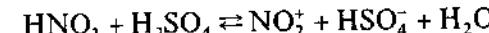
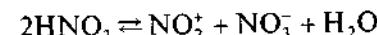
N_2O_5 ни ҳосил қилиш учун HNO_3 га P_2O_5 таъсири эттирилади:



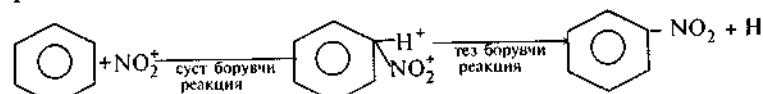
N_2O_5 — нитрат кислота ангидридидир. У қаттиқ ҳолатда нитроний нитрат $\text{NO}_3^+\text{NO}_3^-$ дан иборат.

Нитроний катион. Азот(IV) оксид NO_2 ўзидан бир электронни осонгина йўқотиб, нитроний катиони NO_3^+ га айланади. Нитроний катиони HNO_3 ва азот оксидлари эритмаларида диссоциланиш маҳсулоти сифатида пайдо бўлади. Дарҳақиқат, нитроланиш реакцияларини ўрганиш натижасида бу катион энг муҳим вазифани бажариши аникланган. Органик моддаларни нитролаш жараёнида қўйидаги реакциялар содир бўлади:

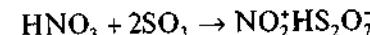
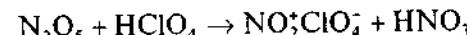
Аввал H_2SO_4 , CH_3NO_2 ёки CH_3COOH да эриганда нитрат кислота диссоциланади:



Сўнгра нитроний катион иштирокида органик модда нитроланади:



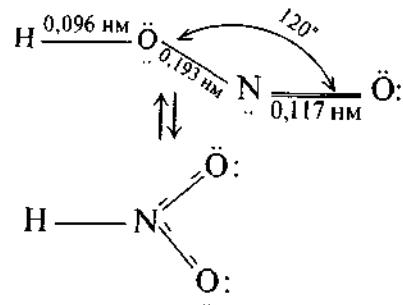
Нитроний тузларини тайёрлаш қийин эмас:



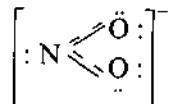
Нитроний тузлари барқарор моддалар жумласига киради. Лекин улар осонгина гидролизга йўлиқади.

V.2.7. Нитрит кислота HNO_2

Суюлтирилган эритмалардагина мавжуд. Уни металл нитритларнинг сувдаги эритмасига бирор кислота қўшиш орқали олинади. Нитрит кислота жуда кучсиз кислоталар қаторига киради ($K = 7 \cdot 10^{-4}$). Бу кислота учун иккита таутомер (структурни изомерларининг бир-бирига ўтиб туриши) структура маълум:



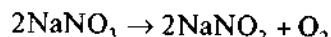
Нитрит ионида N атоми донорлык вазифасини бажаради:



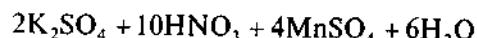
бу анион күпгина координацион бирикмалар таркибиде N ёки O атоми орқали боғланган ҳолатда бўлади. Нитрит ионидаги электронлар сони озондаги электронлар сонига тенг. Шунинг учун HNO_2 бекарор. Нитрит кислота сувдаги эритмаларида ҳам барқарор эмас. У эритмада қуйидаги қайтар реакцияга мувофиқ парчаланиб туради:



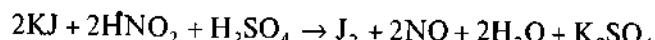
Ишқорий металларнинг нитритларини ҳосил қилиш учун ўша металларнинг нитритлари қайтарувчилар (кўмир, темир) иштирокида қиздирилади:



Нитрат кислота кучли оксидловчиларни қайтариб, ўзи нитрат кислотага қадар оксидланади:

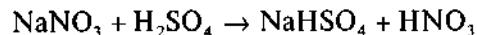


Лекин кучли қайтарувчилар таъсирида эса нитрит кислота қайтарилиб NO га айланади:



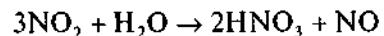
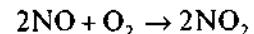
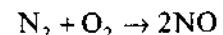
V.2.8. Нитрат кислота HNO_3

XX асрнинг бошларига қадар нитрат кислота Чили селитрасига сульфат кислота таъсириш йўли билан олинар эди:



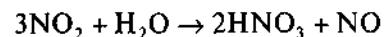
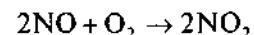
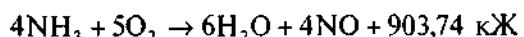
Ҳозирги вақтда бу усулдан ниҳоятда кам фойдаланилади.

1905 йилдан бошлаб Норвегияда саноат миқёсида нитрат кислота олишнинг электр ёй усули жорий этилди. Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки, аввал ҳаво орқали электр ёйи ўтказилади, бунда азот билан кислород ўзаро реакцияга киришиб NO ни ҳосил қиласи. NO ҳавода тез совитилганда ҳаво кислороди ва сув билан бирикиб нитрат кислотага айланади:

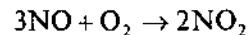


Агар азот оксидларидан иборат газлар аралашмаси кальций гидроксидга юттирилса, кальций нитрат (Норвегия селитраси) ҳосил бўлади. Ёй усулида электр энергия кўп сарф бўлади. Масалан, 1 кг кислота тайёрлаш учун 70 кВт энергия кетади. Шунинг учун бу усул кам қўлланилади.

Ҳозирги вақтда саноатда нитрат кислота асосан амиакни катализатор иштирокида оксидлаш йўли билан олинади. Амиак билан ҳаво аралашмаси 600–800 °C да платинадан ясалган тўр (катализатор) орқали ўтказилганда NO ҳосил бўлади. Бу газ ҳаво кислороди билан дарҳол бирикиб NO_2 га айланади. Азот(IV) оксид эса сув ва ҳаво кислороди билан ўзаро таъсирилашиб HNO_3 ҳосил қиласи:



Нитрат кислота ишлаб чиқаришда NO ни мумкин қадар тўла HNO_3 га айлантириш ниҳоятда муҳим:

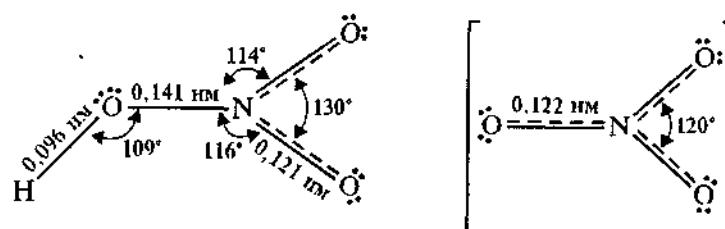


реакциясининг суст бориши ва нитрат кислота концентрацияси ортган сайин NO_2 нинг эрувчанлиги камайиши бу муаммони ҳал қилишни анча қийинлаштиради. Нитрат кислота ишлаб чиқариш заводларида NO_2 дан кўпроқ фойдаланиш мақсадида кетма-кет жойлаштирилган катта ҳажмили бир неча ютувчи қурилмалардан фойдаланилади. Бу қурилмаларда ҳосил бўладиган нитрат кислота концентрацияси 50% га яқин бўлади. Босимни ошириш билан $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ реакция тезлиги ва NO_2 нинг сувга ютилиши осонлашади. Босим 1 МПа га етганда ҳосил бўладиган нитрат кислота концентрацияси 65% гача кўтарилади. 5 МПа босим ва 70 °C да суюқ N_2O_4 ва кислород сувда эритилса, 98% ли нитрат кислота ҳосил бўлади:

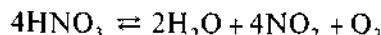


Бу усул «нитрат кислотанинг бевосита синтези» номи билан юритилади. Ҳосил қилинган нитрат кислота алюминийдан ясалган цистерналарда сақланади:

Хоссалари. Тоза нитрат кислота рангсиз суюқлик, зичлиги 1,525 г·см⁻³ (15 °C да); унинг музлаш температураси 41,3 °C, 86 °C да қайнайди; сув билан исталган нисбатда аралашади. Таркибида 68% HNO_3 бўлган нитрат кислота эритмаси ($d = 1.4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) ўз таркибини ўзgartирмай 120,5 °C да қайнайди. HNO_3 ва ионининг структура формуласи:

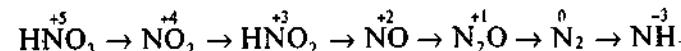


Концентранган нитрат кислота (айниқса ёруғлик таъсирида) қисман парчаланади:



Ҳосил бўладиган азот(IV) оксид кислотани қўнғир рангга бўйяди. Ўзида NO_2 ни эритган нитрат кислота **тумовчи нитрат кислота** номи билан юритилади.

Нитрат кислота кучли кислота ҳисобланади. У жуда кучли оксидловчи. Нитрат кислота бошқа моддаларни оксидлаганда азотнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2 ва -3 га қадар ўзгара олади. Натижада NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_2OH , N_2H_4 ва NH_3 лар ҳосил бўлиши мумкин. Бу ўзгаришларнинг схематик ифодаси куйидагича:

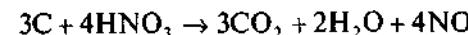


Нитрат кислотанинг қандай оксидланиш даражасига қадар қайтарилиши унинг концентрациясига ва қайтарувчи модда активлигига боғлиқ.

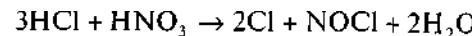
Масалан, концентранган нитрат кислотада қўроғшин ва қалай эриганда NO_2 ажralиб чиқади, кумуш эриганда эса NO билан NO_2 аралашмаси ҳосил бўлади. Суюлтирилган нитрат кислота мисга ва темирга таъсири эттирилганда NO гази ажralиб чиқади.

Нитрат кислота руҳга таъсири этганда кислотанинг концентрациясига қараб, N_2O ёки N_2 , NH_3 ҳосил бўлади (охирги ҳолда аммиак ортиқча HNO_3 билан бирикиб NH_4NO_3 ҳосил қиласи).

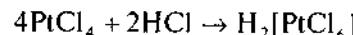
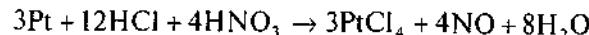
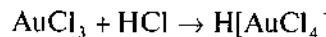
Концентранган нитрат кислотага солиб қиздирилган олтингугурт сульфат кислотага, фосфор фосфат кислотага, кўмир карбонат ангидридга айланади:



Баъзи металлар (масалан, темир, хром, алюминий ва бошқа баъзилар) суюлтирилган нитрат кислотада эрийди-ю, аммо концентранган нитрат кислотада эримайди; бу металлар концентранган нитрат кислотага туширилганда уларнинг сиртида мустаҳкам оксид парда ҳосил бўлади, бу ҳодиса **пассивлашиш** дейилади. Умуман, концентранган нитрат кислота кўпчилик металлар учун эритувчи ҳисобланади. Бир ҳажм концентранган нитрат кислотанинг 3 ҳажм концентранган хлорид кислота билан аралашмаси — зар суви — кучли оксидловчи, чунки бу аралашмада актив хлор ва нитрозил хлорид мавжуд.

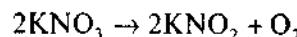


Бу аралашма ниҳоятда кучли оксидловчи бўлгани учун ўзида олтин ва платинани эритади:

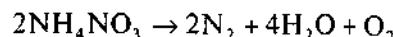
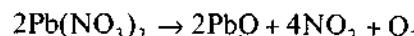


Концентрангн нитрат кислота органик моддаларга таъсири этганда органик моддалар ё оксидланади, ёки нитроланади. Бензол нитроланса, унинг таркибидаги 1 водороднинг ўрнига битта нитрогруппа бирикиб нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ҳосил бўлади.

Нитрат кислота тузларининг кўпчилиги оқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Ишқорий металларнинг нитратлари оҳиста қиздирилганда парчаланмай суюқланади. Лекин улар суюқланиш температураларидан юқорида қиздирилганда парчаланади:



Бошқа металларнинг нитратлари эса суюқланиш температурасига етмасдан парчаланиб кетади. Металл нитратларининг парчаланиши нитрат таркибидаги катионнинг табиатига боғлиқ. Энг актив (кучланишлар қаторида магнийдан чапда турувчи) металларнинг нитратлари парчалангандага кислород ажратиб нитритларга айланади. Кучланишлар қаторида магний билан мис орасида турувчи металларнинг нитритлари парчалангандага азот(IV) оксид ва ўша металл оксиди ҳосил бўлади. Активлиги жуда кам металларнинг нитратлари эса эркин металл ва азот(IV) оксидга парчаланади. Бундай металлар нитратлари парчалангандага юқорида айтиб ўтилган моддалар билан бир қаторда албатта кислород ҳам ажралиб чиқади:



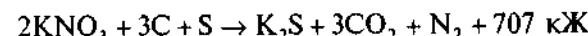
Бу реакцияларининг турли йўналишда боришига сабаб шундаки, турли металларнинг нитратлари, нитритлари ва

оксидлари мустаҳкамлик жиҳатидан ширт-тиридан кечки фарқ қиласди.

NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 лар селитралар деб аталади. Улар сувда эриганида металл ва нитрат ионга диссоциланади.

Нитрат кислотанинг саноатда ишлатилиши унинг оксидланиш ва нитролаш хоссаларига асосланади. Бундан ташқари нитрат кислота нитратлар, минерал ўғитлар, айниқса аммиакли селитра олишда жуда кўп ишлатилади.

Нитрат кислота тузлари саноат ва ҳалқ хўялигининг турли соҳалари учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Масалан, калий нитрат ўғит сифатида ишлатилишдан ташқари ундан қора пороҳ тайёрланади. Қора пороҳ таркибида 68% KNO_3 , 15% S ва 17% C бўлади. Қора пороҳ ёнгандада:



кўп микдорда газлар аралашмаси ажралиб чиқади. Аммоний нитрат иссиқлик таъсирида парчалангандага ҳам катта ҳажмда газлар (O_2 ва N_2) ажралиб чиқади, шу сабабли бу туз ҳам амонал номли портловчи аралашма таркибида киради. Амонал таркибида 72% аммоний нитрат, 25% алюминий кукуни ва 3% кўмир бўлади.

Хозирги вақтда «Аммиакли селитра» деб аталувчи аммоний нитрат мұхим азотли ўғит ҳисобланади. Унинг таркибида 34% N_2O бор. Яқин вақтларгача бу ўғитнинг нам тортиб йирик бўлаклар ҳосил қилиб қотиб қолиши, уни ишлатишни анча қийинлаштиради. Эндиликда бундай нуқсондан ҳоли бўлган донадор аммиакли селитра ишлаб чиқарилмоқда. Бунинг учун аммиакли селитрага фосфоритларнинг нитрат кислота билан парчаланиш маҳсулотларидан қўшилади.

Азотли ўғит сифатида кальций нитрат (кальцийли селитра) ҳам ишлатилади. Унинг таркибида 17% азот бор. Бу ўғитга 5% NH_4OH қўшиш йўли билан унинг сифати анча яхшиланади.

Табиатда азот бирикмаларининг ҳосил бўлиши. Табиий шароитда азот бирикмалари қуйидаги йўллар билан ҳосил бўлади:

1. Ҳавода электр разряд вақтларидаги азот билан кислороддан азот оксидлари ҳосил бўлади. Улар ёмғир сувидаги эриб ерга тушади.

Шу йўл билан ҳар йили 1 гектар ерда 15 кг азот бирикмалари тўпланади.

2. Тупроқда бўладиган азот бактериялар атмосфера азотини ўзлаштириб азотли бирикмаларга айлантириб турди. Шу йўл билан ҳар гектар ерда 50 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

3. Дуккакли ўсимликлар илдизларининг тугунларида яшайдиган туганак бактериялари атмосфера азотини ўзлаштириб, мураккаб бирикмаларга айлантиради. Бунинг натижасида 1 гектар ерда 150 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

Ҳар йили ердан олинадиган экин ҳосили билан ўрта хисобида 1 гектардан 0,8 кг дан 250 кг га қадар азот тупроқдан чиқиб кетади. Экинлардан мўл ҳосил олиш учун йўқолган азот ўрнини тўлдириб туриш керак. Бунинг учун ерга меъёри билан азотли ўғитлар солинади.

V.3. ФОСФОР

Белгиси — P, Z = 15. Нисбий атом массаси 30,9738. Электрон конфигурацияси $KL3^23p^3$. Табиатда фосфор фақат ягона изотоп ^{31}P ҳолида учрайди. Унинг сунъий радиоактив изотопи ^{32}P (ярим емирилиш даври 14,22 кун) нишонли атом сифатида қўлланилади.

Эркин фосфорни дастлаб XII асрда яшаган А. Бехил (Башир) сийдикдан олган. Кейинчалик 1669 йилда Гамбурглик савдогар ва алкимёгар Бранд худди Башир ишлаган усулда, яъни сийдикни буғлатишдан ҳосил бўлган қолдиқни кўмир иштирокида куруқ ҳайдаш йўли билан оқ фосфор олишга муваффақ бўлган. «Фосфор» юонча сўз бўлиб, «ёруғлик ташувчи» демакдир. Фосфорнинг элемент эканлигини Лавуазье исбот қўлган. Шееле 1771 йилда фосфорни суюқдан ажратиб олиш усулини кашф қўлган.

Фосфорнинг энг муҳим минераллари фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ва апатитлар: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксил апатит, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ — фторли апатит, ҳамда $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ — хлорли апатит. Фторли апатитда фторнинг ўрни қисман хлорга алмашина олади. Апатит рудаси 30% га қадар P_2O_5 , бойитилган рудада эса 40% гача P_2O_5 бўлади. Фосфоритларнинг муҳим уюмлари Кола ярим оролида, Тунис, Марокаш, Флорида, Марказий Осиёда Қора Тоғда, Перуда учрайди. Фосфор инсон

ва ҳайвон организмининг нерв, мия, суяқ, тиш, мушак ва ҳоказо қисмлари таркибиغا киради. Ўсимлик организмининг куруқ моддасида 0,5—2% фосфор бўлади. Ўсимлик организмида фосфор «қариган» барглардан «ёш» баргларга, поядан уруғга кўчиб туради. Одам организмида 0,5—0,8% га қадар фосфор бўлади.

Фосфор инсон организмининг ҳаракатланиш, озиқлашиш, насл қолдириш, нафас олиш ва фикрлаш фаолиятида актив иштирок этади. Шунинг учун акад. А. Е. Ферсман фосфорни «ҳаёт ва тафаккур элементи» деб атаган.

Тупроқда фосфорнинг миқдори (P_2O_5 хисобида) 0,05—0,2% га қадар бўлади.

Олиниши. Эркин фосфор кальций фосфатни қум иштирокида электр печда кўмир билан қайтариш орқали олиниши:



Ҳосил бўлган фосфор буғлари сув остида оқ фосфор шаклида конденсатланади.

V.3.1. Фосфорнинг хоссалари

Физик хоссалари. Фосфорнинг учта аллютропик шакл ўзгаришлари маълум: оқ, қизил ва қора фосфорлар. Уларнинг ҳар бири полимер моддалар бўлиб, ҳозирги вақтда фосфорнинг 10 дан ортиқ модификацияси аниқланган.

Оқ фосфор суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам P_4 таркибли тетраэдр шаклидаги молекулалар ҳосил қиласди. Р—Р боғланишининг узунлиги 0,221 нм га teng. Унинг зичлиги $1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 44°C да суюқланади, 281°C да қайнайди. Оқ фосфор углерод сульфид CS , да эрийди. Оқ фосфор ҳавода тез оксидланиб, алансаланади. Шунинг учун уни сув остида сақланади. Оқ фосфор ҳаво кислороди, олтингугурт ҳамда бир қатор металлар билан бевосита бирикади. Қиздирилганда фосфор платина билан ҳам бирикади. Оқ фосфор жуда заҳарли. У жуда секинлик билан қизил фосфорга айланади, бу жараёнда ўзгариш иссиқлиги ажралиб чиқади:

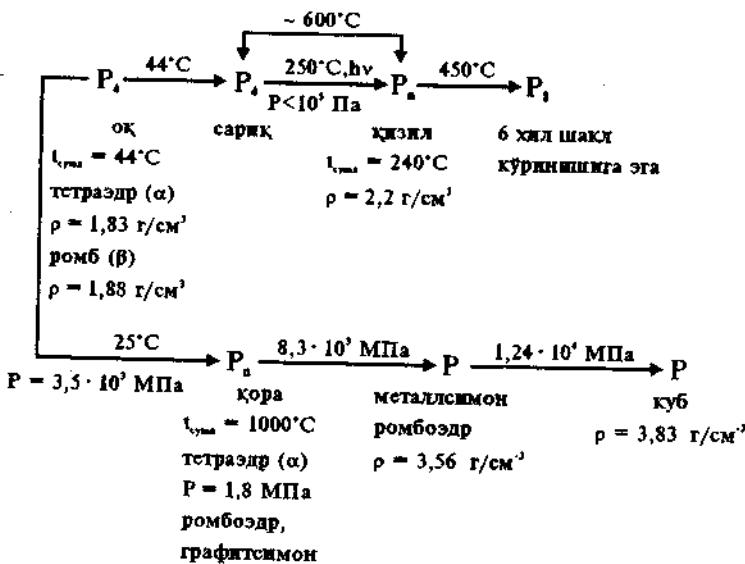


800°C дан пастда фосфор буғлари асосан P_4 таркибли молекулалардан иборат. Тетраэдрик оқ фосфор $-76,9^\circ\text{C}$ гача

совитилгандай гексагонал түзилиштеги бүлгөн кристалл ҳолатдаги оқ фосфорга айланади. 1000 °С да P_4 нинг 50% миқдори P_2 таркиби буффа айланади. Оқ фосфор суюқланган ҳолатда сарик фосфорга айланади.

Қизил фосфор оқ фосфорни 400 °С да қиздириш натижасида олинади. Қизил фосфор суюқ ҳолатта айланмасдан буғланиб кетади, унинг буғлари совук буюм сиртида конденсатланиб оқ фосфор ҳосил қилади, 260 °С да алантанади. CS_2 да қизил фосфор эримайди. Қизил фосфор 4367 кПа босимда 589,5 °С да суюқланади. Қизил фосфор ҳавода барқарор.

Қора фосфор. Оқ фосфорни 25 °С да жуда юқори босим остида саккиз күн қиздириш натижасида олинган. Қора фосфор 490 °С да алантанади. CS_2 да қора фосфор ҳам эримайди. Электр токини ўтказади, оқ ва қизил фосфор эса ток ўтказмайди. Куйида фосфорнинг аллотропик ҳолатлари келтирилган:



Кимёвий хоссалари. Фосфор актив металлар. У V группанинг p-элементлари қаторига киради. Бинобарин, p-орбиталлар қатнашиши билан амалга ошадиган боғланишлар ҳосил бўлганда фосфор азотга ўхшашиб хоссалар намо-

ён қилади, лекин d-орбиталлар қатнашганда эса фосфор билан азотнинг кимёвий хоссалари орасида анча тафовут нужудга келади. Фосфор атомида III даврнинг бошқа элементлар атомларидаги каби орбиталларида электронлар қўзғалган ҳолатга ўтади:



Демак, фосфорнинг ковалентлиги 3 ва 5 га тенг бўлиши мумкин. Фосфорнинг оксидланиш даражалари +5, +3, +1, 0 ва -3 га тенг. Энг барқарор бирикмаларида фосфор беш валентлидир. Фосфорнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг. Масалан, PH_4Cl , H_3PO_4 , $K[PF_6]$.

Фосфорнинг оксидланиш даражаси -3 га тенг бўлган бирикмалари бирмунча бекарор ҳисобланади. Бу жиҳатдан фосфор азотдан кескин фарқ қилади.

Фосфор атомида учта тоқ электронли орбиталлар ($3p^3$) борлиги сабали, фосфор атомлари ўзаро бирикиб, бир неча атомдан иборат заррачалар ҳосил қилади.

Юқори температура ~1000°C да фосфор буғлари асосан P_2 молекулалари ҳолида ($:P \equiv P:$), ~200°C да тўла диссоциланиш моноатомларга айланади. Пастроқ температурада эса, фосфор буғлари тетраэдрик шаклдаги P_4 молекулалардан тузилган бўлади.

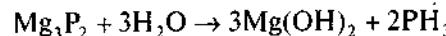
Қизил ва қора фосфорлар эса P_4 молекулаларининг полимерларидан тузилган. Оқ фосфорнинг кимёвий жиҳатдан активлигиги қизил фосфорнидан юқори туради. Кукун ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода ҳатто одатдаги температурада ўт олиб кетади. Йирик бўлак ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода 40 °С атрофида алантанади. Шунинг учун ҳам оқ фосфорни сув остида сақлаш ва сув остида кесиш керак. Фосфор ҳавода қўзни қамаштирадиган даражада оқ-сарғиши алана берабер ёнади:



Фосфор галогенлар, олтингугурт ва бошқа элементлар билан осон бирикади.

Оқ фосфор қоронгу жойда шуъланади, чунки унинг сиртида жуда оз миқдорда ажралиб турадиган буғлар ҳавода ёруғлик чиқаруб ёниб туради. Фосфор қиздирилганда металларни оксидлайди.

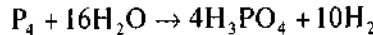
Иккинчи группадаги *s*-элементларнинг фосфидлари $\text{Э}_3\text{P}_2$ таркибга эга. Улардаги кимёвий боғланиш ион-ковалент хусусиятга эга бўлади. Бу бирималар **тузсимон фосфидлардир**. Улар сув билан таъсирилашганда гидролизга учрайди:



I группанинг *s*-элементлар фосфидлари $\text{Э}_3\text{P}$ ва $\text{Э}_2\text{P}$ таркибли бўлиб, улар сув ва кислоталар таъсиридан парчаланади.

Катта даврларнинг *d*-элементлари ЭP , $\text{Э}_2\text{P}$, $\text{Э}_3\text{P}$ таркибли фосфидлар ҳосил қиласди. Бу фосфидлар **металлсимон фосфидлардир**. Улар электр токини ўтказадиган кимёвий инерт моддалар ҳисобланади. Улар яримўтказгич ҳоссаларига эга.

Фосфор буғлари фақат 600°C га яқин температурада сув буғи билан қуйидагича реакцияга киришади:

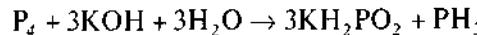


Фосфор водород билан бевосита бирикмайди. Шунинг учун фосфор гидридлари билвосита йўллар билан олиниади.

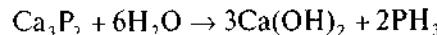
V.3.2. Фосфорнинг водородли бирикмалари

Фосфорнинг учта гидриди маълум. Фосфин PH_3 — газ, дифосфин P_2H_4 — суюқлик ва P_2H ёки P_{12}H_6 — қаттиқ моддалардир.

Газсимон фосфин PH_3 ни дастлаб Жан-Жандр олган. У фосфорни олтингугуртга ўхашаш модда деб ўйлаган. Унинг фикрича олтингугуртни ишқор билан қиздирилганда «олтингугурт жигари» ҳосил бўлганидек, фосфорни ишқор билан қиздирилганда «фосфор жигари» олиниши керак эди. Лекин унинг тажрибасида сасиган балиқ ҳидли газ ҳосил бўлди. Жан-Жандр бу газ билан H_2S орасида маълум ўхашашлик борлигини кўп излади. Лекин ҳеч қандай ўхашашлик топилмади. Жан-Жандр бажарган тажриба ҳозир қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



PH_3 ни кальций фосфидга сув таъсири эттириш билан ҳам олиши мумкин:



Гаркибида фосфор бўлган органик моддаларнинг қолдиқлари чириганда ҳам фосфорнинг водородли бирикмалари ҳосил бўлади. Балчиқда ва эски қабрларда кечаси кўриналдиган «чироқлар» фосфор гидридларининг ўз-ўзидан алангаланишидан келиб чиқади.

Фосфин PH_3 — рангиз, сасиган балиқ ҳидли жуда заҳарли газ. Унинг қайнаш температураси -85°C , -133°C да суюқланади. Фосфинда P—H боғланиш энергияси 322 кДж·моль $^{-1}$ га тенг. Фосфин молекуласи пирамида шаклида бўлиб, H—P—H бурчаги $98,7^{\circ}$ га тенг. Ниҳоятда тоза фосфин ўз-ўзича алангаланмайди; унинг таркибида жуда оз миқдорда P_2H_4 ёки фосфор буғининг борлиги PH_3 нинг ҳавода алангаланишини таъминлайди. PH_3 ва P_2H_4 нинг структура формуулаларини қўйидагича тасвирилаш мумкин:



Унинг структура формуулалари аммиак ва гидрозинларнинг структура формуулаларига ўхшайди.

Ҳаво билан фосфин портловчи аралашмалар ҳосил қиласди.

Фосфин суюқ ҳолатда ассоциланмайди (аммиак эса ассоциланади). Фосфиннинг сувдаги эритмалари на асос, ва на кислота хоссаларига эга. Лекин фосфин кучли кислоталар билан реакцияга киришиб фосфоний тузларини ҳосил қиласди (масалан, PH_4Cl , PH_4J). Фосфин кучли қайтарувчи ҳисобланади.

Дифосфин P_2H_4 доимо газсимон фосфин билан бирга ҳосил бўлади. У рангиз суюқлик, 65°C да қайнайди, -99°C да қотади. Кислоталар билан реакцияга киришмайди. Дифосфин ўз-ўзича алангаланади. Узоқ вақт сақланса, ўзидан аста-секин PH_3 чиқариб, қаттиқ фосфин P_{12}H_6 га айланади. Қаттиқ фосфин сувда ҳам органик эритувчиларда ҳам эrimайдиган сариқ рангли аморф қуқун.

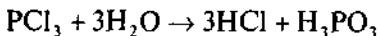
V.3.3. Фосфорнинг галогениidlари

Фосфор галогениidlари ҳақидаги баъзи маълумотлар V.4-жадвалда келтирилган.

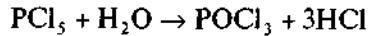
Фосфор хлор билан бевосита бирикиб PCl_3 ни ҳосил қиласди:



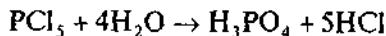
PCl_3 – ўткір ҳидриды суюқлик, $74,1^\circ\text{C}$ да қайнайды, $-111,8^\circ\text{C}$ да қотади. Сувда түлиқ гидролизланади:



PCl_5 – беш хлорлы фосфор PCl_5 , нинг мұл хлор билан бирикішидан ҳосил бўлади. Буғ ҳолатидаги PCl_5 нинг тузилиши электронлар оқими ёрдами билан текширилганда, унинг тригонал билирамида шаклига эга эканлиги аниқланган. Қаттиқ ҳолатдаги беш хлорлы фосфор тетраэдрик $[\text{PCl}_4]^+$ ва оқтаэдрик $[\text{PCl}_6]^-$ ионлардан тузилган. PCl_5 нинг нитробензол, ацетонитрил каби қутубли эритувчилардаги эритмалари электр токини ўтказади. PCl_5 сув билан ўзаро таъсирашиб иккита маҳсулот беради:



Бу реакцияда сув мұл міңдерда олинса фосфат кислота ҳосил бўлади:



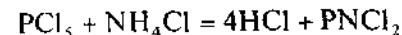
V.4-жадвал

Баъзи фосфор галогенидларининг физик ҳоссалари

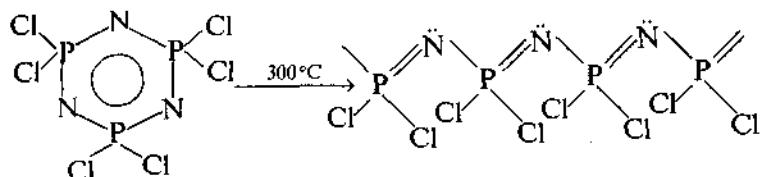
| Формуласи | Агрегат ҳолати | Ранги | Қотиш температура-си, $^\circ\text{C}$ | Қайнаш температура-си, $^\circ\text{C}$ |
|-------------------------|----------------|--------------|--|---|
| PF_3 | газ | рангсиз | -151,5 | 101,2 |
| PF_5 | газ | рангсиз | -93,7 | -81,5 |
| P_2Cl_4 | суюқлик | рангсиз | -28 | +180 |
| PCl_3 | суюқлик | рангсиз | 111,8 | +74,1 |
| PCl_5 | қаттиқ жисм | рангсиз | 167°С да сублимнатланади | - |
| PBr_3 | суюқлик | рангсиз | -40,5 | +172,8 |
| PBr_5 | қаттиқ жисм | сарық-қизгиш | +100 | +106° дан юқорида парчаланади |
| P_2J_4 | қаттиқ жисм | қизғыш-сарық | +124,5 | |
| PJ_3 | қаттиқ жисм | қызыл | +61 | 200° дан юқорида парчаланади |
| POF_3 | газ | рангсиз | -39,4 | -39,8 |
| POCl_3 | суюқлик | рангсиз | 1,3 | +108,7 |
| POBr_3 | қаттиқ жисм | рангсиз | +56 | +192 |

Шу сабабли PCl_5 ни фосфат кислотанинг хлорангидриди деб қарашиб мумкин.

Фосфор(V) хлорид юқори босим остида аммоний хлорид билан реакцияга киришганда **фосфонитрил хлорид** ҳосил бўлади:



Бу модда 150°C да ёпиқ занжирли тримерни ҳосил қилади, бу занжир 300°C да узилади ва очиқ занжирли полимер ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган модда учувчанлигини йўқотади, сувда эримайди. Физик ҳоссаси чала вулқонланган каучукка ўхшайди (уни баъзан **анорганик полимер** деб ҳам юритадилар).

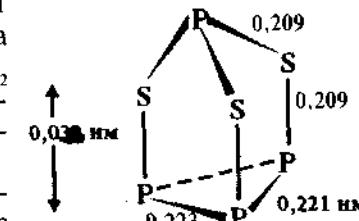
PCl_5 фосфат ангидрид билан реакцияга киришганда фосфат окси-хлорид PCl_3 ҳосил бўлади.

PCl_3 ёргулукни кучли равишида синдирадиган, ҳавода тутайдиган суюқлик, $d = 1,69 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $108,7^\circ\text{C}$ да қайнайды ва $1,3^\circ\text{C}$ да қотади. Бу модда органик синтезда ишлатилади.

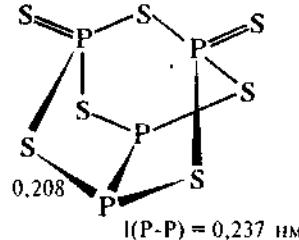
V.3.4. Фосфорнинг сульфидлари

Таркиби P_nS_m ($n = 3,4$ ва $m = 3,5,7,10$) бўлган бирикмаларда $n:m$ нисбати реакция учун олинган бошлангич моддаларнинг міңдорига боғлиқ. Реакция учун олинган фосфорнинг аллотропик шакллари оқ ёки қизил бўлса, моддалар орасидаги реакция шиддатли ёки суст бориши кузатилган. Бошлангич моддаларнинг массалар нисбати $1:1$ бўлганда P_4S_3 ($t_{\text{қотиш}} = 174^\circ\text{C}$ ва $t_{\text{қайн}} = 408^\circ\text{C}$) сарық тусли, CS_2 да жуда яхши эрийдиган кристалл модда бўлиб, унинг фазовий тузилиши қуйидагича:

P_4S_3 кўшимча міңдорда олтингугуртни CS_2 эритмасида



бириктириб P_4S_5 ни ҳосил қиласы. P_4S , ҳам сарық рангли кристалл ($t_{\text{котиш}} = 310^\circ\text{C}$, $t_{\text{кайн}} = 514^\circ\text{C}$) унинг фазовий түзилиши:



Таркиби P_4S_{10} ($t_{\text{котиш}} = 290^\circ\text{C}$, $t_{\text{кайн}} = 523^\circ\text{C}$) бўлган маҳсулотнинг фазовий түзилиши P_4S_{10} никига ўхшац, бу модда олтингугуртга фосфор қўшиб қиздириш йўли билан олинади. Булар «гугурт» чўлни тайёрлаш учун керак бўладиган аралашмаларга қўшилади.

V.3.4. Фосфор оксидлари ва кислоталари

Фосфорнинг P_2O_3 ва P_2O_5 таркибли оксидлари мълум. Буларда фосфорнинг оксидланиш даражаси +3 ва +5 га тенг. Бу иккала оксид молекулалари димер ҳолларда, яъни P_4O_6 ва P_4O_{10} шаклида мавжуд. Булардан ташқари, яна P_2O_4 таркибли оксид ҳам мълум. Бу моддада фосфорнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг.

Фосфор ҳавода чала оксидланиши натижасида P_4O_6 ҳосил бўлади. Фосфор(III) оксид 22°C да суюқланадиган рангсиз қаттиқ модда. У $173,1^\circ\text{C}$ да қайнайди. Бу модда 200°C дан юқорида қизил фосфор ва P_2O_4 га парчаланади (диспропорцияланади):



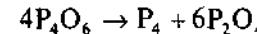
Ҳосил бўлган тиник P_2O_4 тезда оксидланиб P_4O_{10} га айланади.

Фосфор(III) оксид паст температурада сув билан реакцияга киришганда фосфит кислота H_3PO_3 ҳосил бўлади. У сув билан юқори температурада реакцияга киришганда эса кислоталар, қизил фосфор ва фосфор гидрид аралашмаси ҳосил бўлади. Шунга кўра, тоза фосфит кислота олиш учун бошқа усуллардан фойдаланилади.

Фосфор(III) оксид худди оқ фосфор каби ниҳоятда заҳарли моддадир.

Фосфор(V) оксид P_4O_{10} фосфорнинг кислород мўл бўлган шароитда ёнишидан ҳосил бўлади. У рангсиз ниҳоятда гигроскопик модда бўлиб, $101,325$ кПа босимда 360°C да сублиматланади. Уни бошқа аралашмалардан тоғзалашида шу ҳоссасидан фойдаланилади. Фосфор(V) оксид намни ютувчи восита сифатида ишлатилади. Фосфор(V) оксиднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги жуда катта — $2984\text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. У фосфат кислота ангидридидир.

Фосфор(IV) оксид P_2O_4 . Бу модда фосфор(III) оксиднинг 200°C да парчаланишидан ҳосил бўлади:



Бу оксиднинг молекуляр массаси асосида топилган формуласи P_4O_8 билан ифодаланади. У сув билан реакцияга киришганда фосфат ва фосфит кислоталар ҳосил бўлади.

Фосфор кислоталари. Фосфорнинг бир неча хил кислоталари мълум. Улардан факат 5 тасини қараб чиқамиз.

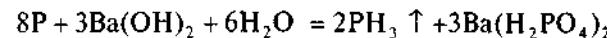
1. **Гипофосфит кислота** $H_2PO_2^-$. Унинг структура түзилиши қуйидаги расмда келтирилган.

Гипофосфит кислота аниони $H_2PO_2^-$ да фосфор атоми шакли бир оз ўзгарган тетраэдр марказида, иккита кислород ва иккита водород атомлари тетраэдр чўққиларида жойлашган.

Эркин гипофосфит кислота барий гипофосфитнинг сульфат кислота билан ўзаро таъсирлашидан олинади:

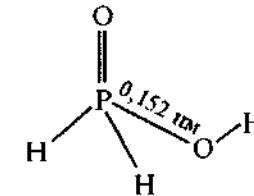


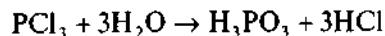
Барий гипофосфит эса оқ фосфорга барий гидроксид таъсир эттириб олинади:



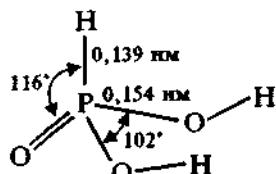
Тоза гипофосфит кислота оқ рангли кристалл модда, унинг зичлиги $d = 1,49\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $26,5^\circ\text{C}$ да суюқланади. Агар гипофосфит кислота 140°C дан юқори температурада қиздирилса PH_3 , қизил фосфор, H_3PO_4 ва H_2 дан иборат аралашма ҳосил бўлади. У бир асосли кислота, унинг диссоциланиш константаси $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$, сувда яхши эрийди. Гипофосфит кислота кучли қайтарувчи модда ҳисобланади. У ниҳоятда заҳарли.

Фосфит кислота H_3PO_3 , фосфор(III) оксидга тоза келувчи кислотадир. Бу кислотани ҳосил қилиш учун фосфор(III) хлориднинг гидролизидан фойдаланилади:

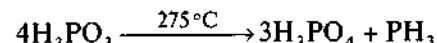




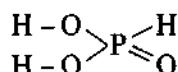
Фосфит кислота 70,1 °C да суюқланадиган рангсиз кристалл модда:



Фосфит кислота күчсиз кислоталар қаторига киради, у кайтарувчи хоссага эга. H_3PO_3 қиздирилгандын парчаланиб ортофосфат кислота ва фосфин ҳосил қиласы:



Фосфит кислота молекуласы таркибида учта водород атоми бўлишига қарамай, бу кислота иккى асосли кислотадир.

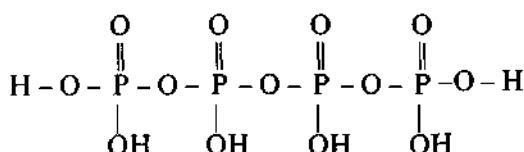


Унинг тузлари — **фосфитлар** сувда ёмон эрийдиган рангсиз моддалардир. Фақат натрий, калий ва кальций фосфитлар сувда яхши эрийди.

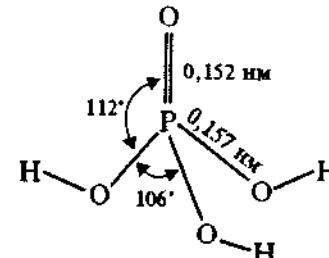
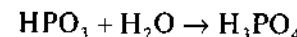
Фосфит кислотанинг пероксо шакли $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ва полимер меташакли (HPO_3)_n лар ҳам мавжуд.

V.3.6. Фосфат кислоталар

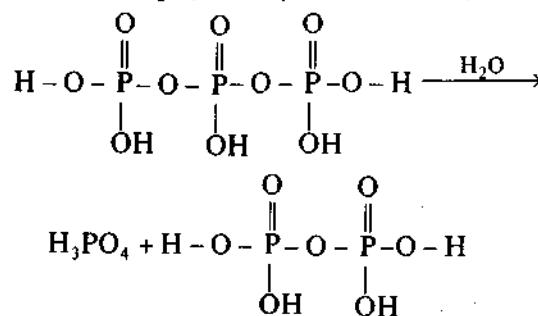
Фосфат ангидрид ва сувнинг ўзаро реакцияси иссиқлик ажralиб чиқиши билан шиддатли боради. Сувга P_2O_5 солинганда сув лойқаланади, чунки бу вақтда сувда ёмон эрийдиган метафосфат кислотанинг тетрамери — тетраполифосфат кислотаси $[(\text{HPO}_4)_4]$ ҳосил бўлади:



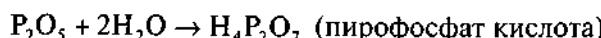
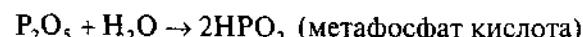
Агар яна сув қўшиб қайнатилса, гидратация жараёни давом этиб, сувда яхши эрийдиган **ортофосфат** кислота H_3PO_4 га айланади:



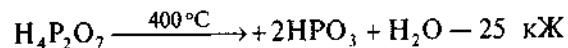
Оралиқ маҳсулотлар сифатида триметафосфат ва диметафосфат кислоталар ҳосил бўлади:



Бир молекула P_2O_5 билан неча молекула сув бирикшига қараб уч хил кислота олиниши мумкин. Бу реакцияларни схематик равишда қуйидагича ёзиш мумкин:

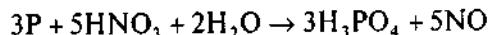


Булар орасида энг муҳими ортофосфат кислотадир. Уни кўпинча фосфат кислота деб ҳам аталади. Фосфат кислота 42 °C да суюқланадиган, ҳаво намини ютиб, ёйилиб кетадиган қаттиқ модда. Унинг зичлиги $d = 1,88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Саноатда ишлаб чиқариладиган фосфат кислота қўзушқоқ суюқлик. H_3PO_4 қиздирилса, кислотадан сув чиқиб кетиб, аввал пирофосфат кислота, кейин метафосфат кислота ҳосил бўлади:

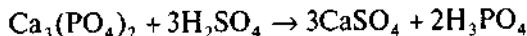


Аксинча, метафосфат кислотага сув күшиб қайнатылганда ортофосфат кислота олинади.

Лабораторияда фосфат кислота олиш учун эркин ҳолатдаги фосфор 32% ли нитрат кислотада әритилади:



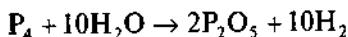
Техникада фосфат кислота **экстракцион** ва **термик** усулдар билан олинади. Экстракцион усул майдаланган ва озрок фосфат кислота күшилгандың фосфоритни сульфат кислотада әритишдан иборат:



Хосил бўлган фосфат кислота фильтратга ўтади. Уни чўкмадан фильтрлаб олинади. Термик сулда эса, аввал, электр печларда фосфоритдан эркин фосфор олинади, сўнгра уни куйдириб фосфор(V) оксид хосил қилинади. Бу моддага сув таъсири эттириб уни H_3PO_4 га айлантирилади.

Термик усулда олинган фосфат кислота тозалиги ва концентрациясининг юқорилиги билан экстракция усулида олинган кислотадан анча юқори туради.

Фосфат кислота олишнинг келгусида ривож топадиган усули фосфор буғларини катализаторлар иштироқида сув билан оксидлаштирдир:



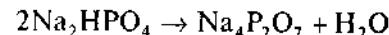
Хосил бўлган P_2O_5 ортиқча сув буғи билан бирикib H_3PO_4 га айланади, водород эса саноатнинг тегишли соҳаларига юборилади.

Ортофосфат кислота уч асосли кислота бўлиб, унинг диссоциаланиш константалари ва даражалари ($C = 0,1 \text{ н}$) кўйида келтирилган:



Фосфат кислота уч хил туз ҳосил қиласи. Масалан, K_2PO_4 — калий дигидрофосфат (ёки бирламчи фосфат); K_3HPO_4 — калий гидрофосфат (ёки иккиминчалик фосфат); K_4PO_4 — калий фосфат (ёки учламчи фосфат).

Гидрофосфат тузини қиздириш натижасида пирофосфат олиш мумкин:



Натрий пирофосфат қўргошин тузлари эритмаси билан реакцияга киришганда қўргошини пирофосфат $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ҳосил бўлади. Унга водород сульфид таъсири эттириб **пирофосфат кислота** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ олинади.

Пирофосфат кислота ортофосфат кислотага қараганда анча кучли кислотадир, у тўрт асосли. Оғир металларнинг пирофосфатлари (рух, қўргошин ва мис пирофосфатларидан ташқари) сувда ёмон эрийди. Пирофосфат кислота ортофосфат кислотанинг конденсалтаниш маҳсулотидир. Ортофосфат кислота конденсалтланганида **полифосфат кислоталар** ҳам ҳосил бўлади.

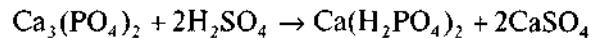
Метафосфат кислоталар — орто ёки пирофосфат кислотани қиздириш орқали олинади. У қовушқоқ суюқлик. Унинг тузлари метафосфатлар, масалан, натрий гексаметафосфат $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ «қаттиқ» сувларни юмшатишида ишлатилади.

V.3.7. Фосфорли ўйтлар

Фосфорнинг жуда кўп бирикмалари минерал ўйт сифатида ишлатилади. Лекин ўсимликлар фосфорнинг ҳар қандай бирикмасини ҳам ўзлаштиравермайди. Ўсимликлар сувда ёки суюлтирилган органик кислоталарда эрийдиган фосфорли бирикмаларнинг осон ўзлаштиради. Энг кўп қўлланиладиган фосфорли ўйтлар қуйидагилардир:

1. **Фосфорит ёки апатит** уни майин кукусимон ҳолдаги фосфорит ёки апатитдан иборат. Бу ўйт таркибида 16—35 % га қадар P_2O_5 бўлиши мумкин. Лекин фосфорит уни ёки апатит унидаги фосфор — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ таркибли модда шаклида бўлади; бу модда сувда ёмон эрийди, шу сабабли нордон бўлмаган тупроқларда фосфорит ёки апатит унини ўсимликлар кам ўзлаштиради.

2. **Суперфосфат**. Фосфорит ёки апатитнинг сульфат кислота билан ўзаро таъсиридан сувда эрувчан фосфорли бирикма ҳосил бўлади:



Унинг таркибида 20% га қадар P_2O_5 бўлади (Қора Тоғ фосфоритидан олинадиган суперфосфатда 14% P_2O_5 бўлади). Суперфосфат таркибидаги $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ сувда яхши эриши туфайли ўсимликлар уни яхши ўзлаштиради.

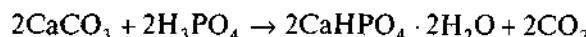
Кукусимон оддий суперфосфат сақлаб кўйилганда нам тортиб йирик бўлакчаларга айланаб қолади. Бу эса уни машиналар ёрдамида тупроққа сочишни анча қийинлаштиради. Шу сабабли бу ўғит ёпишиб қолмайдиган донадор шаклда ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари, суперфосфатга аммиак ёки карбамид $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ кўшиб, унинг сифатини яхшилаш мумкин. Суперфосфатнинг озиқлик қиймати кам бўлгани учун ҳозирги вақтда уни ишлаб чиқариш анча камайтирилган.

3. **Кўш суперфосфат** таркиби фақат кальций дигидрофосфатдан иборат бўлган қимматли ўғитdir. Унинг таркибида 40—50% P_2O_5 бўлади. Кўш суперфосфат табиий фосфоритга концентранган фосфат кислота таъсириш йўли билан олинади:



Кўш суперфосфатга аммиак юбориб юқори сифатли ўғит аммонийли суперфосфат олинади.

4. **Преципитат** сувда камрок эрийдиган кальций гидрофосфатдан иборат бўлиб, кукусимон оҳактошнинг фосфат кислота билан ўзаро таъсиридан олинади:



Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оқ қуқун бўлиб ҳавода сақланганда нам тортиб ёпишиб қолмайди. Унинг таркибида 30—35% P_2O_5 бўлади. Бу ўғит кучсиз кислотали тупроқларга солинганда ўсимликлар яхши ўзлаштиради.

5. **Термофосфатлар** (ёки фтордан тозаланган фосфатлар). Табиий фосфоритни турли кўшимчалар (сода, по-таш, натрий сульфат ва ҳоказолар) билан бирга юқори температурада суюқлантириб, фосфорит таркибидаги фтор йўқотилиди. Бунинг натижасида таркибида 32% га қадар P_2O_5 бўлган ўғит термофосфат ҳосил бўлади.

Юқорида кўриб ўтилган фосфорли ўғитлардан ташқари, таркибида ҳам фосфор, ҳам азот, ҳам калий бўладиган мураккаб ўғитлар ҳам тайёрланади. Улардан аммофос-

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, лейнафос $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ лар ана шундай азот ва фосфорли мураккаб ўғитлардир. Аммофос таркибида 10% азот ва 50% P_2O_5 бўлади. Аммофос олиш учун фосфат кислота аммиак таъсирида нейтралланади:



Аммофос донадор маҳсулот сифатида чиқарилади.

Аммофосларнинг таркибида ўсимлик фаолияти учун муҳим бўлган иккита (фосфор ва оксидланиш даражаси — 3 бўлган азот) элементгина бўлса, улар билан калий нитрат аралашмаси бўлган **азофоска** эса иккинчи турдаги азот ва муҳим макроўғит компонентларидан калий ионига ҳам эга.

6. **Нитрофоска** ёки **азофоска** номли аралаш ўғит таркибида азот, фосфор ва калий элементлари бўлади.

Нитрофоска тайёрлаш учун аммоний фосфат, аммоний нитрат, калий хлорид ёки калий сульфат аралашмаси қиздирилади. Нитрофоска таркибида тахминан 15,7% азот, 16% P_2O_5 ва 16% K_2O бўлади.

Ўсимликларнинг яхши ривожланиши учун одатдаги ўғитлар таркибига кирадиган азот, фосфор ва калий элементларидан ташқари жуда оз миқдорда бўлса ҳам марганиц, бор, мис, рух, молибден, кобальт ва бошқа элементлардан ҳам керак бўлади. Таркибида бундай элементлар бўладиган ўғитлар **микроўғитлар** деб аталади. Улар экин ҳосилини оширибина қолмай, ўсимлик ҳамда ҳайвонларни турли касалликлардан ҳам сақлайди.

Микроўғитлар организмда биокимёвий жараёнлар учун катализатор сифатида зарур бўлган ферментларнинг активлигини оширади. Ўғитда озгина Mo, В, Си нинг бўлиши фотосинтезни кучайтириб, ўсимликнинг ривожланишига ижобий таъсирир кўрсатади.

Металлургия саноатининг чиқитлари (куйиндилари) ерга солинганда улар тупроқ учун мисли, рухли, кобальтли ва молибденли микроўғитлар вазифасини бажаради. Баъзан бу элементларнинг тузларидан ҳам микроўғитлар сифатида фойдаланилади.

V.4. МИШЬЯК

Белгиси — As. Z = 33, электрон конфигурацияси KLM $4s^24p^3$. Табиий мишъякнинг фақат битта изотоп ^{75}As бор.

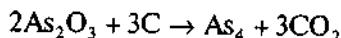
Мишъякнинг бир неча радиоактив изотоплари олинган бўлиб, улардан ^{75}As (ярим емирилиш даври 26,8 кун) нишонли атом сифатида ишлатилади.

Мишъякнинг As_2S_3 ва As_4S_4 таркибли бирикмаларидан қадимги замонлардан бери одамлар бўёқ ва дори-дармон тайёрлаш учун фойдаланишган. Мишъякнинг мустақил кимёвий элемент эканлигини дастлаб 1789 йилда Лавуазье исбот қилган. «Арсеник» юонча «кучли» демакдир. Унинг энг муҳим минераллари жумласига арсенопирит — FeAsS , мишъяк пирити FeAs_2 , реальгар — As_4S_4 , ауритигмент — As_2S_3 лар киради.

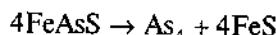
Оқар сувда ҳам жуда оз микдорда мишъяк бирикмалари бўлади.

Мишъяк минераллари Швецияда, Норвегияда, Россия ва бошқа МДХ да (Шарқий Сибирь, Ўзбекистон) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Олиниши. Мишъяк минералларидан ва полиметалл сульфид рудалардан аввал As_2O_3 ҳосил қилинади; сўнгра уни кокс билан қайтарилади:



Ундан ташқари арсинопиритни куйдириш билан ҳам мишъяк олинади:



Буғ ҳолида ажralиб чиқсан мишъяк совитиб қаттиқ ҳолатга ўтказилади.

Мишъяк олишда ва у билан ишлашда хавфизлик техникасига алоҳида аҳамият бериш керак. Мишъяк бирикмалари ошқозон ширасида эриб, одамни заҳарлайди. Шунинг учун оз микдордаги мишъяк бирикмалари билан ишлашда герметик аппаратурा, яхши вентиляция, кўзойнак, маҳсус кийим, қўлқоп ва тиббий назорат жорий этилади.

V.4.1. Мишъякнинг хоссалари

Мишъяк бир неча аллотропик шакл ўзгаришлари ҳосил қилади, улардан муҳими учта:

α -мишъяк ёки кулранг металлсизон мишъяк, унинг зичлиги $5,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Электр токини ёмон ўтказади, мўрт, сублимацияланади. 633°C да буғ босими 101,325 кПа, 817°C

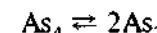
да 3,6 мПа босимда суюқланади. Кулранг мишъяк ярим-ұтқигиҳи хоссаларини намоён қилади.

β -мишъяк қора ранги аморф модда, унинг зичлиги $4,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

γ -мишъяк сариқ тусли модда, унинг зичлиги $2,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; бу модда худди оқ фосфорга ўхшаб, мишъяк буғлари тез совиганда ҳосил бўлади. Сариқ мишъяк 285°C ёки ёруғлик гъисирида кулранг мишъякка айланади. Қора мишъяк қора фосфор каби кристалланади.

Мишъякнинг атом радиуси $0,148 \text{ nm}$. Ковалент атом радиуси $0,121 \text{ nm}$. As^{3+} ион радиуси $0,092 \text{ nm}$ бўлиб, As^{5+} нинг радиуси $0,047 \text{ nm}$ дир. Мишъякнинг ионланиш потенциали $J_1 = 9,81 \text{ eV}$.

Мишъяк молекулалари буғ ҳолатида As_4 дан иборат. Юқори температурада мишъяк буғи молекулалари икки атомлидир, чунки у диссоциаланади:



800°C дан юқорида мишъяк бир атомли молекулалардан иборат. Мишъяк буғи саримсоқ ҳидини эслатади.

Одатдаги шароитда кулранг мишъякка ҳаво ҳам, сув ҳам таъсир этмайди. Лекин қиздирилганда у водород, бир қанча метали ва металлмаслар билан реакцияга киришади.

Мишъякнинг стандарт электрод потенциали $E^\circ = 0,3 \text{ V}$. Мишъяк ўз бирикмаларида $+3$, $+5$, -3 га тенг оксидланниш даражасини намоён қилади.

Мишъяк концентранган нитрат кислота билан худди металлмаслар каби реакцияга киришади:

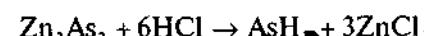


Умуман, мишъякда амфотер хосса мавжуд, лекин металлмаслик хоссалар устун туради.

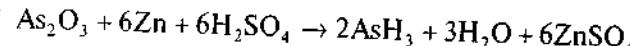
V.4.2. Мишъякнинг водородли бирикмалари

Мишъякнинг AsH_3 ва As_2H_4 таркибли гидридлари маълум.

Арсии AsH_3 металл арсенидларга HCl таъсир эттириб олинади:



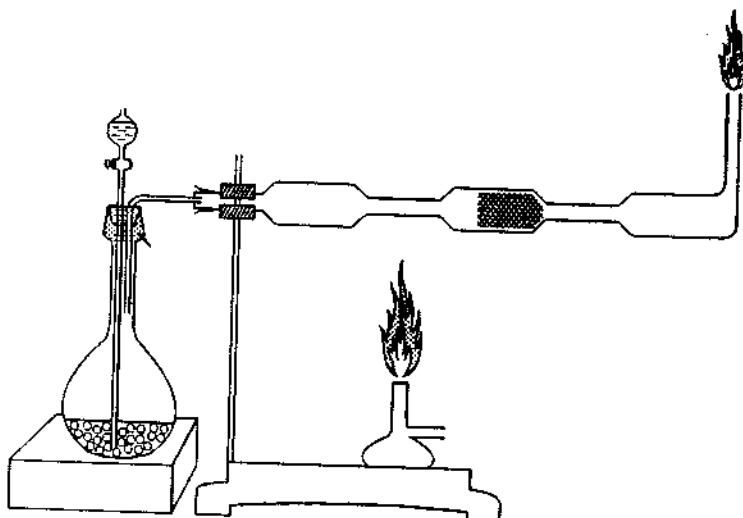
Ундан ташқари мишъяк бирикмаларига атомлар водород таъсир этганида ҳам AsH_3 ҳосил бўлади:



Арсин рангсиз газ, ниҳоятда заҳарли, $-113,5^{\circ}\text{C}$ да музлайди ва -55°C да қайнайди. У 230°C да парчаланади. Арсин эндотермик модда. У фосфинга нисбатан бекароп. AsH_3 кучли қайтарувчи. У сув ва кислоталар билан реакцияга киришмайди, NH_3 ва PH_3 лар бундай реакцияларга киришар эди.

Арсиннинг осон ҳосил бўлиши ва тез парчаланишидан фойдаланиб, бирор модда таркибида мишъяк борлигини Марш усулида аниқлаш мумкин. Бунинг учун икки оғизли шиша колбага тоза рух метали ва мишъяк борлиги синаландиган модда солинади, колбага ўрнатилган томизгич воронкага H_2SO_4 ёки HCl эритмаси қўйлади. Колбанинг иккинчи оғизига кальций хлорид тўлдирилган идиш сўпоқ най билан бириктирилади; найнинг уни очиқ бўлади. Арсин ғуллашадиган колбага кислота туширилади (V.5-расм).

Колбада ҳосил бўлган атомар водород мишъяк бирикмасини қайтаради ва AsH_3 ҳосил қиласди. Бу газ ортиқча водород билан бирга кальций хлоридли найдан ўтиб сўпоқ



V.5-расм. Жуда оз миқдорда мишъяк бирикмаларини тутган намунани анализ қилиш ускунаси.

найга боради. Сўпоқ найнинг учидан чиқаётган газ ёндирилади. Агар газлар аралашмаси таркибида AsH_3 бўлса, яланга кўқимтири тусда бўлиб, оқ тутун (As_2O_3 , буғлари) ҳосил бўлади. Агар газлар аралашмасини сўпоқ найнинг ўргасида қиздирилса, AsH_3 парчаланади, ҳосил бўлган мишъяк сўпоқ найнинг ички деворининг совук қисмida қора ранг (мишъяк қўзгуси)ли дое шаклида ёпишиб қолади.

Мишъякнинг водород билан яна бир ҳосиласи — рангсиз газ диарсин As_2H_4 маълум. Уни олиш учун арсин AsH_3 , ни қайта-қайта милтилилаган электр учкунли найчадан ўтказиш лозим. Бу модда -100°C да қаттиқ ҳолатда бўлганида ҳам (As_2H_6) (қизғиши сариқ рангли) оддий шароитда водородга ва AsH_3 га парчаланади.

Арсин суюлтирилган аммиакда эритилган натрий билан реакцияга киришиб натрий дигидроарсенидни NaAsH_2 ҳосил қиласди.

Арсиннинг қаттиқ ҳолдаги таркиби AsH_x ($0,5 < x < 1$) бўлган гидриллари бор эканлиги ҳақида маълумотлар адабиётда бор.

V.4.3. Мишъякнинг галогенли бирикмалари

Мишъякнинг галогенли бирикмаларидан энг муҳими оқ рангли мишъяк(III) хлорид мишъякнинг хлор атмосферасида ёнишидан ҳосил бўлади.

Мишъякнинг галогенли бирикмаларининг баъзи физик хоссалари қўйидаги жадвалда келтирилган:

| Формуласи | Агрегат ҳолати | Ранг | Суюқланиш температураси, $^{\circ}\text{C}$ | Қайнаш температураси, $^{\circ}\text{C}$ | ΔH_{298}° кЖ моль $^{-1}$ |
|-----------------|----------------|---------|---|--|--|
| AsF_5 | газ | рангсиз | -78,9 | -5,94 | 1236,7 |
| AsF_3 | суюқлик | рангсиз | -5,95 | +57 | 957,0 |
| AsCl_3 | қаттиқ | рангсиз | -79,8 | -53,2 | — |
| AsCl_3 | суюқлик | рангсиз | -16 | +130 | 315,5 |
| AsBr_3 | қаттиқ | рангсиз | +31,2 | +221 | 199,0 |
| AsI_3 | қаттиқ | қизил | +142 | +414 | 64,8 |

AsCl_3 — гигроскопик, осон буғланувчан, рангсиз заҳарли суюқлик; баъзи анорганик моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади.

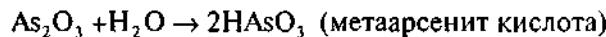
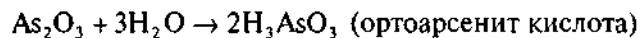
Мишъякнинг барча галогениллари сувда гидролизланади, улар NH_3 , SiCl_4 каби моддаларни ўзига қўшиб олиш қобилиятига эга.

V.4.4. Мишъякнинг кислородли бирикмалари

Улар учта: As_2O_3 , As_2O_5 ва As_2O_4

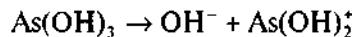
Арсенит ангидрид As_2O_3 ёки «оқ мишъяқ» соф мишъяқ ёнгандага таркибидаги мишъяқ бўлган рудалар куйдирилганда ҳосил бўлади. 800°C дан паст температурада оқ мишъяқ As_2O_6 таркибга эга. У жуда заҳарли модда; $d = 3,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Киздирилганда суюқланмай буғланиб (сублимацияланиб) кетади.

As_2O_3 сувда эриб орто- ва мета- арсенит кислоталарни ҳосил қиласди.

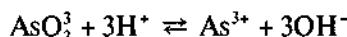


Бу икки кислота ниҳоятда кучсиз кислоталар жумласига киради.

Арсенит кислота ҳам амфотер хоссаларини намоён қиласди. Унинг эритмада диссоциланишини қўйидагича ёзиш мумкин:



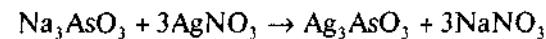
Унинг кислота тарзида диссоциланиш константаси $K = 4 \cdot 10^{-10}$ бўлса, асос тарзидаги диссоциланиш константаси $K = 1 \cdot 10^{-14}$ дир. Агар H_3AsO_3 асосан учинчи босқич билан диссоциланади деб фараз қилсан, эритмадаги ионлар орасида қўйидаги мувозанат қарор топади:



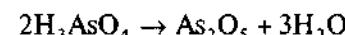
Эритмада водород ионларининг концентрацияси ошганда бу мувозанат ўнгга, OH^- ионлари концентрацияси ошганида эса чалга силжийди:

Арсенит кислота уч негизли бўлгани учун уч хил арсенитлар ҳосил қиласди. Унинг CaHAsO_3 таркибли тузи чигиртказига қарши курашишда ишлатилади. Метаарсенит кислотанинг яшил тусли мис тузи $\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ «Шееле кўки» номи билан юритилади.

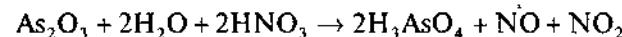
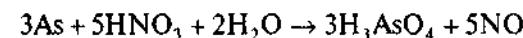
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ таркибли тузи яшил тусли «Париж кўки» — экин зараркундаларига қарши курашишда ишлатилади. Натрий арсенит кумуш нитрат билан сариқ чўкма беради (сифат реакцияси):



Мишъяқ(V) оксид ёки арсенат ангидрид As_2O_5 . Бу модда мишъякнинг ҳавода ёнишидан ҳосил бўлмайди. Уни олиш учун арсенат кислотани қиздириб, таркибидаги сув йўқотилади:

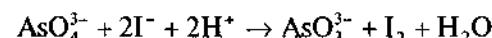


Арсенат кислотанинг ўзини эса мишъякни нитрат кислотада эритиши ёки арсенит ангидридни нейтрал шароитда оксидлаш орқали олинади:



Мишъяқ(V) оксид рангсиз аморф модда, $d = 4,086 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. У 315°C да As_2O_5 билан O_2 га ажралади. Сувда яхши эрийди (100 g сувда 16°C да 150 g эрийди). Бу ангидридга уч кислота мувофиқ қиласди. Улар орто- мета- ва пиро-кислоталардир.

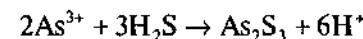
Орто-арсенат кислота H_3AsO_4 ўртача кучга эга бўлган уч негизли кислотадир. Унинг учун $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$ ва $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$. Орто-арсенат кислота кислотали мухитда оксидловчи хоссаларини намоён қиласди, масалан KI ни I_2 га қадар оксидлайди:



Бу реакциянинг мувозанати кислотали мухитда кескин ўнг томонга силжийди, нейтрал ва ишқорий мухитда аксинча, чап томонга силжийди. У ҳолда арсенит арсенатга қадар оксидланади.

V.4.5. Мишъякнинг сульфидлари

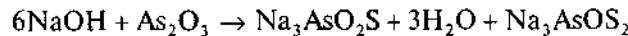
Мишъяқ олтингугурт билан As_2S_3 , As_2S_5 , As_4S_4 ҳосил қиласди. Мишъяқ(III) сульфид As^{+3} га эга эритма орқали кислотали мухитда H_2S ўtkазиш натижасида чўкма ҳолида ҳосил бўлади:



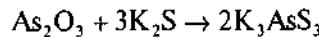
Чүктириб олинган мишъяк(III) сульфид сувда, кислоталарда (хатто концентрланган HCl да) эритмаслиги сабабли, бу мода заҳарсиздир. У 310 °C да суюқланади ва 707 °C да қайнайди(вакуумда). Мишъяк(III) сульфид буглари As_4S_6 таркибли димер молекулалардан иборат.



Мишъяк(III) сульфид ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг сульфиллари эритмасида яхши эрийди. Ишқор эритмаларида As_2S_3 эриганда $\text{AsO}_2\text{S}^{3-}$ ва AsOS^{3-} таркибли оксо- тиоарсенитлар ҳосил бўлади:

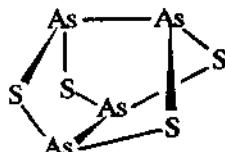


Ишқорий металларнинг сульфиллари эритмаларида As_2S_3 тиоарсенитга айланади:



Тиоарсенитлар кислота таъсирида парчаланиб As_2S_3 , H_2S ажратиб чиқаради.

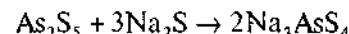
Реальгар As_4S_4 табиятда қизғиши-қовоқ рангли моноклиник кристаллар ҳолида учрайди. Уни мишъяк(III) оксидни олтингуругт билан қиздириш орқали ҳам олиш мумкин. У 450 °C да парчаланмасдан буғланади:



Реальгарнинг селитра билан аралашмаси оқ нур тарқатиб ёнади, шу сабабли реальгар мушакбозлиқда ишлатилиди.

Мишъяк (IV) сульфид As_2S_5 (аслида As_4S_{10}) сарик рангли қаттиқ модда. Кучсиз кислота қўшилган арсенатлар эритмасига H_2S гази юборилганда сарик чўкма ҳолида ҳосил бўлади. Агар эритмада кислота кўп бўлса, беш валентли мишъяк қисман қайтарилиб уч валентли ҳолатга ўтиши мумкин. У ҳолда As_2S_5 билан As_2S_3 нинг аралаш чўкмаси ҳосил бўлади.

As_2S_5 қиздирилса, As_2S_3 ва S га ажралади. As_2S_5 ишқорий металларнинг сульфиллари ва аммоний сульфид эритмасида эриб тиоарсенатларга айланади:



Тиоарсенатларга мувофиқ келадиган тиоарсенит кислота H_3AsS_4 бекарор мoddadir. Шунинг учун тиоарсенатлар кислоталар таъсирида парчаланади.

Мишъякнинг қўлланиши: сочма ўқ тайёрланадиган қўрғинча 0,5–1% мишъяк қўшилганда суюқ қотишманинг сирт таранглиги ортиб сочма ўқ сферик шакли (шар) ҳолида ҳосил бўлади ва унинг қаттиқлиги ошади. Мишъякнинг баъзи металлик қотишмалари антифрикцион ва матбаа қотишмаси таркибиға киради. Асосан мишъяқдан унинг бирикмалари тайёрланади. Унинг баъзи бирикмалари қишлоқ хўжалик зараркунандалари билан курашишда ишлатилиди 1960-йиллардан бошлаб мишъяк бирикмалари ярим-ўтказгичлар техникасида кенг қўлланиладиган бўлди.

V.5. СУРЬМА

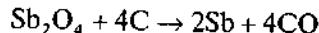
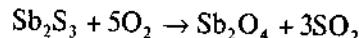
Белгиси — Sb. Z=51; электрон конфигурацияси KLM $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2 5p^3$; табиий сурьма иккита барқарор изотопдан иборат: улардан бири ^{121}Sb (57,25 %) ва иккинчиси ^{123}Sb (42,75 %). Сурьманинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган бўлиб, улардан ^{122}Sb , ^{124}Sb ва ^{125}Sb муҳим аҳамиятга эга.

Сурьма инсониятга қадим замонлардан бери маълум. Шарқ мамлакатларида милоддан 3000 йиллар чамаси олдин сурьмадан турли идишлар тайёрланган. Сурьманинг табиий минаралари — сурьма ялтироғи (Sb_2S_3) қадим замонлардан бери пардоз воситаси бўлиб келган. «Сурьма» номи ҳам ана шундан келиб чиққан. Ундан ташқари сурьманинг баъзи бирикмалари дори-дармон сифатида ишлатилган. Алкимёгарлар сурьмани хомаки олтин билан қиздириб, олтинни бошқа металлардан тозалай олганлар. Шунинг учун алкимёгарлар сурьмани «металларни ейувчи бўри» деб атаганлар. Сурьманинг иккинчи номи «антимон» сўзининг келиб чиқиши тарихи қуйидагича: монах Василий Валентен 1604 йилда бетоб монахларни тузатиш мақсадида уларга сурьма бирикмаларини бериб кўрган; сурьма бирикмаларини истеъмол қилган монахлар тузалиш ўрнига ҳалок бўлганлар. Шундан кейин сурьма «монахларнинг душмани», яъни «антимон» деб аталган.

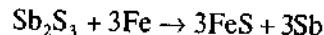
Суръма бирикмалари қадим замонлардан бери маълум бўлганлиги сабабли унинг баъзи ҳосилалари учун эски номлари сақланиб келади. Масалан, унинг актив металлаф билан ҳосил қылган бирикмалари MeSb (Sb нинг оксидланниш даражаси —3) **антимонидлар** (улардан баъзилари — AlSb , GaSb , InSb лар яримутказгич хоссалари мұхимдир), оксидланиш даражаси +3 бўлган бирикмаларининг сувда гидролизланиш маҳсулотларида оксидланиш даражаси +1 бўлган катиони — SbO^+ ни тутган тузлари **антимониллар**, ва ниҳоят, суръма кислотасининг тузларини эса **антимонатлар** деб аташ ҳозирги вакътларгача сақланиб келади.

Суръманинг табиятда учрайдиган мұхим бирикмалари **суръма ялтироғи** Sb_2S_3 , **брейтгауптит** NiSb , **дискразит** Ag_2Sb лардир. Шунингдек, суръма табиий ҳолда ҳам учрайди. Суръма бирикмалари асосан қүрғошин, мис, кумуш ва бошқа металларнинг сульфидлари билан бирга, масалан, $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$; $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ лар ҳолида учрайди. МДХ да суръма рудалари Қозогистон, Шарқий Сибирь ва Марказий Осиёда (масалан, Қадамжойда) Арабистонда учрайди.

Олиниши. Суръма олиш учун суръма ялтироғини ҳавода қиздириб, ҳосил бўлган оксид писта кўмир (кокс) билан қайтарилади:



Бундан ташқари суръма ялтироғи темир билан қиздирилганда ҳам суръма ҳосил бўлади:



V.5.1. Суръманинг хоссалари

Суръма икки шакл ўзгаришда мавжуд бўлиб, уларнинг бири металл ҳолда, иккинчиси эса металлмас кўринишга эга. У сарик рангли, ниҳоятда бекарор бўлгани учун суръма деганда фақат металлсизмон модификациясини тушуниш керак. Суръма кумуш каби оқиш металл; у мўрт, уни ҳатто ҳавончада туйиш мумкин. Унинг зичлиги $6,69 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, суюқланиш температураси $630,5^\circ\text{C}$, қайнаш температураси 1635°C . Ионланиш потенциали $I_i = 8,64 \text{ эВ}$; металл ҳолда

атом радиуси $0,161 \text{ нм}$, Sb^{5+} ион радиуси $0,062 \text{ нм}$. Суръма электр токини ёмон ўтказади. Суръма электрманфийлик жадвалида металлар жумласига киритилган бўлса ҳам, кимёвий жиҳатдан унда металл хоссалари яққол ифодаланган эмас. Унинг стандарт электрод потенциали ($E_{\text{Sb}/\text{Sb}^3}^0 = 0,2 \text{ В}$) мусбат қийматга эга.

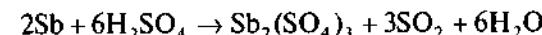
Суръма одатдаги температурада ҳавода барқарор модда; лекин $500\text{--}600^\circ\text{C}$ гача қиздирилганда ёниб оқ рангли Sb_2O_3 , ҳосил қилади. Суръма галогенлар билан SbCl_3 , SbBr_3 , SbI_3 , SbF_3 , SbCl_5 , SbF_5 ларни ҳосил қилади. Хлор тўлдирилган цилиндрга суръма қукуни солинса, у одатдаги температурада ёниб хлорда ёниб кетади.

Суръма олтингугурт ва селен билан қиздирилганда Sb_2S_3 ва Sb_2Se_3 ҳосил бўлади.

Суръма азот билан реакцияга киришмайди; кўпчилик металлар билан қотишмалар ҳосил қилади. Таркибида $72,7\%$ Pb , 20% Sb , $7,3\%$ Sn тутган қотишма матбаа қотишмаси номи билан машҳур.

Актив металларнинг суръмали қотишмаларида ўша металл билан суръма орасида интерметалл бирикмалар ҳосил бўлади. Ҳатто никель, кумуш, қалай ҳам суръма билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Сув одатдаги шароитда суръмага таъсир этмайди. 500°C дан юқорида сув буғи суръмани аста-секин оксидлайди. Хлорид кислота ва суюлтирилган сульфат кислота суръмага таъсир этмайди. Агар суръма концентранган сульфат кислота билан қиздирилса, эриб кетади:



Концентранган ва суюлтирилган нитрат кислота суръмани оксидлаб уч, ҳатто беш валентли ҳолатга ўтказади:

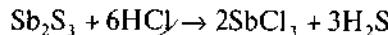


Суръма ўз бирикмаларида +3 ва +5 оксидланиш даражаларини намоён қилади. Беш валентли суръма бирикмалари кислотали мұхитда оксидловчи хоссаларига эга.

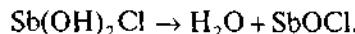
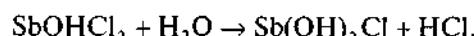
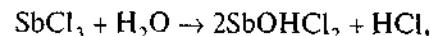
Суръманинг водородли бирикмаси. Суръма гидриди SbH_3 (стивин) — рангсиз, бадбўй ва жуда заҳарли газ. Кучли қайтарувчи хоссаларига эга. SbH_3 атомар водороднинг суръма бирикмаларига таъсир қилишидан ҳосил бўлади. Ундан ташқари, суръманинг магнийли қотишмасига кислоталар

таъсир этганида ҳам SbH_3 ҳосил бўлади. SbH_3 , да суръма билан водород орасида типик ковалент боғланиш мавжуддир. SbH_3 , нинг ҳосил бўлиши ва қиздирилганда осон парчаланишига асосланниб суръма Марш усулида аниқланади.

Суръма галогениidlари. Суръма галогениidlаридан $SbCl_3$, суръма ялтиргини хлорид кислотада эритиб олинади:



$SbCl_3$ мишъяк(III) хлорид каби суюқлик эмас, $73,4^{\circ}C$ да суюқланадиган қаттиқ модда, у суръма мойи деб ҳам аталади. Бу модда CS_2 да эфирда яхши эрийди. $SbCl_3$, сувда қисман эрийди. Эритма суюлтирилганида гиролизга учраб, чўкма ҳосил қиласди:



Кислотали муҳитда бу реакция мувозанати чап томонга силжиб, чўкма эриб кетади. Гиролизнинг асосий маҳсулоти $SbOCl$ антимонил хлориддир.

$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ таркибли туз — калий антимонил тартрат — тиббиётда қайт қилдирувчи дори сифатида ишлатилади.

$SbCl_3$, ишқорий металларнинг галогениidlари билан координацион бирикмалар ҳосил қиласди, масалан, $Na_3[SbCl_6]$. Суюқлантирилган (сувсиз) $SbCl_3$, нинг диэлектрик константаси ($E=33,2$) ва диполь моменти анча катта ($\mu=1,07$ Кл.м.) бўлганлиги сабабли кўпчилик тузлар бу суюқликда диссоциланади. Суюқлантирилган $SbCl_3$ нинг криоскопик константаси жуда катта ($K=18,4$) бўлгани учун у баъзи моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда эритувчи сифатида ишлатилади. Ундан ташқари $SbCl_3$, тўқимачилик саноатида хуруш сифатида ишлатилади: ўқ отар куролларининг стволини занглашдан сақлаш учун уни аввал $SbCl_3$, билан қорайтирилади; бу жараён вақтида металлнинг сирти юпқа суръма қавати билан қопланади.

Суръма(V) хлорид $SbCl_5$. Суюқлантирилган $SbCl_3$ га хлор юбориш натижасида ёки суръманинг хлор билан бевосита бирикишидан $SbCl_5$, ҳосил бўлади. Бу модда хлороформда ва хлорид кислотада эрувчан рангсиз суюқлик; у баъзи

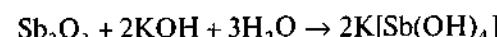
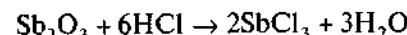
молекуларга ўзиппинг бир қисм хлорини бериб, уларни хлорлийди. $SbCl_4$ ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекслар (масалан $K[SbCl_6]$) ҳосил қиласди.

Суръма(V) хлорид катализаторлик хоссаларига ҳам эга. Масалан, метан билан хлордан CCl_4 олишда катализатор сифатида ишлатилади.

V.5.2. Суръманинг кислородли бирикмалари

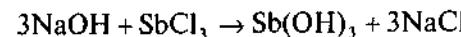
Уч валентли суръма оксиди ва гидроксиди. Суръма оксид(III) Sb_2O_3 (ёки Sb_4O_6) суръманинг ҳавода ёнишида ҳосил бўлади. У кўп жиҳатдан Al_2O_3 га ўхшайди. Унинг куб на ромб кўринишидаги иккита шакл ўзгариши маълум. Унинг куб шаклидаги структураси димер молекулалардан тузилган, ромб шаклидаги структураси полимер тузилишга эга. Sb_2O_3 қиздирилганда Sb_2O_4 га айланади. Sb_2O_3 сувда эримайдиган оқ тусли куқун, $d = 5,2 - 5,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 656°C да суюқланади, 1456°C да қайнайди.

Sb_2O_3 амфотер оксид бўлиб, унда асос хоссалари устун туради. У хлорид кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади:



$K[Sb(OH)_4]$ — антимонит дегидратланган ҳолда $KSbO_2$ кўринишида ёзилади.

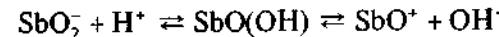
Суръма(III) гидроксид $Sb(OH)_3$ суръманинг сувда эрийдиган тузларига ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади:



Суръма(III) гидроксид ўзидан бир қисм сув йўқотиб, антимонил гидроксидга айланади:

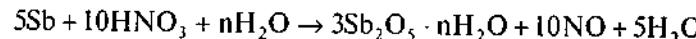


Антимонил гидроксид ҳам амфотер модда. У ҳам кислота, ҳам асос тарзида диссоциланади:

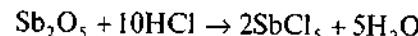


H_2SbO_2 — метастабил ёки метаантимонит кислота деб аталади.

Сурьма(V) оксид Sb_2O_5 . Сурьмага концентранттан нитрат кислота таъсири эттирилганда турли даражада гидратланган сурьма(V) оксид («антимонат кислота») ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган «антимонат» кислотани сувсизлантириш натижасида сурьма(V) оксид олинади. Sb_2O_5 сувда ёмон, хлорид кислота ва ишқорларда яхши эрийди.



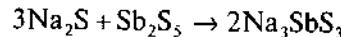
Sb_2O_5 куб тузилишга эга бўлган оч-сариқ кристалл модда; $d = 7,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 357°C га қадар барқарор, бундан юқори температурада парчаланиб Sb_2O_4 га айланади. Бу модда таркибидаги сурьма атомини уч ва беш валентли деб тушумоқ керак: Sb_2SbO_4 .

Сурьма(V) оксид дори-дармон тайёрлашда, бўёқ, резина, тўқимачилик саноатларида, «неон» лампаларнинг ич томонига суркаладиган люминесцент қопламалар учун ишлатилади. Сурьма(V) оксидга бир нечта антимонат кислота мувофиқ келади; **гексагидроксоантимонат кислота** $H[Sb(OH)_6]$ — ортоантимонат кислота деб аталади. Бу кислота кучсиз кислоталар жумласига киради. $K[Sb(OH)_6]$ — калий антимонатнинг сувдаги эритмаси натрий ионини чўқтириш учун ишлатилади, чунки натрий антимонат $Na[Sb(OH)_6]$ сувда кам эрувчан мөддадир.

Пироантимонат $H_4Sb_2O_7$ ва **метаантимонат** $HSbO_3$ кислоталарнинг тузлари маълум.

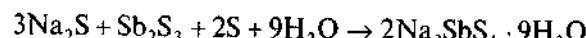
Сурьма сульфидлари. Сурьманинг иккита сульфиidi бор: Sb_2O_3 ва Sb_2O_5 . Улар сувда ёмон эрийди.

Сурьма(III) сульфид ишқорий металларнинг сульфидлари билан **тиоантимонитлар** ҳосил қиласиди:



Сурьма(V) сульфид каучукни вулқонлаштиришда ишлатилади, бунда ҳосил бўлган резина қизил ранги бўлади.

Техникада Sb_2O_5 олиш учун сурьма(III) сульфид, натрий сульфид ва олтингугурт аралашмаси сув билан реакцияга киритилади:



Ҳосил бўлган туз сульфат кислота таъсиридан парчаланиб, Sb_2O_5 ни ҳосил қиласади.

V.6. ВИСМУТ

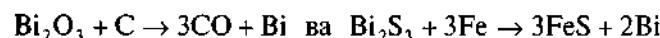
Белгиси — Bi, Z=83. Барқарор изотопининг масса сони 209 (табиатдаги висмутнинг ҳаммаси шу изотопдан иборат).

Электрон конфигурацияси KLMNO $6s^26p^3$. Висмут ва унинг бирикмалари Европада (XV аср) алкимёгарларга маълум эди. Лекин уни сурьма, қалай ёки қўрошиннинг бир тури деб қаралган. Унинг мустақил кимёвий элемент эканлиги XVIII асрнинг ўрталарида исботланди. Табиатда висмут минераллари айrim ҳолда ва қўрошин, қалай, мис, кумуш, никель, вольфрам рудаларига аралашган ҳолда учрайди. Ер пўстлогидаги висмутнинг миқдори $2 \cdot 10^{-5}\%$ га тенг.

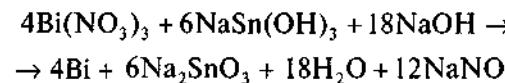
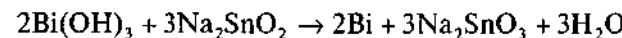
Висмут минералларидан энг муҳимлари Bi_2S_3 — **висмут ялтироғи** ва Bi_2O_3 , — **висмут охрасидир**.

Висмут минераллари Боливия, Австралия ва МДҲ да (Шарқий Сибирь, Ўзбекистон ва Қозогистонда қўрошин рудаларига аралашган ҳолда) учрайди.

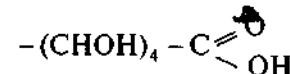
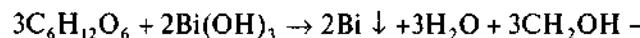
Висмут олиш учун унинг оксиди кўмир билан ёки сульфиidi темир билан қайтарилади:



Висмут ҳосил қилиш учун яна қуйидаги реакциялардан фойдаланилади:



Ниландер реакцияси билан висмут ҳосил қилиш учун глюкозанинг 1% ли эритмасидан 2 мл олиб, унга Ниландер реактиви [Сегнет туси + $Bi(NO_3)_3$] қўшилади ва 1—2 минут қайнатилади. Вакт ўтиши билан қора чўқма ҳосил бўлади. Реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



Хоссалари. Висмут — мүрт, күкимтири-қызил рангли металл. 271°C да суюқланади ва 1559°C да қайнайды; зичлиги $9,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; висмутнинг атом радиуси $0,182 \text{ нм}$.

Висмут электр токини ёмон ўтказади. Унинг солиштирма қаршилиги кумушникига қараганда қарийб 70 марта катта. Висмут аномал диамагнит хоссага эга; унинг электрга қаршилиги магнит майдонида ошиб кетади.

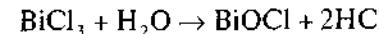
Висмут пассив элемент, у ҳавода ҳам, сувда ҳам ўзгартмайди. Висмут нитрат кислотада ва қайноқ сульфат кислотада эрийди. Висмутни чўғ ҳолатига қадар қиздирилса, у ёниб висмут(III) оксид Bi_2O_3 га ўтади. Висмут юқори температурада галогенлар ва олтингурут билан бевосита бирекади. Висмут паст температурада суюқланадиган қотишмалар олиш учун ишлатилади. Масалан, 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn ва 12,5% Cd дан иборат Буд қотишмаси $60,5^{\circ}\text{C}$ да; 50% Bi, 26,5% Pb, 13,5% Sn ва 10% Cd дан иборат Липовиц қотишмаси 70°C да; 50% Bi, 30% Pb, ва 20% Sn дан иборат Розе қотишмаси $91,6^{\circ}\text{C}$ да суюқланади. Булардан ташқари, висмутнинг яна $39,5^{\circ}\text{C}$ да суюқланадиган қотишмаси (36,4% Bi, 28% Pb, 5,6% Cd ва 30% Hg) ҳам бор.

Висмут ўз бирикмаларида +3, +5, -3 га teng оксидланыш даражалар намоён қиласи. Висмутда металлик хосса анча кучли ифодаланганилиги сабабли у BiO^{+} таркибли барқарор висмут иксикатионини ҳосил қиласи. Бу катионнинг барча галогенидлари олинган (масалан, BiOCl , BiOBr). Висмут гидрид BiH_3 (висмутин) бекарор модда. Висмут гидрид магний билан висмут қотишмасига хлорид кислота таъсиридан ҳосил бўлади. Висмут гидриднинг парчаланишини худди AsH_3 даги каби «кузгу» ҳосил бўлишидан аниқ кўриш мумкин (Марш усулини эсланг).

Висмут(III) оксид Bi_2O_3 сарғиш куқун; $d=8,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; у бир неча полиморф модификациялар ҳосил қила олади. У экзотермик бирикма ($\Delta H^\circ=-578,2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$). Висмут(III) оксид кислоталарда яхши эрийди. Бу эритмага ишқор таъсир эттирилса, оқ висмут(II) гидроксид чўқади; бу модда тезда BiO(OH) таркибли висмут(III) оксигидратга ўтади.

Висмут(III) сульфид Bi_2S_3 табиатда учрайди; висмут билан олтингурутнинг ўзаро бевосита бирикмалардан ҳосил бўлади. У яшил кристалл модда. Висмут(III) сульфид тиобирикмалар ҳосил қилмаслиги билан As_2S_3 ва Sb_2S_3 дан фарқ қиласи.

Сувда эрувчан висмут(III) тузлари гидролизланганда қишини эрувчан висмутнинг оксобирикмалари ҳосил бўлади;



Висмут(III) фторид — куб шаклидаги оқ кристалл модда $d=5,32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; 725°C да суюқланади, сувда жуда оз эрийди.

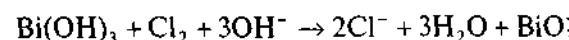
Висмут(III) хлорид — висмутни зар сувидаги эритиш билан олинади. У оқ рангли модда, 232°C да суюқланади ва 447°C да қайнайди, зичлиги $4,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Висмут(III) хлорид ҳаво нами таъсирида BiOCl га ўтади. Ишқорий металларнинг хлоридлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қиласи, масалан, $\text{K}[\text{BiCl}_4]$.

Висмут(III) бромид BiBr_3 , ўз хоссалари билан висмут(III) хлоридга ўхшайди; у 217°C да суюқланади ва 460°C да қайнайди ($d=5,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

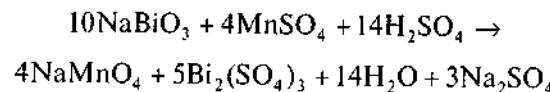
Висмут(III) йодид BiI_3 , тўқ жигарранг қаттиқ модда, ўз хоссалари билан висмут(III) хлоридни эслатади, лекин сувда эрийди. Унинг суюқланиш температураси 500°C га яқин ($d=5,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Фақат сув билан қайнатилганда BiOI га айланади. BiI_3 нинг тўқ жигарранг бўлишига сабаб, катта радиусли йод ионига Bi^{3+} катиони кучли кутбловчи таъсирини кўрсатишидир.

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — висмут нитрат — висмутнинг нитрат кислотадаги эритмасини буғлатиш натижасида ҳосил бўлади. Бу модданинг гидролизланиши ёки қиздирлиши натижасида висмут иксикатиони BiONO_3 пайдо бўлади. BiONO_3 тиббиётда ошқозон касалликларини даволашда дори сифатида ишлатилади.

Висмутнинг оксидланиш даражаси +5 бўлган бирикмалари оксидланиш даражаси +3 бўлган бирикмаларидан (кучли оксидловчилар таъсирида) ҳосил бўлади:



Bi_2O_3 оксидланганида ҳам висмут(V) бирикмалари ҳосил бўлади. Агар Bi_2O_3 натрий пероксид билан бирга суюқлантирилса, NaBiO_3 ҳосил бўлади. Агар NaBiO_3 га кучли нитрат кислота кўшилса, висмут(V) оксигидрат $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ пайдо бўлади. Висмут(V) нинг кислородли кислоталари эркин ҳолда олинган эмас. Висмут(V) бирикмалари кучли оксидловчилардир. Масалан, NaBiO_3 кислотали мұхитда MnSO_4 ни оксидлаб NaMnO_4 га ўтказади:



BiF_5 висмут(III) фторидга фтор таъсиридан ёки суюқ висмутни 500°C да қиздириб фтор юбориш натижасида ҳосил бўлади.

BiF_5 , 550°C да сублиматланади; у иғнасимон рангиз кристалл модда. BiF_5 ишқорий металларнинг фторидлари билан комплекслар ҳосил қиласи, масалан, $\text{K}[\text{BiF}_6]$.

Ишлатилиши. Висмут металл ҳолида магнит майдони кучланишини ўлчайдиган асбоблар ясаш учун қўлланилади. Висмут ажойиб физик хоссалари (чунончи, паст температурада суюқланиши, сув, туз ва органик моддаларга қараганда иссиқни яхши ўтказиши, мустаҳкамлиги, нейтронларни қамраб олиш учун кесма юзаси катта бўлгани)-га асосланиб, ядро реакторларида **иссиқ ташувчи** восита сифатида қўлланилади. Висмутнинг жуда кўп органик бирикмалари тиббийтда ишлатилади.

Мишъяқ, суръма ва висмут бирикмалари (айниқса улар учга тенг оксидланиш даражасини намоён қилганда) заҳарлидир. Булар ичida энг заҳарлиси мишъяқ(III) бирикмалари бўлиб, арсин (AsH_3) жуда ҳам хавфлидир. Бирор киши мишъяқ бирикмалари билан заҳарланиб қолса, унга янги тайёрланган темир(III) гидроксид суспензиясини ичириш керак. Бу суспензияни тайёрлаш учун темир(III) тузи эритмасига магний гидроксид кукуни солиб аралаштирилади.

Лекин мишъякнинг жуда оз миқдори организмнинг қон ишлаб чиқаришига ёрдам беради ва организмнинг ҳаёт фаолиятини кучайтиради.

V.7. ҚИШЛОҚ ХЎЖАЛИК ЗАРАРКУНДАЛАРИГА ҚАРШИ ИШЛАТИЛАДИГАН КИМЁВИЙ МОДДАЛАР

Бундай моддалар зараркундаларга қарши биологик чоралар билан бир қаторда ишлатилади. Бундай моддаларни **пестицидлар** деб ҳам номланади. Пестицидлар микробиологиярга, одамлар ва ҳайвонлар ҳаёти учун ёки қишлоқ хўжалигида зарарли бўлган ўсимликларга ёки ҳашаротларга қарши курашиш мақсадида ишлатилади. Бундай моддалар бир неча группани ташкил этади.

Инсектицидлар зарарли ҳашаротларни, уларнинг тухумини ва личинкаларини ўлдирувчи модалар гурухини ташкил этади. Баъзилари ўсимлик ва ҳайвонларнинг каналарини (инсектоакарицидлар), ўсимлик бити-шира (официдлар), нематодларни ўлдириш учун қўлланилади. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар қаторига кальций ва қўрғонини арсенатлари, Na_3SiF_6 , органик моддалардан баъзилари (тигетринлар, никотин, анабазин) ҳам ишлатилади. Органик моддалардан энг муҳимлари фосфорорганик бирикмалар (хлорофос, бензофосфат, карбофос, фосфамид), хлор тутган бирикмалар (γ -гексахлорциклогексан, гептаклор, метоксихлор ва бошқалар) катта аҳамиятга эга.

Фунгицидлар ўсимлик фаолиятига хавфли бўлган микроорганизмлар ва замбуругларга қарши ишлатиладиган моддалар: мис купроси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мис хлороксида $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, рух хромати ZnCrO_4 (бу модда ўрнига $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ҳам ишлатилади), формалин (чумоли аъзегиднинг 40% ли эритмаси), пентахлорфенол, мис, хром ва мишъяқ тузлари аралашмаси ҳам ишлатилади.

Зооцидлар — кемирувчи (юморонқозиқ, сичқон, каламуш) ларга қарши кураш воситаларидир. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар: рух фосфиди Zn_3P_2 ни кўшиб тайёрланган заҳарли озуқа. Бу модда кемирувчи ошқозонидаги хлорид кислота билан реакцияси натижасида кучли заҳар фосфин PH_3 ҳосил қиласи ва кемирувчи ҳалок бўлади.

Гербицидлар ёввойи ўсимликларга танлаб таъсир қиладиган заҳарли моддалардир. Анерганик моддалардан $\text{NH}_4\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4$, кальций цианамид CaCN_2 , KOCN лар, органик моддалардан феноксикислоталар, арилмочевиналар, карбаматлар, тиокарбаматлар, бензой кислота ҳосилалари, гетероциклик бирикмалар (ТошДУ проф. А. А. Зияев таклиф этган «Эдил» деб аталган бир неча моддалар аралашмасининг эритмаси шу қаторга киради) ишлатилади.

Фитонцидлар баъзи ўсимликлардан анқиб турадиган учувчан моддалар (саримсоқ пиёз, аччиқ турп, қорағат ва ҳ.к.) бактерицид хусусиятга эга. Қишлоқ хўжалик зараркундаларига қарши кураш мақсадида баъзи ўсимликлар поясидан тайёрланадиган қайнатмалар ҳам арzon, ҳам хавфсиздир.

Пестицидлардан тўғри фойдаланиш атроф муҳитни ҳимоя қилишининг асосий талабларидан бири бўлиши керак.

VI бөб ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ТҮРТИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VI. 1. ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг IV группаси ҳам икки группачадан иборат. Асосий группачага углерод C, кремний Si, германий Ge, қалай Sn ва күрғошин Pb киради. Ёнаки группачани титан Ti, цирконий Zr ва гафний Hf ташкил этади. IV группани элементлари хоссаларини ўрганишда типик элементлар группачаси (углерод, кремний), германий группачаси (германий, қалай ва күрғошин) ва титан группачаси (титан, цирконий ва гафний)га айрим тұхталыб үтәмиз. IV группанинг асосий группача элементлари ўз бирикмаларида икки хил (+2, +4) оксидланиш даражасини намоён қиласы. Углероддан күрғошиңга ўтган сайин бу элементларнинг +2 г teng оксидланиш даражаси ҳолати мустаҳкамлана боради. Углерод ва кремний факат CO ва SiO дагина +2 оксидланиш даражасига эга. Бу икки элемент ўзларининг күпчилик бирикмаларида +4 га teng оксидланиш даражада намоён қиласы.

Ge(OH)_2 , Sn(OH)_2 ва Pb(OH)_2 таркибли гидроксидлар амфотер бирикмалар бўлиб, уларнинг асос хоссалари Ge dan Pb ga томон кучайиб боради. Ge(OH)_2 нинг эритмаларида кислота тарзидан диссоциланиш кучлироқ ифодаланган бўлиб, Pb(OH)_2 эритмада кўпроқ асослар каби диссоциланади. Таркибида икки валентли германий бўлган бирикмалар кучли қайтарувчи хоссаларни намоён қиласы. Түрт валентли күрғошин бирикмалари эса кучли оксидловчи лардир.

IV группанинг асосий группачасидаги элементларнинг +4 оксидланиш даражали ионлари радиуси +2 оксидланиш даражали ионлар радиусидан кичик. Шу сабабдан Э^{+4} — O боягланиш Э^{+2} — O боягланишга қараганда анча мустаҳкам. Демак, ўз таркибида Э^{+4} — O — H группачасига эга бўлган моддалар кислота хоссаларини намоён қилмоғи лозим.

Түрт валентли углерод гидроксиди H_2CO_3 (карбонат кислота) ниҳоятда кучсиз кислотадир. H_4SiO_4 , $\text{H}_2[\text{Ge(OH)}_6]$, $\text{H}_2[\text{Sn(OH)}_6]$, $\text{H}_2[\text{Pb(OH)}_6]$ таркибли гидроксидлар янада кучсиз кислоталар хисобланади. Бу кислоталар ўз таркибидаги сувни чиқариб осонгина парчаланади; лекин улар-

нинг тузлари анча барқарор моддалардир. Ge^{+4} , Sn^{+4} ва Pb^{+4} ионлари ўзларининг ташқи қаватида 18 электрон бўлгани учун уларга мувофиқ гидроксидларнинг кислоталик хоссалари C — Si — Ge — Sn — Pb қаторида ниҳоятда суст ўтгаради. Ge^{+4} — Sn^{+4} — Pb^{+4} — қаторида ион радиусларининг кагталашуви ниҳоятда суст боради. Гидроксидлар хоссаларининг суст ўзгариши ҳам ана шунга боғлиқдир.

IV группанинг асосий группачасида диагонал ўхшашлик мавжудлигига тұхталайлик. Чунончи, Si^{+4} ўз хоссалари билан B^{+3} га ўхшайди. Кремний ҳам, бор ҳам изополикислоталар ҳосил қиласы.

IV группанинг барча элементлари водородли бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятiga эга. Лекин бу бирикмаларнинг барқарорлиги углероддан күрғошиңга ўтган сайин камайиб боради. Чунончи, углероднинг водородли бирикмалари ниҳоятда кўп бўлгани ҳолда, кремнийда водородли бирикмалар у қадар кўп эмас, германийнинг факат бир неча, қалайнинг иккита, күрғошиңнинг эса факат битта водородли бирикмаси (ниҳоятда бекарор модда) олинган.

Бу группача элементларининг водородли бирикмаларидан биронтаси ҳам кислота хоссанасига эга эмас, бу ҳол шу элементлар ўзларининг водородли бирикмаларида юқори валентлик намоён қилишидан келиб чиқади.

Түртинчи группанинг кўшимча группача элементлари титан, цирконий ва гафний ҳам +4 га teng бўлган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг Э(OH)_4 таркибли гидроксидлари амфотер бирикмалардир. Уларнинг оксид ва гидрооксидларида кислоталик хоссалар титандан гафнийга томон сусайиб боради. Бу элементлар водород билан бирикма ҳосил қilmайди.

IV группанинг бош группача элементлари (C, Si, Ge, Sn ва Pb) нинг асосий хоссалари VI.1-жадвалда келтирилган.

Жадвалдан кўрамизки, элементларда физик хоссалар ўзгаришининг умумий йўналиш тавсифи айни қаторда кристалл структураларнинг ўзгариш хусусиятига мувофиқ келади.

Биз биламизки, модданинг қаттиқликтар даражаси ҳақида фикр юритиш учун ўша модда таркибидаги атомлар орасида мавжуд бўлган кимёвий боягланиш хусусияти-

ни билишимиз керак, чунки модданинг қаттиқлиги унинг тузилиши билан боғлиқ. Масалан, германий элементида ҳам қаттиқлик ҳам мұртлик хоссалар мавжуд бўлгани учун унда атомлар аро ковалент боғланиш мавжуд деб хулоса чиқарамиз.

VI.1- жадвал

Тўртинчи групга бош группачаси элементларнинг баъзи хоссалари

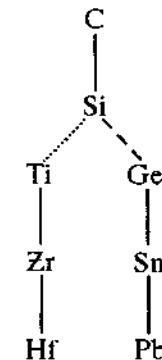
| | C | Si | Ge | Sn | Pb |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|--|
| Ер қобигидаги миқдори, % | $1 \cdot 10^{-1}$ | 27,6 | $7 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $1,7 \cdot 10^{-3}$ |
| Атомнинг электрон конфигурацияси | [He]2s ² 2p ² | [Ne]3s ² 3p ² | [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ² | [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ² | [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² |
| Атом радиуси, нм | 0,077 | 0,118 | 0,139 | 0,158 | 0,175 |
| Э ⁻⁴ нинг ион радиуси, нм | 0,26 | 0,271 | 0,272 | 0,294 | 0,313 |
| Э ⁺⁴ нинг ион радиуси, нм | 0,015 | 0,041 | 0,053 | 0,071 | 0,084 |
| Ионланиш потенциаллари, В | . | . | . | . | . |
| I ₁ : Э → Э ⁺ + ē | 11,26 | 8,151 | 7,899 | 7,344 | 7,417 |
| I ₂ : Э ⁺ → Э ²⁺ + ē | 24,382 | 16,342 | 15,934 | 14,632 | 15,032 |
| I ₃ : Э ²⁺ → Э ³⁺ + ē | 47,883 | 33,53 | 34,21 | 30,502 | 31,981 |
| I ₄ : Э ³⁺ → Э ⁴⁺ + ē | 64,482 | 45,141 | 45,141 | 40,73 | 42,32 |
| НЭМ | 2,5 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,9 |
| Суоқланиш температураси, °C | 3900 | 1414 | 958,5 | 231,8 | 327,4 |
| Кайнаш температураси, °C | 4347 | 2630 | 2690 | 2337 | 1751 |
| Зичлиги, Г·см ⁻³ | 3,51 | 2,33 | 5,32 | 5,8 | 11,34 |
| Қаттиқлиги, кг·мм ⁻² | 10 ⁴ | 980 | 385 | 30,2 | 3,9 |
| Тақиқ зонасининг көнглигиги, эВ | 5,2 | 1,21 | 0,78 | 0,08 | — |
| E°(Э ⁴⁺ /Э), В | — | — | — | 0,009 | 0,80 |
| E°(Э ²⁺ / Э), В | — | — | 0,2 | -0,136 | -0,126 |

Тўлиқ ва потўлиқ ўхшашликлар қўйидаги схемада келтирилган:

тўлиқ ўхшащ элементлар,

— элементни тавсифловчи валентлиқдан тинчлари барча валентликларда ўхшащ элементлар.

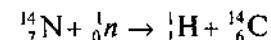
..... — айнан характеристик валентликларда ўхшащ элементлар.



VI.1.2. Углерод

Белгиси С. Z=6. Электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^2$.

Табиий углерод таркибидаги барқарор изотоплари: $^{12}_6\text{C}$ (98,89%), $^{13}_6\text{C}$ (1,11%), $^{14}_6\text{C}$ углероднинг радиоактив изотопи бўлиб, унинг ярим ёмирилиш даври 5600 йил. У паст энергияли β-нурлар чиқариб парчаланади. Углероднинг бу изотопи ҳавонинг устки қаватларида азотнинг нейтронлар билан тўқнашуви натижасида ҳосил бўлади:



Бу ядро реакциясининг боришига коинотдан келадиган нурлар ёрдам беради. Реакция натижасида ҳосил бўлган $^{14}_6\text{C}$ ҳавода эркин ҳолатда бўлмайди, балки у кислород билан бирикib $^{14}_6\text{CO}_2$ га айланади. Ҳосил бўлган карбонат ангидрид С нинг асосий изотопи $^{12}_6\text{C}$ нинг оксидланиш даражаси +4 бўлган оксида билан биргаликда биологик жараёнларда иштирок этиб, ўсимликларга ютилади, шунинг учун ҳам ўсимликлар маълум даражада радиоактивлик намоён қиласди. Агар ўсимлик биологик жараёндан четлаштирилса, унинг радиоактивлиги камая боради ва 5600 йилдан кейин ўсимликнинг радиоактивлик куввати икки марта пасайди. Шунга асосланиб, археологлар ердан топиладиган қазилма ёғоч буюмларнинг радиоактивлигини ўлчаш асосида ўша ёғоч буюмнинг «ёшини» аниқлайдилар.

Углероднинг турғун изотопи $^{12}_6\text{C}$ ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

У органик оламнинг асосини ташкил этувчи моддалар таркибида киради. $^{13}_6\text{C}$ ҳам маълум даражада аҳамиятлиdir, чунки у ЯМР спектрини ҳосил қилишда иштирок этади. Ваҳоланки $^{12}_6\text{C}$ бундай спектр бермайди.

Эркин углерод бир неча аллотропик шакл ўзгариш: олмос, графит, қурум, карбин ға лонсдейлит (бу шакли метеоритларда учрайди ва сунъий усулда олинади) ҳолларида маълум.

Минералларда углерод асосан карбонатлар (сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, оҳактош CaCO_3 , витерит BaCO_3 , темир шпати FeCO_3 , ва бошқалар ҳолида учрайди. Сувда кальций, магний ва қисман темир гидрокарбонатлари $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ эриган ҳолда бўлади.

CO_2 ҳажм жиҳатидан ҳавонинг 0,03-0,06% ини ташкил қиласди.

Қадими геологик даврларда мавжуд бўлган органик моддаларнинг емирилиш маҳсулотлари сифатида қазилма кўмири, нефть, табии газлар, ёнувчи сланешлар ҳам маълум.

Тошкўмир қора ва кўнғир тусли бўлади, у қадими ўсимлик ва ҳайвонлар организмининг катта босим остида, юқори температурада ҳавосиз шароитда чиришидан мингминг йиллар давомида ҳосил бўлган маҳсулотдир. Тошкўмирнинг энг кўхна ҳолдаги кўриниши антрацит бўлиб, унинг таркибида 75-90% C, 6% гача H, 5-1,8% O ва 1,5% га қадар N бордир. Кўнғир кўмирида углероднинг миқдори 65-75% га қадар бўлади.

Нефть — суюқ қазилма ёқилғи ва муҳим хомашё. Унинг таркиби асосан турли углеводородлар, 10-20% ини «асфальт моддалар» ташкил этади. Асфальт моддалар таркибида углерод ва водороддан ташқари олтингугурт ва кислород ҳам бордир.

Табии газ асосан метандан иборат. МДҲ да табии газ жуда кўп жойда (Боку, Грозний, Саратов, Бухоро, Муборак ва бошқа конларда) учрайди.

Ёнувчи сланешлар таркибида ёнувчан органик моддалар бўлган чўкинди жинслардан иборат. Куруқ сланеща органик модда миқдори хатто 75% га боради. Ёнувчи сланешлар амалий аҳамиятга эга.

VI.2.1. Углероднинг физик хоссалари

Углероднинг барча шакл ўзаришлари ҳидга ҳам, маъзга ҳам эмас, улар сувда ҳам, органик эритувчиларда ҳам эримайди.

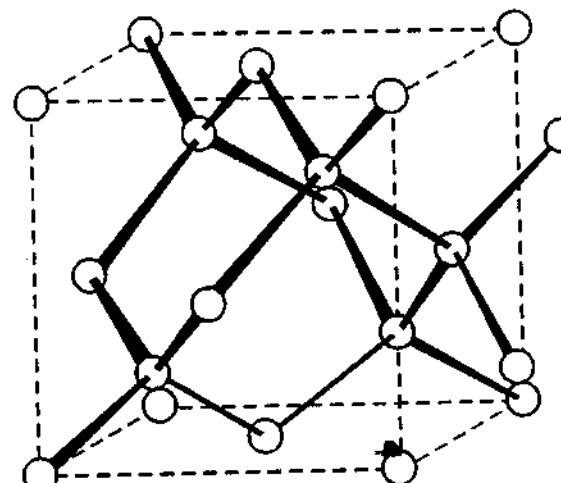
VI.2-жадвал

Углерод шакл ўзариниларининг энг муҳим физик хоссалари

| Муҳим хоссалари | Олмос | Графит | Аморф углерод /курум/ |
|-----------------------------|---------|---------|-----------------------|
| Ранги | рангсиз | кулранг | қора |
| Зичлиги | 3,514 | 2,255 | 1,8 |
| Моос шкаласидаги қаттиқлиги | 10 | 0,5-1 | — |

Олмос кристаллари кубик системага киради. Олмоснинг кристалл панжарасида ҳар бир углерод атоми sp^3 - гибридланган бўлиб, бошқа тўртта қўшни углерод атомлари билан бир хил мустаҳкамликка эга бўлган сигма (σ) боғлар ҳосил қиласди. Унда ҳар қайси углерод атоми тетраэдр марказига ҳамда тетраэдр чўққисига жойланади (VI.1-расм). Олмоснинг кристалл панжара энергияси катта, 480 $\text{КЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Шу сабабли олмос жуда пишиқ.

Олмос рангсиз, тиниқ қаттиқ жисм, у ёруғлик нурини кучли равишда синдиради, олмоснинг ёруғликни синдириш константаси 2,5 га тенг. Олмосга (α) нурлар тушганида флюоресценция ҳодисаси намоён бўлади. Олмоснинг массаси **каратлар** билан ўлчанади.



VI.1-расм. Олмос кристалл панжарасининг тузилиши.

1 карат 0,2 г та яқин келади. Ердан топилған энг катта олмос «Кулинан»нинг массаси 3024 каратни ташкил қылади. Уни жанубий Африкада Кулинан исмли ишчи топған.

Тиник ва рангсиз олмослардан ташқари хира (нотиник) олмослар ҳам учрайди; улар **карбонадо** ва **борт** номи билан юритилади. Бундай олмослар техникада көнг құлланылади.

Таращлаб қирраланған тиник олмослардан **«бриллианттар»** тайёрланади. Олмос углероднинг мустаҳкамлиги камроқ модификацияси бўлиб, у хатто юқори температурада ҳам ниҳоятда секинлик билан графитга айланади. Юз йиллар давомида ҳам олмосда ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди.

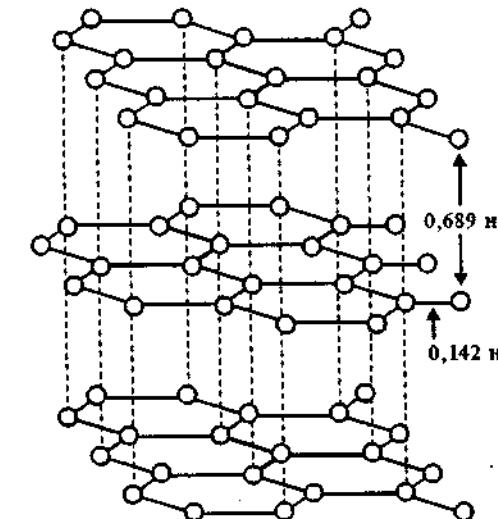
XIX асрнинг охирларидаги кўп олимлар (Ф.А.Муассан 1893 йили, В. Нернст 1911 йили, Леба 1924 йили ва бошқа, сунъий йўл билан олмос тайёрлашга ҳаракат қилдилар ва бу ишда қисман муваффақият ҳам қозондилар. Лекин уларнинг ҳосил қилган олмослари сифатсиз бўлиб, ниҳоятда қимматта тушди. Фақат 1955 йилда графитдан олмос ҳосил қилиш усули очиқ-ойдин амалга оширилди.

Бу усул билан 3000 °C ва 125 килобар босимда (суюқ ҳолатдаги хром, молибден ва платина каби катализаторлар иштирокида) графитдан олмос ҳосил қилинди. Бу жараёнда аввал графит сиртида суюқ метал — катализаторнинг юпқа пардаси ҳосил бўлиб, у ўзида маълум миқдор углеродни эритади ва уни суюқ ҳолатга айлантиради. Сўнгра бу суюқликдан олмос кристаллари ҳосил бўлади.

Академик Л.Ф.Верешчагин раҳбарлигига 1966 йилдан бошлаб олмоснинг «Карбонадо» номли хирапоқ ва қорарапоқ хили тайёрланадиган бўлди. Бу хил олмос асосан техник мақсадлар учун қўлланылади.

1000-1500°C да ҳавосиз шароитда олмос графитга ўтади.

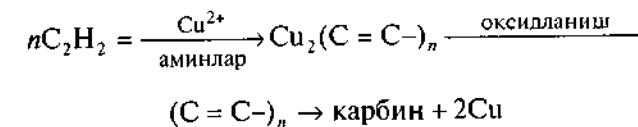
Графит қора-кулранг тусли қаттиқ модда бўлиб, қўл билан ушлаганда худди ёғлиқ буюм каби сезилади. У, олмоснинг аксича, табиатда катта-катта графит ўюмлари ҳолида учрайди. Сибирь, Шри Ланка ва бошқа жойларда графитнинг катта конлари бор. Графит сўзи «графо» - ёзман деган сўздан келиб чиққан, чунки қадимги замонлардан бошлаб графит тупроқ билан аралаш ҳолда қалам тайёрлаш учун ишлатилиб келган. Графитдан электродлар, металларни суюқлантириш учун тигеллар тайёрланади. Графит сурков мойлари, қора бүёқлар тайёрлашда ҳам ишлатилади.



VI.2-расм. Графитнинг кристалл тузилиши.

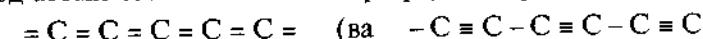
Графитни сунъий йўл билан олиш учун кокс ва қумдан тайёрланган бўтқасимон аралашма электр печда 1-2 сутка давомида куйдирилади.

Сунъий графит атом реакторларида нейтронлар ҳаракатини сусайтирувчи восита сифатида ва электродлар тайёрлаш учун ишлатилади:



Карбин. Бундан бир неча йил аввал МДХ олимлари томонидан углероднинг ярим ўтказгич ҳоссасига эга бўлган барқарор шакл ўзгариши **карбин** кашф этилди. Уни ацетилендан ҳосил қилинди.

Карбин тўғри чизиқли занжирлардан иборат полимер модда. У 2000 °C дан юқори температурадагина графитга айланади. Карбин қора тусли кукун (зичлиги 1,9-2 г·см⁻³), у гексагональ панжара ҳосил қилиб кристалланади. Карбин таркибидағи ҳар бир углерод атоми ўзига қўшни углерод атоми билан с ва π-боғлар орқали бирикади:



Курум — аморф күмирнинг энг оддий күринишидир. Кокс, сяк күмири, ҳайвон күмири ҳам аморф күмир хисобланади. Аморф күмирлар табиатда учрамайди, улар фақат сунъий йўллар билан олинади. Масалан, қоракуя (курум) нафталин, бензол, керосин, чирк ва баъзи табиий газларни ёндириш натижасида ҳосил қилинади.

Курум қора бўёқ, тушь олишда ва каучукдан резина буюмлар тайёрлашда кенг қўлланилади.

Ёғочни куруқ ҳайдаш йўли билан писта күмир олинади. Писта күмири юқори температурада сув буғи билан ишлаш орқали **активланган күмир** ҳосил қилинади. Активланган күмир катта сиртга эга бўлганилиги сабабли **адсорбент** сифатида ишлатилади.

Писта күмир металлургияда қайтарувчи сифатида, шунгидек, кимё саноатида, ҳарбий ишда ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

Турли табиий ва сунъий күмирларни қайта ишлаш натижасида ҳосил қилинган активланган күмир билан (1915 йилда академик Н. Д. Зелинскийнинг таклифига мувофиқ, газ ниқоб (противогаз)лар тўлдирилган: немислар биринчи жаҳон урушида Россия қўшинларига қарши хлор гази ишлатганида рус қўшинларини ҳимоя қилиш учун фойдаланилган), чунки актив күмир ўзига хлор ютиб нафас олиш учун ҳавони тозалаб беради. Лекин бундай күмир билан тўлдирилган газ ниқоб ис гази (CO) ни ушлаб қололмайди, чунки активланган күмир CO учун адсорбент вазифасини ўтай олмайди. Т. Х. Раҳимов 1993 йилда CO ни ҳам ушлаб қоладиган адсорбент - комплекс бирикма яратишга муваффақ бўлди.

Кокс — тошкўмири ҳавосиз шароитда қиздириш (яъни куруқ ҳайдаш) орқали олинади.

Сяк кўмири — сякларни ҳавосиз шароитда қиздириш йўли билан олинади. Унинг таркибида кальций фосфат ва 10-15 % углерод бўлади.

Ҳайвон кўмири — ҳайвон қонини ёки ҳайвон организмининг бирор қисмини поташ билан ҳавосиз шароитда қиздириш орқали олинади. Бу кўмирлар (айниқса активланган кўмир) -рангли, ҳидли моддаларни яхши ютиши сабабли техникада **адсорбент** сифатида кенг қўлланади.

VI.2.2. Углероднинг кимёвий хоссалари

Углероднинг барча аллотропик шакл ўзгаришлари кимёвий жиҳатдан анча чидамли ва инерт моддалардир.

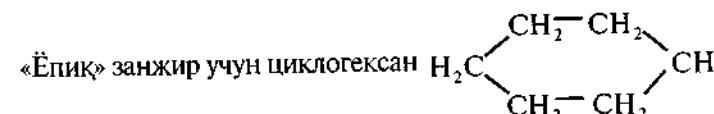
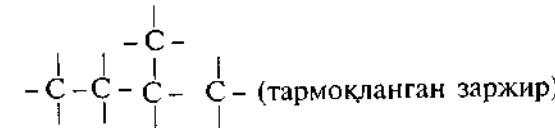
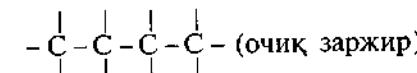
Олмосга фақат фтор, кислород ва зар суви таъсир этади:

800 °C дан юқорида олмос фтор билан биришиб, углерод(IV) фторид, кислород билан эса карбонат ангидрид ҳосил қиласи. Юқори температурада кучли оксидловчилар (перхлоратлар, перманганатлар, хлоратлар, дихроматлар) ҳам олмосни оксидлай олади. Олмосга кислоталар, ишкорлар ва металлар таъсир этмайди.

Графит кимёвий реагентлар таъсирига олмосдан кўра осонроқ ўйлиқади. Графит кислородда ёниб карбонат ангидридига айланади.

Углерод ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли бўлади. Углероднинг CH_4 , CCl_4 каби бирикмаларида sp^3 гибридланиш юзага чиқади. Кўмирга кимёвий реагентлар аморф графитга қараганда кучлироқ таъсир этади.

Углерод атомлари биришиб жуда барқарор занжирлар ҳосил қила олади. Углерод атомлари бир-бiri билан «очиқ», «тармоқланган» ва «ёпиқ» занжирлар ҳосил қиласи:

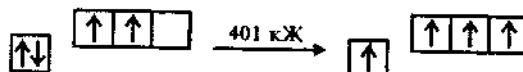


яққол мисол бўлади. Углерод ўзаро бирикиши учун баъзан иккита, баъзан учта валентлик сарф этиши мумкин. Бу ҳолда каррали боғланишлар вужудга келади (масалан, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ва $\text{HC} \equiv \text{CH}$). Углерод атомларининг занжирли мураккаблашганида айни эмпирик формулага мувофиқ келадиган изомерлар сони ортиб боради.

Углероднинг турли элементлар билан боғланиш энергиялари қуйидаги қийматларга ($\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$) эга:

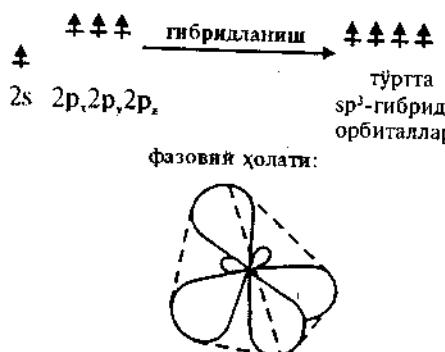
| | |
|---------|----------|
| C—C 374 | C—F 487 |
| C—O 358 | C—Cl 338 |
| C—H 415 | C—Br 285 |
| C—S 272 | C—I 213 |

Углерод атоми ғалаёнланмаган (асосий) ҳолатда $1s^2 2s^2 2p^2$ конфигурацияга эга. Унинг ғалаёнланиш (кўзғалиш) энергияси $401 \text{ kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Ғалаёнланиш натижасида $2s^2$ жуфт электронларнинг бири $2p$ -орбиталга ўтади ва улар яккалашади:

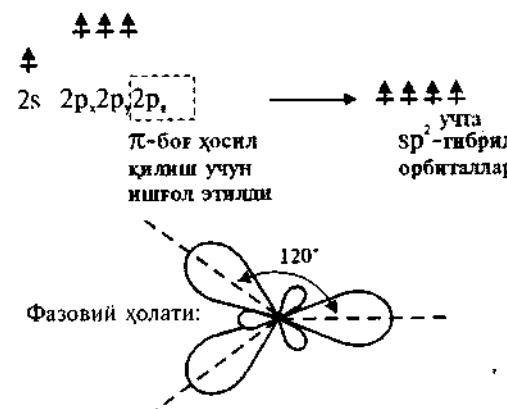


Ғалаёнланмаган ҳолатда углерод атоми учта ковалент боғланиш ҳосил қиласи, буларнинг иккитаси алмашиниш механизми ҳисобига, биттаси эса донор-акцептор механизм ҳисобига амалга ошади. Бундай ковалент боғланиш CO молекуласида рўёбга чиқади. Бу ҳолда углерод атомида $2s^2$ -электронлар донор-акцептор боғланишда иштирок этади. Бу вақтда углерод атомининг $2s$ -орбиталидаги бир жуфт электрон боғланишда иштирок этмайди. Ғалаёнланиш натижасида эса углерод атоми 4 та тоқ электронларга эга бўлади. s - ва p -электронлар орасидаги энергетик фарқ йўқолади. Бу ҳолатда sp -, sp^2 - ва sp^3 -гирилдинишлар содир бўлиши мумкин:

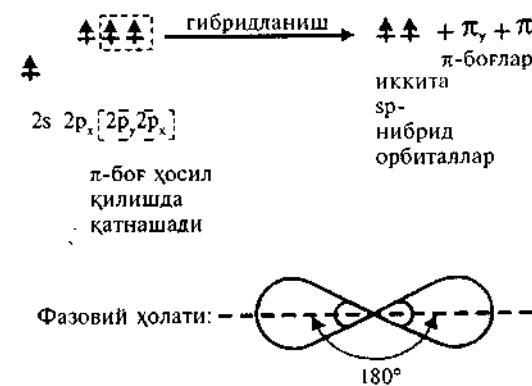
1. 1 та s - ва 3 та p -орбиталлар гирилданганда тўртта sp^3 -гирил орбиталлар юзага келади:



2. $2p_z$ -орбиталь π -боғ ҳосил қилишда қатнашгандан қолган s - ва $2p_x$ ҳамда $2p_y$ -орбиталлар 3 та sp^2 -гирил орбиталларни ҳосил қиласи:



3. Иккита π -боғларни ҳосил қилишда $2p_z$ -ва $2p_y$ -орбиталлар қатнашгандан:

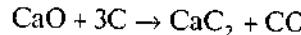


Кўриб ўтилган ҳолатларнинг ҳар бирида гирил орбиталлар (sp^3 -да), ёки гирил орбиталлар билан π -орбиталларнинг умумий сони 4 та (атомдаги орбиталларнинг сони билан молекуладаги орбиталлар сони бир-бирига тенг) бўлади. Углерод атомлари бошқа элементлар билан ҳам, ўз атомлари билан ҳам бирика олади.

VI.2.3. Карбидлар

Углероднинг электрмусбат элементлар билан бирикмалари мавжуд бўлиб, улар турли усууллар билан олинади.

Масалан, кальций оксиднинг юқори температурада углерод билан таъсирилашишидан кальций карбид ҳосил бўлади:



Эркин металларнинг 2000 °C дан юқорида углеродга ва металлнинг углеводородларга таъсиридан ҳам карбидлар олинади. Карбидлар уч хил бўлади: а) ковалент, б) ионли, в) интерметалл (металлсимон) карбидлар. Ковалент карбидлар жумласига SiC ва B_4C лар киради. Уларни олиш учун SiO_2 (ёки B_2O_3) га кўмир қўшиб қиздирилади. Бу иккала карбид ниҳоятда қийинчилек билан суюқланадиган қаттиқ жисмлардир.

Ионли карбидлар энг кўп учрайдиган карбидлардир. Уларни I ва II группа металлари, Al , In , Ce , Th ва U ҳосил қиласидар. Ионли карбидларнинг сув билан гидролизланиш маҳсулотлари таркибига қараб, уларни метанидлар (сув билан реакцияга киришганида метан ҳосил қилувчилар, масалан, Be_2C , Al_4C_3), ацетиленидлар (яъни сув таъсирида ацетилен ҳосил қилувчилар) деб иккита групчага ажратиш мумкин. Ag_2C ва Cu_2C_2 таркибли ацетиленидлар бекарор моддалар бўлиб, қиздирилганда портлайди. Бундай ацетиленидларни металл тузлари эритмаларига ацетилен юбориш орқали олинади.

Магний, кальций, барий, лантан, церий, торий ва уран каби металлар MC_2 таркибли карбидлар ҳосил қиласидар. Бу карбидларда металларнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Улар гидролизланганда CH_4 , C_2H_4 ва C_2H_2 каби газлар ҳосил бўлади.

Ковалент табиатли карбидларни бор ва кремний элементлари ҳосил қиласидар. Уларда углерод атоми sp -, sp^2 -ва sp^3 -гирифланган ҳолатда бўлади.

Интерметалл карбидлар. Титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам ва темир каби d -элементлар углерод билан MC , MC_2 ва баъзан бошқа таркибли (Mo_2C , Fe_3C) карбидлар ҳосил қиласидар. Бу карбидларда металл ўз кристалл структурасини ўзгартируйди, углерод атомлари металл атомлариаро бўшлиқларга жойланади. Интерметалл карбидлар электр токини худди металл каби яхши ўтказади: улар жуда қаттиқ ва 3000—

5000 °C дагина суюқланади. Кичик атом радиусли d -элемент (Cr, Fe, Ni, Co, Ru) ларнинг карбидлари ҳосил бўлганда металлнинг кристалл панжараси ўз структурасини бирмунча ўзгартиради. Уларнинг формулалари Fe_3C , Co_3C , Ni_3C , Ru_3C лар билан ифодаланади. Улар сувда гидролизланганда таркибида C — C занжири бўлган углеводороллар ҳосил бўлади.

1960—70 йилларда собиқ СССР ФА нинг кимёвий физика институтининг бир групга олимлари (А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро) ўз-ўзидан давом этадиган юқори температурали синтез жараёнини кашф этдилар (бундай жараёнлар ташқаридан кўрсатилган таъсири натижасида бошланган кимёвий реакцияда қатнашувчи моддалар тугагунча ўз-ўзидан давом этди ва унда системанинг температураси ~3000 K гача кўтарилади) ва Ti , Zr , Hf , Ta каби ўтга чидамли металларнинг углерод билан аралашмасидан ЭС таркибга эга бўлган карбидларни синтез қила олдилар.

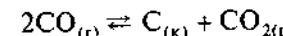
VI.2.4. Углероднинг кислородли бирикмалари

Углерод кислород билан учта оксид ҳосил қиласидар: а) углерод(II) оксид CO , б) углерод(IV) оксид CO_2 , ва в) углерод субоксид C_2O_2 .

Углерод (II) оксид CO . Рангсиз, жуда заҳарли газ (унинг қайнаш температураси —190 °C га, қотиш температураси —205 °C га тенг. Унинг ҳавога нисбатан зичлиги 0,97 критик температураси —140,2 °C, критик босими $3.5 \cdot 10^3$ кПа га тенг). У, углероднинг кислород етишмайдиган шароитда ёниши натижасида ҳосил бўлади:

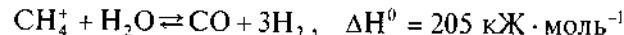


Маълумки ҳар қандай температурада ҳам:

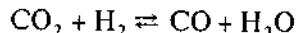


мувозанат мавжуд. Лекин бу мувозанат фақат юқори температурада тезда қарор топади.

Саноатда углерод (II) оксид, метан ёки нефтнинг енгил углеводородларни тахминан 750 °C да катализатор — никель иштирокида сув буғи билан парчалаш орқали олинади. Бу мураккаб жараён давомида асосан қуйидаги тенглама билан ифодаланадиган реакция содир бўлади:



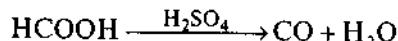
Углеводородлар түлиқсиз ёнганда ҳам CO ҳосил бўлади. Шунингдек, углерод (IV) оксид билан водород орасидаги реакция:



натижасида ҳам CO олинади. CO + H₂ дан иборат аралашма синтез-газ номи билан аталади, бу аралашма саноатда альдегид ва спиртлар ҳосил қилишда қўлланилади.

Умуман, CO жуда кўп жараёнларда (масалан, кўмирнинг чала ёнишида, фосфатларни кўмир билан қайтариш вақтида, автомобиль, қониготга учириладиган кема ҳаркетида ва бошқа ҳолларда) ҳосил бўлиб туради, у доимо атмосферада учрайди.

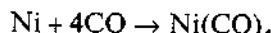
Расмий жиҳатдан қаралганда CO ни чумоли кислота HCOOH нинг ангириди деб талқин қўлмоқ мумкин:



Бу реакциядан лабораторияда CO олиш учун фойдаланилади. CO ниҳоятда кучсиз асос хоссалар намоён қиласи. У оралиқ металларнинг комплекс бирикмаларига лиганд сифатида кириша олади. Бу вақтда металл билан CO орасида - d_t - p_n-боғланиш рўй беради:

[V(CO)₈, Cr(CO)₆, Mo(CO)₈, Ni(CO)₄, Mn₂(CO)₁₀, Fe₂(CO)₁₂, HMn(CO)₅ ва ҳоказо комплексларни мисол сифатида кўрсатиш мумкин].

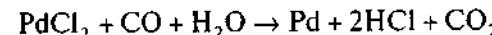
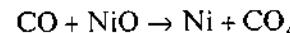
Одатдаги шароитда темир, никель ва бошқа металлар CO билан бевосита реакцияга киришади:



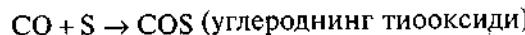
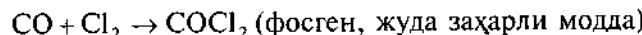
Ҳаво таркибида 0,01–0,1% CO бўлса, у билан нафас олган киши ҳалок бўлиши мумкин. Ферромиоглобин ва феррогемоглобин CO билан барқарор координацион бирикма ҳосил қиласи, чунки унинг темир иони билан бирикшига мойиллиги кислородникига нисбатан 25 минг марта кучлироқ (сувли эритмаларда). Лекин гемоглобин ёки миоглобин таркибидаги темир атоми эса бу нисбатни анча камайтиради (200 мартағача). CO билан заҳарланган кишини дарҳол тоза ҳавога олиб чиқилса, CO молекулалари билан банд бўлган кислород ташувчи қизил танаачалар таркибидаги CO ни парциал босими катта бўлган кислород сиқиб чиқариши осонлашади.

CO сувда эримайди, ишқорларда ҳам эримайди, туз ҳосил қилимайди, лекин оксидланади. У фарқсиз оксидлар жумласига киради.

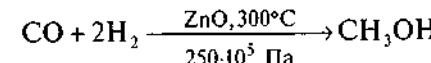
CO муҳим қайтарувчи сифатида реакцияларга киришади, масалан, CO хона температурасида бъзи асл металларни уларнинг бирикмаларидан қайтара олади, масалан:



У кислород, хлор ва олтингугурт билан қўйидаги тенгламаларга мувофиқ бирикади:

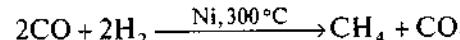


Водород билан ZnO (катализатор) иштирокида, 300 °C ва 250 · 10⁵ Па босимида CO бирикиб метанол ҳосил қиласи:



Бу реакция CH₃OH олишда эндиликда устивор реакция ҳисобланади.

Никель (катализатор) иштирокида эса шу моддалардан CH₄ ва CO₂ ҳосил бўлади:



CO билан NaOH орасида:



(200 °C ва 15,2 · 10⁵ Па босимда) реакция кетади: Ҳосил бўлган HCOONa да С нинг оксидланиш даражаси —2 га тенг, ундан ташқари бу реакцияда CO кислоталик хосса намоён қиласи. CO нинг структура формуласи: :C::O: бўлиб, у азот билан изоэлектронликни намоён қиласи. (Азот молекуласининг формуласи :N::N: дан иборат.) Бу бирикмада углерод ва кислород валентликлари учга тенг.

CO техникада ниҳоятда муҳим ахамиятга эга. Масалан, тоза металл олишда металл карбонилларнинг парчаданишидан фойдаланилади. Металл карбонил ҳосил бўлишида

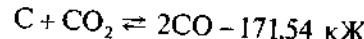
СО билан фақат металл атомлари бирикіб, тоза модда — металл карбонил ҳосил қиласы. Карбониллар суюқлик ёки қаттық жисм шаклида бўлади. Металл карбонил қиздирилганида координацион боғланиш узилиб, СО ва тоза металл ажралиб чиқади:



Углерод(II) оксид мис(I) хлорид билан $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибли комплекс ҳосил қиласы. Бу ҳодисадан газларни СО дан тозалашда фойдаланилади.

Техникада СО ни кўп миқдорда генератор гази, сув гази ва аралаш газ тарзида олинади:

а) генератор газини олиш учун кўмир ҳавода чала ёндирилади:



Генератор газининг (ҳажм жиҳатидан) таркиби: 25% CO, 70% N₂, 4% CO₂; яна оз миқдорда CH₄, O₂ ва H₂ дан иборат. Генератор газининг иссиқлик бериш қобилияти 3300—4200 $\text{кЖ}\cdot\text{м}^{-3}$.

б) сув гази олиш учун чўф ҳолатидаги кўмирга сув буғи юборилади:



Сув гази таркибида 40% CO, 50% H₂, 5% CO₂, 4% N₂ ва 1% бошқа газлар бордир. Сув газининг иссиқ бериш қобилияти 12000 $\text{кЖ}\cdot\text{м}^{-3}$.

Сув гази ҳосил бўлиш реакциясини давом эттириб туриш учун аввал тошкўмир ёндирилади, ёйиш реакциясидан чиқсан иссиқлик кўмирни чўф ҳолатига ўтказади. Бундан кейин ҳаво юборишни тўхтатиб, сув буғи берилади, чўф совиши билан, сув буғи бериш тўхтатилиб, яна ҳаво юборилади.

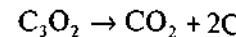
в) агар чўф ҳолатидаги кўмирга ҳам ҳаво, ҳам сув буғи биби: 30% CO, 15% H₂, 5% CO₂ ва 50% N₂ дан иборат. Унинг иссиқлик бериш қобилияти 5500 $\text{кЖ}\cdot\text{м}^{-3}$ га тенг.

Углерод субоксид. C₃O₂ — рангиз бўғувчи газ, +7°C да қайнайдиган суюқлик. Малон кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил бўлади:



Бу модданинг структура формуласи: O=C=C=O бўлиб, унинг таркибида углерод атомлари sp-гибридланган ҳолатда бўлади. σ-боғланишдан ташқари p_x-p_y-боғланишнинг ҳам мавжудлиги аниқланган.

Узоқ вақт сақланганнда ёки эҳтиётлик билан қиздирилганда C₃O₂ қизил рангли полимер (C₃O₂)_n га айланади, бунда диспропорцияниш жараёни содир бўлади:

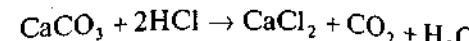


Бу реакциянинг оралиқ маҳсулоти икки атомли углерод молекуласи C₂ — кейинчалик графитга айланниб кетади.

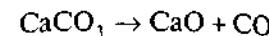
Углерод(IV) оксид. CO₂ ҳавода 0,03% миқдорда учрайди. У вулқон газларидан ва баъзи минерал сувларда учрайди.

Табиатда CO₂ органик моддаларнинг чириши, бижгиши ва куйиши каби суст оксидланиш жараёнлари натижасида ҳосил бўлади. Инсон ва ҳайвонларнинг қонида содир бўладиган суст оксидланиш жараёнларида ҳам, органик моддалар (ёғоч, нефть, кўмир) ёнганида ҳам CO₂ пайдо бўлади.

Лабораторияда CO₂ ни олиш учун CaCO₃ билан HCL нинг ўзаро таъсиридан фойдаланилади:

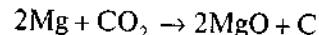


Бу реакция Кипп аппаратида амалга оширилади. Техникада CO₂ оҳактошни куйдириб оҳак олишда қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади:



Углерод(IV) оксид рангиз газ бўлиб, унинг салгина ширин мазаси ва ўзига ҳос ҳиди бор. CO₂ нинг графитдан ҳосил бўлиш иссиқлиги 393,77 $\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. CO₂ нинг нормал шароитдаги зичлиги 1,977 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$, ҳавога нисбатан зичлиги 1,53. Углерод(IV) оксид осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади, чунки унинг критик температураси 31,3 °C, критик босими $7,4 \cdot 10^3$ кПа дир, CO₂ қаттиқ совутилганида қор каби оқ тусли қаттиқ моддага айланади; суюқ CO₂ тез буғланганда ҳам қаттиқ CO₂ ҳосил бўлади. Қаттиқ карбонат ангидрид нормал босимда —78,5 °C да суюқланмасдан тўғридан-тўғри газ ҳолатига ўтади. Қаттиқ CO₂ 2,5 · 10³ кПа босимда —56,7 °C да суюқланади. Қаттиқ CO₂ «куруқ муз» деб аталади унинг кристалл панжара тутунларида молекулалари жойлашган. Суюқ CO₂ ўзидан электр токини ўтказмайди.

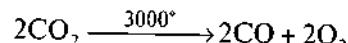
CO_2 одатдаги шароитта бوشқа моддаларнинг ёнишига ёрдам бермайди. Лекин актив металлар CO_2 атмосферасида ёнишни давом эттиради, масалан:



Чўф ҳолатидаги кўмир билан CO_2 реакцияга киришиб CO га айланади:



CO_2 3000 °С да углерод(II) оксид билан кислородга айланади:



VI.2.5. Нефть ҳақида қисқача маълумот

Нефть — Ер бағрида топиладиган ёнишга мойил модда. Унинг таркибини углеводородлар билан бوشқа (олтингурутли, азотли, кислородли) органик бирикмалар ташкил этади. Нефть кимё саноатини суюқ ёқилғи, сурков мойлар ва бушқа нефть маҳсулотлари билан таъминлаб туради. Дунё бўйича Ердан олинадиган нефтнинг миқдори бир неча миллиард тонналар билан ўлчанади. Нефть Саудия Арабистони, АҚШ, Ироқ, Кувайт, Россия, Татаристон, Венесуэла, Нигерия, Хитой, Ливан, Канада, Индонезия, Ўзбекистон, Тоҷикистон, Озарбайжон, Литва ва бушқа мамлакатларда учрайди. Бу жиҳатдан мустақил Ўзбекистон Республикаси қудратли энергетик базага эга. Ўзбекистонда 140 дан ортиқ нефть конлари бор.

Нефтнинг келиб чиқиши ҳақида бир неча назария таклиф қилинган. Улардан энг муҳимлари анорганик, космик ва органик назариялардир. Д.И.Менделеев таклиф қилган анорганик назарияга кўра, нефть Ернинг бағрида чўф ҳолатида эриб турган металл карбидлар билан Ернинг дарз жойлари бўйлаб оқиб тушган сувнинг реакцияга киришиш маҳсулотлари етарли температура ва босимда нефть ҳосил қиласди.

Космик назарияга кўра, Ер шаклланаётган вақтда водород билан углероднинг бирикшидан нефть ҳосил бўлган. Баъзи планеталарда метан гази борлигини бу назариянинг исботи деб қаралади.

Жуда кенг тарқалган органик назарияга мувофиқ, дениз ҳайвонлари организмлари, паст даражада ташкил топган фауна (ҳайвонот дунёси) ва флора (ўсимликлар дунёси) қолдиқларидан нефть келиб чиқсан. Бу қолдиқлар миллион-миллион йиллар мобайнода етарли температура ва катта босимда углеводородларга айланаб ва бушқа органик моддалар билан аралашиб нефтни ҳосил қилган. Ҳозирги замонда Ер бағирларида янги нефть манбаларининг топилиб туриши нефтнинг келиб чиқишида анорганик назария тўғри тафсилот берганлигини тасдиқлайди. Шу билан бирга органик назария ҳам эътибордан холи эмас.

Нефтнинг кимёвий таркиби. Нефть таркибига кирадиган асосий элементлар водород ва углерод элементлари ҳисобланади. Нефтда водороднинг миқдори 11-14%, углерод миқдори 82-87%, олтингурут миқдори 0,1-5% ни ташкил қиласди. Азот ва кислород миқдорлари 1% дан кам. Масалан, АҚШ нинг Калифорния нефтида 1,7% N ва 1,2% O учрайди. Бу нефть энг кўп миқдорда азот ва кислород тутувчи нефть ҳисобланади. Нефть алкан, нафтен ва ароматик углеводородлар, кислородли, олтингурутли, азотли органик бирикмалар аралашмасидан иборат. Нефтнинг кислородли бирикмалари жумласига нафтен, кислоталар, феноллар, асфальт-смолали моддалар киради. Унинг олтингурутли бирикмалари асосан водород сульфид, меркаптанлар, бушқа элементларнинг сульфидлари, тиофенлар ва тиофанлар бўлиб, азотли бирикмалари пиридин, гидропиридин ва гидрохинон қаторидаги моддалардир.

Нефть компонентлари жумласига нефтда эриган газлар, сув ва минерал тузлар киради.

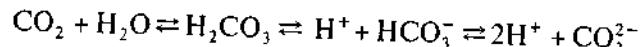
Нефть бир неча синфга бўлинади. Бу синфлар унинг таркибига асосланган ва технологик ишланиши асосида яратилган.

VI.2.6. Карбонат кислота ва унинг тузлари

Углерод (IV) оксид кислотали оксиддир.

101,325 кПа босимда 100 л сувда 0 °С да 171 л, 10 °С да 119 л ва 20 °С да 88 л CO_2 эриди. Босим ортганда CO_2 нинг сувда эрувчанлиги ортади. Унинг сувдаги эритмасида молекуляр ҳолдаги CO_2 , гидрокарбонат ион HCO_3^- , карбонат ион CO_3^{2-} ва карбонат кислота H_2CO_3 бўлади. Эритма-

да қуидаги тенглама билан ифодаланадиган мұрakkab мұвозанат қарор топади:



Карбонат кислотанинг диссоциланиш константасы қуидаги қийматтарға эта:

$$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Карбонат кислота күчсиз ва бекарор кислота. Аммо унинг тузлари барқарор моддалардир. Энг муҳим карбонаттар қаторига Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (поташ), CaCO_3 (оҳактош, оқ бүр, мармар), BaCO_3 (офир шпат) ва бошқалар киради. Гидрокарбонатлардан NaHCO_3 (ичимлик сода), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — кальций гидрокарбонатларни күрсатыб ўтамиз.

Гидрокарбонатлар сувда яхши эрийди, ичимлик содасынан сувда кам эрийди.

Гидрокарбонатлар қуруқ ҳолатда ҳам, эритмада ҳам қыздырылганда парчаланиб карбонатларга айланади, ма-салан:



Ишқорий металларнинг карбонатлари ва аммоний карбонатларгина сувда яхши эрийди. Қолған металларнинг карбонатлари сувда ёмон ярийди.

Ишқорий металларнинг карбонатлари қаттық қыздырылганда суюқланади. Бошқа металларнинг карбонатлари эса, қаттық қыздырылганда тегишли металлнинг оксиди билан карбонат ангирилгенде парчаланади. Карбонатларга сульфат, хлорид, нитрат ва сирка кислота таъсир эттирилганда CO_2 ҳосил болади.

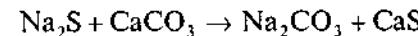
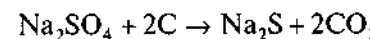
Аммоний карбонат анча бекарор модда, у эритмада диссоциланади, гидролизланади ва яна иссиқлик таъсирдан парчаланиб NH_3 чиқарып туради.

Сода. Таркибида 100–96% Na_2CO_3 болған маҳсулот сода деб юритилади. Соданинг бир неча күрниши бор: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристалл сода, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кристалл-карбонат, Na_2CO_3 — кальцинацияланган сода, Na_2CO_3 нинг күкүни сүесиз сода, деб аталади; NaHCO_3 — ичимлик сода-

дир. Ҳозир сода уч усулда ишлаб чиқарылади: а) Леблан усули, б) Сольвей усули, в) электролитик усул.

а) Леблан усули аввал ош тузига концентранган сульфат кислота таъсир эттириб натрий сульфат ва водород хлорид ҳосил қилинади. Сүнгра ҳосил қилинган натрий сульфат оқактош ва күмир билан аралаштирилиб печда қиздирилади.

Бунда қуидаги реакциялар содир бўлади:



Ҳосил бўлган маҳсулот сув билан аралаштирилади ва буғлатиб қаттиқ маҳсулот олинади, сүнгра уни қаттиқ қиздириб кальцинацияланган сода Na_2CO_3 тайёрланади.

Леблан усулида олинган сода таркибида 97% га қадар Na_2CO_3 бўлади. Сода ишлаб чиқаришнинг кўшимча маҳсулотлари HCl ва CaS бўлиб, уларнинг биринчисидан хлорид кислота, иккинчисидан эса олтингутргут олинади.

б) Сольвей усули натрий гидрокарбонатнинг сувда ёмон эрувчанлигига асосланган.

Бу усулда кальций ва магний тузларидан тозаланган ош тузи эритмаси аммиак ҳамда карбонат ангирилди билан тўйинтирилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган NaHCO_3 чўкмага тушади:



Реакциянинг иккинчи маҳсулоти NH_4Cl эритмада қолади. Натрий гидрокарбонатни қыздыриб (кальцинация қилиб) сода олинади:

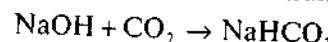


NaCl , NH_3 , CO_2 , H_2O дан NaHCO_3 нинг ҳосил бўлиш реакцияси қайтар реакциядир. Бу реакциянинг мувозанати температура ва реакция учун олинган моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ. Шунинг учун ҳосил бўлган NaHCO_3 нинг бир қисми эритмада қолади. Заводда олинадиган NaHCO_3 нинг унуми назарий жиҳатдан 68% ни ташкил қиласи.

Реакция учун керакли CO_2 , CaCO_3 , нинг парчаланишидан олинади. CaCO_3 күйдирілганда CO_2 ва CaO ҳосил болади. CaO ни аммоний хлоридга таъсир эттириб,

аммиак олинади. Сольвей усулида олинадиган сода ниҳоятда тоза бўлади, унинг таркибида 98,5% Na_2CO_3 , 0,75% NaCl , 0,03% Na_2SO_4 ва 0,5% га яқин H_2O бўлиши мумкин.

в) содани электролитик усулида олиш NaCl эритмасининг электролизи натижасида ҳосил бўладиган натрий гидроксидга CO_2 таъсир этишига асосланган:



Ҳозирги вақтда бутун дунёда олинадиган соданинг асосий миқдори Сольвей усулида ишлаб чиқарилади, баъзи мамлакатлардагина ҳануз Леблан усули сақланиб келмоқда. Агар Na_2SO_4 сунъий йўл билан олинадиган бўлса, албатта, Леблан усулини кўллаш мақсадга мувофиқ эмас.

Саноатда олинган у қадар тоза бўлмаган маҳсулотни қайта кристаллаш йўли билан ниҳоятда тоза сода олиш мумкин.

Сода, шиша, совун, тўқимачилик, бўёқчилик ва бошқа соҳалар учун зарур маҳсулот бўлиб, ультрамарин, хромпик, бура, фосфатлар, эрувчан шиша ва ҳоказо моддалар олишда, буғ қозонлар учун ишлатиладиган сувни юмшатиша кўлланилади.

Натрий гидрокарбонат (ичимлик сода) — оқ кристалл модда, $d = 2,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 0°C да 1 л сувда 70 г NaHCO_3 эрийди. Унинг сувдаги эритмаси гидролиз туфайли кучсиз ишқорий реакция кўрсатади.

Тоза натрий гидрокарбонат олиш учун соданинг тўйинган эритмасига CO_2 юбориш керак.

NaHCO_3 — тиббиётда ва сунъий хамиртуруш сифатида кўлланилади.

Калий карбонат K_2CO_3 (поташ) оқ кристалл модда, зичлиги $d = 2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 897°C да суюқланади, кучли гигроскопик модда, сувда яхши эрийди, 0°C да 1 л сувда 1050 г K_2CO_3 эрийди. Поташ Леблан усулида худди сода каби олинади. Лекин Сольвей усули билан поташ олиб бўлмайди, чунки KHCO_3 сувда жуда яхши эрийди. Поташ совун писиришда, бўёқчилик саноатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

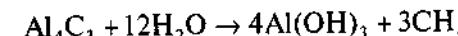
Кальций карбонат CaCO_3 табиатда оҳактош, оқ бўр, мармар, доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ҳолида учрайди. Оҳактош ва оқ бўр уюмлари катта-катта тоғ гумбазларини ҳосил қиласи. CaCO_3 гексагональ системада кристалланади.

CaCO_3 — оқ тусли қаттиқ жисм, унинг зичлиги $d = 2,71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Кальций карбонат CO_2 ва сув таъсирида сувда яхши эрувчи кальций гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ га айланади.

MgCO_3 табиатда магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ва гидромагнезит $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида учрайди. У оқ тусли қаттиқ модда, зичлиги $d = 3,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Унинг кимёвий хоссалари кальций карбонатнига ўхшайди.

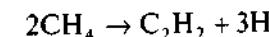
VI.2.7. Углероднинг водородли бирималари

Метан. Углероднинг газ ҳолатдаги гидриди - метан CH_4 , дир. Одатдаги шароитда углерод водород билан реакцияга киришмайди. Метанни углерод ва водороддан синтез қилишниҳоятда юқори температурада никель қукуни (катализатор) иштироқида амалга ошади. Лабораторияларда метан алюминий карбидни сув билан парчалаш натижасида олинади:

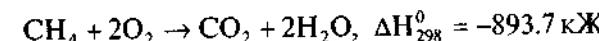


Метан табиатда органик моддаларнинг ҳавосиз шароитда аста-секин парчаланиши натижасида ҳосил бўлади. Метаннинг кимёвий тузилишида углерод атомида sp^3 -гибридланиш содир бўлади. Метан молекуласи мунтазам тетраэдрдан иборат, унинг марказида углерод атоми, чўққиларида эса водород атомлари жойлашган.

Хоссалари. Метан ҳаводан енгил газ, сувда эримайди 1000°C га қадар барқарор. 1000°C дан юқорида парчалана бошлайди:



Кимё нуқтai назаридан қараганда метан инерт модда, кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам реакцияга киришмайди. Кислород билан метан фақат қиздирилганда реакцияга киришади:



Бу реакциянинг иссиқлик эффекти катта бўлганлиги туфайли метан ёқилғи сифатида ишлатилади. Ёқилғи сифатида ишлатиладиган табиий газларда метаннинг миқдори 99% га қадар бўлади. CCl_4 , CBr_4 ва умуман $\text{C}\Gamma_4$ ларни (бу ерда, Г-галоген атоми) метаннинг ҳосиласи деб қараш

мумкин. СГ[^] лар умуман, кутбсиз молекулалар булиб, улар ҳам тетраэдрик тузилишга эга.

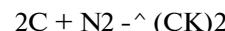
Органик моддалар таркибига углерод ва водороддан ташқари кислород, азот, олтингугурт, фосфор ва купгина бошка элементлар атомлари кириши мумкин. Уларнинг хоссалари молекула таркибидаги функционал группалар билан борланган, ундан ташқари я-бор туттган бириклиларда бор узилиши хисобига бирикиш, оксидланиш жараёнларида ҳам қатнашиши мумкин. Органик кимё фани урганадиган моддалар табиатда жуда кенг тарқалган, улар ғаёт учун му[^]им бириклилардир, ундан ташқари органик моддаларнинг'узгириши имкониятлари турли-туман, табиатда булмаган қимматбах[>]о ма^{^^}сулотлар тайёрлаш имкониятлари чексиз десак булади. Агар IV группа элементларининг биринчиси (углерод) тирик олам асосини ташкил этган бириклилар \осил қилса, иккинчиси (кремний) жонсиз табиат асосини ташкил этувчи бириклилар таркибига киради.

Органик кимё фанининг ривожланиши 1861 йилда А.Н. Бутлеров яратган «Органик бириклиларнинг кимёвий тузилиш назарияси» асосида жуда жадал ривожланаётган назарий ва амалий аҳамияти жуда катта булган фанлар орасида уз урнини эгаллаган.

VI.2.8. Углероднинг азотли **бириклилари**

Дициан (CN)₂, цианид кислота НСК ва унинг тузлари (цианиллар), цианат ?амда изоцианат кислоталар (НОСК, НО₂С), роданид кислота Н₅СЫ ва уларнинг тузлари углерод бириклиларининг алохвда группасини ташкил этади.

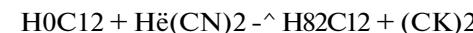
Юқори температурада углерод азот билан бевосита бириклиб, рангсиз, реакцияга кобил, захарли газ — дицианни хосил қилади:



Бу реакция азот атмосферасида графит электродлардан иборат Электр ей шароитида амалга оширилади. Агар анашу жараён водород иштирокида бажарилса, водород цианид кислота НСК ^осил булади:

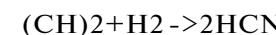


Дицианни бевосита усууллар билан хам олиш мумкин; 220

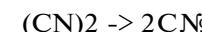


Сунгги реакция салгина қиздириш билан боради.

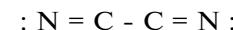
Дициан (CN)[^] — аччик, бодом хидини эслатувчи уткир хидли, рангсиз, захарли газ. У одатдаги босимда —20,5 °C да тезда суюкхолатга утади. Зичлиги Й?= 0,86 г см^{^3} —34,4 °C да қ.отади. У сувда, спирт ва эфирда яхши эрийди. Кимёвий реакцияларда оксидловчи ва қайтарувчи хоссаларини намоён қилиади:



(CY)₂ термик жихатдан жуда барқарор. У факат 1000 °C дан юқори температурада эркин радикалларга ажрала бошлиайди:



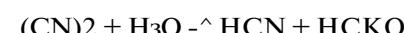
Дицианнинг термик баркарорлигига сабаб шундаки, унинг молекуласида, атомлар узаро кучли болгар хосил қилади. Унда углерод атомлари марказга жойлашган ва у/^-гибридланиш холатида булади. Углерод атомлари азот билан уч бօг орқали бириккан. Шундай шароитда молекуладаги ҳар кайси атомда делокаллашган (я-электронлар молекуланинг бошка боллари томон хам силжиган) р^-р^-борланишлар юзага келиб чиқади, бу эса молекуланинг мустахкамлигини оширади:



Кимёвий хоссалари жихатидан дициан худди галогенлар (фтордан бошка)га ухшайди. Масалан, у ишқор билан таъсирилашганида:

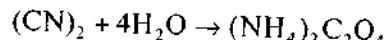


У гидролизланганида худди хлорнинг гидролизланиши каби реакция содир булади:



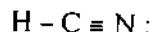
Шунга кура CH[^] ионии «сохта» галогенид-ион деб хам аталади.

Дицианнинг чуқур гидролизи натижасида аммоний оксалат ҳосил бўлади:



Ишқор эритмасига дициан таъсир этганда HCN ва HCNO кислота тузлари ҳосил бўлиши юқорида қайд этилган эди.

Водород цианид (цианид кислота) чизиқсимон тузилишга эга:



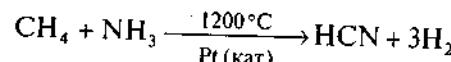
500 °C дан паст температурада CO билан NH₃ орасидаги реакция туфайли HCN ҳосил қилиш мумкин:



Унинг изоцианид номли таутомер шакли ҳам маълум:



Изоцианид кислота цианид кислотага қараганда барқарорроқдир. Саноатда цианид кислота олиш учун метан билан аммиак орасидаги реакциядан фойдаланилади:



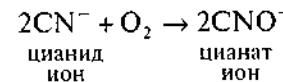
Водород цианид рангиз, осон қўзғалувчан суюқлик, унинг зичлиги 0,097 г·см⁻³, у 26,5 °C да қайнайди. Ўзига хос (худди наша каби) — ҳид чиқаради. Суюлтирилган эритмасидан аччиқ бодом ҳиди келади. —15 °C да қотади, бу жараёнда толасимон кристалл массага айланади. Цианид кислота ва унинг тузлари ниҳоятда заҳарли. Суюқ ҳолатдаги HCN аста-секин полимерлана боради. HCN эндотермик бирикмалар жумласига киради ($\Delta H_{298}^0 = 109$ кЖ·моль⁻¹).

CN⁻ — ион *d*-элементларнинг комплексларини ҳосил қилишда муҳим лигандлик хусусиятга эга.

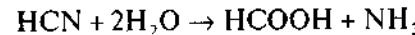
Ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг цианидлари сувда яхши эрийди, лекин оғир металларнинг цианидлари сувда ёмон эрийди.

HCN кучсиз кислоталар жумласига киради ($K=7 \cdot 10^{-10}$).

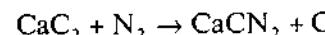
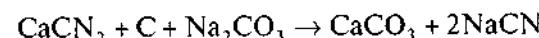
Цианид кислота тузлари қайтарувчилик хоссаларини намоён қиласдилар:



Цианид кислота ҳам гидролизга учрайди:



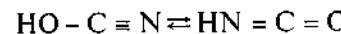
Цианидлардан натрий цианид энг кўп ишлатилади. Натрий цианид ҳосил қилишда энг кўп тарқалган усуллардан бири кальций цианидни кўмир ва сода билан бирга қиздиришдан иборат:



Кальций цианамид CaCN₂ муҳим аҳамиятга эга. Уни ҳосил қилиш учун юқори температурада кальций карбид азот билан оксидланади:

Кальций цианамид ўғит сифатида ва углерод бирикмалари ҳамда аммиак олишда ҳам ишлатилади.

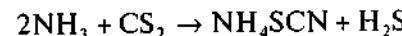
Цианат кислота HCNO ўзининг таутомер шакли изоцианат кислота $HN=C=O$ га эга:



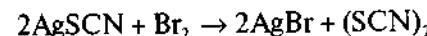
Цианат ва изоцианат кислоталарнинг таутомери қалдироқ кислота HO-C≡N ёки $HN = C = O$ дир. Бу кислотанинг симоб тузи (қалдироқ симоб) детанатор сифатида ишлатилади. Цианид кислота қишлоқ хўжалик зараркундаларига қарши курашда, органик синтезда ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

Калий цианид ва натрий цианид олтин ажратиб олишда, гальванопластика ва гальваностегияда, шунингдек, бошқа металларнинг цианидларини олишда ишлатилади.

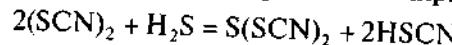
Роданид (тиоцианид) кислота HSCN — мойсимон жуда учувчан суюқлик. HSCN худди HCl каби кучли кислота. Роданид кислота фақат суюлтирилган эритмалардагина мавжуд. Бу кислотанинг аммонийли тузи аммиак ва углерод(IV) сульфиддан олинади:



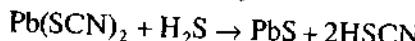
Роданид кислота кумуш тузининг бром билан ўзаро таъсиридан **диродан** ҳосил бўлади (Содербек, 1919 йил):



Диродан -3°C да суюқланадиган модда. Эркин родан кимёвий жиҳатдан йодга жуда ҳам ўштайди. У металлар билан бирикади. Диродан (SCN_2)₂ водород сульфид билан қуидаги тенгламага мувофиқ реакцияга киришади:



Водород тиоцианат кислота рангсиз ёғсимон, жуда учувчан, ўткір ҳидли, $+5^{\circ}\text{C}$ да қотадиган суюқлик. Бу кислота соғ ҳолда бекарор модда. Сув билан яхши аралашади. Уни соғ ҳолда қуидагича олиш мүмкін:

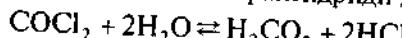


Роданид кислота — кучли кислоталар жумласига киради. Унинг тузлари роданилар (тиоцианатлар) ҳосил қилиш учун металл цианидларни олтингугурт билан реакцияга киритилади. Тиоцианатлар кимёвий жиҳатдан хлоридларни эслатади. SCN^- — ион Fe^{3+} ион билан тұқ-қызыл тусли, сувда эрийдиган, лекин ёмон диссоциланадиган $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ни ҳосил қиласы.

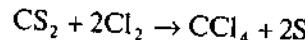
VI.2.9. Углероднинг хлорли ва олтингугуртли бирикмалари

Углероднинг COCl_2 — фосген, CCl_4 — тетрахлорметан, COS — олтингугуртли оксиди, CS_2 — углерод(IV) сульфид, H_2CS_3 — тиокарбонат кислота ва ҳоказо бирикмалари ҳам маълум.

COCl_2 — фосген рангсиз, жуда заҳарлы, бўғувчи газ. Фосгенни карбонат кислотанинг хлорангидриди деб қаралади:



Тетрахлорметан CCl_4 — ёруғликни яхши синдирадаган рангсиз суюқлик, зичлиги $d=1,593 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $76,7^{\circ}\text{C}$ да қайнайды, $-22,9^{\circ}\text{C}$ да қотади, сувда эримайды. Кимёвий жиҳатдан пассив модда. Бу модда ё метанни хлорлаш, ёки CS_2 га хлор юбориш йўли билан олинади:

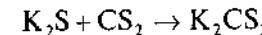


Тетрахлорметан смолосимон моддалар учун эритувчи сифатида, тиббиётда ва ўт ўчириш ишида ишлатилади.

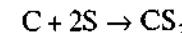
Углерод(IV) сульфид CS_2 — ўзига хос ҳидли, рангсиз, ёруғликни яхши синдирадиган суюқлик, $d=1,262 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

$+46,3^{\circ}\text{C}$ да қайнайды, $-112,1^{\circ}\text{C}$ да қотади. CS_2 нинг молекуласи қутбсиз, у осон аланталанади.

CS_2 билан K_2S аралаштирилганда, калий тиокарбонат ҳосил бўлади:



Углерод(IV) сульфид техникада чўғ ҳолидаги писта кўмир устидан олтингугурт буғи ўтказиши орқали олинади:



CS_2 ҳам турли моддалар (ёғлар, смолалар) учун эритувчи сифатида қўлланилади, лекин унинг ўтга хавфли эканлиги ундан кенг фойдаланишга имкон бермайди. CS_2 вискоза усулида сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва қишлоқ хўжалик зааркунандаларига қарши курашда ишлатилади, у заҳарли.

VI.3. КРЕМНИЙ

Белгиси Si, Z=14, электрон конфигурацияси ($\text{KL } 3s^23p^2$). Унинг табиий барқарор изотоплари $^{28}_{14}\text{Si}(92,2\%)$, $^{29}_{14}\text{Si}(4,7\%)$, ва $^{30}_{14}\text{Si}(3,09\%)$ ни ташкил этади.

Силиций — лотинча Silex — «тош» сўзидан олинган.

Кремний асосан кремний(IV) оксид ва силикатлар ҳолида учрайди. Масалан, альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Силикатлар формуласини силикат таркибиға кирган элементларнинг оксидлари тарзида ёзиш анча қулаги бўлгани учун, альбит формуласи $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ шаклида ёзилади.

Ортоклаз: KAlSi_3O_8 ёки $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$

Каолин: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Калийли слюда: $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

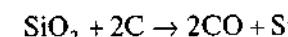
Асбест: $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Кварц: $(\text{SiO}_2)_n$

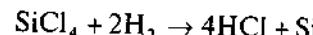
Кремний 1823 йилда Берцелиус томонидан олинган. У қуидаги реакцияни амалга ошириди:



Олинниши. Техникада кум ва кварцни юқори температурада кокс билан қайтариш орқали аморф кремний олинади:

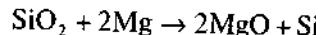


Ярим ўтказгичлар саноати учун керак бўлган тоза кремний олишда, аввал яхши тозаланмаган кремнийга хлор таъсириб SiCl_4 ҳосил қилинади, бу модда учувчан бўлгани сабабли уни фракцион ҳайдаш йўли билан яхши тозаланади, сўнгра у иссиқ найда водород билан қайтарилади:



Ҳосил қилинган кремний зоналар бўйлаб суюқлантириш усули билан тозаланади. Шу тарзда таркибидаги қўшимчаларнинг миқдори $10^{-9}\%$ дан кам бўлган кремний олинади.

Лабораторияда кремний ҳосил қилиш учун кремний (IV) оксид магний билан қайтарилади:



Бу реакцияда магнийдан мўлроқ олинса, магний силицид Mg_2Si ҳам ҳосил бўлади. Реакция давомида портлаш рўй берининг олдини олиш учун дастлабки моддалар аралашмасига 25% MgO ҳам қўшилади. Бу вақтда аморф кремний ҳосил бўлади.

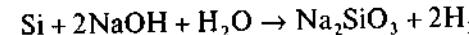
Ферросилиций. Техникада кремний (IV) оксидни темир рудаси иштирокида кўмири билан электр печда қайтариб кремний олинганда кремний ва темир ўзаро ферросилиций номли қотишма ҳосил қиласди. Ферросилиций таркибида 25% темир бўлади. Умуман техникада олинадиган кремний («тоза» ва «металлсизмон» кремний) таркибида энг камида 2-5% Fe бўлади.

Физик ҳоссалари. Кремний иккита аллотропик шакл ўзгариш ҳосил қиласди: кристалл кремний ва аморф кремний. Кристалл кремний жуда қаттиқ ва мурт кулранг тусли ялтироқ октаэдр щаклидаги кристаллардан иборат. Унинг зичлиги $d = 2,328 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. У 1423°C да суюқланади ва 2600°C да қайнайди. Унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 7 га тенг, у электр токини ўтказади.

Аморф кремний кўнғир тусли кукун. Унинг бирор суюқ металлдаги эритмасини совитиш йўли билан кристалл ҳолдаги кремний олинади. Кристалл ҳолдаги кремний мурт бўлганлиги учун майдалангандага осонлик билан аморф кремнийга айланади. Шунинг учун аморф кремний аслида кристалл ҳолдаги кремний синикларидан ибо-

рат. Аморф кремний кристалл кремнийга нисбатан кимёвий реакцияларга тезроқ киришади.

Кимёвий ҳоссалари. Кремний нисбатан инерт модда. У кучли оксидловчилар билан ҳам, кучли қайтарувчилар билан ҳам реакцияга киришади. Аморф кремний оддий температурада фтор билан биришиб учувчан SiF_4 ни, 400°C да хлор билан SiCl_4 ни, 600°C да кислород билан SiO_2 ни, 1000°C да азот билан Si_3N_4 ни, 2000°C да кўмир билан SiC ни, бор билан SiB_3 ва SiB_6 ни ҳосил қиласди. Кремний HF ва'унинг HNO_3 билан аралашмасидан ташқари бошқа кислоталарда эримайди. Лекин ишқорларнинг суюлтирилган эритмалари кремний билан реакцияга киришади. Натижада металл силикати ва водород ҳосил бўлади:



Кремний ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли. Факат SiO да иккি валентли. Кремнийнинг турли элементлар билан боғланиш энергиялари қуйидаги қийматларга эга ($\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$):

| | | | |
|--------|-----|-------|-----|
| Si—Si | 226 | Si—F | 567 |
| Si—O | 445 | Si—Cl | 392 |
| Si—H | 323 | Si—Br | 310 |
| Si—S | 228 | Si—I | 235 |
| Si—SiC | 328 | Si—N | 340 |

Бундан кўрамизки, Si нинг электрманфий элементлар (O , Cl , I , Br) билан боғланиши углероднинг ўша элементлар билан боғланишига қараганда кучлироқ. Лекин Si—H ва Si—S боғланишлар C—H ва C—S боғланишлардан кучсизроқдир.

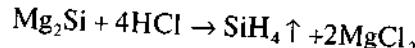
Ишлатилиши. Махсус тозаланган кремний яримётказгичлар тайёрлаш учун ишлатилади. Кремний кислоталар таъсирига чидамли ва 300°C га қадар катта электр қаршиликка эга бўлганлиги сабабли жуда қимматли яримётказгич материал ҳисобланади. Техник кремний кислота ва ўтга чидамли қўйма буюмлар тайёрлашда, водород олишда, пўлат ва темир ишлаб чиқаришда, кремний(IV) хлорид олишда ишлатилади. Таркибида 4% Si бўлган пўлат трансформаторлар тайёрлаш учун жуда зарур метериаллдир.

Кремний карбиди карборунд SiC чарх-тошлар ва силикторчук асбоблар тайёрлашда құлланилади.

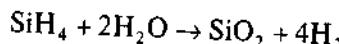
VI.3.1. Кремнийнинг водородли бирикмалари

Кремнийнинг водородли бирикмалари $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ формалы билан ифодаланади. Масалан, SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H ва ҳоказо. $\text{Si}-\text{Si}$ бөлганиш С – С бөлганишга қарагандың күчсиз бүлганилиги сабабли кремний атомларын шарттаңа узаро узу занжирлар ҳосил қылмайды. Силанлар ўз физик хоссалар билан алканларни эслатади, лекин силанлар ҳавода ва сувдада бекарор бўлади.

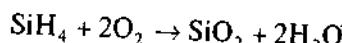
Моносилан SiH_4 магний силицидга хлорид кислота таъсири этириши натижасида ҳосил бўлади:



Моносилан метандан кўра бекарордир, у 400 °С да кремний билан водородга ажралади. Моносилан сув билан кўйидағы реакцияга киришади:



Моносилан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади:



Силанлар кучли қайтарувчи моддалардир.

Силицидлар кремнийнинг электрмусбат элементлар билан ҳосил қылган бирикмаларидир.

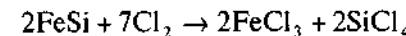
Силицидларнинг ташки кўриниши металларнинг қотишмаларини эслатади.

Силицидларни олиш учун умумий усул – металлни кремний билан бевосита бириктириш ва кремний (IV) оксидга юқори температурада ортиқча микдорда металл қўшишдан иборат. Силицидлар катта амалий аҳамиятга эга.

VI.3.2. Кремнийнинг галогенли бирикмалари

$\text{Si}-\text{F}$, $\text{Si}-\text{Cl}$ бөлганишлар анча мустаҳкам бўлганилиги сабабли кремнийнинг галогенлар билан ҳосил қылган бирикмалари силанларга қараганда барқарордир. Улар тўйинмаган бўлиши мумкин.

180–200 °С да ферросилицийга хлор таъсири этириб SiCl_4 ҳосил қилинади:



Бу жараёнда Si_2Cl_6 ва Si_3Cl_8 лар ҳам ҳосил бўлади. SiCl_4 – кремний органик моддалар синтез қилишда кенг қўлланади. SiCl_4 – рангсиз суюқлик, зичлиги $d=1,5237 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (0°C да), $\text{SiCl}_4 + 57,6^\circ\text{C}$ да қайнайди, сувда гидролизланади.

Кремний(IV) фторид SiF_4 ўткир ҳидли рангсиз газ. 202,65 кПа да -87°C да қайнайди. SiF_4 сувда гидролизланади. Бунда ҳосил бўлган HF билан SiF_4 бирикиб, гексафторсиликат кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_4]$ ҳосил қиласди.

Бу кислота одатдаги температурада HF ва SiF_4 га парчаланадиган бекарор модда. Лекин унинг сувдаги эритмаси HF ва SiF_4 га парчаланмайди. $\text{H}_2[\text{SiF}_4]$ худди сульфат кислота каби кучли кислотадир. У икки негизли, унинг 0,1 н эритмадаги диссоциланиш даражаси 76% га teng. Бу кислота дезинфекциялаш хосасига эга бўлганилигидан озиқ-овқат саноатида турли идишларни дезинфекция қилишда ишлатилади. Кўпчилик металларнинг фторсиликатлари сувда яхши эрийди. Фторсиликатлар силикат саноатида ишлатилади.

VI.3.3. Кремнийнинг кислородли бирикмалари

SiO ва SiO_2 лар кремнийнинг кислородли бирикмаларидир. Кремний(II) оксид SiO_2 ни Si билан қайтарилганда ҳосил бўлади. Қайтарувчи сифатида водород, углеводородлар ишлатилиши мумкин. Бу моддани SiO_2 нинг 1800 °С да диссоцилаб ҳам олиш мумкин. Бу модда газ ҳолда турғун, унинг учун $\Delta H_{f,298}^0 = -100 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, газ ҳолидаги SiO тез совитилганда оч жигаррант аморф маҳсулотга айланади.

Ҳавода қиздирилганда қисман оксидланади, 500 °С да сув буғи билан ва CO_2 билан реакцияга киришади (бунда водород ва SiO ҳосил бўлади), 800 °С да хлор билан бирикиб SiCl_4 га айланади.

Кремний (IV) оксид SiO_2 табиатда бир неча кристалл ҳолдаги шакл ўзгаришда учрайди: кварц, тридимит, кристобалит. SiO_2 дан иборат минералларнинг умумий номи кремнезем (кумтупрок)дир. Булар қаторига кварц, тридимит, кристобалитдан ташқарий, чақмоқтош, инфузор тупроқ ва бошқалар киради. SiO_2 , жуда барқарор модда, унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги 911,6 $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

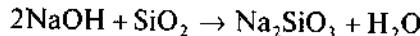
га тенг. Кварц гексагонал системада кристалланади, у ўзининг кристалл шаклини 870 °С га қадар сақлади. 870 °С дан юқорида кварц α -тридимитга айланади. Кварц икки кўринишда бўлади. Унинг бироюн кутбланиш текислигини ўнг томонга, иккинчи хил кварц чап томонга буради. Бу оптик антипод кристаллар бироюн иккинчисининг гёё кўзгудаги аксига ўҳшайди.

Кварц кўп учрайдиган минерал бўлиб тоғ биллури, хратопаз, агат, аметист, чақмоқтош ва бошқа минераллар кварцнинг айрим кўринишларидир.

Тридимит ромбик системада кристалланади. Кремнезём 1710 °С да суюқланади.

Аморф кремний (IV) оксид инфузор тупроқ ёки трепел (ёки кизельгур) шаклида бўлади. **Кизельгур** геологик жиҳатдан қадимда яшаган микроорганизмларнинг қобиқлари, қолдиқларидан пайдо бўлган.

У жуда кучли адсорбент ҳисобланади. У ўзига кўп миқдордаги суюқликни шимгандада ҳам қуруқ қолаверади. SiO_2 кимёвий жиҳатдан жуда инерт модда. У сувда ҳам, турли (HF дан бошқа) кислоталарда ҳам эримайди, лекин SiO_2 ишқор эритмасида аста-секин эрийди. Уни ишқор билан аралаштириб қиздирилса силикат кислота тузлари — метал силикатлар ҳосил бўлади;



SiO_2 кислотали оксидdir. Бирор металнинг силикат тузига хлорид кислота таъсири эттирилганда силикат кислота ҳосил бўлади.

Шунга кўра SiO_2 ни силикат ангирид деб юритилади.

VI.3.4. Силикат кислота ва унинг тузлари

Силикат кислотанинг умумий формуласи $n\text{SiO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Янги тайёрланган силикат кислота қиёмсимон модда бўлиб, $n\text{SiO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ таркибига эга. H_2SiO_4 метасиликат кислота, H_4SiO_4 — ортосиликат кислота, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ — пиросиликат кислота номлари билан аталади. Силикат кислота сувда коллоид эритма ҳосил қиласди. Силикат кислотанинг янги тайёрланган гели сувда, кислота ва ишқорларда маълум даражада эрийди. Силикат кислота таркибида сув миқдори камайган сари унинг сувда, ишқор ва кислоталарда эрувчанилиги камая боради. Силикат кислота қиздирилганда сувга ва силикат ангиридга ажралади.

Шуни ҳам айтиш керакки, энг охирги сув кислотадан жуда қийинлик билан йўқолади.

Силикат кислота жуда кучиз икки негизли кислотадир. Унинг диссоциланиши икки босқичда боради. Ишқорий металларнинг силикатларигина сувда яхши эрийди. Бошқа металларнинг силикатлари деярли эримайди. Сувда эрувчан силикатлар гидролиз туфайли ишқорий реакция намоён қиласди.

Силикат кислота олиш учун силикатларга HCl ёки NH_4Cl таъсири эттириш керак. SiCl_4 гидролизланиб парчаланганда ҳам силикат кислота ҳосил бўлади. Кремний-органик моддалар парчаланганда ҳам силикат кислота олинади. Биринчи усулда силикат кислота олишда, аввал коллоид эритма ҳосил бўлади, бирмунча вақт (баъзан жуда узоқ вақт) ўтгач, силикат кислота чўкмага тушади.

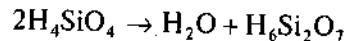
Силикат кислотани электролитлар кўшимчасидан дialis орқали тозалаш мумкин. Бунинг учун силикат кислотанинг коллоид эритмасини яримўтказгич тагли (пергамент қофоз, колладий) халтага солиб тоза сувга ботириб кўйилади. Сув тез-тез янгилаб турлади.

Ҳалтадаги электролитлар сувга ўтиб кетади-да, силикат кислота тозаланиб қолади. Шундай йўл билан тозаланган силикат кислотанинг коллоид эритмасини вакуумда буғлатиш орқали тиниқ ивиқ ҳолдаги силикат кислота олинади. Бу ивиқ қуритилганда силикат кислота тозалашда ҳам бўлади. У жуда яхши адсорбент бўлиб, буг, ёғ, нефть ва бошқа моддаларни тозалашда кенг қўлланилади.

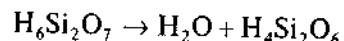
Юқори сифатли силикагель олиш учун ортосиликат кислотанинг ортоэфирларини гидролитик парчаланишидан фойдаланилади. Кремний-органик моддаларни парчалаш йўли билан олинадиган силикат кислота тиббиётда ўпка, артериосклероз ва бошқа касалликларни даволаш учун зарур бўлган турли препаратлар тайёрлашда ишлатилади.

Полисиликат кислоталар — модекуласи таркибида бирдан ортиқ кремний атомлари бўлган кислоталардир.

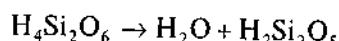
Уларни мета ва ортосиликат кислотанинг конденсатланиш маҳсулотлари деб қараш керак. Масалан, агар ортосиликат кислотанинг иккита молекуласидан 1 молекула сув чиқиб кетса, қуйидаги конденсатланиш реакцияси содир бўлади:



Яна бир молекула сув чиқиб кетса:

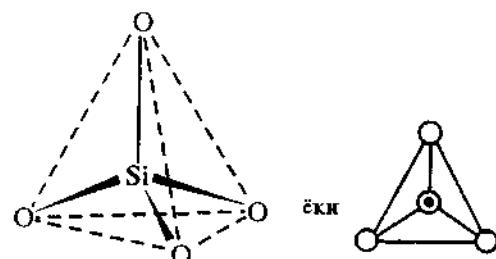


Яна бир сув молекуласи чиқиб кетганида эса:

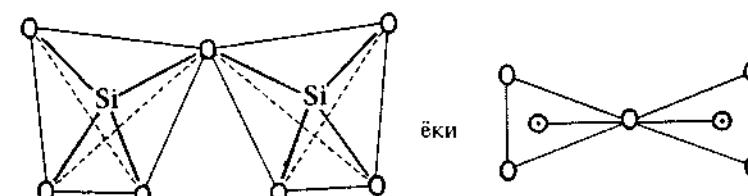


ҳосил бўлади. Бу реакциялар натижасида учта **дисиликат кислота** вужудга келади. Агар учта ортосиликат кислота молекуласидан кетма-кет бир неча сув молекулалари чиқиб кетса, $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_8\text{Si}_2\text{O}_{10}$, $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ лар ҳосил бўлади. Ортосиликат кислотанинг тўрт, беш ва олтига молекулалари ўзаро конденсатланганда бир неча **тетра, пента, ва тексасиликат** кислоталар ҳосил бўлади, масалан, $\text{H}_6\text{Si}_6\text{O}_{14}$, $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$. Бу мулоҳазалардан кўрамизки, **полисиликат кислотанинг** хиллари жуда кўпdir. Демак, уларнинг тузлари — полисиликатлар ҳам кўп. Ташибатда кремний минераллар турларининг кўп учрашига сабаб ҳам ана шунда. Силикат ва полисиликатларни рентген нурлари билан текшириш бу моддаларнинг кристалл панжарасида тетраэдр шаклига эга бўлган SiO_4^4- анионлари борлигини, улар бир-бири билан кислород атомлари орқали бирикканлигини тасдиқлади. Тетраэдрнинг марказига Si атоми жойланган бўлиб, унинг чўққиларида кислород атомлари туради. Силикатларни кристалл тузилишига қараб қўйидаги олти синфга бўлинади:

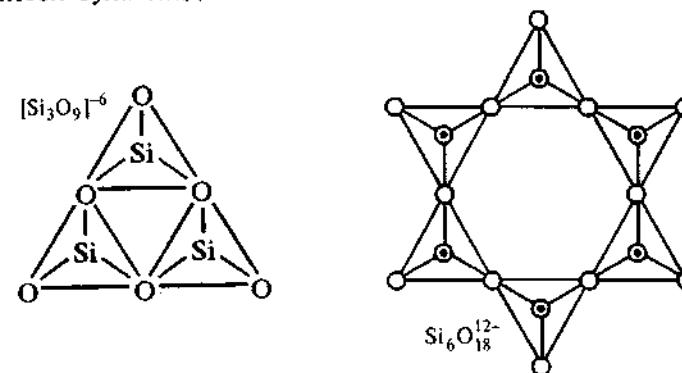
1. Якка-якка (бир аъзоли) силикат иони SiO_4^4- — тетраэдрлардан иборат ортосиликатлар, буларга оливин номли ортосиликат $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, фенакит Be_2SiO_4 , циркон ZrSiO_4 ва бошқалар мисол бўла олади.



2. Пиросиликат (ёки дисиликат)лар — буларда иккита SiO_4^4- тетраэдри ўзаро битта умумий кислород атоми орқали бирлашган, масалан, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; **гемиморфий** $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



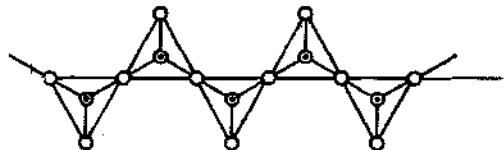
3. Циклик силикатлар — таркибида бир неча SiO_4^4- тетраэдрлари бир-бири билан ўзларининг иккита кислород атомлари орқали бирлашган бўлади: Масалан, берилл минерали $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_3)_6$ циклик (халқасимон) силикатларга мисол бўла олади:



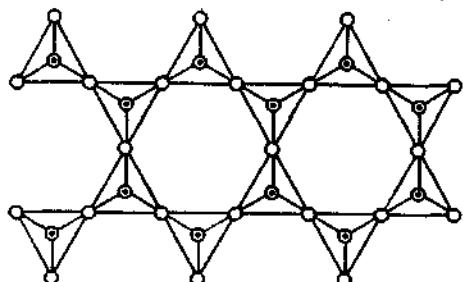
4. Чексиз занжирдан иборат силикатлар (пироксенлар ва амфиболлар). Пироксенлар таркибида бир-бири билан кетма-кет ёғланган SiO_4^4- ионлари бўлади. Уларда занжир ҳосил қилишда тетраэдр чўққиларида иккита кислород атоми қатнашади. Бундай занжирларда кремний атомларининг сони чексиз ҳам бўлиши мумкин.

Мисол тариқасида сподумен — $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ни келтириши мумкин.

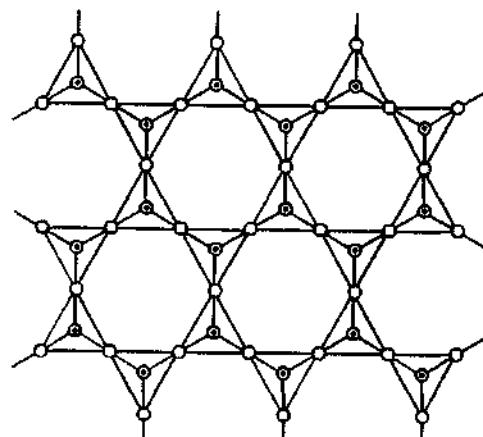
Амфиболлар таркибида $\text{Si}_4\text{O}_{11}^6$ дан ташкил топган тасмасимон занжир тузилишига эга бўлган звеноларнинг тасрорланиши ҳисобига кетма-кетликда учта кислород атоми



қатнашади. Бундай моддаларга мисол тариқасида тромолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2$ ва табиий **асбестларни** келтириш мүмкін. Шу түрнинг янада мураккаброқ күриши кремний атоми қатнашган қатор сони ортиқроқ бўлиши мүмкін. Бундай тузилишга эга бўлган мухим



минераллардан **каолинит** $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, тальк $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$, **слюдалар** тоифасита биотит $\text{K}(\text{Mg/Fe})_3 \cdot (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ёки **мусковит** $\text{K}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH} \cdot \text{F})_4$ ни айтиб ўтамиз. Слюдалар занжир ҳосил қилувчи кремний атомидан ташқари алюминий атоми ҳам иштирок этадиган ҳолатларга мисол бўла олади.



5. Чексиз қаватлардан тузилган силикатларнинг таркибида бир-бiri билан батамом кўндаланг бирлашган SiO_4^{4-} тетраэдрлари кетма-кет равишда жойлашади. Уларда $(\text{Si}_2\text{O}_5)^2-$ ионлар ўзаро кислород атомлари орқали бирлашади, бунда n-чексиз катта қийматга эга бўлиши мумкин.

6. Уч ўлчамли **фазовий тўрлардан** иборат силикатлар асосида, бир-бiri билан тўртала кислород орқали ўзаро бириккан $(\text{SiO}_4^{4-})_n$ ётади. Фазовий турлардаги кремний атомлари алюминий атомларига алмашиниши натижасида **алюмосиликатлар** ҳосил бўлади. Дала шпати ана шу охирги синфга мисол бўла олади.

Табиий **силикатларда** — кремний ва алюминий ўзаро кислород атомлари орқали бириккан бўлади.

Юқорида санаб ўтилган бирикмалардаги кремний атоми миқдори ортиб борган сари кислород атомлари факат кремний атомлари билангина боғланган ҳолат юзага келади ва улар табиий минерал **тоғ биллигури** $(\text{SiO}_2)_n$ га айланади.

Бир вақтнинг ўзида ҳам кремний, ҳам алюминий тутган алюмосиликатларнинг уч турига кирадиган минераллар катта аҳамиятга эга. Улар кристалла панжаралари уч ўлчамга эга бўлган тетраэдрлар тўридан иборат бўлган $[(\text{Al, Si})\text{O}_4]$ структура ҳосил қиласидилар.

Бу группаларнинг биринчиси **дала шпати** деб аталган $\text{M}[(\text{Al, Si})_4\text{O}_8]$ — минералларда металл катионининг хусусиятига қараб яна икки хил минерал ҳосил қиласиди. Агар M ўлчами катта (K^+ , Ba^{2+} каби) бўлган **ортоклаз** $\text{K}(\text{Al, Si}_3\text{O}_8)$ ва **цельзион** $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ группачаси ва ўлчамлари кичик бўлган ионлар (Na^+ ёки Ca^{2+}) тутувчи **альбит** $\text{Na}(\text{Al, Si}_3\text{O}_8)$ ва **аортит** $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ группачалари бир-бiriдан фарқ қилинади. Улар қуррамизнинг қурилиш минералларидир: Ернинг тахминан 50% ини ташкил қилувчи **гранитлардир**.

Иккинчи группани умумий формуласи $\text{M}_x^{\text{I}}\text{M}_y^{\text{II}}(\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_2\text{O}_{2x+4y+22}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ бўлган алюмосиликатлар ташкил этади. Улар ғовакли кенг туйнукли каналчаларда сув молекуласига алмашина оладиган катионларга эга бўлади. Бундай минераллар **цеолитлар** деб аталади (сунъий усулда ҳам тайёрланади) ва кўп миқдорда катионини алмашина оладиган, баъзиларининг сувини қочиргандан ке-

йин молекуляр элак сифатида ҳам ишлатилади. Цеолит ғовакларида зарядсиз молекулалар (CO_2 , NH_3 ва бошқалар) ҳам ютилиши маълум, улар кислотали катализаторлар вазифасини ҳам бажараолади.

Учинчи хил алюмосиликатлар сунъий ва табиий **ультрамаринар** [масалан, $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{24} (\text{S}, \text{SO}_4)$] кўк ва зангори рангли сув тутмаган бирикмалардир. Уларнинг равшан тиниқ ранги S_3^- (кўк ранг ҳосил қилувчи хромофор) ёки S_3^- ва S_2^- (яшил рангли хромофорлар) ёхуд S_4^- (қизил рангли) анион-радикаллар мавжудлигидан келиб чиқади.

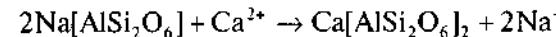
Клатратлар тўрсимон ғовакли, қатлам-қатлам, каткли ёки каналсимон бўшлиқларга эга бўлган моддалардир. Бундай моддаларда атомлар, ионлар ёки молекулалар «мехмон» сифатида асосий модда *клатрат* — «мезбон»нинг бўшлиқларидаги жойлашади. Бундай қаватлараро бўшлиқларда сув молекулалари қиздирилганда осон чиқиб кетиши мумкин. Масалан, *вермикулит* ($\text{Ca}, \text{Mg}_7 \cdot (\text{MgFe}^{+3}\text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_8 \cdot \text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) сувсизлантирилгандан сўнг минерал қаватлари бир-биридан ажралади, бундай ҳолда уларнинг зичлиги камаяди ва енгил тўлдирувчи сифатида қофоз, пластиклар ва мойли бўёкларга кўшиш учун кулайдир.

Табиий силикатлардан шиша, керамика (сопол буюмлар), **чинни ва фаянес**, курилиш материаллари ҳамда қовуштирувчи аралашмалар ишлаб чиқарилади.

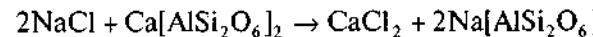
Цеолитлар ҳам бу синфга бўлинади. Цеолитларда SiO_4^{4-} ва AlO_4^{5-} ионлари ўзаро шундай бирлашади, уларнинг орасида бўш каналлар ҳосил бўлиб, бу каналларга мусбат зарядли ионлар (ҳатто сув, карбонат ангидрид, аммиак молекулалари) жойлашади. Сув молекулалари кристаллдан чиқиб кетганда ёки кристаллга кирганда кристалл панжарада ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди.

Цеолитларга натролит $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мисол бўла олади. Цеолитлар бошқа моддаларни ютиш (абсорбент) хусусиятига эга. Баъзи цеолитлар эритмалардаги ионларни ўз таркибидаги ионларнинг эквивалент миқдорига алмаштира олади. **Каолин** (ёки *дала шпати*)ни кварц ва сода билан бирга 1000°C гача қиздириш йўли билан саноатда пермутит номли синтетик алюмосиликатлар олинганига анча вақт бўлди. Пермутитлар буғ қозонлари учун

керакли сувни юмшатиш мақсадида қўлланиб келди, чунки пермутит ўз таркибидаги натрий ионини сувга бераби ўзи сувдаги кальций ионини олади:



Сувни тозалашда қўлланилиб кальцийли шаклга ўтган пермутитни ош тузининг концентрангн эритмаси билан ювилса, у қайтадан натрийли шаклга ўтади:



Демак, пермутит — ион алмаштиргич моддадир.

Ультрамарин. Агар каолин, сода, олтингугурт ва кукун ҳолидаги писта-қўмир аралашмаси қиздириб суюқлантирилса, яшил-кўк тусли масса ҳосил бўлади. Агар ана шу моддани кўп миқдордаги олтингугурт билан аралаштириб қаттиқ қиздирилса, зангори бўёқ ультрамарин (синька) $\text{Na}_8(\text{AlSi}_4)_6\text{S}_2$ ҳосил бўлади.

Кўк нур сариқ нур билан кўшилганида оқ нур ҳосил бўлиши туфайли ультрамарин кир ювишда «синька» сифатида, қофоз, қанд, крахмалнинг рангини тиниқ оқ қилишда ишлатилади. Табиатда учрайдиган ультрамарин лаурит — натрий ва алюминий силикатлари билан настрий сульфиддан иборат бирикмадир.

Ишқорий металларнинг силикатлари **эрувчан шишалар** деб аталади. Эрувчан шишалар кварц-кумга ишқорий металларнинг карбонатлари ёки гидроксидларини кўшиб суюқлантириш йўли билан олинади.

Шишанинг хиллари. Силикатлар (айниқса, таркибида иккита ва ундан ортиқ катиони бўлганлари) қотган вақтида шишага айланади. Шишалар худди табиий минераллар каби мураккаб таркибли бўлади. Дераза шишаси $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ таркибга эга.

Уни ҳосил қилиш учун оқ қумга натрий ва кальций карбонатлар кўшиб 1000°C да суюқлантирилади.

Махсус шишалар ҳосил қилиш учун бу хомашёга турили элементларнинг оксидлари кўшилади. Масалан, «пирекс» шиша тайёрлашда B_2O_3 ва Al_2O_3 , билур шиша тайёрлашда эса PbO кўшилади.

Хозирги вақтда одатдаги таҳсисимон шишалар билан бир қаторда шиша тола ишлатилмоқда. Ундан тўкималар, оптик узатгичлар тайёрланади. Шиша тола ва бошқа по-

лимер материаллардан шиша пластика ишлаб чыкарылмоқда. Бу материал енгил ва коррозияга чидамли бўлганлиги учун курилишда кўп ишлатилади.

Шишасимон модда аниқ температурада суюқланмасдан, температуralар оралиғида суюқланади. Шунга кўра, шишасимон моддани ниҳоятда қовушқоқ ўта совиган суюқлик деб талқин қилинади.

VI.4. ГЕРМАНИЙ

Белгиси—Ge. Z=32. Электрон конфигурацияси: KLM $4s^24p^2$. Табиий германий таркибидаги барқарор изотоплари $^{70}_{32}\text{Ge}$ – 20,55%, $^{72}_{32}\text{Ge}$ – 20,35%, $^{73}_{32}\text{Ge}$ – 7,78%, $^{70}_{32}\text{Ge}$ – 36,50%, $^{76}_{32}\text{Ge}$ – 7,78%, ни ташкил этади. Германийнинг жуда кўп сунъий радиоактив изотоплари олинган.

Германий мавжудлигини ва унинг хоссаларини дастлаб 1871 йили Д. И. Менделеев баҳорат қилган эди. Уни «экасилиций» деб атади ва даврий системада бу элемент учун бўш катак қолдирди.

1885 йилда германиялик олим К. Винклер аргиродит номли минерални анализ қилганида ундағи элементларнинг умумий массаси 100% бўлиши учун 6,96% етмаслигига асосланиб аргиродит таркибida номаълум янги элемент бор деб фараз қилди. Кейинги тадқиқотлар ҳақиқатан ҳам аргиродит таркибida янги элемент борлигини ва унинг барча хоссалари Д.И.Менделеев тавсифлаган «экасилиций» никига ўхшашибилганин кўрсатди. Винклер бу янги элементни 1886 йилда «Германий» деб атади.

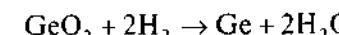
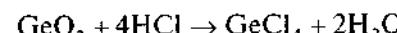
Германий тарқоқ элемент. Унинг асосий минераллари: аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ёки $\text{Ag}_8 \cdot \text{GeS}_6$ (бунда 5–7% Ge бор). Африкада учрайдиган германит $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot 2\text{GeS}_2$ да 10% га қадар Ge бўлади.

Германий минералларида галлий ҳам учрайди. Масалан, германитда галлийнинг миқдори 1,8% га етади. Германий темир ва рух рудалари таркибida ҳам учрайди, бунинг сабаби шундаки, Ge^{2+} ионинг радиуси 0,074 нм, темир иони Fe^{2+} радиуси 0,072 нм га яқин.

Шунингдек, Ge ёнувчи сланецларда, тошкўмирларда ҳам учрайди. Баъзи тошкўмирлар таркибida германийнинг миқдори 1% га етади.

Германий олиш учун таркибida шу элемент тутган рудага хлорид кислота таъсир этириб, аввал германий(IV)

хлорид ҳосил қилинади. Уни яхши тозалаб, сув таъсир этириб германий (IV) оксид олинади ва ниҳоят, уни водород билан қайтарилиганда германий ҳосил бўлади:



Тоза германий кулранг тусли металл. Унинг зичлиги 5,32 г. см⁻¹, 958,5 °C да суюқланади ва 2690 °C да қайнайди. Олмос турида кристалланади. Унинг атом радиуси 0,139 нм. Германийда металл хоссалари кучсиз ифодаланган. Мўрт, уни механик ишлаш қийин. Германийнинг электрод потенциали жуда кичик $E^\circ = 0,02$ В. Германий типик яrimўтказгичлар тоифасига киради. Германий одатдаги температурада ҳавода барқарор. Чўғ ҳолатигача қиздирилиганда оксидланиб GeO га ўтади. Германийга суюлтирилган хлорид ва сульфат кислота таъсир этмайди. Нитрат кислота германийни $\text{GeO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ га қадар оксидлайди. Германий ўз биримларидаги +2 ва +4 оксидланиш даражасини намоён қиласди.

Германийнинг бир неча гидриди маълум, масалан, GeH_4 , Ge_2H_4 ва Ge_3H_8 . Улар кремний гидридларидан ҳам бекарор. GeH_4 ни моногерман деб аталади. У рангиз газ, -88,9 °C да қайнайди.

Германий 250 °C гача қиздирилиганида галогенлар билан бирикib тетрагалогенилар (масалан, GeCl_4) ҳосил қиласди. GeF_4 рангиз газ, GeCl_4 – рангиз суюқлик, GeBr_4 – рангиз суюқлик, GeI_4 – сарқиқ рангли қаттиқ модда. Германий гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_4$ амфотер хоссага эга, лекин унинг кислоталик хоссалари кучлироқ ифодаланган. H_2GeO_3 – метагерманат кислота. Унинг тузлари M_2GeO_3 – германатлар деб аталади (бу ерда M – бир валентли металл). Германий(IV)сульфид GeS_2 оқ рангли қаттиқ жисм, у ишқорий металларнинг сульфидларида эрийди. Германий асосан электроника ва радиотехника учун керакли яrimўтказгич асбоблар тайёрлашда ишлатилади. Германий қотишмаларидан кристалл детекторлар тайёрланади. Германийнинг ўзи ва GeO_2 катализатор сифатида ҳам қўлланилади.

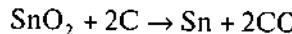
VI.5. ҚАЛАЙ

Белгиси Sn. Z=50, электрон конфигурацияси KLM $4s^24p^6$ $4d^05s^25p^2$. Қалайнинг 10 дан ортиқ сунъий радиоактив изо-

топлари олинган. Улардан — $^{113}_{50}\text{Sn}$ ярим емирилиш даври 118 кун, $^{119}_{50}\text{Sn}$, ярим емирилиш даври 175 кун ва $^{122}_{50}\text{Sn}$, ярим емирилиш даври 136 кун, булар радиоактив индикаторлар сифатида фойдаланилади. Қалай инсониятга қадим замонлардан бери маълум бўлган элемент, тарихий маълумотларга қараганда қалайнинг мис билан қотишмаси — бронздан инсон милоддан 4000 йил бурун фойдаланган.

Қалай табиатда эркин ҳолатда деярли учрамайди, унинг энг муҳим минерали **қалайтош** SnO_2 (касситерит) бўлиб, энг бой рудаларда 5—6% қалай учрайди. Қалай жуда зарур металл бўлганлиги сабабли, ҳатто таркибида 0,1—0,15% қалай бўлган рудалар ҳам саноат учун катта аҳамиятга эга. Бундай рудалар бойтилиб, ундан қалай олинади. Қалай рудалари МХД, Хитой, Индонезия, Конго ва бошқа жойларда учрайди.

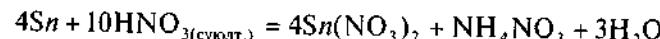
Олинади. Қалайтошни юқори температурада кўмир билан қайтариб қалай олинади:



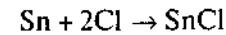
Консерва банкаларини қайта эритиш йўли билан ва электролиз усулида ҳам қалай олинади.

Хоссалари. Қалай осон яссиланадиган ва осон суюқланадиган, кумушдек оқ ва юмшоқ металл. Унинг зичлиги $7,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $231,8^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 2620°C да қайнайди. Қалай полиморф модда, одатдаги оқ қалай (β -қалай) $+13,2^\circ\text{C}$ дан юқорида барқарор бўлиб, тетрагонал панжарага эга. Агар β -қалай қаттиқ (-33°C гача) совитилса, у кулранг ва кубик структурадаги α -қалайга айланади. Бу вақтда қалайнинг солиширма ҳажми 25,6% га ортиб кетади, α -қалайнинг зичлиги $5,84 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, натижада қалай буюм сирти шўраланиб уваланади. Бу ходиса «қалай вабоси» номини олган (бундай номнинг берилишига сабаб β -қалайнинг α -қалайга айланиши α -қалай иштирокида жуда тезлашади, гўё «касал» тез юқади). Кулранг қалай суюқлантирилганда қайтадан оқ қалай ҳосил бўлади. Шунинг учун қалай буюмни жуда совук жойда қолдириш ярамайди. Қалай бошқа металлар билан қотишмалар ҳосил қиласди.

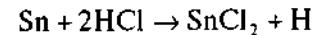
Қалай, одатдаги температурада ҳавода ҳам, кислородда ҳам оксидланмайди. Сув билан реакцияга киришмайди, суюлтирилган кислоталар қалайга жуда секин таъсир этади:



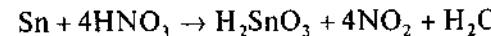
Кучли оксидловчилар юқори температурада қалайни оксидлаб, уни икки ва тўрт оксидланиш даражасидаги ҳолатга ўтказади:



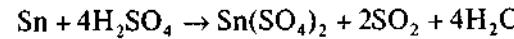
Қайноқ концентранган хлорид кислота қалайни эритади:



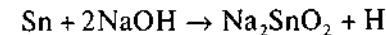
Қайноқ концентранган нитрат кислота қалай билан реакцияга киришиб, қалайни сувда ва кислоталарда эримайдиган оқ тусли кукунга β -станнат кислотага айлантиради:



Қайноқ концентранган сульфат кислота билан қалай реакцияга киришиб қалай(IV) сульфатга ўтади:



Қалай амфотер хоссага эга бўлганлиги сабабли, кучли ишқорларда эриб **станнитларга** айланади:



Қалайнинг иккита оксиди: қалай(II) оксид SnO ва қалай(IV) оксид SnO_2 маълум.

Қалай бирикмаларининг хоссалари. Тўрт валентли Sn оксиди ва гидроксиди кучсиз кислота хоссаларини намоён қиласди. Икки валентли қалай гидроксиди эса амфотер хоссага эга, лекин унинг асосли хоссаси анча яққол ифодаланган.

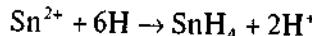
Тўрт валентли қалай бирикмалари германий ва кремнийнинг бирикмаларини эслатади. Масалан, қалай(IV) хлорид суюқ мoddadir.

Икки валентли қалайнинг галогенидлари одатда тузларни эслатади. Икки ва тўрт валентли қалай галогенидлари сувдаги эритмаларда гидролизга учрайди. Икки валентли қалай бирикмалари қайтарувчи хоссаларига эга. Қалай бирикмалари рангсиз бўлади, фақат SnO — қора рангли, SnS — тўқ жигарранг, SnS_2 — сардиқ ранглидир.

Қалайнинг водородли бирикмалари SnH_4 (станнан), Sn_2H_6 (дистаннан)лар яхши ўрганилган, лекин SnH_2 олин-

ган эмас. Қалайнинг SnH_4 , Sn_2H_6 (ва умуман $\text{Sn}_n\text{H}_{2n+2}$ таркибли) гидридлари бевосита усууллар билан ҳосил қилинади. Уларнинг баъзилари газлар, баъзилари суюқликлар ва қаттиқ жисмлардан иборат. Уларнинг таркибидаги кимёвий боғланиш ковалент ҳусусиятга эга.

Қалай гидрид SnH_4 магний станнидга хлорид кислота таъсирида ҳосил бўлади: SnH_4 ни икки валентли қалай тузининг хлорид кислотадаги эритмасини қўрғошин катода қайтариш йўли билан ҳам ҳосил қилиш мумкин:



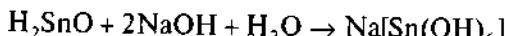
Қалай гидрид 140°C да парчаланадиган газ бўлиб, унинг қотиш температураси -150°C , қайнаш температураси $-51,8^\circ\text{C}$. SnH_4 жуда ҳам заҳарли модда.

Қалай(IV) оксид SnO_2 қалайни ҳавода ёндириш орқали олинади, шунингдек, қалайни концентранган HNO_3 билан оксидлаб ҳосил бўлган станнат кислота қаттиқ қиздирилганда ҳам SnO_2 олинади.

SnO_2 сувда ва хлорид кислотада эримайди, лекин концентранган сульфат кислотада узоқ вақт қиздирилганда у қалай(IV) сульфатга айланади. Қалай(IV) оксид ишқор эритмаларида эримайди, лекин қиздирилганда қуруқ ишқор билан реакцияга киришади.

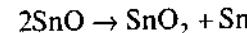
Қалай (IV) гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_4$ амфотер гидроксид бўлиб, унда кислота хоссалари устун туради. У икки шакл ўзгаришда бўлади, улардан бири α -станнат кислота ва иккинчиси β -станнат кислотадир. Янги чўқтирилган ва кислоталарда эрувчан қалай(IV) оксид α -станнат кислота деб юритилади. Унинг таркибини $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формула билан ифодалаш мумкин. Бу модда узоқ вақт турса, гель шаклидаги β -станнат кислотага айланниб қолади.

α -станнат кислота ишқорларда эрийди:



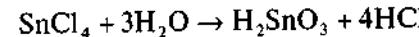
β -станнат кислота эса ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эримайди.

Қалай (II) оксид қалайнинг кислород кам шароитда ёнишидан ёки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ нинг CO_2 атмосферасида парчаланишидан ҳосил бўлади. Унинг асосли хоссалари қалай(IV) оксидницидан кучлироқ ифодаланган, SnO қиздирилганда парчаланади (ҳавосиз шароитда 400°C да):

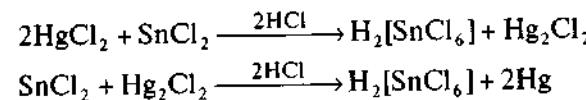


Қалай (II) гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_2$ оқ тусли сувда кам эрувчан амфотер модда. У ишқорларда эриганда станнитлар ҳосил бўлади.

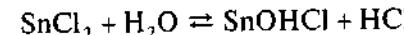
Қалай(IV) хлорид SnCl_4 — ҳавода тутайдиган тиниқ суюқлик, -36°C да қотади. $114,1^\circ\text{C}$ да қайнайди. Унинг зичлиги $2,229 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ га тенг. У қалай металига ёки SnCl_2 га хлор таъсиридан ҳосил бўлади. Техникада оқ тунука қолдикларига хлор таъсири этириш йўли билан SnCl_4 олинади. SnCl_4 сувдаги эритмада гидролизланади:



Қалай (II) хлорид SnCl_2 кучли электролит бўлиб, туз хоссаларига эга, сувда яхши эрийди. У металл хлоридлари билан, масалан, $\text{K}_2[\text{SnCl}_4]$ таркибли комплекслар ҳосил қиласди. Қалай(II) хлорид ва қалай(II) галогенидлар германий(II) хлорид каби кучли қайтарувчидир. Масалан, қалай(II) хлорид таъсирида суплема HgCl_2 , каломельга, ҳатто металл ҳолдаги симобга қадар қайтарилади.

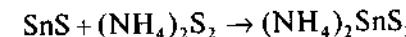


Қалай(II) хлорид сувдаги эритмада гидролизга учрайди. Шунга кўра қалай(II) хлориднинг сувдаги эритмалари кислотали реакцияга эга. Унинг жуда ҳам суюлтирилган эритмаларида гидролиз туфайли оқ рангли лойқа шаклидаги асосли тузлар ҳосил бўлади:

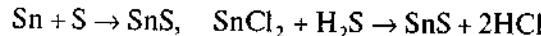


Қалайнинг олтингугурт билан иккита бирикмаси маълум: улардан бири — қалай(II) сульфид SnS , иккинчиси — қалай(IV) сульфид SnS_2 дир.

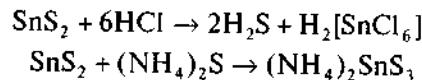
Қалай(II)сульфид SnS — қорамтири-жигар ранг тусли қаттиқ модда, сувда ва суюлтирилган кислоталарда ва аммоний сульфиднинг рангизи эритмасида эримайди, лекин аммоний полисульфид SnS нинг сариқ тусли эритмасида — икки валентлиги қалайни оксидлаб тўрт валентли ҳолатга ўтказади:



Қалай(II) сульфид қалайнинг олтингугурт билан биришидан, шунингдек, икки валентли қалай тузлари билан водород сульфид орасидаги алмашиниш реакцияси натижасида ҳосил бўлади:



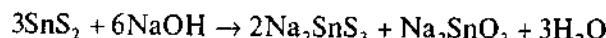
Қалай(IV) сульфид SnS_2 — сувда, суюлтирилган кислоталарда эримайдиган сариқ рангли қаттиқ модда бўлиб, концентранглан кислоталарда, ишқорларда ва аммоний сульфидда яхши эриди:



Қалай (IV)сульфид тўрт валентли қалай тузлари эритмасига водород сульфид таъсир этишидан ҳосил бўлади. Шунингдек, майдаланган қалай билан олтингугурт аралашмаси аммоний хлорид иштирокида қиздирилганда ҳам, қалай (IV)сульфид ҳосил бўлади.

Мана шу усулда олинган қалай(IV) сульфид олтин ранг — сариқ бўлиб, уни «олтин ҳал» деб аталади ва ёғоч буюмларни, гипсдан ясалган ҳайкалларни бўяш учун ишлатилиди.

Қалай(IV) сульфидга ишқор қўшиб қиздирилса, ти останнатлар ҳосил бўлади.



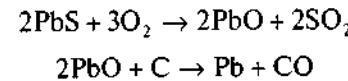
VI. 6. ҚЎРҒОШИН

Белгиси Pb, Z=82. Электрон конфигурацияси KLMNO $6s^26p^2$. Табиий барқарор изотоплари $^{204}_{82}\text{Pb}$ (1,48%), $^{206}_{82}\text{Pb}$ (23,6%), $^{207}_{82}\text{Pb}$ (22,60%) ва $^{208}_{82}\text{Pb}$ (52,30%).

Қўрошин рудалардан ажратиб олиш осон бўлганлиги учун Қўрошин инсонларга қадим замонлардан бери маълум. У факат бирикмалар ҳолида учрайди. Қўрошиннинг энг муҳим минерали **галенит** ёки **қўрошин ялтироги** PbS дир. Унинг **ангелезит** — PbSO_4 , **церрусит** — PbCO_3 , **крокоит** — PbCrO_4 , каби минераллари ҳам саноат аҳамиятига эга. Қўрошин уран ва торий элементларининг радиоактив емирилишидан келиб чиққан энг охирги маҳсулот сифатида уран ва торий рудаларида учрайди. Уран $^{235}_{92}\text{U}$ дан ке-

либ чиққан қўрошиннинг атом массаси 207, торий $^{232}_{90}\text{Th}$ дан ҳосил бўлган қўрошинники 208 ва уран $^{238}_{92}\text{U}$ дан келиб чиққан қўрошинники 206 га тенг. Табиий қўрошин бу изотоплар аралашмасидан иборат.

Саноатда қўрошинни асосан қўрошин сульфиддан ва қисман қўрошиннинг кислородли бирикмаларидан олинади. Қўрошин рудаларида қўрошин миқдори 4% чамаси бўлади. Шу сабабли аввал рудани флотация йўли билан бойитилиб, концентрат олинади. Сўнгра уни маҳсус печда ҳаво оқимида мумкин қадар тўлиқ равишда куйдирилади. Ҳосил бўлган қўрошин(II) оксидни вертикал печда кокс билан қайтарилади:



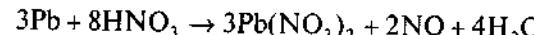
Хоссалари. Қўрошин кул ранг тусли ялтироқ металл бўлиб, унинг сирти ҳавода хираланиб қолади. Қўрошиннинг қалин бўлмаган бўлакларини пичноқ билан кесиш мумкин; қўрошин оғир металл, унинг зичлиги $11,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $327,4^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 1751°C да қайнайди. Иссиқлик ва электр токини анча ёмон ўтказади. Қўрошиннинг нормал электрод потенциали $E^\circ = -0,129 \text{ В}$ га тенг. Ҳавода қўрошин сирти оксид парда билан қопланиб қолади, бу парда қўрошинни бундан кейинги оксидланишдан сақлайди. Қўрошиннинг галогенлар, олтингугурт ҳамда водород ҳосил қилган бирикмаларида кимёвий боғланиш қисман ковалент табиатга эга бўлади, унинг углерод, кремний каби моддалар билан ҳосил қилган бирикмалари яримутказгич хоссаларига эга.

Қўрошин галогенлар билан сал қиздирилганда ёқ шиддатли реакцияга киришиб PbF_4 , PbCl_2 , PbF_2 , PbBr_2 , PbI_4 , PbI_2 , таркибли бирикмаларни ҳосил қиласади. Қўрошинга хлор ва бром таъсиридан PbCl_2 ва PbBr_2 ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, PbCl_4 ва PbBr_4 лар бекарор моддалардир. Қўрошин олтингугурт билан реакцияга киришиб қўрошин(II) сульфид ҳосил қиласади.

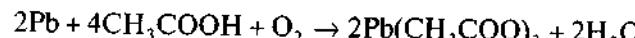
Қўрошин азот билан бевосита бирикмайди. У кўпчилик металлар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қиласади.

Сув юқори температурада қўрошин сиртидаги оксид пардани эрита олиши сабабли, қўрошин иссиқ сувда аста-

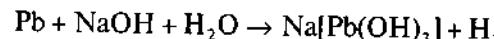
секин оксидланади. Күрғошин хлорид ва сульфат кислоталарда эрийди, лекин бу вақтда унинг сирти оз эрувчан хлорид ва сульфат қаватлар билан қопланиб қолиши сабабли, эриш жараёни сустлашиб кетади. Күрғошин суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди:



Бу реакция давомида ҳосил бўлган күрғошин нитрат сувда яхши эриши сабабли, күрғошиннинг суюлтирилган нитрат кислотада эриши давом этаверади. Концентрланган нитрат кислота күрғошинни оксидлайди. Күрғошин сирка кислотада ҳам (айниқса кислород иштирокида) эрийди:



Күрғошин худди қалай каби, концетрланган ишқор эритмасида қайнатилганда эрийди. Бунда водород гази ажralади ва **плюмбитлар** ҳосил бўлади:



Күрғошин бирикмалари. Икки ва тўрт валентли күрғошин бирикмалари мавжуд. Күрғошин кислоталарда эригандага икки валентли тузлари ҳосил бўлади. Икки валентли күрғошин бирикмалари ниҳоятда барқарор, уларни тўрт валентли күрғошин бирикмаларига ўтказиш учун кучли оксидловчилар таъсириш керак. Икки валентли күрғошин бирикмалари **кучсиз қайтарувчи** хоссалар наимён қилимайди, тўрт валентли күрғошин бирикмалари эса **кучли оксидловчилар ҳисобланади**.

Тўрт валентли күрғошин бирикмаларининг умумий сони икки валентли күрғошин бирикмалариникига қараганда анча кам.

Күрғошин уч хил оксид PbO , PbO_2 ва Pb_2O_4 ҳосил қиласди. Улар рангли моддалардир. Күрғошиннинг барча бирикмалари заҳарли.

Икки валентли күрғошин бирикмалари. **Күрғошин(II) оксид.** Күрғошин ҳавода қиздирилса сарик рангли күрғошин(II) оксид PbO олинади. Күрғошин(II) гидроксид қиздирилганда у ўз таркибидаги сувни йўқотиб, қизил рангли күрғошин(II) оксидга айланади. PbO глёт номи билан юритилади. Агар глёт узоқ

вақт қиздирилса, қовоқ рангли қукун ҳолидаги сурек Pb_2O_4 ҳосил бўлади. Күрғошин(II) гидроксид оқ рангли модда бўлиб, күрғошин тузлари эритмасига кучли ишқор таъсири этишидан ҳосил бўлади.

У ишқорлар билан ҳам, кислоталар билан ҳам реакцияга киришади. 100 г сувда 20°C да 1,2 мг $\text{Pb}(\text{OH})_2$ эрийди. Унинг асос сифатидаги биринчи босқич диссоциланиш константаси $4 \cdot 10^{-5}$ га тенг. Унинг кислота сифатидаги диссоциланиш константаси 10^{-12} га тенг.

Күрғошин(II) сульфид — табиатда **галенит** минерали ҳолида учрайди. У кислоталарда оз эрийдиган сульфидлардан биридир. Унинг эрувчанлик кўпайтмаси $\text{ЭК} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}]^{3.4 \cdot 10^{-28}}$. Күрғошин(II) сульфид кристаллари детектор аппаратлар учун ишлатилади.

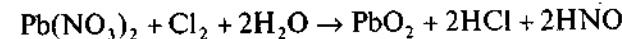
Күрғошин(II) галогенидлар PbF_2 , PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2 таркибга эга. Улар сувда оз эрийди. Айниқса PbF_2 ва PbI_2 сувқу сувда кам эрийди. PbI_2 иссиқ сувда яхши эрийди. PbCl_2 ва PbBr_2 ларнинг сувда эрувчанлиги температура кўтарилиши билан ортади.

Күрғошин(II) карбонат PbCO_3 табиатда церусит минерали ҳолида учрайди. Агар уни сувга солиб қайнатилса, $\text{PbCO}_3 \cdot (\text{PbOH})_2$ таркибли моддага — күрғошин оқ бўёғига ўтади, уни алиф мойи билан қориб, оқ бўёқ сифатидаги ишлатилади. Күрғошин(II) карбонат ва күрғошин оқ бўёғи сувда жуда оз эрийди.

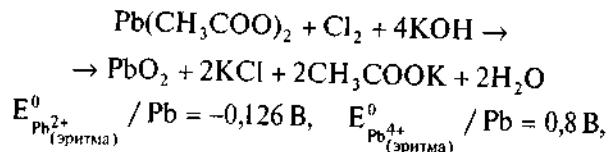
Күрғошин ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — ширин мазали (заҳарли), оқ кристалл модда, сувда яхши эрийди. Унинг сувдаги эритмаси тиббиётда ишлатилади.

Тўрт валентли күрғошин бирикмалари. Күрғошин(IV) гидрид ниҳоятда бекарор модда. Бирор кислота эритмасини катта зичликка эга бўлган ток таъсирида электролиз қилиш натижасида күрғошин катода ҳосил бўладиган водородда жуда оз миқдорда PbH_4 ҳосил бўлиши аниқланган.

Күрғошин(IV) оксид PbO_2 икки валентли күрғошин тузларини хлор, гипохлоритлар таъсирида оксидлаш ёки электролиз йўли билан оксидлаш натижасида ҳосил бўлади, масалан:



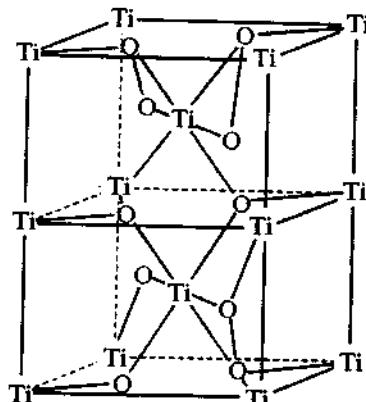
ёки



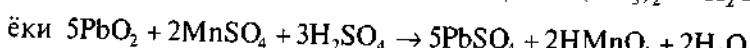
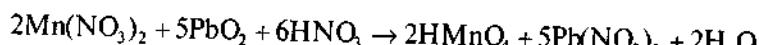
Техникада PbO_2 олиш учун оксидловчи сифатида хлорли охакдан фойдаланилади.

Кўрошин(IV) оксид катта зичликка ($d=9,37 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) эга бўлган қўнғир тусли куқун бўлиб, рутил (TiO_2) тузида кристалланади (VI.3.-расм).

Кўрошин(IV) оксид кислотали муҳитда жуда кучли оксидлаш хоссасини намоён қиласди. Масалан, кислотали муҳитда икки валентли марганецни етти валентли ҳолатга ўтказади:



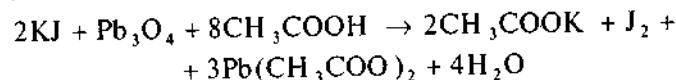
VI.3.-расм. Кўрошин(IV) оксид билан бир хил тузилишга эга бўлган рутилнинг кристалл панжараси тузилиши.



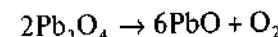
Кўрошин(IV) оксид 344°C га қадар қиздирилганда Pb_3O_4 ва (IV) оксидга ўювчи натрий қўшиб қиздирилса, $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бу туз сув йўқотганда метаплюмбат тузи K_2PbO_3 га айланади.

Сурик Pb_3O_4 ортоплюмбат кислота H_4PbO_4 нинг кўрошинли тузидир: $\text{Pb}_2[\text{PbO}_6]$. У қовоқ ранг куқун бўлиб, зичлиги $9,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ га тенг.

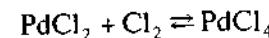
Сурик Pb_3O_4 — кучли оксидловчи, масалан, калий йодидни кислотали муҳитда йодга қадар оксидлайди:



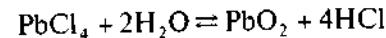
Сурик 500°C га қадар қиздирилганда термик диссоциланиш рўй беради:



Кўрошин(IV) галогенидлар. Кўрошин(IV) хлорид, худди қалай(IV) хлорид каби, суюқ модда. Кўрошин(IV) хлорид олиш учун кўрошин(II) хлорид суспензиясига хлор ўборилади:



Кўрошин(IV) хлорид сувда гидролизга учрайди:



Бу модда ниҳоятда бекарор. Унинг зичлиги $3,18 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. У 15°C да қотиб сарғиш кристалл массага айланади. Ишқорий металларнинг хлоридлари кўрошин(IV) хлорид билан бириким барқарор комплекс бирикма, масалан, $\text{K}_2[\text{PbCl}_6]$ ни ҳосил қиласди.

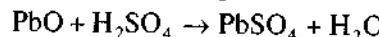
Тетраэтилкўрошин — $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 200°C да қайнайдиган суюқлик, заҳарли. Бу модда тўрт валентли кўрошиннинг бошқа бирикмаларидан шу билан фарқ қиласдики, у гидролизга учрамайди ва оксидловчи хоссаларни намоён қиласди. Тетраэтил кўрошин бензинга аралаштирилганда бензиннинг **антидетонация** сифати яхшиланади.

Кўрошин(IV) сульфат ниҳоятда кучли оксидловчидир.

VI.6.1. Кўрошин аккумулятор

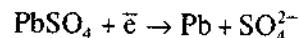
Электр токи берилганда электр энергияни кимёвий энергияга ўтказиб ва акс жараёнда кимёвий энергияни электр энергияяга айлантирадиган асбоб — **аккумулятор** деб аталади. Кўрошин аккумулятор — сиртида катаклари бор иккита кўрошин пластинкадан иборат. Унинг бу катаклари сувга қорилган PbO бўтқаси билан тўлдирилади. Иккала пластинка ҳам шиша ёки гуттаперча идишлади.

даги суюлтирилган сульфат кислота (зичлиги $1,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) эритмасига туширилади. Бу жараёнда:

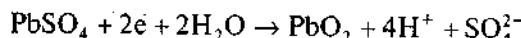


реакцияси содир бўлади-да, пластинкалар сиртида қийин эрувчан PbSO_4 қавати ҳосил бўлади.

Энди, электродлар ва эритма орқали доимий ток ўтка-зилса, **манфий электродда ғовак қўрошин чўкади**:

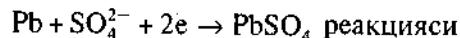


Мусбат электродда қўрошин (IV) оксид ҳосил бўлади:

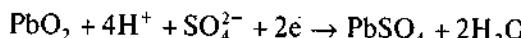


Аккумулятор етарли даражада зарядланиб бўлганда унинг манфий пластинкаси ғовак қўрошин қавати билан, мусбат пластинкаси эса PbO_2 қавати билан қопланади. Бу жараён натижасида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси ортади. Аккумулятор занжирга уланса, унинг ўзи ток манбаи бўлиб қолади, энди аккумуляторда разрядланиш жараёни кетади, бу жараённинг йўналиши зарядланиш жараёнининг йўналишига қарама-қарши бўлади. Энди катодда ҳам, анодда ҳам қўрошин икки валентли ҳолатга ўтади.

Катодда:



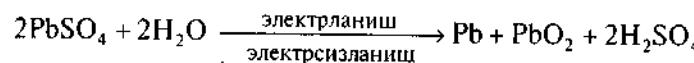
анодда:



реакцияси кетади.

Бу жараён вақтида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси пасайди.

Қўрошин аккумуляторда содир бўладиган зарядланиш ва разядланиш жараёнларини қуйидаги умумий тенглама билан ёзиш мумкин:



Янги зарядланган қўрошин аккумуляторнинг электр юритиш кучи 2,2 В га тенг, ишлатиб бўлганда унинг электр юритиш кучи 1,85 вольтдан кам бўлмаслиги керак. Демак, аккумулятор зарядланиш вақтида икки валентли қўрошиннинг бир атоми оксидланиш даражаси нольга, иккинчиси эса +4 ҳолга ўтади. Разядланиш вақтида эса ноль ҳолатдан қўрошин оксидланиб +2 ҳолатга, +4 ҳолатдаги қўрошин эса қайтарилиб +2 ҳолатга ўтади.

VII боб ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIII ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VII.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Бу группанинг бош группачасини нодир газлар — гелий He, неон Ne, аргон Ar, криpton Kr, ксенон Xe ва радион Rn ташкил этади. 1962 йилга қадар бу газларнинг атомлари бошқа элементларнинг атомлари билан барқарор молекулалар ҳосил қила олмайди, деб келинган. Ҳозирги вақтда бу фикр рад этилади, чунки Kr, Xe ва Rn лардан ҳар бирининг юздан ортиқ бирикмалари олинди. Масалан, ксеноннинг гексафториди XeF_6 , тетрафториди XeF_4 , дифториди XeF_2 , ксенонат кислота Xe(OH)_6 , ксенон тетраоксид XeO_4 лар олинган.

VIII группанинг ёнаки группачасида 9 та элемент бўлиб, улар икки оиласида: темир Fe, кобальт Co ва никель Ni — темир оиласини, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir ва платина Pt — платина металлар оиласини ташкил қиласди. Бу элементларнинг оксидланиш даражалари +2 дан +8 гача бўлиши мумкин.

$\text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари тегишли бирикмаларнинг қайтарувчилик хоссалари камаяди.

$\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{3+} - \text{Ni}^{3+}$ қаторида эса чапдан ўнгга ўтиш билан элементлар бирикмаларида оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Темир яна +6 га тенг оксидланиш даражага ҳам эриша олади, бу даражага мувофиқ келадиган бирикмалар учун H_2FeO_4 мисол бўла олади. Бу кислота бекарор бўлиб, унинг бир қанча тузлари олинган. H_2FeO_4 ҳам, унинг тузлари ҳам жуда кучли оксидловчилардир. Демак Fe^{3+} дан Fe^{6+} га ўтган да темир бирикмаларининг оксидловчилик хоссалари кескин ортади. Платина группачасидаги металларнинг оксидланиш даражаси сон жиҳатидан темир группасидаги элементларнидан ортиқроқ бўлади. Масалан, платинанинг оксидланиш даражаси +2 ва +4 бўлади. Икки зарядли платина иони Pt^{2+} нинг радиуси катта бўлгани учун унинг гидроксиди Pt(OH)_2 фақат асос хоссаларини намоён қиласди, лекин Pt(OH)_4 амфотер модда.

Фақат рутений ва осмийнинг энг юқори оксидланиш даражаси саккизга тенг. Бу элементларнинг саккиз валентли ҳолатига мувофиқ келадиган асос ва кислотаси маълум эмас. RuO ва OsO_4 эса координацион тўйингтан бирикмалардир:

$\text{H}_3\text{TaO}_4 - \text{H}_2\text{WO}_4 - \text{HReO}_4 - \text{OsO}_4$ қаторини кўздан кечириш билан биз Ta, W, Re, Os ларнинг координацион 4 га тенг эканлигини кўрамиз. Шунга кўра RuO_4 да Ru нинг координацион тўйинганига ишонч ҳосил қиласиз.

Энди VIII группада ўзаро вертикаль ҳолатда турган элементларни кўздан кечирамиз.

Темир - рутений - осмий устунида элементларнинг $(n-1)d$ -погоначасида олтитадан d -электрон бўлади. Уларнинг иккитаси ўзаро жуфтлашади ва тўрттаси якка ҳолда қолади. Темир ўз бирикмаларида +2, +3, камдан-кам +6 валентли бўлиб, рутений ва осмий +2, +3, +4, +6 ва +8 валентли бўла оладилар. Fe—Ru—Os қаторида чапдан ўнгга томон юқори валентли ҳолатнинг барқарорлиги ортади.

Macalan, $\text{Fe}-\text{Ru}-\text{Os}$ қаторни олсак, унда чапдан ўнгга ўтиш тартибida тегишли бирикмаларда оксидловчилик хусусиятлар камайиб боради, чунончи, K_2FeO_4 ниҳоятда кучли оксидловчи (олти валентли темир уч валентли ҳолатга ўтишга интилади). K_2RuO_4 осонлик билан оксидланиб, RuO_4 га айланади. Яна шуни айтиб ўтамизки, формуласи FeO_4^4- бўлган модда бутунлай мавжуд эмас. RuO_4 мавжуд, лекин қиздирилганда парчаланади. OsO_4 ни эса бемалол қиздирб қайнатиш мумкин.

Кобальт - родий - иридий устунидаги элементлар атомларининг $(n-1)d$ -погоначаларида d -электронлар сони 7 га тенг бўлиб, бу етти электроннинг учтаси тоқ ва тўрттаси иккита жуфт электронлардир. Шунга кўра $(n-1)d$ -погонача $\text{Fe}-\text{Ru}-\text{Os}$ қаторидагига қараганда анча мустаҳкам вазиятни эгаллайди. Кобальт ўзининг кўп бирикмаларида уч валентлидир. Родийнинг энг кўп намоён қидаган оксидланиш даражаси +3 га тенг, иридий ўз бирикмаларида +3, +4 ҳолатида бўлади, у фақат бир неча бирикмаларидагина олти валентли.

Никель - паладий - платина устунидаги элементлар атомларининг $(n-1)d$ -погоначаларида электронлар сони 8 га етиб, электронларнинг жуфтлашган ҳолати янада кучаяди, погонача барқарорлашади.

Никель асосан икки валентли бўлади, у камдан-кам ҳолларда +3 ва +4 оксидланиш даражасида бўлади. Палладий асосан +2 ва қисман +4, платина асосан +4 ва қисман +2 ҳолатда бўлади. Платинанинг +6 га тенг оксидланиши даражадаги бирикмалари ниҳоятда бекарордир.

VII.2. VIII ГРУППАНИНГ БОШ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Даврий системанинг VIII группачасига гелий He, неон Ne, аргон Ar, криpton Kr, ксенон Xe ва радон Rn элементлари киради. Улар газсимон элементлар бўлиб уларнинг номлари хоссаларини ёки табиатда тарқалишини, нодирлигини ифодаловчи юононча сўзлардан олинган, чунончи, гелий — қуёш, неон — янги, аргон — ялқов, криpton — яширин, ксенон — бегона ва радон — шуъла сочиш сўзларидан келиб чиқкан. Олтида нодир газнинг бештаси (He, Ne, Ar, Kr, Xe) 1894—1898 йилларда ҳаво азоти зичлиги текшириш натижасида қашф этилган (гелийнинг спектри 1868 йилдаёқ маълум эди).

Олтинчи газ — радон эса 1900 йилда радиоактив ҳодисаларни текшириш натижасида қашф этилди. Лекин шуни айтиб ўтиш керакки, нодир газларнинг мавжудлигини 1884 йилда рус олим Н. А. Морозов олдиндан башорат қилган эди.

Олтида нодир газ Даврий системада I—VI даврларининг энг охирига жойлашган. Бу элементлар атомларининг ташки электрон қавати тугалланган бўлиб, 8 электрондан (иккита s - ва олтида p -электрондан) тузилган, гелийнинг ташки қаватида фақат иккита (s -) электрон, қолганларида эса 8 тадан электрон бор.

Табиатда тарқалиши

а) нодир газларнинг олтитаси ҳам ҳаво таркибида учрайди. Улар биргаликда ҳажм жиҳатидан ҳавонинг 1% ини ташкил қилади. Шу жумладан: гелий 0,00046%, неон 0,00161%, аргон 0,9325%, криpton 0,000108%, ксенон 0,000008%, радон $7 \cdot 10^{-18}\%$ бўлиши маълум.

Бошқача айтганда, 1 m^3 ҳавода 9,3 л Ar, 16 мл Ne, 5 мл He, 1 мл Kr, 0,08 мл Xe ва 1 cm^3 ҳавода 1—2 атом Rn бордир.

б) табиий газлар таркибида $\sim 10\%$ гача гелий бўлади. Macalan, АҚШ да табиий газдан йилига 100000 m^3 дан кўпроқ гелий олинади.

в) гелий уран қаторининг энг охирги парчаланиш маҳсулоти сифатида баъзи нодир радиоактив минералларда учрайди (масалан, клевент, монацит, торианит минералларида). Бу минералларда гелий минерал мағзига сингиб кетган бўлиб, 1000-1200°C гача қиздирилгандағина минералдан ажралиб чиқади. Чунончи: 1 кг клевентдан 7-8 л Не, 1 кг монацитдан 1-2 л Не, 1 кг торианитдан 8-10 л Не олиш мумкин. Гелий қўёш атмосфера-сида водороддан ҳосил бўлади.

Олиниши. Гелийни табиий газлардан ва радиоактив минераллардан олиш билан бир қаторда, нодир газларнинг ҳаводан олиниши ҳам катта аҳамиятга эгадир.

Нодир газларни техника миқёсида олиш учун суюқ ҳавони фракцион ҳайдашдан фойдаланилади. Ҳавонинг таркибий қисми ўзининг қайнаш табиатига қараб дастлаб учқисма ажратилади:

I фракцияга гелий, неон ва азот (қайнаш температуралари: Не ники -269°C , Ne ники -246°C ва N₂ ники -196°C) киради.

II фракцияга азот, аргон ва кислород (қайнаш температуралари: Ar ники -186°C , O₂ ники -183°C) киради.

III фракцияга кислород, криптон ва ксенонлар киради (қайнаш температуралари, Kr ники -153°C ва Xe ники -108°C).

Сўнгра бу фракциянинг ҳар қайсисига алоҳида ишлов берилади.

Биринчи фракциядаги азотдан физик усуllibар билан гелий ва неонни ажратиб олиш мумкин. Масалан, актив кўмирда адсорбция қилиш ва қайтадан десорбция қилишидан фойдаланиб газ аралашмасидан гелийни 99% га қадар батамом тозалаш мумкин, чунки актив кўмирда бўладиган адсорбция ҳодисаси куйидаги асосий қоидага бўйсинади: қайси газ осон суюқланса, яъни унинг қайнаш температураси қанчалик юқори бўлса, у кўмирга шунчалик кўп ютилади.

Аргон иккинчи фракциядан олинади. Аввало, бу фракцияни ректификация қилиш йўли билан аралашмада аргоннинг нисбий миқдори оширилади: бундай аралашма таркибида тахминан 50% кислород ва 50% азот билан аргон бўлади. Иккинчи марта ректификация қилиш йўли билан аралашмадан азот чиқариб юборилади, кислород эса ол-

тингугурт ёки водород билан бириклирилади. Ана шу йўл билан олинган аргоннинг тозалиги тахминан 99% бўлади ва у «техник тоза аргон» сифатида идишларга жойланади.

Криптон ва ксенон учинчи фракциядан олинади. Максус тозалаш усуllibаридан фойдаланиб, аввал аралашма таркибини 50% кислород ва 50% криптон билан ксенонга келтирилди. Яна бошқа физик ва кимёвий тозалаш усуllibаридан фойдаланиб, қолган кислород ҳамда бошқа кўшимча газларни йўқотиш мумкин. Шундай қилиб, криптон ва ксенондан иборат аралашма олинади. Бу аралашмадан криптон ва ксенонни ажратмаган ҳолда лампа ишлаб чиқаришида фойдаланилади.

VII.1-жадвал

Нодир газларнинг баъзи физик хоссалари

| Физик хосса | Не | Ne | Аг | Kr | Xe | Rn |
|---|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Суюқланиш температураси, °C 25·10 ⁵ Па | -272 -25 | -244 | -189 | -157 | -112 | -71 |
| Қайнаш температураси, °C | -269 | -246 | -186 | -153 | -108 | -62 |
| Суюқланиш иссиқлиги, кЖ·моль ⁻¹ | 0,021 | 0,330 | 1,180 | 1,631 | 2,295 | 2,887 |
| Буғланиш энталпияси, кЖ·моль ⁻¹ | 0,084 | 1,732 | 6,514 | 9,313 | 12,68 | 18,1 |
| Сувда эрувчанлиги, 0°Cда см ³ ·г ⁻¹ | 0,13 | 1,2 | 1,4 | 2,413 | 3,157 | 4,4 |

VII.3. КСЕНОН.

Белгиси Xe. Электрон конфигурацияси KLMN₅⁵S²P⁶. Табиий ксенон 9 та барқарор изотопдан иборат. Унинг сунъий изотоплари орасида $^{135}_{54}\text{Xe}$ иссиқ нейтронларни кучли ютиши билан тавсифланади. Ксенон саноатда суюқ ҳаводан олинади. Ксеноннинг атом радиуси 0,218 нм, ионланниш потенциали $J=12,13$ эВ, қайнаш нуқтаси -108°C , қотиши нуқтаси -112°C . Бир литр сувда 0°C да 500 мл ксенон эрийди.

Бирималари. Ксенон бирималари 1962 йилдан бошлиб ўрганила бошланган.

Кислород платина гексафторид билан одатдаги температурада реакцияга киришиб, $[O_2^+][PtF_6^-]$ таркибли қовоқ ранг кристалл ҳосил қилиши кашф этилганидан кейин, 1962 йилда канадалик олим Бартлеет кислород молекуласининг ионланиш потенциали (12,2 эВ), ксенон атомининг ионланиш потенциали (12,13 эВ) га яқин эканлигига асосланиб, ксенон ҳам PtF_6 билан кимёвий бирикма ҳосил қилиши керак, деган мулоҳазага келди. Бартлеет Xe билан PtF_6 дан қизил кристалл модда $XePtF_6$ ҳосил қилиб, ўз тахмининг тўғрилигини исботлади.

Ксенон фақат фтор билан бевосита бирикади ва бу жараёнда унинг барқарор бирикмалари ҳосил бўлади. Бу бирикмаларда ксеноннинг оксидланиш даражалари +2 дан +8 гача боради. VII.2-жадвалда ксенон бирикмаларининг баъзи хоссалари келтирилган.

VII.2-жадвал

Ксеноннинг баъзи бирикмалари

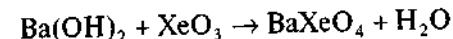
| Формуласи | Агрегат ҳолати ва ранги | Суюқла-ниш тем-пература-си, °C | Тузилиши | Барқарорлиги |
|----------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|--|
| XeF_2 | Рангсиз кристалл | 140 | Чизиқли | Гидролизга учрайди, суюқ HF да яхши эрийди |
| $XeF_2 \cdot 2SbF_3$ | Сарик рангли қаттиқ модда | 63 | — | — |
| XeF_4 | Рангсиз кристалл | 114 | Текис квадрат | Барқарор модда |
| $XeOF_2$ | Рангсиз кристалл | 90 | — | У қадар барқарор эмас |
| XeF_6 | Рангсиз кристалл | 47,7 | Октаэдр | Барқарор |
| $CsXeF_x$ | Рангсиз қаттиқ модда | — | — | 50°Cдан юқорида парчаланади |
| $CsXeF_x$ | Сарик рангли қаттиқ модда | — | — | 400°Cга қадар барқарор |
| $XeOF_4$ | Рангсиз суюқлик | -28 | Квадрат пирамида | Барқарор |
| XeO_3 | Рангсиз кристалл | — | Тригонал пирамида | Портловчи |
| XeO_4 | Рангсиз газ | — | Тетраэдр | Портловчи |
| Mg_xXeO_4 | Рангсиз газ | — | Октаэдр | Барқарор |

Ксенон(II) фторид барқарор модда; ксенон биштарида фтор аралашмасини қиздирилса (ёки аралашмадан электр токи ўтказилса), ксенон(II) фторид ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган XeF_2 ни реакцион мұхитдан чиқариш керак, аks ҳолда XeF_2 билан F_2 бирикиб XeF_4 ҳосил бўлиб қиласди.

Ксенон(IV) фторид 114°C да сезиларли даражада парчаланмай суюқланадиган қаттиқ учувчан модда; XeF_4 олиш учун Xe билан F_2 аралашмасини 608 кПа босим ва 400°C да бир неча соат иситиш керак.

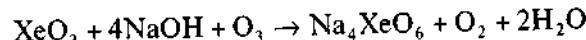
Ксенон(VI) фторид ҳосил қилиш учун анча катта босим (5–20 минг кПа) ва юқори температура (200–700°C) талаб қилинади.

XeF_6 рангсиз қаттиқ модда, 43°C дан юқорида сарғая бошлиди, 47,7 °C да суюқланиб сарик рангли суюқликка айланади. XeF_6 нинг сувда гидролизланиши натижасида XeF_4 ҳосил бўлади. Гидролиз давом эттирилса, ксенон(VI) оксид XeO_3 ҳосил бўлади. XeO_3 – портловчи, рангсиз кристалл модда, металл гидроксидлар билан реакцияга киришиб ксенатлар ҳосил қиласди.



Ксенатлар кўп хоссалари жиҳатидан сульфатларга ўхшайди. Масалан, $BaXeO_4$ худди $BaSO_4$ каби сувда ёмон эрийди.

Ксенон(VI) бирикмалари кучли оксидловчилардир. Лекин жуда кучли оксидловчилар таъсирида ксенон(VI) бирикмалари ксенон(VIII) бирикмаларига айланади:



Na_4XeO_6 ни натрий перксенат деб аталади. Ксенон(VI) тузлари аста-секин парчаланиб ксенонга ва перксенатларга диссоциланади:



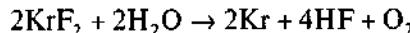
VII.4. КРИПТОН

Белгиси Kr, электрон конфигурацияси $KL M 4s^24p^6$. Табиятда 6 та турғун изотоплар аралашмаси ҳолида тарқалган. Оксидланиш даражаси +2 бўлган бирикмалар ҳосил қиласди. Атом радиуси 0,198 нм, ковалент радиуси 0,109 нм.

Ионланиш потенциали $\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}^+ \rightarrow \text{Kr}^{2+} \rightarrow$ қаторида 13,99 ва 24,37 эВ га тенг.

Криптон бир атомли, рангсиз ва ҳидсиз газ, 119,8 К да қайнайды, 1 л сувда 110 мл (0 °C) миқдорда эрийди. Сувда ва органик эритувчиларда сингиш (клатрат) бирикмаларини ҳосил қилиб эрийди, уларнинг таркиблари $\text{Kr} \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}, 2,14\text{Kr} \cdot 12\text{X}$ (Х = фенол, толуол), $2\text{Kr} \cdot 17\text{H}_2\text{OY}$ (Y... = CCl_4 , CHCl_3 , ацетон). Кимёвий бирикмаларидан криптон(II) фторид ва унинг ҳосилалари $\text{KrF}^+\text{SbF}_6^-$, $\text{Kr}_2\text{F}_3^+\text{AuF}_6^-$, $\text{KrF}^+\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$, маълум.

Криптон(II) фторид ўткир ҳидли рангсиз кристалл, 243 К дан юқорида сублимацияга учрайди. HF да оз эрийди ($\sim 2 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$). Бу моддани -196°C да Kr билан F_2 нинг электр разряд таъсирида ҳосил бўладиган атомар фтор орасидаги реакцияда, 1000 К температурада никель катализатори таъсирида ҳам олиш мумкин. KrF_2 қиздирилганда атомар фтор ҳосил қилиб портлайди, сувда эриганда парчаланади:



Органик моддалар билан реакцияси натижасида аланга ҳосил қиласди, яъни жуда кучли оксидловчи ҳоссасига эга. Турли моддалар билан осон реакцияга киришиб, тегишли металларнинг ва металлмасларнинг энг юқори оксидланниш даражасидаги фторидларини ҳосил қиласди. Льюис кислоталари билан иссиқлик таъсирида чидамсиз бўлган тузларда катион (KrF^+ , Kr_2F_3^- каби) таркибига киради. Масалан, $\text{Kr}^+\text{AuF}_6^-$ 47°C да AuF_5^- , $\text{KrF}^+\cdot\text{MF}_6^-$ ($M = \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Rh}$) лар оддий температурада MF_5^- лар ҳолига ўтади.

Криптоннинг KrF_2XeF_6 , KrF_2BrF_5 бирикмалари маълум. KrF_2 нинг ўзи атомар фторга парчаланиши натижасида фторловчи модда сифатида қўлланади. Бу модда нафас олиш йўлларини куйдириш ҳусусиятига эга. Эркин ҳолдаги киптон электр лампаларни, газ разряд лампаларини ва рентген найларини тўлдириш мақсадида ишлатилади. ^{85}Kr изотопи «юмшоқ» β -нур оқими манбай сифатида тиббийтда қўлланилади.

VIII бөб МЕТАЛЛАР

VIII.1. МЕТАЛЛАРНИНГ УМУМИЙ ҲОССАЛАРИ

Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасидаги 105 элементнинг 83 тасини металлар ташкил қиласди. Металларнинг 12 таси s -элементлар, 33 таси d -элементлар, 28 таси f -элементлар ва қолган 10 таси p -элементлардир. p -элементлардан терманий, висмут, полоний, қалай металлас ҳоссаларини ҳам намоён қиласди.

Металларнинг ўзига хос ҳусусиятлари куйидагилардан иборат.

1. Ҳар қандай металл ўзига хос ялтироқликка эга, чунки улар ёруғлик нурини спектрнинг кўзга кўринувчан соҳасида қайтариш ҳусусиятига эга.

2. Металлар иссиқлик ва электр оқимини яхши ўтказали. Металларнинг электр ўтказувчанилиги температура ортиши билан пасаяди ва, аксинча, қаршилиги температура ортуви билан ортади.

3. Кўпчилик металлар одатдаги шароитда кристалл ҳолатда бўлади, уларнинг координацион сони катта қиймат — 8 ва 12 га этиши мумкин.

4. Металлар чўзилувчан ва ясисланувчан бўлади.

5. Металлар электрмусбат элементлардир, яъни уларнинг оксидлари кўпинча сув билан бирикб асослар ҳосил қиласди.

Металлар бу беш ҳусусиятга эга бўлишига асосланиб, металлнинг ички тузилиши ҳақида маълум тасаввур яратиш мумкин. Масалан, металлар ёруғликни қайтариш ҳусусиятига эга бўлгани учун, жуда юрқа металл пластинка ҳам шаффофф (тиник) бўлмайди. Бунга асосланиб, металл жуда зич тузилишга эга дейиш мумкин.

Металларнинг осон деформацияланишига кўра, уларнинг кристалл панжараси у қадар мустаҳкам эмас, куч таъсирида панжаранинг бир текислиги унинг иккинчи текислигига нисбатан осон ҳаракатлана олади, деган хуло-сага келиш мумкин.

Металларнинг иссиқлик ва электр оқимини яхши ўтказиши — зарядланган заррачалар металл кристаллари орасида осон ҳаракатланиши ҳақида маълумот беради. Ниҳоят, металларнинг электрмусбат элементлар жумласига

кириши — валент электронларнинг металл атомидан осонгина чиқиб кета олишини кўрсатади.

Бу беш хусусият оддий моддаларни «металл» ёки «металлмаслар» синфига ажратиш учун асос бўла олади, лекин оддий моддаларни шу тарзда группаларга ажратиш учун улар иштирокида содир бўладиган *кимёвий боғланиш турини* асос қилиб олиш афзал. Демак, *заррачалари орасида металл боғланишили оддий моддаларни металлар жумласига, ковалент боғланишили оддий моддаларни эса металлмаслар жумласига* киритиш мумкин.

Оддий моддаларни бундай икки туркумга ажратиш бир томондан **мутлақ** ва иккинчи томондан **иисбий** тавсифга эга. Айни шароитда оддий моддаларни металл ва металлмасларга ажратса оламиз, лекин баъзи оддий моддаларнинг «металлар» ёки «металлмаслар» туркумига киритилиши ташқи шароитнинг ўзгаришига боғлиқ бўлади. Масалан, суръманинг электр ўтказувчанлиги температура ортиши билан камаяди, шунинг учун уни «металлар» туркумига киритилади.

VIII.2. МЕТАЛЛАРНИНГ ИЧКИ ТУЗИЛИШИ. «ЭЛЕКТРОН ГАЗ» НАЗАРИЯСИ

1900 йилда Друде таклиф этган «электрон газ» назариясига мувофиқ, металл мусбат зарядли ионлар ва улар орасида тартибсиз ҳаракат қилувчи эркин электронлардан иборат, бу электронлар газ молекулаларига хос бўлган қонунларга бўйсунади. Шунга кўра, «электрон газ» атамаси киритилган. Друде фикрича, «электрон газ» ўзининг «температураси», «босими» ва «зичлиги» га эга.

«Электрон газ» нинг металл ичидаги босими минглаб атмосфера билан ўлчанади. Масалан, 64 г мис одатдаги шароитда $7,1 \text{ см}^3$ ҳажмни эгаллади. Унинг ҳар атоми биттадан эркин электрон берса, $7,1 \text{ см}^3$ мисдаги эркин электронлар сони $6,06 \cdot 10^{23}$ га тенг бўлади; бинобарин, «электрон газ» нинг босими, Менделеев Клапейрон тенгламасига мувофиқ (27°C да):

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1.62360 \cdot 300}{7,1 \cdot 260} = 3100 \text{ атм} = 314107 \text{ кПа}$$

га тенг бўлади.

Металлда «электрон газ» нинг зичлиги ҳам ниҳоятда катта: 1 см^3 металлда 10^{22} — 10^{23} дона электрон бор.

Шундай бўлса ҳам, одатдаги температурада электронлар металл сиртидан чиқиб кета олмайди, чунки металлда ёркин электронларни мусбат зарядли ионлар катта куч билан тортиб туради.

Металлга ташқаридан электр майдони берилганида, электронлар тартибсиз ҳаракатини йўқотиб маълум йўнанида силжий бошлайди. Электронларнинг бу ҳаракатига мусбат ионлар тўсқинлик қиласи. Температура кўтарилиши билан ионларнинг тебраниш ҳаракати кучайиб, тебраниши амплитудалари катталашади. Шунда ионларнинг электронлар билан тўқнашиш эҳтимоллиги ортади. Бинобарин, электронларнинг маълум йўналиш сари ҳаракати қийинлашади. Бошқача айтганда, металларнинг электр ўтказувчанлиги температура ортганида камаяди. Лекин Друде назарияси, абсолют нолга яқин температуralарда металл «ута ўтказувчанликка» эга эканлигини ва металларнинг иссиқлик сифимини тушунтира олмади. Друде назариясига кўра металлнинг иссиқлик сифими $37,7 \text{ Ж}\cdot\text{моль}^{-1}$ бўлиши керак эди.

Лекин кўп металларда иссиқлик сифим $25,1 \text{ Ж}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Эндиликда бу назариядан «металларда эркин электронлар бор» деган боягина сақланиб қолди, холос.

Л. Полинг назарияси.

Машҳур олим Л. Полинг бундан бир неча йил аввал баъзи металларнинг юмшоқ, баъзиларининг қаттиқ ва нишиқлигини изоҳлаш учун «валент боғланишлар» услугуга асосланниб янги назария яратишга муваффақ бўлди. Бу назарияга кўра айни металлнинг бир атоми кўшни атом билан бу атомларда мавжуд бўлган электронлар орқали бирлашиб мустаҳкам система ҳосил қилишга интилади. Икки атомни бир-бирига боғловчи электронлар сони ортган сари металлнинг қаттиқ ва пишиклиги, унинг зичлиги, суюқланиш температураси ортиб боради. Масалан, калий, натрий, рубидий ва цезийларнинг атомлари ўзаро фақат биргина сиртки электронлари орқали бирикканлиги туфайли булаар паст температуralарда суюқланадиган юмшоқ металлардир. Сиртки қаватида икки электрони бўлган кальций анча қаттиқ ва ишборий металларга қаранганди бир мунча юқорироқ температурада суюқланади. Л. Полинг фикрича, масалан, ҳар қайси хром атоми ўзига кўшни хром атоми билан боғланиши учун 6 та электрони-

дан фойдаланади. Шу сабабли хром жуда қаттиқ ва юқори температурада суюқланадиган металлдир. Унинг атомлари бир-бiri билан мустаҳкам боғланган. Улар орасидаги боғланиш ҳар қайси атомнинг 6 та электрони орқали амалга ошиди. Биз хромнинг «металлик валентилиги» юқори қийматга эга дейа оламиз.

Электронлар металларда бир атомдан иккинчи атомга ўтиши ҳам мумкин. Агар электронлар бир атомдан иккинчи атомга ўтса, у электронларни қабул қилиш учун иккинчи атомда бўш орбиталлар бўлиши керак. Мисол тариқасида мисни олайлик. Мис атомининг тўққизта (битта $4s$ -, учта $4p$ - ва бешта $4d$ -) сиртқи орбиталлари бор, буларга 11 та электрон жойланган. Бу 11 та электрон саккизта орбитални банд этиб, тўққизинчи орбитални бўш қолдириши мумкин. Бунда 9 та орбиталнинг бири бўш, учтаси уч жуфт электронлар билан банд, бешта орбиталга бешта тоқ электрон жойлашади. Бўш орбитални эса қўшни атомдан ўтган электронлар банд этади. Бинобарин, мис атоми қўшни атом билан бирикиши учун бешта тоқ электронга эга, бошқача айтганда, миснинг «металлик валентилиги» бешга тенг. Мисдан кейинги элемент рухнинг ташқи орбиталида 12 та электрон ($3d^{10}4s^2$) бор. Агар булар ҳам хромдаги каби саккизта орбиталга жойланса, рух атомида тўртта тоқ электрон борлиги аниқланади. Демак, рухнинг «металлик валентилиги» 4 га тенг. Шу сабабли рух мисга қарагандо юмшоқроқ металл бўлиб, мисдан анча паст температурада суюқланади. Рухдан кейинги элемент — галлийнинг «металлик валентилиги» учга тенг. У яна ҳам юмшоқ металл.

Полинг металл атомлари ўзаро боғланганда гибридланган орбиталлар иштирок этишини ҳам назарда тутади.

Демак, замонавий назариялар металл атомларининг электронлар орқали бир-бiri билан кучли боғланишлар ҳосил қилишини эътироф қиласди.

«Анорганик кимёнинг назарий асослари» номли китобимизда кластерларда ана шундай боғланишлар борлиги баён этилган.

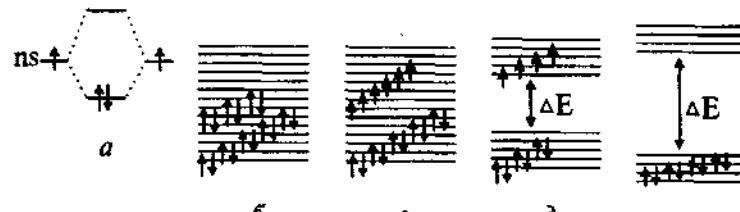
Металларнинг тузилиши ҳақида зоналар назарияси. Зоналар назарияси ҳам металларда эркин электронлар борлигини эътироф этади. Бу назария асосида қуйидаги мулоҳазалар ётади: металлнинг кристалл пан-

жирисидаги мусбат ионлар бир-биридан бир хил узоқлик-ди ва маълум тартиб билан жойлашгани учун бу ионлар бир хил электр майдон ҳосил қиласди. Доимо ҳаракатда бўлган эркин электронлар мусбат зарядли ионларга яқинлигидаги электронларнинг потенциал энергияси минимум қийматга эришади.

Бундай вазият факат металлардагина эмас, балки қотинималарда, металларнинг ўзаро ҳосил қилган бирикмаллари (интерметаллидлар)да ва бошқа моддалар (баъзи гидридалар, карбидлар, силицидлар ва бошқалар)да ҳам ималтга олади.

Ҳаракатчан эркин электронлар металларнинг электр ўтикаувчалигини, фотоэффект ҳодисасини ва электрокимвий хоссаларини тушунтиради. Баъзан эркин электронлар ҳолатини «электрон газ» — оддий газ молекулаларига ўхшатилади. Ҳақиқатда эса электронлар микро олам заррачалари бўлиши туфайли уларнинг квант механик хусусиятлари оддий газ қонунларини қўллашни инкор этади. Электронларга хос қонуният — Паули принципига бўйсуниси энергетик ҳолатларда иккитадан ортиқ электрон жойлаша олмаслиги (шунда ҳам фақат қарама-қарши спинга эга бўлган ҳолда) муҳим аҳамият касб этади.

Металларнинг электрон тузилишини валент боғланиш ва молекуляр орбиталлар назарияси асосида тушунтириш мумкин. Металларнинг валент поғонасидаги электронлари кристаллнинг умумий энергетик ҳолатида жойлашади. Иккита металл атоми бир-бирига яқинлашганда (масалан, литий молекуласини ҳосил бўлишида умумий молекуляр орбиталлар ҳосил бўлишини эсланг) иккита янги молекуляр орибиталлар ҳосил бўлиб, улардан бири боғловчи ва иккинчиси эса бўшаштирувчи хусусиятга эга бўлади. Иккита электрон энергияси паст бўлган боғловчи молекуляр орбиталда жойлашади. Кристаллдаги N дона металл атомлари N та шундай MO лар ҳосил қиласди. Улардан $0,5N$ қисми электронлар билан ишғол этилади, яна $0,5N$ қисми бўш қолади. Бу икки ҳолат VIII.1-расмнинг a ва b чизмасида келтирилган. n -ва ($n-1$)-atomлардан ҳосил бўлган орбиталлардан ташкил бўлган MO лар бир-бирига жуда яқин бўлган энергетик ҳолатларда (уларда қўшни энергетик сатҳларнинг энергетик фарқи 10^{-21} эВ га яқин бўлади) жойлашади. Бу вазият металларда электронларнинг «умум-



VIII.1-расм. Металлар, металлмаслар ва яримүтказгичларда энергетик зоналарнинг жойлашиш схемаси. а, в ва с — металларда валент (остки қисми) ва ўтказгич зоналар (устки қисми); д — яримүтказгичларда; г — диэлектрикларда.

лашганлигини» акс эттиради, яъни электронлар бўш энергетик ҳолатни эгаллаши натижасида бир атомдан иккинчи атомга ўтиши мумкин. Агар температура юқорилашса ёки ташки тасир натижасида электронлар юқори бўш энергетик қаватларга ўтиши мумкин (расмнинг б ва в ҳолатларини таққосланг). Расмдаги в-ҳолатда учта электрон п астки тўлган зонадан юқоридаги ўтказгич зонага ўтганлиги акс эттирилган. Шундай вазият тўлган зона билан ўтказгич зона орасидаги энергетик ҳолатлар фарқи бир мунча катта бўлганда ҳам амалга ошади, лекин ўтказгич зонага ўтган электронлар сони ташки тасирнинг энергияси катта бўлишини талаб қиласди, ёки бошқача айтганда, бундай хусусиятга эга бўлган моддалар **яримүтказгич хоссасига** эга бўлади (д-ҳолат). Агар икки зона орасидаги энергетик фарқ ΔE катта бўлса бундай моддалар **изолятор** хусусиятига эга бўлади, уларда **такиқланган зона** қиймати 2 эВ дан катта бўлади (расмнинг г-ҳолати). Ярим ўтказгичларда ΔE нинг қиймати кичикроқ бўлади. Моддалардаги кўзғалган электронлар сони Больцман қонуни (формуласи $n = n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$) асосида ҳисобланиши мумкин.

Яхлит металл бўлагидаги атомлар ўзаро мунтазам жойлашиши натижасида уларнинг координацион сони кўпинча 8 га (ҳажмий марказлашган куб симметрияси), баъзан 12 га (тексагонал тифиз жойлашган ва ёқлари марказлашган куб структура) тенг бўлиши мумкин. Бундай вазиятларда металл атомлари орасидаги боғлар сони икки атомли молекуладагига қараганда кўпроқ бўлади, шу сабаби системадаги энергия минимуми (ёки боғланишининг максимальь энергияси) атомлараро масофа каттароқ бўлган ҳолатни талаб этади. Масалан, Li₂ да атомлар аро масофа 0,267 нм

бўлса, 8 та Li атоми билан қуршалган битта Li атомининг кўшни атомлари орасидаги масофа 0,304 нм га тенг. Бунда боғланиш энергияси $0,96 \cdot 10^{-19}$ Ж дан (Li, учун) $2,9 \cdot 10^{-19}$ Ж гача (кристалл ҳолатдаги Li учун) ортади.

Куйидаги элементлар ярим-ўтказгичлар жумласига киради.

B ($\Delta E=1,1$ эВ); C ($\Delta E=1,2$ эВ); S ($\Delta E=2,5$ эВ); Ge ($\Delta E=1,1$ эВ); Si ($\Delta E=0,8$ эВ); P ($\Delta E=1,5$ эВ); As ($\Delta E=1,2$ эВ); Se ($\Delta E=1,7$ эВ); Te ($\Delta E=0,36$ эВ); Sb ($\Delta E=0,08$ эВ); J ($\Delta E=1,25$ эВ).

Атом p -электронлар сони ортуви билан ΔE нинг қиймати тезла ўзгариб кетади. Куйидаги жадвалда ΔE қийматлари ва ўтказгич зонанинг 1 см³ ҳажмида бўлган электронлар сони кўрсатилган.

| ΔE , эВ | 5 | 3 | 2 | 1 | 10,75 | 0,51 | 0,1 |
|---|------------|-----------|--------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 см ³ даги электронлар сони | 10^{-35} | 10^{-6} | 10^2 | 10^{11} | 10^{13} | 10^{15} | 10^{18} |

VII.3. МЕТАЛЛАРНИНГ ТАБИАТДА УЧРАШИ

Нодир металлар — олтин, платина, кумуш (баъзан мис, қалай, симоб) табиатда эркин, яъни **тұғма ҳолда** учрайди.

Металларнинг асосий массаси Ер қобигида бирикмалар ҳолида учрайди. Соғ металларни саноат миқёсида ҳосил қилиш учун яроқли табиий хомашё металл рудаси номи билан юритилади.

Рудалар кўпинча тоза бўлмайди, уларга бекорчи жинслар — кум, лой, оҳактош ва бошқалар аралашган бўлади. Ҳар қандай руда ишга туширилишидан аввал бекорчи жинслардан тозаланиши, бошқача айтганда «бойитилиши» лозим. Баъзан рудаларнинг бойитилган шакли «концентрат» деб аталади. Рудалар турли усуулар билан, кўпинча **флотацион усулда** бойитилади.

Металл рудаларининг биринчи туркуми **оксид рудалардир**. Бунга темир рудаларидан **қизил темиртош** (Fe₂O₃), **қүнғир темиртош** (Fe₂O₃·3H₂O), **магнитли темиртош** (Fe₃O₄), **алюминий рудаси** — **боксит** (Al₂O₃·2H₂O), **марганец рудаси** — **пиролюзит** (MnO₂), **қалай рудаси** (SnO₂), **висмут охраси** (Bi₂O₃) ва бошқалар мисол бўла олади.

Жуда кўп металлар табиатда **сульфидлар** ҳолида учрайди. Бундай рудалар одатда Ер пўстлоғининг чукурроқ қисмiga жойлашган бўлиб, уларга сув, карбонат ангидрид,

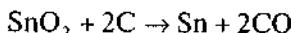
хаво кислороди таъсир этмаган, шунинг учун улар **бирламчи** тоб жинслар деб юритилади. Мисол учун, **мис колчедани** ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$), **мис ялтироғи** (Cu_2S), **киноваръ** (HgS), **қўрғошии ялтироғи** (PbS), **руҳ алдамаси** (ZnS) ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Баъзан бир неча металларнинг сульфидлари аралаш ҳолда учраб, **полиметалл рудани** ташкил қилади. Олтой, Марказий Осиё, Кавказ, Узоқ Шимол ва бошқа ноҳияларда полиметалл рудалар учрайди. Баъзи металлар хлорид, сульфат, карбонат ва фосфатлар ҳолида учрайди. Масалан, **карналлит** ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), **сильвинит** ($\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$), **тоштуз** (NaCl), **каинит** ($\text{MgSO}_4\cdot\text{KCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), **гипс** ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), **гальмей** (ZnCO_3) ва бошқалар.

VIII.4. МЕТАЛЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

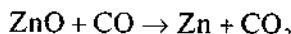
Рудалардан металлар ажратиб олишнинг бир неча усули мавжуд. Бу усуллар қайтарилиш, термик парчаланиш ва алмашиниш жараёнларига асосланган. Саноатда бу жараёнлар металлургиянинг турии кўринишлари — **пирометаллургия, гидрометаллургия, электрометаллургия**да амалга оширилади.

Қайтариш жараёнларига қуйидаги реакциялар мисол бўлади:

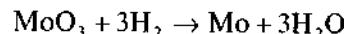
1. Қалайнинг кўмир билан қайтарилиши:



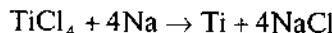
2. Рух оксиднинг углерод(II) оксид билан қайтарилиши:



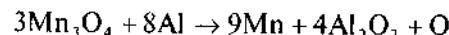
3. Молибден оксиднинг водород билан қайтарилиши:



4. Титан хлориднинг натрий таъсирида қайтарилиши:

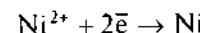


5. Металл оксидларнинг Si, Al, Mg ва бошқалар таъсирида қайтарилиши:



Охирги реакция **алюминотермия** реакцияси деб атади.

6. Металл ионларининг катодда қайтарилиши:

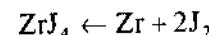


7. Нодир металларнинг комплекс бирикмалардан қайтарилиши:

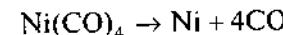


Термик парчаланиш жараёнларига қуйидаги реакциялар мисол бўлади:

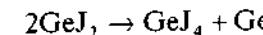
1. Цирконий(IV) йодиднинг чўғланган вольфрамда термик парчаланиши:



2. Никель карбонилнинг термик парчаланиши:



3. Германий(II) йодиднинг юқори температурада парчаланиши:



Термик парчалаш йўли билан, булардан ташқари, Cr, Ti, V, Nb ва Ta каби металлар ҳам олинади.

Нихоятда тоза металл олиш учун моддаларни вакуумда ҳайдаш усулидан фойдаланилади.

Тоза металл олишда **зоналар бўйлаб** суюқлантириш усули кўп кўлланилади. Бу усул металлга аралашган кўшимча модданинг суюқ ва қаттиқ металлда турлича эрувчанлигига асосланган. Кўпинча, бегона кўшимча суюқ металлда яхши, қаттиқ металлда эса ёмон эрийди. Масалан, шўр сувнинг совиши натижасида ҳосил бўладиган муз таркибида туз бўлмайди. Бундан фойдаланиб металлар кўшимча моддалардан тозаланади. Бунинг учун тозаланиши керак бўлган металдан таёқчалар тайёрлаб, у инерт газ билан тўлатилган кварц найга киритилади. Сўнгра таёқча бир чеккасидан қиздирила боради. Қиздириш учун юқори частотали генераторга уланган фалтак ишлатилади. Таёқчанинг қиздирилаётган қисми суюқланади, бегона моддалар шу ерга тўпланади, қиздирувчи фалтак сурилганида таёқчанинг кўшни қисми суюқланади. Кўшимча моддалар шу ерга йифилади. Фалтак яна илгари сурилиб кўшни қисм суюқлантирилади. Шу тариқа қиздириш таёқчанинг охирги қисмига қадар етказилиб, таёқчадаги бегона моддаларнинг ҳаммаси чиқариб юборилади. Шу жараённи бир

таёқчанинг ўзи билан бир неча бор тақрорлаб, маҳсулотни яхшилаб тозалаш мумкин.

Қиздириш воситаси сифатида электрон — нур лампалар ёрдамида зоналар бўйлаб суюқлантириш усули билан ниобий, тантал, вольфрам ва бошқа металларни қўшимча моддалардан (Fe, Nb, Si, Cu ва бошқалардан) тозалаш мумкин.

VIII.5. МЕТАЛЛАРНИНГ ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Симоб ва цезийдан ташқари барча металлар одатдаги шароитда ўзига хос ялтироқ қаттиқ моддалардир. Металларнинг физик хоссалари жумласига уларнинг оптика, термик, механик, электр ва бошқа хоссалари киради. Металларнинг оптик хоссалари — уларнинг ялтироқлиги ва шаффоф эмаслигидир. Алюминий яхлит ҳолатда ҳам, куқун ҳолида ҳам ялтироқ металл, бошқа металлар эса фақат сиртли яхлит ҳолатдагина ялтироқ бўлиб, куқун ҳолатда ялтирамайди.

Кумуш, палладий ва индий энг кўп ялтироқликка эга. Шунинг учун ҳам кумуш ва палладий кўзгу ишлаб чиқаришда ишлатилади. Кўп металлар тўқкул ранг билан кумуш ранг орасидаги тусга эга. Олтин ва цезий сарик, висмут қизғиц, мис тўқпушти рангли бўлади. Металл бугла-ри ёки ионлари алангани маълум тусга бўяди. Масалан, натрий - сарик, калий - бинафша, стронций - қизил, кальций - қовоқ рангга бўяди. Бу ҳодиса асосида спектрал анализ усули яратилган. Ердаги ва коинотдаги моддаларнинг атом спектрларини текшириш натижасида ўша моддаларнинг кимёвий таркиби аниқланади.

Металларнинг электр ўтказувчанилиги. Барча ўтказгичлар икки группага бўлинади: 1) электрон ўтказгичлар (металл ва ярим ўтказгичлар), 2) ион ўтказгичлар (электролитлар). Металлар ва ярим ўтказгичлар орқали электр оқими ўтганда ҳеч қандай кимёвий ўзгариш содир бўлмайди. Шунинг учун улар биринчи хил ўтказгичлар жумласига киради. Электролитлар (яъни, иккинчи хил ўтказгичлар) орқали электр оқими ўтганда, албатта, кимёвий ўзгариш содир бўлади.

Металларнинг электр ўтказувчанилиги температура пайсиши билан ортади, ниҳоят, мутлақ нолга яқин температурада металларнинг электр ўтказувчанилиги чексиз

китта қийматта орншади — металл ўта ўтказувчан бўлиб қолади.

Ҳамма металлар электр оқимини бир хилда ўтказмайди. Шунга асосланиб, металларни электр ўтказувчанилигига кўра қўйидаги қаторга жойлаш мумкин:

Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Ir, W, Be, Li, Fe, Hg, Bi

Металл бегона моддалар қўшимчасидан тозаланганида унинг электр ўтказувчанилиги ортади.

Металларнинг иссиқлик ўтказувчанилиги. Металларнинг иссиқлик ўтказувчанилиги уларнинг электр ўтказувчанилиги билан параллел равишда ўзгаради. Вильемен — Франц қонунига мувофиқ металларда иссиқлик ўтказувчаниликнинг электр ўтказувчаниликка нисбатан доимий катталик бўлиб, металл табиатига кам боғлиқ. Металларни иссиқлик ўтказувчанилиги жиҳатидан қўйидаги қаторга териш мумкин:

Ag, Cu, Au, Zn, Ni, Fe, Pt, Hg

Металлар орқали иссиқлик ўтишида ҳам электронлар иштирок этади. Улар кристалл панжара ичидаги ҳаракатланиб, иссиқлик энергиясини металлнинг иссиқ қисмидан совук қисмига ўтказади.

Металларнинг муҳим физик хоссаларига уларнинг магнит хоссалари, пластиклиги, қаттиқлиги, зичлиги, суюқланиш ва қайнаш температуралари киради.

Солиширма массаси 5 дан кичик бўлган металлар **енгил**, 5 дан қатталари **ғифир** металлар дейилади. Суюқланиш температураси 800 °C дан паст бўлган металлар **осон суюқланувчан**, 800 °C дан ортиқ бўлганлари **қийин суюқланувчан** металлар дейилади.

Металларнинг заррачалари буғ ҳолатида бир атомли молекулалардан иборат.

Темир ва унинг қотишмалари **қора металлар** деб, қолган металлар эса **рангли металлар** деб юритилади, фақат нодир металлар — Au, Ag, Pt, Ir бунга кирмайди.

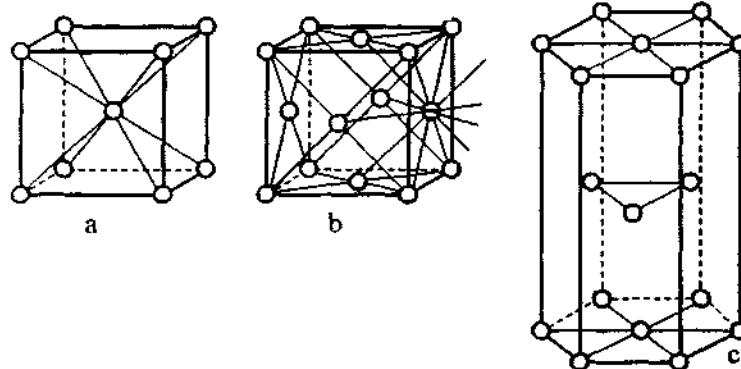
V, Mo, Be, Jn, Zn, La, Nb, Re, Ge, Ga, Ti ва бошқалар **нодир металлардир**. «Нодир металлар» ибораси шартли бўлиб, металл рудаларининг қанчалик топилиши ва тоза металл ажратиб олиш усулу **рининг такомиллашганлигига боғлиқ**; бир вақтлар «нодир металл» д. ё хисобланган титан эндиликда бу қаторга кирмайди.

VIII.6. МЕТАЛЛАРНИНГ КРИСТАЛЛ ТУЗИЛИШИ

Деярли барча металлар кристалл ҳолатда бўлади. Металлар суюқ фазада кристалланганида турли шаклдаги майда **поликристаллар ҳолига ўтади**. Максус тажрибалар ёрдамида бир хил шаклдаги йирик монокристаллар ҳосил қилиш мумкин.

Металлар ниҳоятда зич кристалл структуралар ҳосил қиласи. Уларнинг деярли ҳаммаси қуйидаги кристалл панжараларга эга:

1. **Ёқлари марказлашган куб панжара.** Кубнинг 8 та чўққисида 8 та заррача, 6 та ён томонларида 6 та заррача туради. Pb, Pd, Pt, Rh, Al, Ag, Au, Ca, Cu, β -Co, β -Ge, Ir, Ni лар шу шаклда кристалланади; ҳар қайси заррачанинг координацион сони 12 га teng (VIII.2-расм, b).



VIII.2-расм. Металлар кристалл панжараларининг асосий турлари.

2. **Ҳажмий марказлашган куб.** Диагоналлари нинг кесишган жойида 1 та заррача, кубнинг чўққиларида 8 та заррача бўлади. Ba, Cr, Cs, α =Fe, β =Fe, K, Li, Mo, Rb, Ta, W, V лар бу шаклда кристалланади. Бунда ҳар қайси заррачанинг координацион сони 8 га teng (VIII.2-расм, a).

3. **Гексагонал панжара.** Олти бурчакли текисликда еттита заррача жойлашган бўлсин. Марказий заррача атрофидаги 6 та заррача орасида ҳосил бўладиган учта «чукурча»да ост томондан учта, уст томонидан ҳам учта заррача жойланади; жами бўлиб ўртадаги заррача атрофида 12 заррача бўлади. (VIII.2- расм, c). Be, Cd, α =Ge, α =Co, Hg, Mg, Os, Ru, Ti, Zr лар бу шаклда кристалланади.

Кристалл панжаранинг у, ёки бу хилда бўлиши металл хоссаларига таъсир қиласи. Масалан, қалай кристаллари иссиқликни бир йўналишда яхши, иккинчи йўналишда ёмон ўғизали. Та什қи шароит (температура ва босим) ўзгарганда байзи металларнинг кристалл панжаралари қайта қурилади, бир шаклдан бошқа шаклга ўтади; улар ҳатто аллотропик шакл кўринишларини ҳам ўзгартириб юборади.

VIII.7. МЕТАЛЛАРНИНГ МАГНИТ ХОССАЛАРИ

Баъзи металлар **диамагнит** (магнит майдондан итариладиган) ва баъзи металлар **парамагнит** (магнит майдонига тортиладиган) бўладилар. Диамагнит металлар жумласига мис, кумуш, олтин, рух, кадмий, симоб ва цирконий киради.

Парамагнит металлар жумласига эса скандий, иттрий, лантан, титан, ванадий, ниобий, тантал, хром, молибден, вольфрам, марганец, рений, рутений, родий, палладий, осмий, иридий ва платина киради.

Темир, кобальт, никель ферромагнит металлар бўлиб, улар магнитга кучли сезгирилик намоён қиласи.

Валент қобиқчасида тоқ электронлари бўлмаган металлар диамагнит, тоқ электронга эга бўлган металларда парамагнит хусусият кузатилади.

VIII.8. МЕТАЛЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

Металлар учун кимёвий жараёнда фақат мусбат оксидланиш даражасини намоён қилиш хосдир. Барча металларнинг биринчи электронини тортиб олиш учун ионланиш потенциали металлмасларнига қараганда анча паст, уларнинг электронга мойиллиги ҳам жуда кичик ва шу сабабли улар кимёвий жараёнларда **электрон донорлик** хоссаларини намойиш қиласилар, улар учун фақат **мусбат оксидланиш даражасигина** намоёндир.

Металларнинг нисбий электрманфийликлари металлмасларнидан кичик бўлгани сабабли мураккаб заррачаларда (мураккаб анионларда, масалан, MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ ёки ацидокомплексларда, масалан, $[Fe(CN)_6]^{3+}$ мусбат заряд маркази бўлади. Фақат оралиқ методи ва металлмаслар оралигига ҳос хусусиятларга эга бўлган чегара элементлари (масалан, Sn, Sb, Po ва шуларга ўхшашлар) расман

Күпчилик металлар оддий шароитда ҳаво кислороди билан реакцияга киришиб оксидларни, бაъзилари (ишқорий металлар, литийдан ташқари) эса пероксидлар ҳам ҳосил қиласи. Металлар юзасидаги оксид қаватнинг турғунлиги унинг моляр ҳажмининг металл моляр ҳажмига нисбати ($Y_{\text{окс}}:Y_m$) катталигига боғлиқ. Агар бу нисбат 1 дан катта бўлса, оксид парда мустаҳкам бўлиб, ички қаватларни оксидланышдан сақлай олади (масалан, Al, Ti, Cr), акс ҳолда металл оксиди ҳимоя хусусиятига эга бўлмайди.

Баъзи металлар водород, азот (литий оддий шароитда, магний, цирконий, гафний, титан — фақат қизидирилганда), галогенлар, халькогенлар билан осон (баъзилари қизидирилганда) реакцияга киришадилар.

Стандарт электрод потенциали $-0,413$ В дан манфирироқ бўлган металлар сув таркибидан водородни сиқиб чиқаради. Гидроксокомплекслари сувда яхши эрийдиган металлар ишқор ҳосил қиласи. Электрохимёвий кучланиш қаторида водородгача бўлган металлар кислородлар (оксидловчи хоссага эга бўлмаган — HCl , H_2SO_4) таъсирида оксидланади, кўпинча анион ҳолидаги комплексларнинг ҳосил бўлиши бунга ёрдам беради.

Суютирилган нитрат кислота кўпчилик металларни эритади. Паст валентли бирикмаларнинг катион ҳолатидаги бирикмалари, юқори оксидланиш даражасига эга бўлган металларнинг анион комплекслари (масалан, Re — ReO_4^-) ҳолига ўтказади.

Баъзи металлар суютирилган нитрат кислотада яхши эриб катион комплекс ҳосил қиласа ҳам, концентрангтан нитрат кислота уларни пассив ҳолатга ўтказади (Fe, Al, Cr).

Пассив металлар (Au, Pt) ни эритиш учун кучли оксидловчи HNO_3 дан ташқари шу металларнинг сувда яхши эрийдиган ацидокомплекслар (ёки бошқа ҳосилалар) ҳосил қилувчи лиганд аралашмаси бўлган аралашма «зарсуви» ($\text{HNO}_3 + \text{HCl}$) ёки бошқа системалар ($\text{HNO}_3 + \text{KF}$, селенат кислота) бўлиши керак.

Хар бир металлга тавсиф берувчи бирикмалар орасида уларнинг оксидлари ва гидроксидлари алоҳида аҳамият касб этади. Бош группачалардаги элементларнинг металлик хоссалари юқоридан пастга тушиш тартибида ортиб боради, улар оксидларида ҳам асослик хусусияти ортади, ўзларига

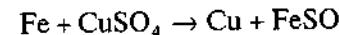
хос асослар ҳам ҳосил қиласи. Кўшимча группача элементларида (I—III группалардан ташқари) эса бу қонуният тескари тартибда ўзгаради. *d*- ва *f*-элементларнинг ҳар бирида оксидланиш даражаси ортиб бориши тартибида оксидларнинг асос \rightarrow амфотер \rightarrow кислота хусусиятларига ўтиши кузатилади.

Металл ионларининг радиуси қанча катта ва заряди кичик бўлса, металл гидроксидининг асослик хоссаси шунчак кучли бўлади ва аксинча.

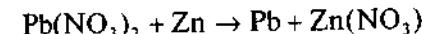
Элементларнинг гидратларида кўзга ташланадиган ҳолатлардан баъзиларига қисқача тўхталиб ўтамиш: асослик хоссалари юқори бўлган металларнинг гидроксидлари сувли эритмаларда фақат гидратланган шаклда — **аквакомплекслар** катиони ҳолида бўлади. Агар катион заряди катта бўлса (**оралиқ металлар**) эритмада аквакомплекслардан ташқари **оксо-катионлар** (масалан, **ванадил**, **уранил**, **титанил** ва ҳоказо) ҳолида, *p*-элементларда эса *ил*-катионлар (масалан, тионил SO^{2+} , сульфурил SO_2^{2+} , антимонил SbO^+ , висмутил BiO^+) ҳолида мавжуд бўлади.

Металларнинг кучланишлар қатори.

Ҳар қандай актив металл ўзидан кўра пассивроқ металлни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради. Масалан, темир ўзига қараганда пассив бўлган мисни унинг тузлари таркибидан сиқиб чиқаради:



Шунингдек, агар кўроғшин эритмасига рух метали туширилса, кўроғшин рухга қараганда пассив бўлгани учун рух кўроғшинни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради:

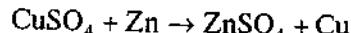


Металларнинг бу хоссасига асосланиб, металларни Бекетов куйидаги қаторга жойлаган:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au Бу қаторда чапдан ўнгга томон металлнинг пассивлиги ортади; аксинча ўнгдан чапга ўтганда металлнинг бу хусусияти камаяди. Бу қатор металларнинг **кучланишлар қатори** деб аталади. Бу қаторда турувчи металлар иштирокида гальваник элемент ясасак, актив металл манфий кутб (анод) ва нодир металл мусбат кутб (катод) вазифасини бажаради. Масалан, CuSO_4 эрит-

масига мисни, $ZnSO_4$ эритмасига туширилган рух билан бирлаштириб Якоби элементини ҳосил қылсак, Cu - мусбат, Zn -манфий күтбили бўлади.

Электронлар руҳдан чиқиб, ташки занжир орқали мисга боради ва эритмадаги Cu^{2+} ионлари билан бирикниб мис атомларини ҳосил қиласди. Катодда мис чўкади, анодда эриган рух SO_4^{2-} ионлари билан бирикади. Якоби элементида қўйидаги кимёвий реакция боради:



Унинг ҳисобига электр энергияси ҳосил бўлади. Бундай реакцияларнинг ҳаммасида ҳам пассивлик хосаси катта бўлган метал иони қайтарилади: бу метал катод вазифасини ўтайди, яъни электронлар қабул қиласди. Актив металл оксидланади, бинобарин ўзидан электрон бераб, анод вазифасини ўтайди.

VIII.9. МЕТАЛЛАРНИНГ СТАНДАРТ ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛЛАРИ

Металларнинг активлигини тавсифлаш учун уларнинг стандарт (нормал) электрод потенциаллари қийматларидан фойдаланилади. Агар бирор метал сувга ёки таркибида шу метал иони бўлган эритмага туширилса, металл билан суюқлик чегарасида электрод потенциал ҳосил бўлади; унинг сабаби метал ионлари сувнинг күтбили молекулаларига тортилиб, металдан эритмага ўтабошлишидир:



Бу ерда Me метал, Me^{n+} — метал иони. Бунинг натижасида мусбат ионларнинг бир қисмини йўқотган метал ортиқча электронларга эга бўлиб қолади-да, манфий зарядланади, металл юзасидаги эритма қавати эса мусбат зарядланади. Металдан эритмага ўтган мусбат ионлар манфий зарядланган металлга тортилади ва металл сирти яқинига жойланаб, қўш электр қават ҳосил қиласди. Бунинг натижасида металл билан эритма орасида потенциаллар айримаси вужудга келади; бу қиймат металлнинг электрод потенциали деб аталади.

Металлнинг электрод потенциали — E эритмадаги метал ионлари концентрациясига ва температурага боғлиқ. Бу боғланиш Нернст формуласи билан ифодаланади:

$$E = E_0 + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \lg C$$

Бу формулада R — газ доимийси ($8,31 \text{ Ж}\cdot\text{градус}^{-1} \text{ моль}^{-1}$). T — мутлақ шкаладаги температура, C — эритма концентрацияси, F — Фарадей сони (96500 кулон), n — металлнинг бир атоми берадиган электронлар сони. 20°C учун Нернст формуласи қўйидаги шаклни олади:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C$$

Агар $C=1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ га тенг бўлса, $E=E_0$ бўлади. Демак, металл ионлари концентрацияси $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ га тенг бўлган металл тузи эритмасига ўша металл туширилса, металлнинг электрод потенциали E_0 га тенг бўлади, E_0 — металлнинг нормал ёки стандарт, электрод потенциали деб юритилади.

Хар қайси металлнинг стандарт электрод потенциали маълум температурада маълум қийматга эта. Металлнинг стандарт электрод потенциалини ўлчаш-учун ўша металл ўз тузининг $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ эритмасига туширилди ва потенциали маълум бўлган иккичи электрод билан бирлаштирилиб, бу икки электроддан гальваник элемент ясалади. Ҳосил қилинган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) ўлчаниди. Сўнгра унинг қийматидан фойдаланиб, номалум стандарт электрод потенциал ҳисбланади, чунки гальваник элементнинг электр юритувчи кучи мусбат ва манфий электрод потенциаллар айримасига тенг:

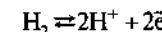
$$E = E_1 - E_2$$

Бу ерда; E — гальваник элементнинг ЭЮК қиймати, E_1 — мусбат электрод потенциали, E_2 — манфий электрод потенциали.

Нормал электрод потенциалларни ўлчашда стандарт водород электрод потенциали шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинади.

Стандарт водород электрод тайёрлаш учун H_2SO_4 нинг таркибида $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ водород ионлари бор эритмага сирти платина кукуни билан қопланган платина электрод туширилиб, унга $101,325 \text{ кПа}$ босимда водород гази юбориб турилади.

Платинага ютилган водород ионлари худди металл электродлар каби эритмага ўтади:

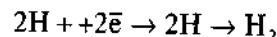


Шунинг учун водород билан тўйинган платинани водород электрод деб қабул қилиш мумкин. Водород электрод учун Нернст формуласи қўйидагича ёзилади:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{1} \lg[H^+]$$

Агар $[H^+] = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ бўлса, $E=E_0=0$ дир.

тайёрганлигига боғлиқ бўлади. Умуман, металл ўз электронларини қанча осон берса, унинг ионлари шунча қийин нейтралланади. Шу сабабдан, металларнинг кучланишлар қаторида водороддан чапда турган K, Na, Ca, Mg ва Al металларининг биримлари электролиз қилинганда каттода газ ҳолатидаги водород ажралиб чиқади:



чунки бу металларнинг стандарт электрод потенциаллари билан водороднинг стандарт электрод потенциали орасида катта фарқ бор. Водород ажралиб чиқсан сари эритмадаги сувнинг янги молекулалари диссоциланаверади, бунинг натижасида катод яқинида гидроксил ионлари тўпланиб, эритма ишқорий муҳитга эга бўлади. Шу сабабли, ош тузи эритмаси электролиз қилинганда катод яқинида NaOH ҳосил бўлади. Натрийга нисбатан инерт бўлган электродларда (масалан, платинада) аввал натрийнинг зарядлизаниши мумкин эмес. Аввал водород ажралиб чиқади. Лекин катод натрийга нисбатан индеферент бўлмаса, каттода натрий ажралиб чиқа олади, масалан, ош тузи эритмасини электролиз қилишда катод сифатида симоб электрод ишлатилса, каттода натрий амалгамаси (натрий металининг симбодаги эритмаси) ҳосил бўлади.

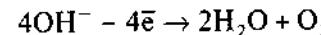
Металларнинг кучланишлар қаторида рух билан водород орасидаги металл биримларининг электролизи жуда ажойиб боради. Масалан, рух хлорид эритмаси электролиз қилинганда, назарий жиҳатдан олганда, рух ажралиб чиқмаслиги лозим, чунки рухнинг стандарт потенциали $E_0 = -0,76$ В. Ваҳоланки, каттода рух ажралиб чиқади. Бунинг сабаби шундаки, рух электродда водород ажралиб чиқши қийинлашади.

Темир, никель биримларининг электролизида ҳам, шу ҳодиса юз беради. Бу ҳолатни ўта кучланиш ҳодисаси деб аталади.

Агар электролиз жараёни индиферент (электролиз жараёнига бефарқ) электрод, масалан, графит, платина, олтин каби металлар иштироқида олиб борилса рух билан мис оралиғидаги металл тузлари электролиз қилинганда каттода тегишли металл ва водород гази ажралиб чиқади. Уларнинг миқдорлари туз эритмасининг концентрацияси, температура ва бошқа ҳолатларга қараб ўзгариши мумкин.

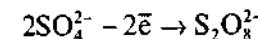
Мъзумки, манфий ионлар, шу жумладан, гидроксид ионлари ҳам анод томон ҳаракат қиласи. Агар манфий ион

таркибида кислород бўлса, яни анион кислородли кислота қолдиги бўлса (масалан, NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ва ҳоказо), электролиз вақтида анодда кислород гази ажралиб чиқади. Бунинг сабаби гидроксил ионларининг зарядлизанишидир:



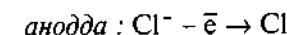
Гидроксид ионлари парчаланган сари сувнинг янги-янги молекулалари диссоциланаверади; натижада анод яқинида водород ионларининг концентрацияси ортиб кетади.

Лекин таркибида кислород бўлмаган анионлар (масалан, Cl^- , Br^- , S^{2-}) электролиз вақтида ўз зарядини йўқотиб, эркин ҳолда (хлор, бром, олтингугурт ҳолида) ажралиб чиқади. Баъзан электролиз жуда мураккаб боради. Масалан, сульфат кислотанинг концентратланган эритмалари электролиз қилинганда, анодда кислород ажралиб чиқмасдан, балки мураккаб таркибли персульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ҳосил бўлади:

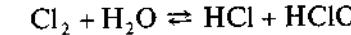
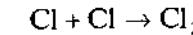


Электролиз вақтида бирламчи ва иккиламчи жараёнлар боради. Электр токи таъсирида ионларнинг электрон бириттириб олиш ёки электрон бериш ҳодисаси бирламчи жараёндир. Лекин кўпинча, бирламчи жараён натижасида ҳосил бўлган нейтрал заррачалар иккиламчи жараёнга, яни кимёвий жараёнга учрайди. Масалан, HCl эритмасининг электролизида қуйидаги бирламчи ва иккиламчи жараёнлар содир бўлади:

Бирламчи жараён



Иккиламчи жараён



Электролиз вақтида содир бўладиган иккиламчи жараёнлар турли моддаларни электрокимёвий усул билан олишда, металларни занглашдан саклаш учун занглашмаёт металлар билан гальваник усулда қоплашда (никеллаш, кадмий-

лаш ва ҳоказо) катта аҳамиятга эга: масалан, катод сифатида сиртига никель юритилиши керак бўлган жисм, анод сифатида эса никель металл олиниб NiSO_4 эритмаси электролиз қилинса, катодда никель ажralиб чиқсанлигидан катод сирти никель билан қопланади, анод эса эриб NiSO_4 га айланади. Натижада эритмадаги NiSO_4 нинг миқдори ўзгармай қолади.

Изоҳ этилган ҳолат электролиз жараёнидан металларни эрувчан аноддаги қўшимчалардан тозалаш (рафинацияш), катод вазифасини бажарадиган металл буюм юзасини ялтироқ ёки коррозиядан сақлаш хусусиятига эга бўлган металл пардаси билан қоплаш мақсадларида кенг ишлатилади.

VIII.11. ЭЛЕКТРОЛИЗ ҚОНУЛЛАРИ

Электр энергияси таъсирида вужудга келадиган кимёвий жараёнлар унуми билан электр токи ўртасида миқдорий боғланиш борлигини дастлаб 1836 йилда инглиз олими М. Фарадей аниқлади. М. Фарадей фанга электрод, анод, катод, анион, электролит, электролиз тушунчаларини киритди. Бу атамалар ҳозирга қадар қўлланилади. Фарадей ўз тажрибаларини бажаришда бир неча гальваник элементни кетма-кет улаб, батарея ҳосил қилди; электролиз қилишда ана шу батареядан электр манбай сифатида фойдаланди. У ўз текширишлари натижасида қўйидаги электролиз қонуларини кашф этди:

1. Фарадейнинг 1-қонуни. Электролиз вақтида электродда ажralиб чиқадиган мидданинг миқдори эритмадан ўтган электр оқими миқдорига тўғри пропорционал бўлади.

Агар электролизда ажralиб чиқсан мидданинг масса миқдорини m , электр оқими миқдорини Q билан, ток кучини i , вақтни t билан ишораласак, Фарадейнинг 1-қонуни кўйидагича ёзилади:

$$m = KQ = K \cdot i \cdot t$$

бу ерда, K — айни элементнинг электрокимёвий эквиваленти, яъни эритма орқали 1 кулон электр оқими ўтганда ажralиб чиқадиган модда массаси.

2. Фарадейнинг 2-қонуни. Агар бир неча электролит эритмалари орқали бир хил миқдорда кетма-кет уланган ҳолда электр оқими ўтказилса, электролиларда ажralиб чиқадиган

мидданинг масса миқдорлари ўша мидданинг кимёвий эквивалентларига пропорционал бўлади.

Бир идишга AgNO_3 , иккинчи идишга HCl , учинчи идишга CuSO_4 , тўртинчисига FeCl_3 эритмалари солиниб, ҳар қайси идишга бир хил миддадан ясалган ва бир хил катталикдаги икки электрод туширилиб, барча электролилар бир-бири билан кетма-кет уланиб электролиларга доимий электр оқими берилса, система орқали 96500 кулон ёки 26,8 ампер-соат электр оқими ўтганда биринчи идишда 108 г кумуш ва 8 г кислород, иккинчи идишда 1 г водород ва 35,46 г хлор, учинчи идишда 31,8 г мис ва 8 г кислород, тўртинчи идишда эса 18,66 г темир ва 35,46 г хлор ажralиб чиқади. Фарадейнинг 2-қонуни:

$$K = \frac{1}{96500} \cdot \mathcal{E}$$

формула билан ифодаланади. Унинг биринчи ва иккинчи қонулари учун:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500}$$

ифода келиб чиқади. Бу ерда, \mathcal{E} — мидданинг кимёвий эквиваленти. Электролиз вақтида асосий жараёндан ташқари турли қўшимча ҳодисалар ҳам содир бўлиши сабабли маълум миқдор электр оқими берилганда электролиларда ажralиб чиқадиган мидда массалари Фарадей қонулари билан ҳисобланадиган миқдордан камроқ бўлади. Шунга кўра, «электролиз унуми» ёки «электр оқимига нисбатан унум» (η) деган тушунча киритилган:

$$\eta = \frac{m_a}{m_n} \cdot 100\%$$

бу ерда: m_a — амалда ажralиб чиқсан мидда массаси, m_n — назарий ҳисобланган масса, яъни:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500}$$

Бинобарин:

$$\eta = \frac{m_a \cdot 96500}{i \cdot t \cdot \mathcal{E}} \cdot 100\% \text{ га эга бўламиш.}$$

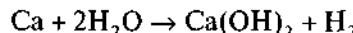
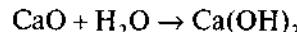
VIII.12. МЕТАЛЛАРНИНГ СУВГА ТАЪСИРИ

Биринчи қарашда Н.Н. Бекетовнинг активлик қаторида водороддан чапга жойлашган барча металлар сувдан водородни сиқиб чиқаради, деган холосага келиш мумкин. Агар нейтрал сувда водород ионлари концентрацияси $[H^+] = 10^{-7}$ моль·л⁻¹ лигини назарга олсақ, юқоридаги холосани бошқачароқ таърифлашга тўғри келади. Чунки тоза сувга платина электрод туширилса, ҳосил бўладиган потенциал қиймати Нернст формуласига мувофиқ:

$$E = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В}$$

га тенг бўлади.

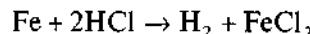
Демак, металларнинг активлик қаторида қадмийдан чапга жойлашган металларгина сувдан водородни сиқиб чиқара олади. Амалда металлар сув билан реакцияга киришишидан аввал металлнинг сирти оксид пардадан озод бўлиши керак, бундай пардани бальзан сувнинг ўзи йўқтади. Масалан, сувга кальций металл ташланганида қўйидаги икки реакция боради:



Темир ва рух металлари сиртидаги оксид пардани одатдаги температурада сув йўқота олмайди. Шунинг учун бу металлар фақат сув буғи билан реакцияга кириша олади. Ишқорий ва ишқорий-ер металлар одатдаги температурадаёқ сувдан водород чиқаради.

VIII.13. МЕТАЛЛАРГА КИСЛОТАЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Металларнинг активлик қаторида водороддан чапда жойлашган барча металлар кислоталардан водородни сиқиб чиқара олади. Масалан:



Бальзан металл сиртидаги оксид парда металларнинг кислотала эришига ёрдам беради. Масалан, мис сиртидаги оксид CuO хлорид кислотада эрганидан кейин металл яна ҳаво кислороди таъсирида оксидланади, ҳосил бўлган оксид яна HCl да эрийди:



Шундай қилиб, мис HCl да эришни давом эттираверади. Бу реакциянинг тезлиги шунчалик секин бўлиши сабабли уни қисқа вақт давомида сезиб бўлмайди.

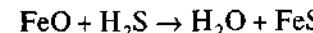
Металларнинг активлик қаторида водороддан ўнгга койлашган металлар водород галогенидлар билан реакцияга киришиб, чўқмалар ҳосил қиласди, масалан:



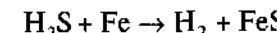
AgJ нинг тўйинган эритмасида кумуш ионлари концентрацияси 10^{-16} моль·л⁻¹ бўлгани учун, кумушнинг электрод потенциали:

$$E = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-16} = -0,144 \text{ В дир.}$$

Демак, бундай шароитда кумуш металларнинг активлик қаторида водороддан бир оз чапга жойланади, шунинг учун HJ дан водородни сиқиб чиқара олади. Водород алогенидлардан фторид кислота металлар билан анча суст таъсирашади. Сульфид кислота аввал сиртидаги оксид билан реакцияга киришади:

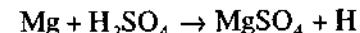


ўнгра темирнинг ўзига таъсир этади:



Шунинг учун таркибида H_2S бўлган сув таъсирида буғ қозонлари ва найларда металлнинг емирилиб ишдан чиқиши кузатилади.

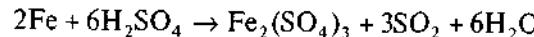
Металларга сульфат таъсирида ҳосил бўладиган моддаларнинг таркиби айни металлнинг активлигига, кислота концентрациясига ва температурага боғлиқ. Суолтирилган сульфат кислота фақат водороддан актив бўлган металлар билан реакцияга киришиб, ўша металличинг сульфат тузи ва водородни ҳосил қиласди. Масалан:



Концентранган сульфат кислота актив (ишқорий ва ишқорий-ер) металлар билан шиддатли равишда реакцияга киришиб, металлнинг сульфат тузи, водород сульфид ва бошқа моддалар ҳосил қиласди. Концентранган сульфат кислота совуқда Fe , Cr , Ni , Al каби металларни пассивтайди, яъни металл сиртида металлни сульфат кислота ва

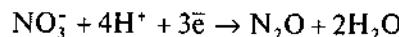
бошқа суюлтирилган кислоталар таъсиридан ҳимоя қиласынан парда ҳосил бўлади ва натижада металлнинг ўзи пассив бўлиб қолади. Масалан, пассивланган темир ҳатто мис сульфат эритмасидан мисни ҳам сиқиб чиқара олмайди.

Қайноқ концентранган H_2SO_4 барча металлар билан (ҳатто Au ва Pt билан) реакцияга киришади. Ўзгарувчан валентли металлар концентранган H_2SO_4 да эритилса, бу металлнинг юқори оксидланиш даражасига эга бўлган биримлари ҳосил бўлади. Масалан:



Рух, алюминий ва магний қайноқ H_2SO_4 билан реакцияга киришганида, бу металларнинг сульфатларидан ташқари H_2S ва SO_2 лар ҳосил бўлади.

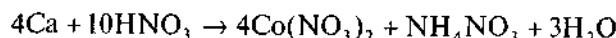
HNO_3 металлар билан реакцияга киришганида ҳеч қачон водород ажралиб чиқмайди. Бунинг сабаби нимада? Текширишларнинг кўрсатишича металл заррачалари NO_3^- ва H^+ ионлари билан тўқнашганида, у NO_3^- ионларига электронлар беради:



Металларга HNO_3 таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг таркиби металлнинг активлигига, кислота концентрациясига ва температурага боғлиқ. Нитрат кислота актив металлар таъсирида N_2O га айланади; масалан:



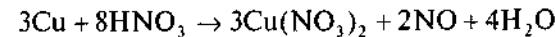
Суюлтирилган нитрат кислота магний, кальций ва бошқа актив металлар билан реакцияга киришганда ўша металлнинг нитрат тузи ва аммоний нитрат ҳосил бўлади, масалан:



Концентранган HNO_3 пассив металлар билан реакцияга киришганда нитрат тузидан ташқари NO_2 ҳам ҳосил бўлади, масалан:



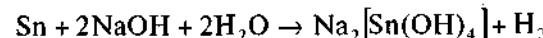
Суюлтирилган HNO_3 пассив металлар билан реакцияга киришганда NO ҳосил бўлади, масалан:



Ўзгарувчан валентли металлар HNO_3 билан реакцияга киришганда ҳамма вақт металлар ўзининг максимал оксидланиш даражасига эришади.

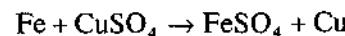
VIII.14. МЕТАЛЛАРНИНГ АСОСЛАР БИЛАН РЕАКЦИЯСИ

Активлик қаторида водороддан чапда турадиган металларнинг базилилари ишқор эритмаларидан водород ажратиб чиқара олади (бунинг зарурый шарти — металл сиртидаги оксид парда ишқорда эрувчан бўлиши лозим). Амалда ишқорлар билан реакцияга киришадиган металлар Al, Be, Zn, Sn, Pb лардир. Масалан:



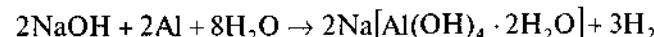
VIII.15. МЕТАЛЛАР БИЛАН ТУЗЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ЎЗАРО ТАЪСИРИ

Актив металл ўзидан кўра пассив металлни унинг тузи эритмасидан сиқиб чиқаради. Масалан:



Бу жараён оксидланиш-қайтарилиш реакциясидир. Металларнинг стандарт электрод потенциаллари орасидаги айирма қанча катта бўлса, бу реакциялар шунча катта тезлик билан содир бўлади. Базъзан актив метал эритмадаги тузнинг гидролиз маҳсулотлари билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради.

Масалан, агар сода эритмасига алюминий кукуни кўшилса, водород ажралиб чиқади, чунки соданинг гидролиз маҳсулоти $NaOH$ билан Al орасида куйидаги реакция беради:



VIII.16. МЕТАЛЛАР КОРРОЗИЯСИ

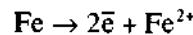
Кўпчилик металлар ҳаво, сув, кислота, ишқор ва тузларнинг эритмалари таъсирида емирилади. Бу ҳодиса коррозия дейилади (лотинча corrodere — емирилиши сўзидан келиб чиқсан). Коррозия ўзининг физик-кимёвий тавсиси

фи жиҳатидан икки хил бўлади: кимёвий ва электрокимёвий коррозия.

Коррозиянинг қайси турини содир бўлиши металлни куршаб турган ташқи мухитга боғлиқ. Металлга қуруқ газлар (масалан: кислород, сульфид ангидрид, водород сульфид, галогенлар, карбонат ангидрид ва ҳ.к.), электролит бўлмаган суюқликлар таъсир этганда **кимёвий коррозия** содир бўлади. Бу ҳодиса айниқса юқори температура шароитида кўп учрайди. Шунинг учун J металлнинг газ коррозияси деб ҳам аталади. Газ коррозияси, айниқса, металлургияга катта зарар келтиради. Темир ва пўлат бўюларни газ коррозиясидан сақлаш учун уларнинг сирти алюминий билан қопланади.

Суюқ ёқилғилар таъсирида вужудга келадиган коррозия ҳам кимёвий коррозия жумласига киради. Суюқ ёқилгининг асосий таркибий қисмлари металларни коррозиялантиромайди, лекин нефть ва сурков мойлари таркибидаги олтингугурт, водород сульфид ва таркибида олтингугурт бўлган органик моддаларнинг металларга таъсири натижасида вужудга келади. Сувсиз шароитдагина бу таъсир намоён бўлади. Сувда эса электрокимёвий коррозияга айланади.

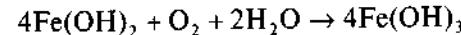
Соф кимёвий коррозия нисбатан кам учрайди. Металлар, асосан, электрокимёвий коррозия туфайли емирилади. Электрокимёвий коррозия металлда маҳаллий гальваник элементчаларнинг ҳосил бўлиши натижасида вужудга келади. Бундай гальваник элементларнинг ҳосил бўлишига сабаб: 1) кўп металлар таркибида кўшимча ҳолида бошқа металларнинг бўлиши, 2) металлнинг ҳамма вақт сув, ҳаво нами ва электролитлар қуршовида туришидир. Масалан, нам ҳавода темирга мис бўлакчалиги тегиб турсин. Бунда гальваник элемент ҳосил бўлади (темпер — анод, мис — катод вазифасини ўтайди). Темир электронлар бериб оксидланади:



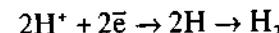
Бу электронлар катод сиртида ҳаво кислородини қайтаради:



Fe^{2+} ионлари OH^- ионлари билан бирикиб, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ни ҳосил қиласи, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ эса ҳаво кислороди ва нам таъсиридан $\text{Fe}(\text{OH})_3$ га айланади:



Натижада темир коррозияга учрайди. Агар водород ионлари мўл бўлса, темирдан чиқсан электронлар ҳаводаги кислородни қайтармасдан, водород ионларини қайтаради:



Бу ҳолда ҳам темир оксидланаверади.

Энди пўлатнинг коррозияланишини кўриб чиқамиз. Нам ҳавода пўлатда ҳам гальваник элементлар мавжуд бўлади, чунки пўлатда ҳамма вақт цементит Fe_3C кўшимчаси бўлади. Пўлат электролит эритмаси қуршовида бўлганида, темир анод ва цементит эса катод вазифасини ўтайди. Бундай гальваник элемент ишлаганида электронлар темирдан Fe_3C га томон ҳаракат қиласи ва унинг сиртидаги кислород билан сувни OH^- ионларига айлантиради: H^+ ионлари эса H_2 га қадар қайтарилади. Пўлат таркибидаги темир OH^- ионлар билан бирикиб, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ га, сўнгра кислород ва нам таъсирида $\text{Fe}(\text{OH})_3$ га айланади. Натижада пўлат коррозияланади.

Темир қалайга тегиб турса, коррозия темир мисга тегиб тургандагига қараганда сустроқ содир бўлади, темир рухга тегиб турса ҳеч зангламайди, чунки темир рухга қараганда пассивроқ металллар: электролитлар иштироқида рух билан темир ҳосил қилган гальваник элементда рух — анод, темир — катод вазифасини бажаради. Рух сиртидан Zn^{2+} ионлар ажралиб чиқади. Улар эритмадаги OH^- ионлари билан бирикиб $\text{Zn}(\text{OH})_2$ га айланади.

VIII.16.1. Металларни коррозиядан сақлаш

Металларни коррозиядан сақлаш учун бир қанча тадбирлар кўрилади:

1) **металл сиртини бошқа метал билан қоплаш**. Бу мақсадда ишлатиладиган металлнинг стандарт электрод потенциали металларнинг активлик қаторида коррозиядан сақланиши керак бўлган металлнига қараганда манфий қийматга эга бўлиши лозим. Масалан, темирни рух билан қоплаш (анод қоплаш) ниҳоятда катта фойда келтиради,

чунки темир буюм унинг сиртини қоплаган рухнинг ҳамаси тугамагунча емирилмайди.

Темирни қалай билан қоплаганимизда **катод қоплагаш** эга бўламиз, чунки қопловчи металл қопланувчи металла қараганда пассивроқ. Катод қопламанинг бирор жойи кўчса, ҳимоя қилинувчи металл, яъни темир жуда тез ишдан чиқади;

2) металли металл бўлмаган моддалар билан қоплаш. Металларнинг сиртини лак, бўёқ, резина, тез қуrimайдиган минерал мойлар (солидол, техник вазелин) билан қоплаш, эмал билан қоплаш ва ҳоказолар металлни коррозиядан сақлади;

3) металларга тури кўшишчалар киритиш. Одатдаги пўлатга 0,2–0,5% мис кўшиш билан пўлатнинг коррозияга нисбатан мустаҳкамлигини оддий шароитдагига қараганда 1,5–2 марта ошириш мумкин. Зангламайдиган пўлат таркибида 12% га қадар хром бўлади. Бу хром пассив ҳолатда бўлиб, пўлатнинг коррозияга қаршилигини кучайтиради. Пўлатга никель ва молибден кўшилганида унинг коррозияга чидамлилиги янада ортади. Таркибида 18% хром ва 8% никель бўлган пўлат њеч зангламайди;

4) металл сиртини кимёвий бирикмалар билан қоплаш. Максус кимёвий амаллар ўтказиб, металл сиртини коррозияга чидамли бирикмалар пардаси билан қоплаш мумкин. Бундай пардалар – оксидли, фосфатли, хроматли ва ҳоказо пардалар номи билан аталади, улар бир неча синфга бўлинади. Металл сиртида коррозияга чидамли оксид парда ҳосил қилиш жараёни **оксидирлаш** дейилади. Металл буюмни оксидирлашнинг учусу мавжуд:

1) металл буюм сирти юқори температурада органик моддалар билан оксидлантирилади («қорайтирилади», «кўкартирилади» ва ҳоказо);

2) металл буюм оксидловчи моддалар иштирокида (MnO_2 ; $NaNO_3$; $K_2Cr_2O_7$, каби) концентрангтан ишқор эритмаси билан суюқликнинг қайнаш температурасигача қиздириллади;

3) металл буюмни бирор электролит эритмасида анод кутбга жойлаб электролиз ўтказилади; бу жараён **анодирлаш** дейилади.

Пўлат буюмларни оксидирлаш натижасида ҳосил бўладиган ҳимоя парда асосан темирнинг магнитли оксиди Fe_3O_4 дан иборат бўлади, у ниҳоятда зичдир.

Металл буюм сиртида фосфатли ҳимоя пардалар ҳосил қилиниш учун буюмга фосфат кислотанинг темирли ёки марганецли тузларининг қайноқ эритмаси билан ишлов берилади. Натижада металлнинг сирти жуда пухта ва сувда өримайдиган фосфат парда билан қопланади.

VIII.16.2. Коррозиянинг активаторлари ва ингибиторлари

Коррозия жараёнининг тезлигига эритмаларда бор ионлар, яъни H^+ ва OH^- ионлари концентрацияси, эритманинг pH қиймати катта таъсир этади. Масалан, эритмада H^+ ионлари концентрацияси ортса, коррозия кучаяди. OH^- ионлари концентрациясининг ортиши темирнинг зангланини сусайтиради, лекин гидроксидлари амфотер хоссага эга бўлган металлар (Zn , Al , Pb) нинг коррозияси ортганда тезлашади.

Коррозияни тезлатувчи моддалар **коррозион активаторлар** деб аталади. Буларга фторидлар, хлоридлар, сульфатлар, нитратлар, қисман бромид ва йодидлар киради. Денгиз сувидаги хлоридлар кўп бўлгани учун металлар бу сувда кўл сувидагига қараганда тезроқ занглайди.

Коррозион мұхитга кўшилганида металларнинг коррозиясини сусайтирадиган моддалар **коррозион ингибиторлар** деб аталади (лотинча *inhibitio* – тўхтатиш сўзидан олинган). Улар жумласига аминлар, мочевина, тиомочевина, сульфидлар, альдегидлар хроматлар, фосфатлар, нитритлар, силикатлар ва ҳоказолар киради. Масалан, темир ёки пўлат туширилган сувга 0,3–0,4% Na_2CrO_4 кўшилса, коррозия тезлиги сезиларли даражада пасайди. Сувга тексаметафосфат ($NaPO_3)_6$, $NaNO_2$ ҳамда Na_2SiO_3 лар кўшилганида ҳам темир ва пўлатнинг коррозия тезлиги камаяди. Агар сувга Na_2SiO_3 билан $Na[SiF_6]$ кўшилса, алюминийнинг коррозия тезлиги жуда пасайиб кетади.

Айниқса, кислотали мұхитда металларни коррозиядан сақлаш учун ингибиторлар катта аҳамиятга эга. Бундай мұхитда металларнинг ингибиторлар иштирокида коррозиядан сақланыш сабаби шундаки, ингибитор фақат металл сиртига ютилиб, занг сиртини қопланади. Юлқа ингибитор қавати билан қопланади, металл сиртига кислоталар таъсир эта олмайди. Шунинг учун коррозион ингибиторлар кенг кўламда кўлланилмоқда.

VIII.17. МЕТАЛЛ ҚОТИШМАЛАР

Суюқ ҳолатдаги икки металл бир-бирига құшилса, үзаро аралашып суюқ гомоген фаза ҳосил қиласы. Күп металлар шулар жумласига киради. Баъзи металларғина суюқ ҳолатда бир-бири билан аралашмайды. Масалан, суюқ темирға суюқ құрғоцин құшилса, улар үзаро аралашмасдан, ғакт иккита суюқ қават ҳосил қиласы; пастки қаватда құрғошин ва устки қаватда темир бұлады. Баъзан икки суюқ металл маълум масса нисбатлари чегарасидагина үзаро аралашмайды, лекин бу чегарадан ташқары аралашаверади. Масалан, мис билан құрғошинда шундай ҳол юз беради.

Икки ёки бир неча металлдан иборат суюқ аралашма қотганида анча мураккаб түзилишга эга бұлған қаттиқ қотишка ҳосил бұлади. Барча қотишиналарни қуйидаги түртта синфга бўлиш мумкин:

- 1) металлар үзаро қаттиқ ҳолатда эримайды; суюқ ҳолатда Эрийди, буларни **эвтектика қотишка** ҳосил қиласидиган системалар дейилади;
- 2) металлар үзаро кимёвий бирикмалар ҳосил қиласы;
- 3) металлар бир-бирида суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам Эрийди;
- 4) бир металл иккинчи металlda маълум чегарага қадар Эрийди.

VIII.4-жадвал

Баъзи рангли металларнинг қотишиналари

| Номи | Таркиби | Суюқланиш температураси, °C | Ишлатилиши |
|----------------------------|---------------------------------|-----------------------------|---|
| Алюминий марганецли бронза | Cu(-90), Al(8,5–9,5), Mn(1,5–2) | 1060 | Машиналар деталларини тайёрлашда |
| Бериллийли бронза | Cu(97,4–98), Be(2–2,6) | 1000 | Зарба тәсісір этапнда учкун ҳосил қильмайдиган пружина ва асбоблар тайёрлашда |
| Жөз (латунь) | Cu(50–60), Zn(40–43) | 900 | Баъзи механизм ва хұжалик буюмлари тайёрлашда |
| Нейзильбер | Cu(65), Zn(20) Ni15 | 1040 | Танга-чақа тайёрлашда |

| | | | |
|---|--|------|--|
| Константан | Cu(60), Ni(39–41) Mn(0,4–0,6) | 1270 | Электр үлчов асбобларнинг қисмларини тайёрлашда |
| Мельхиор | Cu(80), NI(18,5–20,5), Fe(0,1–1) | 1170 | Танга-чақа, турли машина ва асбоблар қисмларини тайёрлашда |
| Никелин | Cu(65–67), Ni(33–35) Mn(0,4–0,6) | 1250 | Электр токи билан иситувчи асбоблар қисмларини тайёрлашда |
| Паст температурада суюқланувчан қотишка | Bi (36), Rb (28), Hg (30), Cd (6) | 48 | Автоматик үт ўчирувчи ва сигнализация воситала-рида ишлатилади |
| Вуд қотиши маси | Bi(50), Pb(25) Sn (12,0, Cd(12,5) | 60,5 | |
| Электрон | Mg(86,5–96,6), Al(3–10), Zn(0,2–3), Mn(0,15–0,5) | 625 | Ракеталар техникасида, авиа- ва автосозликда |

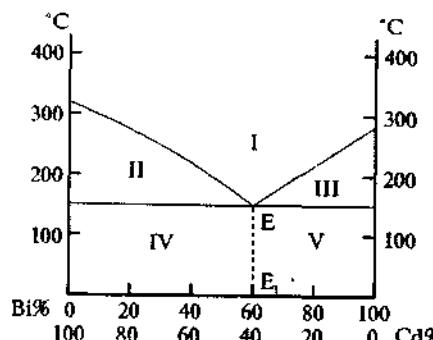
VIII.17.1. Қотишиналарнинг ўолат диаграммалари

Металлар қотишиналарнинг физик хоссаларини текшириб, қотишиналарнинг табиати ҳақида холосага келиш мумкин. Моддалар таркибини узлуксиз равишда ўзгартириб бориб, уннинг физик хосса (суюқланиши, қотишка температуралари, электр үтказувчанлиги ва ҳожао) солири бұладиган ўзгаришларни текшириш услуги **Физик-кимёвий анализ** деб аталади. Физик-кимёвий анализга 1913 йилда ақадемик Н. С. Курнаков (1860–1941) асос соглан. Системанинг таркибини абсциссалар үкіга ва текширилаёттан физик хосса қыйматларини ординаталар үкіга қойиб, олингандан нұкталарни бир-бири билан туташтириб, системанинг у ёки бу хоссалың оның ҳолат **диаграммасы** ҳосил қилинади. Шундай диаграммадагы қизыларнинг күрінішиңа қараб, – системада бұлаёттан ўзгаришлар вә ҳосил бұлаёттан моддаларнинг таркиби ҳақида фирма юритилади. Қотишиналарнинг түзилиши асосан **термик анализ, микроскопик анализ ва рентген анализ** усуллари билан текширилади.

Қотишиналарнинг термик анализ услуги қотишина таркибини узлуксиз равишда ўзгартириб бориб, уннинг суюқланиши ва қотишка температураларидаги ўзгаришини аникташга ассоланган. Бунинг учун, аввал текшириладиган иккита тоза метал оліб, улардан турли таркибдеги бир неча қотишина тайёрланади. Хар қайсы қотиши шинни ёки графит тигелларда қиздирлиб, суюқ ҳолатта көлтирилади ва аста-секин совитиб, суюқ қотишиналарнинг қайсы температурада қотиши аникланади. Абсциссалар үкіга қотиши температурада қотиши аникланади. Абсциссалар үкіга қотиши температурада қотиши аникланади.

Учта типик қотишманинг суюқланиш диаграммасини кўриб ўтамиш:

Икки металл суюқ ҳолатда ҳар қандай нисбатда бир-бирида эрийди, лекин қаттиқ ҳолатда бир-бирида эримайди, бундай система учун суръма ва кўроғони қотишмалари мисол бўла олади. Бундай системанинг қотиш диаграммасида кескин минимум — эвтектик нуқта намоён бўлади. Мисол учун висмут кадмий системасининг суюқланиш диаграммасини кўриб чиқамиз. VII.5-жадвалда тоза висмут, тоза кадмий ва бу металлардан тайёрланган 9 та қотишманинг суюқланиш температуралари келтирилган. Бу жадвалдаги маълумотлар асосида Cd—Bi системасининг суюқланиш диаграммаси тузилади. (VIII.3-расм).



VIII.3-расм. Висмут-кадмий системасининг ҳолат диаграммаси.

Бу диаграммадан кўриниб турибдикни. Қотишмада висмут миқдори ортиши билан қотишманинг суюқланиш температураси пасая боради. Висмутнинг миқдори 60% га етганда суюқланиш температураси минимумга (эвтектик нуқтага) етади; расмда эвтектик нуқта E билан белгиланган. Қотишмада висмутнинг миқдори яна ортирилганда системанинг суюқланиш температураси кўтарила боради ва ниҳоят висмутнинг миқдори 100% га етганда суюқланиш температураси 271°C га тенг бўлади. Бу диаграмма бир неча соҳага бўлинади:

Биринчи соҳа — суюқ қотишмалар соҳаси. Бу температураларда ҳар қандай таркибига эга бўлган қотишма ҳам фақат суюқ ҳолатда бўлади; иккинчи соҳа — кадмий кристаллари ва суюқ эвтектик қотишмадан иборат;

Учинчи соҳа — висмут кристаллари ва суюқ; эвтектик қотишмадан иборат;

Тўртинчи соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва кадмий кристалларидан иборат;

В соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва висмут кристалларидан иборат; EE_1 чизиги фақат қаттиқ эвтектик қотишмага мувофиқ келади. Эвтектик қотишма — икки металл орасида ҳосил бўлиши мумкин бўлган барча қотишмалар ичига энг паст температурада суюқланадиган қотишмадир. Кадмий-висмут системасининг эвтектик қотишмаси 40% Cd ва 60% Bi дан иборат. Бу қотишма $+146^{\circ}\text{C}$ да суюқланади.

VIII.5-жадвал

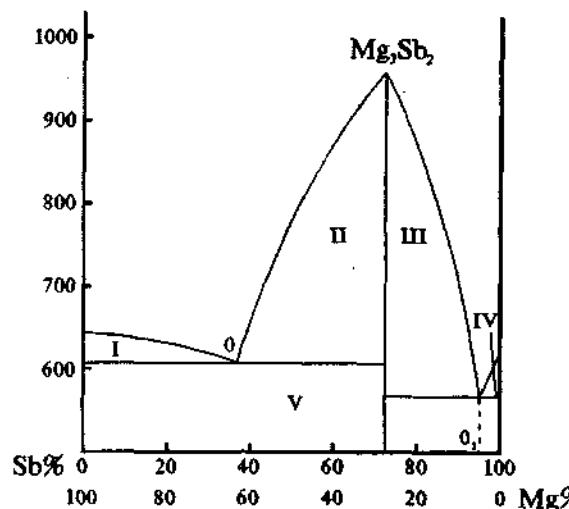
| Қотишма таркиби, % | | Суюқланиш температураси $^{\circ}\text{C}$ | Қотишма ҳусусияти |
|--------------------|-----|--|-------------------|
| Со | В | | |
| 100 | 0 | 321 | тоза кадмий |
| 90 | 10 | 300 | |
| 80 | 20 | 280 | |
| 70 | 30 | 260 | |
| 60 | 40 | 230 | |
| 50 | 50 | 190 | |
| 40 | 60 | 146 | эвтектик қотишма |
| 30 | 70 | 170 | |
| 20 | 80 | 190 | |
| 10 | 90 | 225 | |
| 0 | 100 | 271 | тоза висмут |

Агар Bi—Cd системасидаги қотишма таркибида кадмийнинг миқдори 40% дан кам бўлса, қотишма совитилганда аввал висмут кристаллари ажралиб чиқади. Қотишмада 40% кадмий ва 60% висмут бўлса, бу қотишма совитилганда ҳам кадмий, ҳам висмут кристаллари ажралиб чиқади; улар ўзаро қаттиқ эвтектика хосил қиласди. Эвтектик қотишма худди тоза металлаби қотади; қаттиқ фазанинг таркиби суюқ фазанинг фарқ қиласиди. Лекин эвтектик қотишма кимёвий бирикма эмас; эвтектик қотишма микроскоп остида қаралганда у висмут ва кадмийнинг майда-майда кристалларидан ташкил топғанлигини кўриш мумкин. Эвтектик қотишмалар амалда осон суюқланувчан қотишма сифатида ишлатилади.

Икки металл ўзаро аралашганда барқарор, суюқланганда таркибий қисмларга ажралидиган кимёвий бирикма ҳосил қиласа, суюқланиш диаграммасида ўша бирикма таркибига тўғри келадиган максимумга эга бўламиз. Ҳосил бўлган кимёвий бирикма ўзининг суюқланиш температурасига яқин ҳолатда таркибий қисмларга ажралимаса, максимум кескин шаклни олади. Агар бирикма таркибий қисмларга ажра бошласа, максимум ясиланади.

Мисол учун магний билан суръма қотишмаларини кўриб чиқамиз (VIII.4-расм). Магний ва суръма ўзаро бирикеб Mg_3Sb , формула билан ифодаланадиган кимёвий бирикма ҳосил қиласди. Суюқланиш диаграммасида бирикма максимумга тўғри келади. У 961°C да суюқланади, яъни магний билан суръмадан ҳосил бўлган қотишмаларнинг ҳаммасига қарангандай юкори температурада суюқланади (магний 651°C да, суръма 631°C да суюқланади).

Агар магний ва суръма диаграммаси тик чизиқ билан икки қисмга бўлинса, ба қисмларнинг ҳар қайсиси ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қиласидиган металларнинг қотишмалари диаграммасига ўхшашлигини кўриш мумкин. Диаграмманинг чар қисми Mg_3Sb_2 билан ортиқча миқдордаги магний тутган қотишмаларини кўрсатади. Чизиқ устидаги соҳа суюқ қотишмаларга, V соҳа эса қаттиқ қотишмаларга, O нуқтаси Mg_3Sb , билан Mg орасидаги эвтектикага тўғри келади. Бу эвтектика 626°C да қотади. I соҳа қаттиқ магний ва суюқ қотишмани кўрсатади, II соҳа икки фазали система тутганда келади (қаттиқ фаза Mg_3Sb_2 , бўйиб, суюқ фаза эса суюқ магний ва суюқ Mg_3Sb_2 дир). III ва IV соҳалар икки фазали системаларга тўғри келади.



III.4-расм. Сурьма-магний системасининг ҳолат диаграмаси.

Агар икки металл ўзаро битта бирикма ҳосил қиласа, биз бир максимум ва икки эвтектикаға эга бўламиз. Агар икки металл ўзаро иккита бирикма ҳосил қиласа, суюкланиш диаграммасида икки максимум ва уч эвтектика бўлади. Масалан, мис билан магний ўзаро иккита бирикма ҳосил қиласди. Бу ерда учта эвтектика бўлади: магний билан мис бирикмалари Cu_2Mg ва CuMg , таркибиға эга.

Энди икки меттал ұзаро қаттық әрітма ҳосил қыладыган қолларни күриб чиқамиз. Икки модда ұзаро қаттық әрітма ҳосил қилиши учун бир мөддәннинг оддий заррачалари (молекула, атом ёки ионлари) үзининг кристалл панжарасыда иккінчи модда заррачалари билан үрин алмаштира олиши ёки иккінчи модда заррачалари кристалл панжарадағы түгүнләраро бұшылға кириб олиши керак; бошқача айттанда, улар арапаш кристаллар ҳосил қыла олиши керак. Бундай системаларда бир модда заррачалари иккінчи модда заррачаларининг үринин алмаштырылғанын сабабли, қаттық фаза гомоген системаны ташкил қылады. Барча қаттық әрітмалар иккі группага бүлинады: булардан бири сингиш билан ҳосил бўладиган иккінчиси — үрин олиш билан ҳосил бўладиган қаттық әрітмалардир.

Сингиш билан ҳосил бүлділдігін қаттік әрітмалар вужудға келганды әрүвчи металлнинг атомлари әрітувчи металлнинг кристалл панжасида панжарарадаги туғынлараро бүшликқа жойлашади. Сингиш билан ҳосил бүлділдігін қаттік әрітма вужудға келиши учун, әрүвчи металларнинг атомлари әрітувчи металлнинг атомларында қаралғанда **КИЧИК БҮЛІШІ** және керак: әрүвчи метал атомининг кattaлиғы әрітувчи метал атоми кattaлиғининг 63% идан кatta бүлмасының күзатылады.

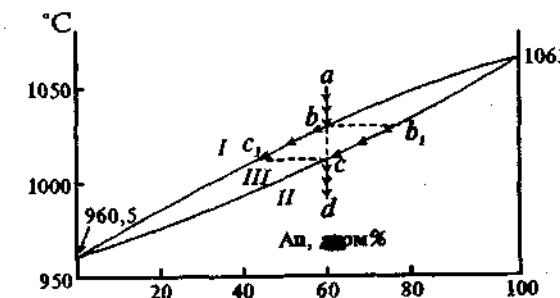
Үрин олиши билан хосил бўладиган қаттиқ, эритмалар вужудга келишида эрувчи металл атомлари билан эрититувчи металл атомлари крис-

тталл панжара тугулларидаги бир-бирининг ўрнини алмаштиради. Бунинг натижасида металларнинг кристалл панжарасида катта ўзгариши содир бўлмасин учун иккала металл атомларининг катталиклари бир-бирига яқин бўлиши (радиуслари орасидаги айирма $10\text{--}12\%$ дан ортиқ бўлмаслиги) керак, агар радиуслар орасидаги айирма $12\text{--}15\%$ дан ортиқ бўлса бундай металлар бир-бирида маълум чегарага қадар эрийди.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қыладиган иккى таркиби қысмли системаларниң суюқланыш диаграммасында күриштеги диаграммадан шу билан фарқ қылады, қаттиқ эритма ҳосил бўладиган концентрациялар интервалида суюқ фазанинг қотиши ва қаттиқ фазанин суюқланиси бошқа² бошқа температураларда содир бўлади. Шунинг учун диаграммада иккى чизиқ кузатилади; булардан бирни суюқланыш эгрини чизиғи ва иккincinnиси қотиш эгри чизиғидир. Суюқланыш эгри чизиқлари диаграммада пастроқ жойлашади, қотиш эгри чизиқлари суюқланыш эгри чизиғиги устида ётади. Пастки чизиқларидан чизиғи деб устки чизиқ эса ликвидус чизиғи деб аталади. Ликвидус чизиғига суюқ аралашмадан кристаллар ажратиб чиқадиган температураларни кўрсатади. Солидус чизиғин қаттиқ қотишмалар суюқланда бошлайдиган температураларни кўрсатади. Ликвидус ва солидус чизиқлари тоза металларниң суюқланыш температураларидан бир-бiri билан бирлашади. Шунинг учун қаттиқ эритмалар ҳосил бўладиган системаларниң ҳолати диаграммалари линза шаклига ўхшайди.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қыладыган иккى таркибий қисм сифатидан күмуш ва олтиндан иборат системаны күриб чиқамиз (VIII.5-расм). Бул диаграмманинг I соҳаси суюқ қотишмага, II соҳаси қаттиқ эритмага ва III соҳаси қаттиқ эритма ва суюқ қотишманинг биргаликда мавжуд болған шигар түрлері келади.

Таркибида 60% олтн бўлган суюқ қотишма (*a*) совитилса, (*b*) нуқтага тўғри келадиган температурада аралаш кристаллар ҳосил бўлбошлайди, шу вақтда биринчи навбатда (*c*, нуқтада) ҳосил бўлган аралаш кристаллар таркибида 75% олтн бўлади. Қотиш жараёнига тўйинган эритма таркиби BC_1 чизиги билан, қаттиқ фаза таркиби B_1C чизиги билан ўзгарили. Суюқ фазанинг охирги томчиси *c*, таркибига эга бўлиб қаттиқ фаза с таркиблар бўлади. Совитиш яна давом эттирилса, қаттиқ эритма вертикал чизик бўйлаб совийди.



VIII.5-расм. Кумуш-олтин системасининг ҳолат диаграммаси

Қаттиқ әрітмалар фақат металлар орасыда әмас, балки иккі түз, иккі оксид (масалан, Al_2O_3 ва Cr_2O_3) металл билан металлмас орасыда ҳам қосыл бұлады. Металлар орасыда қосыл бўладиган қаттиқ әрітмалар катта назарий ва амалий ахамиятта эга. Ниҳоят шунни ҳам айтib ўтамизки, металлар ўзаро қотишмалар қосыл қылтанида металл боғланиш билан бир қаторда маълум даражали көвалент боғланиш ҳам юзага келади.

IX бөб ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ БИРИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

IX.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий система биринчи группасининг асосий группасы типик элементлар (литий Li, натрий Na), калий группачаси элементлари (калий K, рубидий Rb, цезий Cs ва франций Fr) киради; қўшимча группачани мис группачаси элементлари (мис Cu, кумуш Ag ва олтин Au) ташкил этади.

Литий, натрий, калий, рубидий, цезий ва франций **ишқориј металлар** деб аталади. Уларнинг атомлари ўзининг ташки элекtron қаватидаги ягона электронини осонлик билан оксидловчи хусусиятга эга бўлган моддаларга беради. Уларнинг қайтарувчилик хоссалари литийдан францийга томон кучайиб боради (бунинг сабабини ўзингиз таҳдил этинг).

Ишқориј металлар сув билан реакцияга киришиб ишқор ва водород қосыл қиласди. Ишқор формуласини умумий ҳолда $\text{E}^+ \text{OH}^-$ кўринишида ифодаланади. Бу бирикмалар сувда яхши эрийди ва **ишқорлар** деб аталади. Уларнинг кучли асос бўлишига ва сувда яхши эришига ишқориј металлар зарядининг ва радиусининг катта бўлиши сабабдир. Куйидаги IX.1-жадвалда ишқориј металларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

IX.1-жадвал

Ишқориј металларнинг баъзи хоссалари

| Хоссаны | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Атомнинг ташки валент қобигининг электрон тузилиши | [He] $2s^1$ | [He] $3s^1$ | [Ar] $4s^1$ | [Kr] $5s^1$ | [Xe] $6s^1$ | [Rn] $7s^1$ |

| Хоссаны | Li | Na | K | Rb | Cs | Fr |
|---|---------------------|---------------|---------------|---------------------|---------------------|--------------|
| Ер қобигидаги миқдори (масса % улушида) | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | 2,64 | 2,6 | $1.5 \cdot 10^{-2}$ | $3.7 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Атомнинг радиуси, нм | 0,155 | 0,189 | 0,236 | 0,248 | 0,267 | — |
| M^{1+} ионининг радиуси, нм | 0,068 | 0,098 | 0,133 | 0,149 | 0,165 | — |
| НЭМ | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,7 |
| Ионланиш потенциаллари: I_1 , эВ I_2 , эВ | 5,39 75,62 | 5,14 47,29 | 4,34 31,81 | 4,17 27,56 | 3,89 25,1 | 3,98 22,5 |
| Оддий ҳолидаги зичлиги, г · см ⁻³ | 0,53 | 0,97 | 0,86 | 1,53 | 1,9 | — |
| Суюкланиш температураси, °C | 180,0 | 97,8 | 63,5 | 38,7 | 28,5 | — |
| Қайнаш температураси, °C | 1340 | 882,5 | 758,5 | 696 | 706 | — |
| $E_{Me^{+1}/Me}^0$, В (эрітмада) | -3,045 | -2,714 | -2,924 | -2,925 | -2,923 | — |

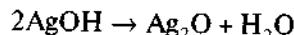
Ишқориј металларнинг учувчан бирикмаларининг ҳаммаси ҳам алангани шу элементнинг ўзига ҳос бўлган рангга бўйяди ва бир неча кескин чизиқларга эга бўлган аланса спектрларини қосыл қиласди. Бундай спектрлар ёрдамида ишқориј металларнинг ниҳоятда оз миқдорларини аниқлаш мумкин. Дарҳақиқат, рубидий ва цезий уларнинг аланса спектрларини текшириш натижасида кашф этилган. IX.2-жадвалда ишқориј металларнинг аланса спектрлари келтирилган.

Ишқорий металларга хос бўлган аланга спектлари

IX.2-жадвал

| Элемент | Аланга рангли | Спектрал чизиқнинг тўлқин узунлиги, нм |
|---------|---------------|--|
| Li | қизил | 670,8 |
| Na | сариқ | 589,6 ва 589,0 |
| K | бинафша | 770,2 ва 766,8 |
| Rb | қизил | 629,9 |
| Cs | зангори | 459,3 ва 455,5 |

ІВ группача элементлари — мис Cu, кумуш Ag ва олтин Au атомларининг ташқи электрон қаватида ҳам биттадан электрон бор, лекин бу атомларнинг радиуси ишқорий металл атомлариникига қараганда кичик. Шунинг учун Cu—O, Ag—O, Au—O боғлари, масалан, K—O, Na—O боғларига қараганда анча мустаҳкам бўлади. Ҳақиқатан ҳам, CuOH, AgOH, AuOH лар кучсиз асос бўлиб, фақат эритмалардагина мавжуд; эритмадан ажратиб олинганда оксидлар билан сувга ажralади, масалан:



ІВ группача элементлари атомларининг ташқидан олдинги поғонасида 18 тадан (яъни $s^2p^6d^{10}$) электронлари бўлади. d -электронлар ядро билан s - ва p -электронларга қараганда кучсизроқ боғланганлиги сабабли қўшимча группача элементларининг оксидланиш даражаси +1 дан ортиқ бўлиши мумкин. Ҳақиқатан ҳам сувдаги эритмаларида бу элементларнинг оксидланиш даражаси бир, икки ва учга тенг, масалан: Cu^+ , Cu^{+2} , Cu^{+3} , Ag^+ , Ag^{+2} , Ag^{+3} , Au^+ , Au^{+2} ва Au^{+3} .

ІA группача элементларининг энг муҳим хоссалари IX.1-жадвалда келтирилган.

IX.2. ЛИТИЙ. – Li.

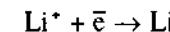
$Z=3$. Табиий изотопларининг масса сони 6 ва 7. «Литеос» сўзи юончча «тош» демакдир. Литий элементига бу ном берилишининг сабаби калий каби элементлар ўсимликларнинг кулларида кашф этилган бир вақтда литий элементи ҳам петалит минерали таркибида топилган. Швед олими Арфведсон 1817 йилда Швециянинг Уто номли т-

мир конларидан чиқадиган петалит минералини анализ қилиб, анализ натижаларининг умумий миқдорига 4% етиш маслигини пайқади ва литийни кашф этди. Вақт ўтиши билан лепидолит минералида ҳам литийнинг борлиги аниқланди.

Табиатдаги литийнинг 92,5 % миқдори ^7Li дан иборат, қолган 7,5% миқдори эса ^6Li дир. Литий кўпчилик минералларда, минерал сувларда, ҳатто тирик организмларда учрайди. Унинг энг муҳим минераллари лепидолит $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_6\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ ва сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ дир. Ундан ташқари петалит (Li, Na) $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$, литиофиллит ($\text{Li}, \text{Mn}, \text{Fe}$) PO_4 таркибли кўшалоқ туз ва бошқа минераллар таркибида ҳам литий учрайди.

Олиниши. Ҳозирги вақтда литий икки усул билан олинади.

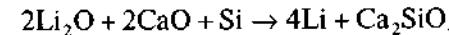
I усул — калий хлорид билан литий хлорид эвтектик қотиш масини 450–500 °C да суюқлантириб электролиз қилишдан иборат. Бунда катод сифатида темир, анод сифатида графит таёқчалар ишлатилади. Катодда литий томчилар ҳолида ажралиб чиқади:



Суюқлантирилган тузларни электролиз қилиш анча қийин бўлгани учун кейинги вақтларда литий бромид билан алюминий бромид аралашмаси нитробензолда ёки пиридинда эритилиб электролиз қилинадиган бўлди. Бунда литий катодда ажралиб чиқади, алюминий эса комплекс бирикма ҳолида эритмада қолади.

Электролиз учун керакли тоза литий хлорид тайёрлаш учун сувли эритмалардаги LiCl органик эритувчилар ёрдамида экстракция қилинади.

II усул. Кейинги вақтда вакуум техникасининг ривожланиши натижасида металларни олишда янги усул вакуум-металлургия юзага келди. Бу усулда литий оксид билан оҳак аралашмаси алюминий ёки ферросилиций таъсирида $1,3 \cdot 10^{-7}$ кПа вакуумда қайтарилади:



Жараён найсимон вакуум печда юқори температурада (950–1000 °C) олиб борилади; вакуум печь найининг бир учи сиртидан сув билан совитиб турилади. Реакция вақтида ҳосил бўлган литий печнинг совитиб турган қисмига

йигилади. Реакция унуми 90% ни ташкил қиласы. Литий вазелин ёки парафин қавати остида берк идишда сақланади.

Хоссалари. Литий эркін ҳолатда жуда еңгіл, ұтто бензинде ҳам чўкмайдиган кумушсимон-оқ металл, зичлиги $0,534 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Литий жуда актив металл. У одатдаги шароитта кислород ва азот билан бирикіб Li_2O ва Li_3N ҳосил қиласы. Шу хоссаның күра ундан нодир газларни тозалашда фойдаланылади. Литий 200°C дан юқори температурада ёниб кетади. У фтор ва хлор атмосферасыда уй температурасыда алансаланади. Бром ва йод буғларидан ҳам үз-үзидан ёниб кетади. Қиздирилган олтингугурт, углерод, водород ва бошқа металлмаслар билан бевосита бирикади. Чўғ ҳолатида CO_2 , да ҳам ёнади. Литий кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларыда яхши, концентранган сульфат кислотада эса секин эрийди. Концентранган нитрат кислота таъсирида шу қадар шиддат билан оксидланады, ұтто суюқланып кетади.

Литийнинг $2p$ -орбитали кайносимметрик хусусиятта эга бўлиши унинг бошқа ишқорий металлардан фарқига асос бўлади.

Литийнинг стандарт электрод потенциали барча металларнига қараганда энг катта манфий қийматта эга ($E^\circ = -3,02 \text{ В}$). Бунинг сабаби литий ионининг ниҳоятда кучли гидратланиш қобилиятига эгалигидир; литий ионини сув молекулаларидан иборат мустаҳкам парда қуршаб туради. Шунинг учун сувдаги эритмада электроннинг Li^+ ионига келиб қўшилиши қийинроқ бўлади.

Суюқлантирилган (сувсиз) тузларда эса литийнинг стандарт электрод потенциали $-2,1 \text{ В}$ га тенг.

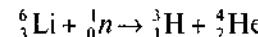
Литий билан магний орасыда «диагональ» ўхшашлик кузатилади. Литий карбонат Li_2CO_3 , литий фосфат Li_3PO_4 худди магнийнинг шундай тартибли тузлари каби сувда ёмон эрийди; литий ҳам худди магний каби аччиқтош ҳосил қилмайди.

Литий металлар иштирокида интерметалл бирикмалар ҳосил қиласы. Масалан, литийнинг симоб билан ҳосил қилган бирикмалари: LiHg_2 , LiHg_3 , LiHg , Li_2Hg , Li_3Hg , Li_6HgI ; магний билан $\text{Li}_6\text{Mg}_2\text{I}$; алюминий билан LiAl , Li_3Al ва ҳоказолар олинган. Литий фақат магний, рух, алюминий ва бошқа металлар билан интерметалл бирикмаларнига эмас, балки қаттиқ эритмалар ҳам ҳосил қиласы.

Литийнинг ион потенциали, яъни зарядиning ион радиусига нисбати $V = \frac{e}{r} = \frac{1}{0,68} = 1,46$

га тенг бўлиб, барча ишқорий металларнинг ион потенциалларидан катта. Шунинг учун литийнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти бошқа ишқорий металларнига қараганда анча юқорилиги билан фарқланади.

Ишлатилиши. XIX асрда ва XX асрнинг бошларида литий тузлари тибиётда ишлатилиб келинди. Сўнгра литийнинг ўзи қотишмалар тайёрлашда ҳам ишлатиладиган бўлди. Литий гидроксид ишқорий аккумуляторлар учун, литий оксид шиша ва керамика саноати учун, литий хлорид ҳавони конденсация қилишда қўлланилади. Ҳозирги вақтда литий атом энергетикасида қуйидаги ядро жараёни бўйича тритий ҳосил қилиш учун ишлатилади:



Бундан ташқари, литий гидрид ва литий боро-гидрид ракеталар учун ёқилғи сифатида, металл ҳолдаги литий ва унинг тузлари нейтронлардан ҳимоя қилишда ишлатилади. ${}^6\text{Li}$ изотопи ядросининг кесим юзаси катта бўлганлиги сабабли ядро двигателлар билан ҳаракатланувчи самолётларнинг мудофаа экранлари материалига қўшилади.

Суюқ ҳолатдаги литий метали ядро реакторларида, катта тезлик билан ишлайдиган моторларда сурков мойи сифатида литий стеарат жуда кўп ишлатилади. Литий алангани қизил рангга бўйади. Шунинг учун у мушакбозликда ҳам қўлланилади.

Литий бирикмалари. Литий водород атмосферасыда қиздирилса, рангсиз кристалл модда **литий гидрид** LiH ҳосил бўлади. Литий гидриднинг кристалл тузилиши худди ош тузиникига ўхшайди. У 680°C да суюқланади. Охирги ҳисоблашларга қараганда LiH даги боғланишининг 60% ини ион боғланиш деб қараш мумкин. Литий гидрид суюқлантириб электролиз қилинганда дарҳақиқат водорол анодга, литий катодга бориши аниқланди.

Литий гидрид ёрдамида литий алюминий гидрид LiAlH_4 олишга муваффақ бўлинди. Литий ёндирилса оқ рангли Li_2O ҳосил бўлади ($\Delta H = -595,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), бу жиҳатдан литий бошқа ишқорий металлардан фарқ қиласы (литийдан бошқа ишқорий металлар ёнганда пероксидлар

хосил бўлади). Литий ёнганида ҳам оз миқдорда Li_2O хосил бўлади, лекин у тезда 195 °C да парчаланиб литий оксид билан кислород ҳосил қиласди.

Литий оксид сув билан реакцияга киришиб литий гидроксид ҳосил қиласди:



Бу реакцияда ажralиб чиқсан иссиқлиқ миқдори бошқа ишқорий металларнинг гидроксидлари ҳосил бўлганида чиқадиган иссиқлиқ миқдорига қараганда бирмунча камайди.

Литий гидроксид кучли асос бўлиб ўзининг асослики кучи жиҳатидан NaOH билан $\text{Ca}(\text{OH})_2$ орасида туради. Литий гидроксид сувда кам эрийди (0 °C да 100 г сувда 12,7 г LiOH эрийди). Сувдаги эритмадан литий гидроксид $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ шаклида кристалланади.

Литий галогенлар билан бевосита бирикади. **Литий фторид** LiF — оқ рангли кристалл модда; сувда оз (18 °C да 100 г сувда 0,27 г LiF) эрийди. Унинг суюқланыш температураси 870 °C, қайнаш температураси 1681 °C. У ўз хоссалари билан литий хлорид, литий бромид ва литий йодидлардан фарқ қиласди. Агар LiF ни HF билан аралаштирилса LiHF_2 ҳосил бўлади.

LiF кристаллари ультрабинафша нурларни жуда яхши ўтказади, шунинг учун у оптик асбоблар тайёрлашда қўлланади.

Литий хлорид оқ гигроскопик модда, 614 °C да суюқланади, сувда жуда яхши эрийди (0 °C да 100 г сувда 69,2 г LiCl эрийди). Сувдаги эритмадан $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади; булардан энг барқарори — $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ дир. Литий хлорид бошқа ишқорий металларнинг хлоридларидан фарқ қиласди; у спиртда ва бошқа органик эритувчиларда эрийди; бошқа ишқорий металларнинг хлоридлари сувдаги эритмадан сувсиз ҳолда (KCl , NaCl , RbCl , CsCl) кристалланади, литий хлорид эса кристаллгидратлар ҳолида кристалланади; бундан ташқари литий хлорид сувдаги эритмадарда аммиак билан комплекслар ҳосил қиласди.

Литий бромид 549 °C да суюқланади, сувда яхши эрийди (0 °C да 100 г сувда 143 г LiBr эрийди), сувдаги эритмадан кристаллгидратлар ҳолида кристалланади. У ҳам, худди LiCl каби органик эритувчиларда яхши эрийди.

Литий йодид LiI 453 °C да суюқланадиган кристалл модда, сувда яхши (0 °C да 100 г сувда 151 г LiI) эрийди.

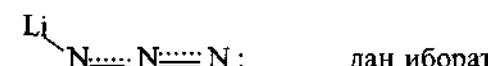
Сувдаги эритмадардан йодид кристаллгидрат $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади.

Литий карбонат Li_2CO_3 худди ишқорий-ер металларнинг карбонатлари каби сувда оз (20 °C да 100 г сувда 1,33 г Li_2CO_3) эрийди. Унинг эрувчанлиги (шунингдек, Li_2SO_4 нинг эрувчанлиги ҳам) температура ортиши билан камаяди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металлар карбонатларининг, масалан, K_2CO_3 нинг сувда эрувчанлиги катта ва температура ортиши билан ортади.

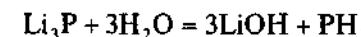
Литий гидрокарбонат LiHCO_3 — ишқорий-ер металларнинг гидрокарбонатлари каби сувда яхши эрийди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металларнинг гидрокарбонатлари карбонатларига нисбатан ёмон эрийди.

Литий фосфат Li_3PO_4 сувда ёмон эрийди, бу билан у калий, натрий фосфатларидан фарқ қиласди ва магний фосфатга ўхшаб кетади. Бу ҳодисаларнинг ҳаммасига сабаб — даврий жадвалда литийнинг магний билан диагональ ўхшашигидир.

Литий уй ҳароратида азот билан бирикиб Li_3N ҳосил қиласди. У 830 °C да суюқланади, сув таъсирида парчаланаади. Литийнинг азот билан ҳосил қиласган иккинчи бирикмаси LiN_3 (литий азид) фақат қиздирилганда портгайди. LiN_3 нинг структур формуласи:



Литий чўғ ҳолидаги углерод билан вакуумда қиздирилса Li_2C_2 — литий карбид ҳосил бўлади. Литий карбид сув билан шиддатли реакцияга киришадиган кристалл модда. Литий карбидга аста-секин сув буғи таъсири эттирилса, ацетилен ва литий гидроксид ҳосил бўлади. Литий олтингугурт билан Li_2S ҳосил қиласди. Фосфорли бирикмаси Li_3P , бу модда сув таъсиридан батамом парчаланади:



IX.3. НАТРИЙ — Na

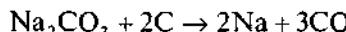
Табиатда учрайдиган изотопининг масса сони 23. натрий Ер юзида кўп тарқалган элементлардан бири.Faқат ерда эмас, балки кўёшда ва бошқа юлдузларда ҳам натрийнинг борлиги аниқланган.

Натрий минераллари қаторига NaCl — галит ёки тоштуз; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — мирабилит ёки глаубер тузи; NaAlF_6 — криолит; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бура; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — сода; $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — сильвинит; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ — глазерит; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — астраханит; NaNO_3 — Чили селитраси ва бошқалар киради. Натрий бошқа элементлар билан бирга силикат ва алюмосиликатлар таркибида, ўсимликларда, инсон ва ҳайвонлар организмида учрайди.

Натрий тузлари денгиз сувида ва тузли кулларда кўп миқдорда учрайди. Масалан, Атлантик океан сувида 3,5% NaCl бор. Ўлик денгизнинг суви ош тузининг тўйинган эритмасидан иборат. Натрий тузлари Ўзбекистон ва Қорақалпогистон худудида учрайди.

Олинниши. Дэви 1807 йилда суюқлантирилган натрий гидроксидни электролиз қилиш орқали натрий олишга муваффақ бўлди. Бунда катодда $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$, анодда $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ жараёнлар содир бўлди. Ҳозирда ҳам бу усулдан қисман фойдаланилади; асосан, суюқлантирилган ош тузини электролиз қилиб натрий олинади. Ош тузини суюқлантириш учун анча юқори (800°C) температура керак. Суюқданиш температурасини пасайтириш учун ош тузига KCl , CaCl_2 , NaF ва бошқа тузлар кўшилади. Бунда катодда $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$, анодда $\text{Cl}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2$, $\text{Cl}_2 + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ ажralади.

Натрий олиш учун сода билан кўмир аралашмасини қаттиқ қиздириш ҳам мумкин:



Ҳосил қилинган натрий берк металл идишларда керосин остида сақланади.

Хоссалари. Натрий эркин ҳолатда кумуш каби оқ, енгил ва юмшоқ металл, суюқ аммиакда эрийди, кимёвий жиҳатдан жуда актив. Ҳавода жуда тез оксидланади. Фтор ва хлор атмосферасида уй температурасида аланталанади. Қиздирилганда бром, йод, олтингугурт, водород ва бошқа моддалар билан реакцияга киришиди. Натрий сув билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради:

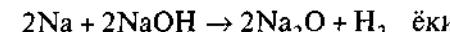


Натрий жуда кўп металлар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қиласи. Масалан, NaSn_2 ; NaSn ва ҳоказо. Баъзи металлар билан қаттиқ эритмалар ҳосил қиласи.

Ишлатилиши. Металл ҳолдаги натрий Na_2O , NaNH_2 , NaCN лар олиш учун органик синтезда ишлатилади. Кўпинча натрий амальгамасидан қайтарувчи сифатида фойдаланилади. Ундан ташқари, титан, цирконий ва бошқа металларни оксидларидан олишда натрий қўлланилади. Ядро инергетик курилмаларда ҳам натрий ишлатилади.

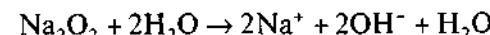
Натрий бирикмалари. **Натрий гидрид NaH** — натрийни водород атмосферасида қиздириш натижасида ҳосил бўлади. Унинг хоссалари LiH нинг хоссаларига ўхшайди. Сув таъсирида парчаланади.

Натрий ҳавода ёнганида, асосан, натрий пероксид Na_2O_2 (ва жуда оз миқдорда Na_2O) ҳосил бўлади. Na_2O беносита йўллар билан олинади:



Na_2O нинг ҳосил бўлиш энталпияси $-431 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. Техникада натрийни ёндириб натрий пероксид олинади.

Натрий пероксид Na_2O_2 — кучли оксидловчилар қаторига киради. У сувда гидролизланади. Унинг сувдаги эритмаси ишқорий мухит яратади:

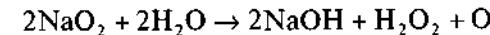


Одатда, Na_2O_2 турли матоларни оқартиришда қўлланилади, чунки юқоридаги гидролиз реакцияси натижасида ҳосил бўлган H_2O_2 буюмларни оқартиради.

Натрий пероксид сув ости кемаларида **кислород манбаи** сифатида ишлатилади, унинг бу хосаси қуйидаги реакцияга асосланган:



Натрий гипероксид NaO_2 юқори (304 кПа) босимда ва 500°C да кислород билан Na_2O_2 нинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади. Бу моддага сув таъсир эттирилса, қуйидаги реакция боради:

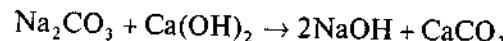


Натрийнинг озон билан бирикмаси — **натрий озонид** NaO_3 ҳам олинган. Бу модда жуда фекарор.

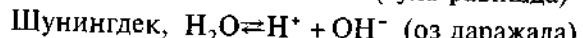
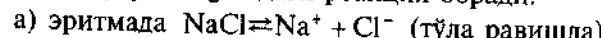
Натрий гидроксид NaOH — ўювчи натрий ёки каустик сода, оқ ранги қаттиқ модда.

Лабораторияда ўювчи натрий олиш учун натрийни сувда эритилади. Техникада эса икки усул билан олинади:

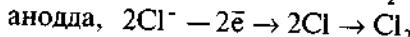
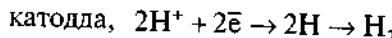
1) содани каустиклаш; 2) ош тузининг сувдаги эритмасини электролиз қилиш. Биринчи усулда содага оҳак таъсир эттирилади:



Иккинчи усулда куйидаги реакция боради:



б) ток юборилганида:



Катод қисмидаги Na^+ ва OH^- ионлари бирикиб NaOH ни ҳосил қиласди.

Катод ва анод қисмлар бир-биридан асбест диафрагма орқали ажратилган бўлади. Шу сабабли анод қисмидаги NaOH билан реакцияга кириша олмайди. Катод қисмидаги эритма олиниб қиздирилади; аввал NaCl кристалланади, эритмада деярлик тоза NaOH қолади. Уни ош тузи кристалларидан ажратиб олиб буглатилади. Натижада қаттиқ NaOH ҳосил бўлади.

Кимёвий тоза NaOH олиш учун уни этил спиртда эритиб қайта кристалланади (спиртда NaCl эримайди).

NaOH 328 °C суюқланади. Сувда яхши эрийди (20 °C да 100 г сувда 109 г NaOH , 100 °C да эса 342 г эрийди). Натрий гидроксидининг сувдаги эритмаси кучли ишқордир. Натрий гидроксид ўювчи натрий деб ҳам аталади. NaOH терини куйдиради, кўзга тушса кўр қиласди. У билан ишлашда ниҳоятда эҳтиёт бўлиш лозим.

Натрий гидроксид совун тайёрлашда, тўқимачилик ва кўнчилик саноатида, органик моддалар олишда, нефтни тозалашда, вискоза усулида сунъий ипак ҳосил қилишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Ош тузи NaCl — натрийнинг барча бирикмаларини олишда, хлорид кислота ишлаб чиқаришда жуда муҳим хом ашёдир. Унинг суюқланиш температураси 801 °C, қайнаш температураси 1454 °C, зичлиги $2,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ош тузининг сувда эрувчанилиги температура ўзгариши билан кам ўзгаради: 0 °C да 100 г сувда 37,9 г, 100 °C да эса 39,4 г эрийди.

Рубидий ва цезий сульфатлар сувда яхши эрувчан тузлардир (10 °C да 100 г сувда 42,4 г Rb_2SO_4 эриса, 0 °C да 100 г сувда 167 г Cs_2SO_4 эрийди). Цезий сульфат билан цезий алюминий аччиқтош $\text{CsAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ҳосил қиласди. Бу модда сувда ёмон эрийди (0 °C да 100 г сувда 0,34 г эрийди). Унинг бу хоссасидан аналитик кимёда фойдаланилади.

X боб ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ИККИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Х.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг иккинчи группаси ҳам икки груп-пачадан иборат. Иккинча группа элементларининг энг юқори оксидланиш даражаси +2 га тенг. Бош групача элементлари (бериллий Be ва магний Mg), кальций груп-пачаси (кальций Ca , стронций Sr , барий Ba ва радий Ra) элементларидан иборат. Кўшимча групачани рух Zn , кадмий Cd ва симоб Hg ташкил қиласди. Бош групача элементлари атомларининг сиртқи қаватида иккитадан s-электрон бўлади. Уларнинг қайтарувчи хоссалари ишқорий металларнига қараганда кучсизроқ ифодаланган. Ca , Sr , Ba , Ra элементларининг қайтарувчи хоссалари атом радиуси катталашган сари кучайиб боради.

Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} ионларининг тузилиши Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ионлариникига ўхшайди, бироқ уларнинг (яъни Be^{2+} , Mg^{2+} ва ҳоказо) радиуси кичикроқ. Шунинг учун ҳам иккинчи группадаги бош групача элементларининг гидроксидлари ишқорий металларнинг гидроксидларига қараганда кучсизроқ асос хоссаларига эга. $\text{Be}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ra}^{2+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтиш билан ионларнинг радиуслари ортган сари гидроксидларнинг асос хоссалари кучайиб боради (Х.1-жадвал). Масалан, $\text{Be}(\text{OH})_2$ амфортер бирикма, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ кучсиз асос, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кучли асос, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ эса сувда яхши эрийдиган жуда кучли асос; у ўювчи барит деб юритилади.

Иккинчи группанинг ёнаки групача элементлари Zn , Cd ва Hg асосий групача элементларига қараганда бирумнча кучсиз қайтарувчилардир, чунки уларнинг атом радиуслари анча кичик. Zn^{2+} , Cd^{2+} ва Hg^{2+} ионларининг

X.I-жадвал

IIA группача элементларининг хоссалари

| Хоссалари | Be | Mg | Ca | Sr | Ba |
|--|---------------------|----------------|----------------|---------------------|---------------------|
| Ер қобигидаги миқдори, масса % ларда | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | 1,9 | 3,3 | $3,4 \cdot 10^{-2}$ | $6,5 \cdot 10^{-2}$ |
| Валент электронлар конфигурацияси | [He] $2s^2$ | [Ne] $3s^2$ | [Ar] $4s^2$ | [Kr] $5s^2$ | [Xe] $6s^2$ |
| Атом радиуси, нм | 0,113 | 0,160 | 0,197 | 0,215 | 0,221 |
| Э ²⁺ ионининг радиуси, нм | 0,034 | 0,074 | 0,104 | 0,120 | 0,193 |
| Ионланиш потенциаллари, В ҳисобида I_1 ($\Theta \rightarrow \Theta^+ + e^-$) | 9,323 | 7,645 | 6,133 | 5,695 | 5,212 |
| НЭМ | 1,5 | 1,2 | 1,0 | 1,0 | 0,9 |
| Суюқланиш температураси, °C | 1283 | 650 | 847 | 770 | 718 |
| Қайнаш температураси, °C | 2970 | 1104 | 1470 | 1375 | 1687 |
| Зичлиги, г·см ⁻³ | 1,85 | 1,74 | 1,54 | 2,63 | 3,76 |
| E°(Θ ²⁺ /Θ), В | -1,847 | -2,36 | -2,86 | -2,888 | -2,906 |

радиуслари ҳам асосий группача элементлари ионларининг радиусларига қараганда кичик; ($R_{Zn^{2+}} = 0,083$, $R_{Cd^{2+}} = 0,099$ ва $R_{Hg^{2+}} = 0,112$ нм) шунинг учун Zn(OH)₂ амфотер хоссага, Cd(OH)₂ кучсиз асос хоссасига эга. Hg(OH)₂ барқарор модда бўлиб, тезда парчаланиб HgO ва H₂O ҳосил қиласди.

Рух группачаси элементлари катта даврларнинг энг охирги d-элементлари бўлгани учун уларнинг баязи хоссалари галлий группачаси элементларининг хоссаларига ўхшайди.

X.2. БЕРИЛЛИЙ – Be

Барқарор изотопининг масса сони 9, атомининг электрон конфигурацияси 1s²2s² (Z=4).

Вокелен 1793 йилда берилл минералида бериллий борлигини аниқлаган бўлса-да, уни 1827 йилга бориб Вёller бериллий хлоридни калий билан қайтариб Be олишга муваффақ бўлди. XX асрнинг йигирманчи йилларидан бош-

лааб, яъни қашф қилингандан қарийб 100 йил кейин бериллий саноат миқёсида олина бошланди. И. В. Авдеев бериллий оксид («глицин») ни текшириб унинг таркибида бир атом бериллийга бир атом кислород тўғри келишини, атом массаси 9,26 га тенглигини аниқлади.

Д. И. Менделеев бериллийни даврий системанинг II группасига киритди ва унинг атом массаси 9,4 га тенг деб қабул қиласди. Ваҳоланки, бериллийни, аввал текширган олимлар уни уч валентли элемент ҳисоблаб атом массасини 13,5 деб қабул қиласган эдилар.

Бериллий тузларининг мазаси ширин бўлади, шунинг учун дастлабки вақтда «глицин» (французча «ширин») деб аталган.

Табиятда учраши. Бериллий табиятда баязи нодир силикатлар ва алюмосиликатлар ҳолида учрайди. Унинг саноат аҳамиятига эга бўлган минерали **берилл** – 3BeO · Al₂O₃ · 6SiO₂ бўлиб, унинг таркибида 14% BeO (ёки 5% Be) бор. Берилл гексагонал ажойиб кристаллар ҳосил қиласди, унинг таркибидаги кўшимчаларга қараб оқ, сарик, пушти, яшил тусли бўлади, лекин соф яшил зумрад, хира **смагард** ва зангори **аквамарина** қимматбаҳо тошлар жумласига киради.

Унинг **александрит** (хризоберилл) номли иккинчи минерали BeO · Al₂O₃ ҳам қимматбаҳо тошdir.

Бериллийнинг учинчи минерали **фенакит** 2BeO · SiO₂ таркибида 45,5% BeO бор. Лекин бу минерал жуда кам учрайди.

Олиниши. Бериллий ажратиб олиш учун берилл рудасини фторидлар билан суюқлантириб, ҳосил бўлган қотишмага сув кўшиб Na₂[BeF₄] эритмаси олинади. Сўнгра сульфат кислота кўшиб, эритмадан BeSO₄ ни кристаллантирилади. Уни чўғлантириб бериллий оксиди олинади.

BeO дан эса BeCl₂, BeF₂ ва бошқалар ҳосил қиласди.

Металл ҳолдаги бериллийни олиш учун сувсиз суюқлантирилган бериллий хлорид электролиз қиласди.

Бу усулнинг камчилиги шундаки, сувсиз бериллий хлорид олиш учун анча иссиқлик сарф бўлади. АҚШ да бериллий олиш учун BeF₂ ни 850 °C да магний билан қайтарилади.

Жуда соф бериллий олиш учун металлни вакуумда буглатиш ёки инерт газ атмосферасида зоналар бўйлаб суюқлантириш (вертикаль индукцион печда) методлари қўлланади.

Хоссалари. Бериллий ўз хоссалари билан иккинчи группа элементларидан фарқ қиласи. Масалан, BeCl_2 кучлироқ гидролизланади, бунинг сабаби шундаки, бериллийнинг ион радиуси магнийнинг ион радиусидан қарийб икки марта кичик, унинг оксидланиш даражаси эса +2 га тенг.

Маълумки, ҳар қандай катионнинг бирор анион билан ўзаро таъсирилашиш энергияси катион заряди каттальигига тўри пропорционал бўлиб, анион билан катион орасидаги масофага тескари пропорционалдир. Шунга кўра, Be^{2+} иони анионга кучли таъсир кўрсатади. Mg^{2+} , Ca^{2+} ионлар бундай таъсир эта олмайди. Шунинг натижасида Be^{2+} билан анионлар орасида ҳосил бўлган боғланиш ионли боғланиш билан ковалент боғланиш ўртасидаги оралиқ ҳолатни эгаллайди.

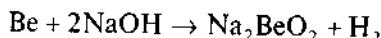
Бериллий кул ранг тусли енгил металл. Унинг электр ўтказувчалиги мисникига қараганда тахминан 12 марта кам.

Бериллий гексагонал системада кристалланади. У деярли қаттиқ ва мўрт модда. Бериллийнинг сирти ҳавода, худди алюминий каби, оксид парда билан қопланади, бу парда бериллийнинг кимёвий активлигини анча сусайтиради.

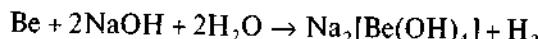
Бериллий қиздирилганда кислород ва ҳавода ёнади. Бериллий галогенлар билан одатдаги температурада ёки бироз иситилганда бирикади. Бу реакцияларда иссиқлик ажралади ва BeO , BeS , Be_3N_2 , BeCl_2 , BeF_2 каби барқарор бирикмалар ҳосил бўлади. Бериллий водород билан одатдаги шароитда бирикмайди. Бериллийнинг стандарт электрод потенциали манфий қийматга эга бўлишига қарамай, сувдан одатдаги температурада ҳам, қиздирилганда ҳам водородни сиқиб чиқармайди, чунки унинг сиртидаги оксид парда сув таъсирида ёмирилмайди.

Суютирилган H_2SO_4 ва HCl да бериллий эрийди, HNO_3 таъсирида эса фақат иситилганда эрийди. Бериллий совук нитрат кислотага ботирлса, унинг активлиги камаяди (пассивланади).

Бериллий ишқорлар билан **бериллатлар** ҳосил қиласи:



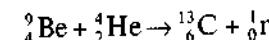
ёки



Бериллий ўзининг амфотерлиги билан иккинчи группа металларидан фарқланади. Унинг бу хоссаси худди адю-

минийникига ўхшайди. Бериллий кўп металлар билан қотишмалар ҳосил қиласи. Баъзи металлар билан бериллий итерметалл бирикмалар — **бериллидлар** ҳосил қиласи. Бериллийнинг бир қатор d-элементлар билан ҳосил қилиган итерметалл бирикмалари, жумладан, TiBe_{12} , NbBe_{11} , TaBe_{12} , MoBe_{12} , NbBe_{11} ва ҳоказолар юқори температурада суюқланади; улар ҳатто 1200—1600 °C гача қиздирилганда ҳам оксидланмайди.

Бериллийнинг баъзи қотишмалари самолётсозликда ишлатилади. Бериллий атом реакторларида нейтронлар ҳаракатини сусайтирувчи сифатида, лабораторияларда нейтронлар олиши манбалари сифатида ишлатилади; уларда



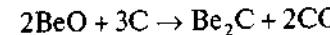
тепгиамага мувофиқ нейтронлар ҳосил бўлади.

Бериллий чанглари ниҳоятда заҳарли. Бериллий организмда баъзи ферментлар таркибидаги магнийнинг ўрнини олиб, организмни ишдан чиқаради.

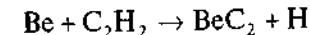
Бериллий гидрид — BeH_2 ҳосил қилиш учун бериллий хлориднинг эфирдаги эритмасига LiH таъсир этириш лозим.

BeH_2 қаттиқ полимер модда. У сув таъсирида парчаланиб водород ажратиб чиқаради. Бериллий гидрид кучли қайтарувчи.

Бериллий карбидлари — BeC_2 ва Be_2C электр печда бериллий оксидни кўмир билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади:



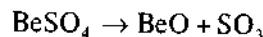
Be_2C — қизғиши тусли қаттиқ модда бўлиб, сув таъсирида парчаланиб метан ажратиб чиқаради. BeC_2 эса кукун ҳолидаги бериллийга 450 °C да ацетилен таъсир этириб ҳосил қилинади:



BeC_2 сув таъсирида ацетилен ажратиб чиқаради.

Бериллий нитрид — Be_3N_2 юқори температурада (770—1400 °C да) бериллийнинг азот билан бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Бериллий нитрид кислоталар таъсирида парчаланиб аммиак ажратиб чиқаради.

Бериллий оксид. BeO олиш учун бериллий оксидлантирилади ёки бериллий сульфат BeSO_4 парчаланади:



Бериллий оксиднинг элементлардан ҳосил бўлиш энталпияси $\Delta H^0 = -598 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг, 2530°C да суюқланади, у оловбардош модда бўлгани учун Zn, Cr, U каби металларни суюқлантиришда ишлатиладиган тигель ва найларни тайёрлашда, ўтга чидамли материал сифатида, электрон найлар тайёрлашда, изоляцион материал сифатида ишлатилади. Ядро техникасида нейтронларни ютувчи ва улар тезлигини сустлатувчи сифатида қўлланилади.

BeO амфотер оксид, шунинг учун у асосли оксидлар билан ҳам, кислотали оксидлар билан ҳам суюқлантирилганда реакцияга киришади.

Бериллий гидроксид Be(OH)_2 . Бериллий тузлари эритмасига аммиак таъсир эттирилса, бериллий гидроксид чўкмага тушади.

Янги ҳосил қилинган чўкма — Be(OH)_2 , амфотер модда бўлиб, ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам осонлик билан эрийди.

Бериллий тузлари. Бериллий тузлари бошқа ишқорий-ер металларнинг тузлари каби сувда эрувчан бўлади. Бериллий фторид BeF_2 бир неча модификацияга эга, у шишисимон ҳолатта осонгина ўтади. Бериллий фторид сувда яхши эрийди, 800°C дан юқори температурада буғлана бошлади.

Бериллий фториднинг сувдаги эритмалари KF ва NaF лар билан $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{K}[\text{BeF}_3]$ таркибли комплекслар ҳосил қиласди. Бу комплекслар сувда яхши эриши билан алюминийнинг шунга ўхшаш комплексларидан фарқ қиласди. Бериллийнинг алюминийдан ажратишда уларнинг бу хусусиятидан фойдаланилади.

Бериллий хлорид BeCl_2 — сувда яхши эрийдиган рангиз, гигроскопик, учувчан модда. Бериллий хлоридни олиш учун бериллий оксиди 700°C да кўмир иштирокида хлор гази билан реакцияга киритилади:



Бериллий хлорид сувдаги эритмадан $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Бериллий хлорид бир неча модификацияда учрайди. Унинг модификацияларидан бири толасимон тузилишга эга.

Бериллий галогенидларнинг паст температурада суюқланнини ва учувчанилиги уларни ковалент боғли моддаларга яқинлантириади. Бунинг сабаби Be^{2+} иони радиусининг шиҳоятда кичиклигидир. Бу ион радиуси барий иони радиусидан қарийб тўрт марта кичик.

Шунга кўра бериллий иони кучли қутбловчи хоссага эга. Бериллийнинг нитрат, сульфат ва бошқа тузлари ҳам мавжуд.

Бериллий тузлари одатдаги температурада гидролизланади; бу тузлар заҳарли, лекин ширин таъмли бўлади.

X.3. МАГНИЙ — Mg.

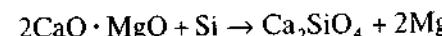
Табиатда магнийнинг учта изотопи бор: ^{24}Mg (78,6%), ^{26}Mg (10,11%), ^{28}Mg (11,29%), яна учта сунъий изотопи ҳам матбулум. Табиатда магний силикатли минераллар (**оливин** — Mg_2SiO_4), карбонатли минераллар (**доломит** — $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, **магнезит** — MgCO_3) ва хлоридлар (**карналлит** — $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ҳолида учрайди. Денгиз сувидаги 0,38% га қадар MgCl_2 бўлади (баъзи кўлларда эса MgCl_2 нинг микдори 30% га етади).

Магний тузлари Каспий денгизида, Қора-Бўғоз-Гўлда ва Узик денгизда айниқса кўп учрайди.

Магний амальгамасини Деви 1808 йилда суюқлантирилган магний сульфатни электролиз қилиш натижасида олиб, унга «магнезиум» номини берган. Сўнгра 1828 йилда Бюсси суюқланган магний хлоридга калий буглари таъсир эттириб металл ҳолдаги магний олган.

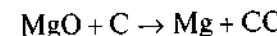
Олиниши. 1. Суюқлантирилган сувсиз магний хлоридни электролиз, карналлит суюқлантирилиб $700\text{--}750^\circ\text{C}$ да электролиз қилиш жараёни ўтказилади.

2. Металлотермик усулли магний олиш учун чўғ ҳолига келтирилгандан доломит ферросилиций ёки алюмосилиций билан қайтарилади:



Бу жараён электр печда $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ да вакуумда ўтказилади.

3. Магний оксидни юқори температурада кўмир билан қайтариш:



Жуда тоза магний олиш учун техник магний вакуумда қайта-қайта сублиматланади.

Хоссалари. Магний 5-элементлар жумласига киради; унинг хоссалари бериллий хоссаларидан анча фарқ қиласди, чунки магний атомида бўш валент орбиталлар мавжуд $Mg\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^0$. Магнийнинг металлик хоссалари бериллий ва алюминийлардагига қараганда анча аниқ намоён бўлади.

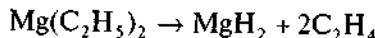
Магний ўз бирикмаларида ҳамма вақт икки валентли.

Магний кумушдек оқ енгил металл. У ҳавода оксидланганида хиралашади.

Магний совуқ сув билан реакцияга жуда суст киришиади. Қайноқ сув билан реакцияга киришиб $Mg(OH)_2$ ни ҳосил қиласди. Магний кислоталарда эрийди, лекин ёмон эрувчан маҳсулотлар $[MgF_2, Mg_3(PO_4)_2]$ ҳосил қиласдиган кислоталарда магний кам эрийди. Ишқорлар магнийга тасир этмайди.

Магний кўпчилик металлар билан ўзаро тасирлашиб турли қотишмалар ҳосил қиласди. Улардан бири «электрон» номли енгил қотишма бўлиб, унинг таркибида 3—10% Al, 0,2—3% Zn ва 87—94% Mg бор. Шунга кўра, металл ҳолдаги магний асосан **енгил қотишмалар** ишлаб чиқаришда қўлланилади. Унинг **магналий** номли қотишмаси (70—90% Al ва 30—10% Mg) нинг зичлиги $2-2,5\ g \cdot cm^{-3}$ га тенг. Бундан ташқари магний металтургияда қимматбаҳо (уран, титан, ванадий, цирконий ва бошқа) металлар олишида қайтарувчи сифатида ишлатилади. Магний ёнганида ультрабинафша нурларга бой шуъла ҳосил қиласди. Шунга кўра, у фотографияда ва мушакбозлиқда ишлатилади.

Магний бирикмалари. Магнийнинг водородли бирикмаси MgH_2 магний диметилнинг $175\ ^\circ C$ да парчалашини натижасида ҳосил бўлади:



Ундан ташқари 20 минг кПа босим остида $570\ ^\circ C$ да магний (фақат катализатор — магний йодид иштироқида) водород билан ўзаро бирикади, лекин одатдаги шароитда водород билан бевосита бирикмайди.

Магний гидрид MgH_2 кукун ҳолидаги кумушранг қаттиқ модда. Бу моддада ионли боғланиш BeH_2 ва AlH_3 лардагига қараганда яққолроқ намоён бўлади.

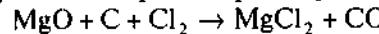
Магнийнинг яна гидрид-борат $Mg(BH_4)_2$ ва гидрид-алюминат $Mg(AlH_4)_2$ номли бирикмалари ҳам миълум.

Магний оксид MgO $2800\ ^\circ C$ да суюқланадиган кристалл мояда. Техникада бу маҳсулот магний карбонатни парчилани ўйли билан олинади.

Магний оксиддан ўтга чидамили идишлар, тигель ва бошқа буюмлар тайёрланади.

Магний гидроксид $Mg(OH)_2$ сувда кам эрийди, ўрганика кучига оға бўлган асослар жумласига киради. Унинг зрушчалик кўпайтмаси $\mathcal{E}K=1,2 \cdot 10^{-11}$ моль $\cdot l^{-3}$, эрувчанилиги $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль $\cdot l^{-1}$ га тенг.

Магний хлорид $MgCl_2$ магний оксидига кўмир иштироқида хлор таъсириб олинади:



Унинг $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ таркибли кристалл гидрати денгиз сувидан олинади. Магний хлорид асосан **магнезиаль цемент** тайёрлашда қўлланилади. $MgCl_2$ нинг 30% ли ҳритмасини (аввал қиздириб тайёрланган) MgO билан қоришириш натижасида магнезиаль цемент ҳосил бўлади. Магнезиаль цемент юқори молекуляр модда, унинг формуласини $nMgO \cdot mMgCl_2 \cdot pH_2O$ шаклида ёзиш мумкин. Унинг оддий формуласи $MgOHCl$

Магнезиаль цементнинг қипиқ билан аралашмаси **ксилолит** деб аталади. Ксилолит курилиш ва изоляция материали сифатида ишлатилади.

Магний сульфат бир неча гидратлар ҳосил қиласди, уларнинг иккитаси табиатда учрайди; биринчиси моногидрат $MgSO_4 \cdot H_2O$ — **кизерит** минерали; иккинчиси минерали гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — **таксир туздири**. Кизерит тоштuz $NaCl$ га аралашган ҳолда учрайди; бу туз дengиз сувига ҳам тахир маза беради. $100\ g$ сувда $15\ ^\circ C$ да $33,8\ g$ магний сульфат эрийди. $150-200\ ^\circ C$ дагина сувсиз магний сульфат ҳосил бўлди. Магний сульфат, калий сульфат ҳамда калий хлорид ва бошқа тузлар билан бир қанча кўшалоқ тузлар ҳосил қиласди.

Магний нитрат $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ жуда гигроскопик ва сувда яхши эрийдиган туз ($25\ ^\circ C$ да $100\ g$ сувда $70\ g$ эрийди). Сувсиз магний перхлорат $Mg(ClO_4)_2$ **андигрон** газларни сув буғидан қуритишда ишлатилади.

Магний карбид MgC_2 (магний ацетиленид) га сув таъсир эттирилганда ацетилен ажралиб чиқади.

Магний нитрид Mg_3N_2 магнийни азот атмосфера сида қиздириш натижасида олинади. Магний ҳавода ёнганида MgO билан бирга озроқ Mg_3N_2 ҳам ҳосил бўлади. Магний нитридга сув таъсир эттирилса, у аммиак ҳосил қилиб парчаланади.

Магнийнинг сувда ёмон эрийдиган тузлари қаторига $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $MgCO_3$, MgF_2 ва бошқалар киради.

X.4. КАЛЬЦИЙ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Иккинчи IIА групчанинг *s*-элементларидан кальций, стронций, барий ва радий ишқорий-ер металлар группачасига ёки кальций группачасига киради. Ишқорий-ер металлар атамасининг келиб чиқиши шундаки, бу металларнинг оксидлари (алкимёгарларнинг айтишларича «ерлари») ишқорий реакцияга эга.

Ер қобиғида кальцийнинг олтита, стронцийнинг тўртта, барийнинг еттига турғун изотопи бор. Булардан энг кўп тарқалганлари ^{40}Ca (96,97%), ^{88}Sr (82,56%) ва ^{138}Ba (71,66%) дир. Табиий радий саккизта радиоактив изотопдан иборат.

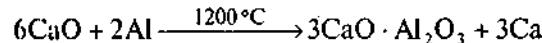
Табиятда кальцийнинг кўп қисми тоғ жинсларининг силикатлари ва алюмосиликатлари (гранитлар, гнейслар) ҳолида учрайди. Чўкинди тоғ жинслар ичидаги оҳактош ва бўр кўп тарқалган минералдир. Иккала модданинг таркиби ҳам $CaCO_3$ (кальцит) дан иборат.

Исландия шпати ва **мармар** ҳам кристалл кальцитдан иборат. Ангидрит $CaSO_4$ ва гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ кальцийнинг кўп учрайдиган минералларидир. Кальций фторид (флюорит) ва апатитлар ҳам катта аҳамиятга эга. Кальций-магний бикарбонат $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ ва (қисман) темир бикарбонат $Fe(HCO_3)_2$ табиий сувнинг муваққат қаттиқлигини ташкил этади.

Стронцианит $SrCO_3$, **витерит** $BaCO_3$, **целестин** $SrCO_3$, барит (огир шпат) $BaSO_4$ — стронций билан барийнинг муҳим минералларидир. Радий эса уран рудаларида учрайди.

Олининиши. Металл ҳолдаги кальций, стронций ва барий биринчи марта 1808 йилда Дэви томонидан электролиз йўли билан олинган.

Калыцийни олиш учун $CaCl_2$ билан CaF_2 аралашмаси-ни суюқлантириб электролиз қилинади. Бундан ташқари, вакуумда алюмотермия усули билан ҳам олинади:



Шу усуllibарнинг ўзи стронций ва барий олишда ҳам қўллашилиди.

Хоссалари. Кальций, стронций ва барий эркин ҳолда кумумсимон оқ металл. Ҳавода уларнинг сирти сариқ парди билан қопланади. Кальций деярли қаттиқ; стронций ва барий қаттиқлик жиҳатидан қўроғошибинга ўхтайди.

Металл ҳолидаги кальций, стронций ва барий актив металлмаслар билан одатдаги шароитда бирикади. Азот, водород, углерод, кремний каби актив бўлмаган металлмаслар билан фақат кучли қиздирилганда бирикади. Бу реакциялар экзотермик реакциялар жумласига киради. Металларнинг реакцияга киришиш қобилияти $Ca \rightarrow Sr \rightarrow Ba \rightarrow Ra$ қаторида ортиб боради. Булар бошқа металлар билан турли қотишмалар ҳосил қиласди. Бу қотишмаларнинг кўпин интерметалл бирикмалар жумласига киради (масалан, $CaCO_3$).

Кальций, стронций, барий ва радий металларнинг кучланишлари қаторида водороддан анча олдинда (чапда) туради. Улар ҳатто совукда ҳам сув билан реакцияга киришади. Бу реакциялар шиддатли равишда содир бўлади ва реакция суръати $Ca-Sr-Ba$ қаторида чапдан ўнгта ўтган сари ортиб боради. Ҳосил бўлган гидроксидларнинг сувда эрувчаниги ҳам ($20^{\circ}C$ да) қуйидагича ортиб боради (моль $\cdot l^{-1}$):

| $Be(OH)_2$ | $Mg(OH)_2$ | $Ca(OH)_2$ | $Sr(OH)_2$ | $Ba(OH)_2$ |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $4 \cdot 10^{-6}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $6 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-1}$ |

Ишқорий-ер металлар эркин ҳолда актив моддалар бўлганлиги учун улар керосин остида ёки кавшарлаб беркитилган идишларда сақланади.

Бирикмалари. Кальций, стронций, барий ҳамда радий оксидлари, галогенидлари, сульфатлари ва бошқа бирикмалари одатдаги шароитда ионли бирикмалардир. Уларнинг барқарорлиги $Ca-Sr-Ba-Ra$ қаторида ортиб боради.

Бу элементларнинг галогенидлари, нитратлари ва бошқа тузлари деярли гидролизланмайди.

Ишқорий-ер металларнинг бирикмалари сув билан гидратлар ҳосил қиласди. Масалан, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

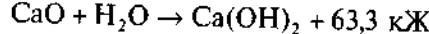
Ишқорий-ер металларнинг галогенидлари аммиак билан бирикиб аммиакатлар ҳосил қиласди, масалан, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$, $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ ва $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$. Бу аммиакатларнинг барқарорлиги кальцийдан барийга ўтган сари заифлашади. Улар сув таъсирида парчаланади.

Бу элементларнинг водородли, кислородли бирикмалари, гидроксидлари ва тузлари катта аҳамиятга эга.

Кальций гидрид CaH_2 , стронций гидрид SrH_2 ва барий гидрид BaH_2 , металларнинг юқори температурада водород билан бевосита бирикишидан ҳосил бўлади.

Бу элементларнинг оксидлари (ЭО) карбонатларни термик парчалаш орқали олинади.

Оксидлар сув билан шиддатли реакцияга киришади, масалан:



Гидратланиш иссиқлиги $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{Ba(OH)}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари ортади. CaO — оҳак, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — сўндирилган оҳак номи билан юритилади. Барий гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — барит суви деб аталади. У аналитик кимёда CO_2 , ни аниқлашда қўлланилади. Кальций гидроксид қурилишда ишлатилади, у кўриш давомида ҳаводан CO_2 ни ютиб CaCO_3 га айланади. Кальций бирикмаларидан цемент, оҳак, гипс, лой ва ҳоказолар қурилишда қовуштирувчи материал сифатида ишлатилади.

Цементлар ўз таркиби жиҳатидан, асосан, кальций силикат ва кальций алюминатлардан иборат. Цементлар таркибига кирувчи икки элемент Si ва Al гетерозанжирли полимерлар ҳосил қилишга мойил элементлардир. Бу занжирлар асосини $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ва $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ боғланишлар ташкил этади.

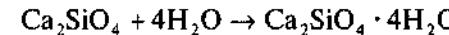
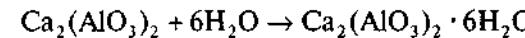
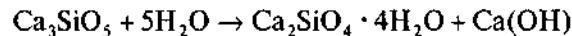
Портландцемент тайёрлаш учун хомашё сифатида 3 масса қисм оҳактош билан 1 масса қисм тупроқ (гил) аралаштириллади ва ҳосил бўлган аралашма $1400-1500^\circ\text{C}$ да пиширилади. Бунда гил ва оҳактошдан углерод(II) оксид ва сув чиқиб кетади. Суюқ фазада борадиган реакциялар натижасида кальций алюминат (масалан, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), кальций силикат (масалан, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ҳосил бўлади. Суюқ фаза кристаллиниб шинасимон модда — клинкер ҳосил бўлади. Клинкер тегирмонда майдаланиб қопларга жойланади, бу портландцемент сифатида қурилиш мақсадида ишлатиш учун юборилади.

Портландцемент таркибида: $\text{CaO} = 58-66\%$, $\text{SiO}_2 = 18-26\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4-12\%$, $\text{SO}_3 = 0,5-2,5\%$, $\text{MgO} = 1-5\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2-5\%$, Na ва $\text{K} = 0-2\%$ бор. Цемент таркибида «посой» оксидлар миқдорининг «қислотали» оксидлар миқдорига нисбати — цементнинг гидравлик модули деб ишталашиб.

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,7$$

Силикат цементнинг «қотиши» ида, асосан, куйидаги гидратланиш реакциялари содир бўлади:



Цемент халқ ҳўжалиги учун жуда зарур маҳсулотдир.

X.5. СТРОНЦИЙ – Sr

Табиатда барқарор изотопларининг масса сонлари 84, 86, 87, 88 га тенг. Электрон конфигурацияси KLM $4s^2 4p^6 5s^2$. Унинг муҳим минераллари стронцианит SrCO_3 ва це-лестин SrSO_4 лардир.

Табиий стронций: ^{84}Sr (0,55%); ^{86}Sr (9,87%); ^{87}Sr (0,02%) ва ^{88}Sr (82,56%) изотоплардан иборат.

Стронций олиш учун KCl ва SrCl_2 аралашмаси суюқлантирилиб, электролиз қилинади. Стронций металларнинг кучланишлар қаторида қалайга қараганда ўнгроқда жойлашганилиги учун KCl билан SrCl_2 аралашмаси электролиз қилинганда катодда стронций ажralиб чиқади. Стронцийни алюмотермик усууда ҳам олиш мумкин.

Бунинг учун стронций оксид билан алюминий кукуни юқори температурада қиздирилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган стронций сублиматланади; унинг буғлари вакуум ускунасининг совуқ деворларида кристалланади.

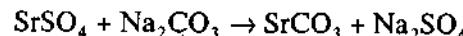
Стронций кумуш каби оқ металл, у марказлашган куб шаклида кристалланади.

Стронций оксид — SrO 2430 °С да суюқланади. У экзотермик моддалар жумласига киради, $\Delta H^0 = -590,4 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$. SrCO_3 ва $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ларни қиздириш натижасида SrO ҳосил бўлади.

Стронций тузлари. Сtronций фторид SrF_2 сувда CaF_2 га қараганда кўпроқ эрийди. Сtronций хлорид олти молекула сув билан бирга кристалланади: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; стронцийнинг оксиди, гидроксиди ёки карбонатини хлорид кислотада эритиш натижасида стронций хлорид ҳосил бўлади. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ худди $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ каби кристалланади, лекин унга қараганда сувда камроқ эрийди (20 °С да 100 г сувда 53,9 г SrCl_2 эрийди). Сtronций бромид, стронций йодид сувда ҳам, спиртда ҳам яхши эрийди. Сtronций аммиак билан $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ таркибли комплекс бирикма ҳосил қиласди.

Стронций нитрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сувда яхши эрувчан туз (20 °С да 100 г сувда 70 г эрийди), стронций ва барий нитратлар спиртда эримайди, лекин кальций нитрат спиртда эрийди. Бундан фойдаланиб анализда кальцийни барий ва стронцийдан ажратилади.

Стронций карбонат целестинни сода билан суюқлантириб олинади:



Стронций гидроксид қанд ишлаб чиқаришда патокада қолиб кетган қандни ажратиб олишда ишлатилади. Бунда патокага стронций гидроксид қўшилганда $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{SrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли қийин эрувчан модда ҳосил бўлади. Бу моддага карбонат ангидрид юборилса стронций карбонат ҳосил бўлиб, қанд эритмада қолади.

Стронций тузлари алангани қирмизи-қизил рангга бўйади. Шунга кўра, стронций тузлари мушакбозлика ва бенгал аланглари ҳосил қиласиган материаллар тайёрлашда ишлатилади.

X.6. БАРИЙ — Ba

Барқарор изотопларининг масса сонлари 130, 132, 134, 135, 136, 137, 138. Барийнинг еттида изотопи сунъий йўл билан ҳосил қилинган. Электрон конфигурацияси KLM $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$, Z=56.

Барийни XVIII асрда Шееле оғир шпатнинг таркибий қисми сифатида кашф этган. Металл ҳолдаги дастлаб суюқлантирилган барий хлоридни электролиз қилиш йўли билан олинган (Дэви). Барий табиатда, асосан, **оғир шпат** BaSO_4 ҳолида ва камроқ микдорда **витерит** BaCO_3 , минерали ҳолида учрайди. Унинг табиий изотоплари ичидаги энг барқарори ^{138}Ba бўлиб, у табиий барийнинг 71,66% ини ташкил қиласди.

Соф барий BaO дан алюминотермия ёки кремнийтермия усулида олинади. Ундан ташқари, барий хлориднинг сувдаги эритмасини симоб катод билан электролиз қилиш натижасида ҳам барий олинади. Катодда ҳосил бўладиган барий симобда эриб амальгама ҳолатига ўтади. Сўнгра барий амальгамадан ажратиб олинади. Барий ҳам стронций каби актив элемент бўлганлиги учун керосин остида сакланади.

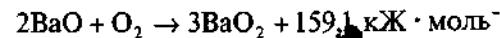
Барий кумуш каби оқ, юмшоқ, ялтироқ металл. Барий метали ёнлари марказлашган куб ҳолида кристалланади. Барий актив металлмаслар билан реакцияга жуда яхши киришади. У ҳавода тезда оксидланади. Водород, азот, углерод, кремний қаби пассив металлмаслар билан эса фагат қиздирилганда реакцияга киришади. Барий қиздирилганида жуда кўп металлар билан бирикиб, интерметалл бирикмалар ҳосил қиласди.

Барий оксид кучли асос хоссасига эга. У тош тузи каби кристалл тузилишда бўлади. Барий оксид экзотермик модда ($\Delta H^0 = -558,1 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$). Унинг суюқланиш температураси 1920 °С га тенг. Барий оксид барий карбонат ёки барий нитратни қиздириш йўли билан ҳосил қилинади.

Техникада барий оксид олиш учун кўпинча барий карбонат кўмур билан бирга қиздирилади:



Барий оксид оқ кукун модда, у, асосан, барий гидроксид ва барий пероксид олишда ишлатилади. Барий оксид ҳавода қиздирилса, кислород билан бирикиб барий пероксид BaO_2 ҳосил қиласди:

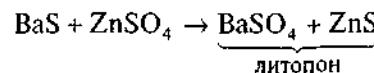


Барий пероксид билан магний кукунидан тайёрланган аралашма термитни ёндиришда ёнилғи сифатида ишлатилади.

Барий оксид сув билан аралаштирилса барий гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$, ҳосил бўлади. Барий гидроксид ҳам худди стронций гидроксид каби қанд саноатида ишлатилади.

Барий гидроксид одатдаги шароитда $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Барий гидроксиднинг тўйинга эритмаси **барит суви** деб аталади. У кучли ишқор.

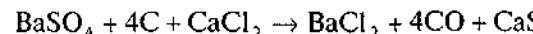
Барий сульфид **литопон** номли оқ бўёқ олишда ишлатилади:



Литопонни худди қўрошин оқ бўёқ каби олиф мойга қориб ишлатилади. Литопон вақт ўтиши билан қорайиқетмайди, чунки у ҳаводаги H_2S билан реакцияга киришмайди.

Барий тузлари ҳосил қилиш учун хомашё сифатидан барий сульфат ва барий карбонатдан фойдаланилади.

Масалан, барий хлорид олиш учун BaSO_4 ва CaCl_2 , иштирокида кўмир билан қайтарилади:



Барий хлорид $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сувда яхши (0°C да 100 g сувда 59 g) эрийди. Барий бромид ва барий йодид ҳам сувда яхши эрийди (0°C да 100 g сувда 98 g BaBr_2 , ва 170 g BaI_2). Улаф ҳам икки молекула сув билан бирга кристалланади.

Лекин барий фторид сувсиз кристалланади (BaF_2 ҳолида). У сувда кам (10°C да 100 g сувда $0,17\text{ g}$ BaF_2) эрийди.

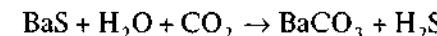
Барий нитрат 12°C дан юқори температурада сувсиз: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ҳолида кристалланади. 0°C да 100 g сувда $8,7\text{ g}$, 10°C да 100 g сувда 100 g барий нитрат эрийди. Барий нитрат мушакбозликда ишлатилади, чунки бу модда алангани яшил тусга бўяйди. Барийнинг барча эрувчан тузлари заҳарли.

Барий сульфат сувда жуда кам (20°C да 100 g сувда $0,2\text{ mg}$) эрийди. Шунинг учун барийнинг бор-йўқлиги SO_4^{2-} -ионлари билан ва аксинча, сульфатларнинг бор-йўқлиги Ba^{2+} ионлари билан синааб кўрилади.

BaSO_4 ҳавода ўзгармайди. Шунинг учун оқ бўёқ тайёрлашда ишлатилади. У органик лок ва бўёқларга қўшилади, қофоз тайёрлашда қўлланилади (қозоз сиртини силлиқлайди). Барий сульфат рентген нурларини ютади, шунинг учун ошқозон ва ичакларни рентген нурлари билан текширишида беморга BaSO_4 дан тайёрланган бўтқа ичирилади.

Барий карбонат BaCO_3 табиатда **витерит** ҳолида учрайди. Сувда оз (180°C да 100 g сувда 2 mg), HCl ва HNO_3 ларда яхши эрийди. Эмаль тайёрлашда ишлатилади.

Киздирилгандага CO_2 чиқариб парчаланади. Олиниш реакцияси:



дан иборат.

Барий карбид BaC_2 худди кальций карбид каби олинади ва у билан изоморф кристаллар ҳосил қиласи.

X.7. РАДИЙ – Ra

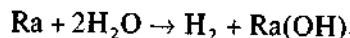
Электрон конфигурацияси KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$, Z=88.

Радий ўз хоссалари билан ишқорий-ер металларга, айниқса, барийга жуда ўхшайди. Радий табиатда жуда кам учрайди, у 1898 йилда М. Складовская ва П. Кюри томонидан кашф этилган иккинчи радиоактив элементdir (бинринчи полоний). У табиии уран — радиоактив емирилиш қаторининг аъзоларидан бири. Радийга бой минераллар **чирксимон уран рудаси** U_3O_8 Конгода ва Чехословакияда Иохимсталь деган жойда учрайди, **карнотит** $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Ўрта Осиёда, АҚШ да, Канадада, Африкада учрайди. Африка карнотитининг бир тоннасида 25 мг, Канада карнотитининг бир тоннасида эса 150 мг радий бўлади. Уран рудасининг бир тоннасида 0,2 г гача радий бўлади. Ҳозирча бутун дунёда олинган радиининг миқдори бир неча килограммдан ошмайди.

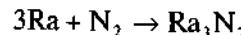
Радийнинг 14 та изотопи бор. Улардан энг машҳури ^{226}Ra бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 1620 йил. Бир грамм радий соатига 573 Ж иссиқлик чиқаради.

Таркибида радий бўлган табиии рудалардаги радиини ажратиб олиш учун унга аввал барий тузлари қўшиб радиев ва барий сульфатлар ҳолида бирга чўқтирилади, сўнгра бу сульфатлар бромидларга айлантирилади. BaBr_2 га қарангда RaBr_2 , шунинг сувда ёмон эришидан фойдаланиб, иккала металл бромидлари майдалаб кристаллаш орқалий бирбиридан ажратилади. Ҳозирги вақтда радиини барийдан ажратиш учун ионитлардан фойдаланилади.

Металл ҳолдаги радий 1910.йилда М. Кюри ва А. Дебъерн томонидан радий тузларини симоб катод ёрдамида электролиз қилиш йўли билан амальгамадан олинган. Соғ радиј ҳавода тез оксидланадиган кумушдек оқ юмшоқ металл, унинг зичлиги $6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 960°C да суюқланади, 1140°C да қайнайди. Сувни парчалаб Ra(OH)_2 га айланади:



Радий гидроксид кучли ишқорлар жумласига киради. Радий тузларидан радиј фторид, радиј карбонатни HF кислотада эритиш орқали олинади. Радий хлорид радиј сульфатга HCl таъсириб олинади, у $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Ҳаво азоти билан бириқиб радиј нитрид ҳосил қиласди:



Радий бромид $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ барий бромид билан изоморфдир. Радий сульфат RaSO_4 сувда барий сульфатга қараганда ёмонроқ эрийди.

Радий ва унинг бирикмаларидан ҳозирги вақтда турли мақсадларда, масалан, нур тарқатувчи бўёқлар тайёрлашда, металларни γ -нурлар билан текширишда ва тиббиётда фойдаланилади.

XI бўб ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ УЧИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

XI.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг учинчи группаси бош ва ёнаки группачалардан иборат. Бош группачани типик элементлар (бор В, алюминий Al), галлий группачаси (галий Ga, индий In, таллий Tl) ва ёнаки группача — скандий группачаси (яъни скандий, иттрий ψ , лантан La ва актиний Ac) ташкил этади. Лантаноид (церий группачаси) ва актиноидлар (торий группачаси) ҳам учинчи группага жойлашган. Ҳаммаси бўлиб, бу группада 37 та элемент бор. Уларнинг 36 таси металл ва фақат биттаси, бор — металл-мас. У яримутказгичлар қаторига киради.

ША группачадаги элементларининг оксидланиш даражаси $+3$ га teng, фақат таллийнинг оксидланиш даражаси

$+1$ га $+3$ бўлади. Даврий системанинг биринчи группачасидан учинчи группачасига ўтган сари гидроксидларнинг асосли хоссалари сусайиб боради. LiOH — кучли асос. Be(OH)_2 — амфотер бирикма, Be(OH)_3 — эса кислота хоссаларини намоён қиласди.

Al^{3+} дан Tl^{3+} га ўтган сари ион радиуслари катталашади, шу сабабли Al(OH)_3 , — Ga(OH)_3 , — Zn(OH)_3 , — Tl(OH)_3 қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин гидроксидларнинг асосли хоссалари кучайиб боради. Лекин бу хоссанинг кучайиши ниҳоятда сустлик билан содир бўлади. Чунончи, Al(OH)_3 — амфотер модда, Ga(OH)_3 ҳам амфотер, Zn(OH)_3 да асос хосса озгина устунроқ бўлади, лекин барибир у ҳам амфотер модда. Tl(OH)_3 да амфотер хосса ниҳоятда кучизиз ифодаланган.

III A группачадаги элементларининг бундай хоссаларга эга бўлиши уларнинг атом ва ионлари тузилишига боғлиқ; В, Al, Ga, In, Tl атомларининг сиртқи электрон поғона тузилиши бир-бириникига ўхшайди; ҳаммасида ҳам s^2p^1 —электронлар бор. B^{3+} , Al^{3+} ионларининг тузилиши нодир газ атомлари тузилишига ўхшайди. Бу иккала ионнинг сиртқи поғонасида саккизтадан электрон бор, лекин Ga^{3+} , In^{3+} ва Tl^{3+} ионларининг сиртқи поғонасида 18 тадан электрон бор. Бу 18 электроннинг 10 таси d -электрон, 6 таси p -электрон ва иккитаси s -электронлардир.

Шунинг учун ион радиусларининг катталашуви Al^{3+} дан кейин жуда ҳам сустлашади; E(OH)_3 бирикмаларининг асосли хоссаларнинг суст ўсиб боришига сабаб ҳам ана шунда.

Бу ўринда ҳам худди II группадаги каби «диагонал» ўхшашик намоён бўлади; Al(OH)_3 нинг хоссалари Be(OH)_2 никига ўхшайди; ундан ташқари, В билан Si орасида ҳам диагонал ўхшашик бор.

Яна шуни айтиб ўтиш керакки, учинчи группа бош группача элементлари ичидаги алоҳида вазиятни эгаллайди. Унинг TlOH таркибли гидроксили кучли асос. Таллийнинг оксидланиш даражаси $+1$ га teng бўлишининг сабаби шундаки, атом радиуси ортган сари s -электронлар билан p -электронлар энергияси орасида энергетик айрма кучая боради. Шунга кўра, Tl нинг p -электрони биринчи навбатда валент электронга айланаб кетади (бу ҳол VI даврнинг бошқа элементларида ҳам рўй беради). Аммо

индийда ҳам, галлийда ҳам бу ҳодиса содир бўлмайди. Шуннинг учун галлий асосан Ga^{3+} ҳолатда бўлади. Ga^+ иони кучли қайтарувчи бўлгани ҳолда, Tl^{3+} иони кучли оксидловчирид. TiOH таркибли гироксиднинг кучли асос бўлишининг сабаби эса Tl^+ ионининг катта радиусли ва кичик зарядли эканлигидан келиб чиқади.

XI.1.-жадвалда III A бош группача элементларининг асосий хоссалари келтирилган

XI.1.-жадвал

Даврий система IIIA группача элементларининг асосий физик хоссалари

| Хоссалари | B | Al | Ga | In | Tl |
|---|------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--|
| Ер қобигидаги миқдори (масса улуши % ларда) | $3 \cdot 10^{-4}$ | 8,8 | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $4,5 \cdot 10^{-5}$ |
| Валент электронлар конфигурацияси | $[\text{He}]2s^2 2p^1$ | $[\text{He}]3s^2 3p^1$ | $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1 4p^1$ | $[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^1$ | $[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$ |
| Атом радиуси, нм Θ^+ ион радиуси, нм | 0,91 | 0,143 | 0,130 | 0,166 | 0,171 |
| Θ^{3+} ион радиуси, нм | 0,023 | 0,062 | 0,062 | 0,092 | 0,105 |
| Ионланиш потенциаллари, В | | | | | |
| $I_1 : \Theta \rightarrow \Theta^+ + e^-$ | 8,298 | 5,986 | 5,998 | 5,786 | 6,108 |
| $I_2 : \Theta \rightarrow \Theta^{2+} + e^-$ | 25,155 | 18,828 | 20,514 | 18,869 | 20,426 |
| $I_3 : \Theta^{2+} \rightarrow \Theta^{3+} + e^-$ | 370,930 | 28,447 | 30,71 | 28,03 | 20,83 |
| НЭМ | 2,0 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,6 |
| Суюқланиш температураси, °C | 2040 | 660,2 | 29,8 | 156,2 | 302,5 |
| Кайнаш температураси, °C | 2550 | 2270 | 2070 | 2075 | 1457 |
| Зичлиги $\text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 2,46 | 2,7 | 5,90 | 7,31 | 11,85 |
| $E^\circ(\Theta^{3+}/\Theta)$, В | — | -1,622 | -0,05 | -0,343 | +0,71 |
| $E^\circ(\Theta^{1+}/\Theta)$, В | — | — | — | -0,25 | -0,336 |

III группа кўриб чиқилганда қўйидаги хулосаларни келтириш мумкин:

1. Бор В элементи ўзининг хусусиятлари (юқори температурада суюқланиши, реакцияларга нисбатан пассив қатнишими ва металлмас бўлганлиги) туфайли III группачининг бошқа элементларидан фарқ қиласди.

2. Бу элементларнинг ҳаммаси ҳам уч валентли бўлади, фақат таллий 1 валентлик ҳолатига ҳам эга бўлади.

3. Бу группача барча металлар (Al дан бошқалари) — таллий, индий, таллий осон суюқланади, айниқса индий ва таллий ниҳоятда юмшоқ металлар жумласига киради.

4. Уларнинг атом массаси ортган сари гидроксидларининг асослик хоссалари кучаяди.

5. Бу группачадаги Al , Ga , In , Tl металлар кимёвий реакцияларда жуда катта активлик кўрсатади (улар кислоталар, ишқорлар ва гелогенлар билан реакцияларга осон киришади).

6. Алюминий ва галлийнинг сиртида кўзга кўринмас барқарор оксид (химоя) парда мавжуд, лекин таллийда бу парда ҳатто нам ҳаво таъсиридан емирилиб кетади, шу сабабли таллийни керосин остида сақланади.

7. Al , Ga , In , Tl нинг кўпчилик тузлари гидролизга йўлиқади, фақат бир валентли таллий тузларида барқарорлик намоён.

8. Галлий, индий ва таллийнинг бирикмалари алангани қўйидагича рангга бўйайди:

Галлий — бинафша ранг ($\lambda = 417,1$ ва $403,1$ нм)

Индий — ҳаворанг ($\lambda = 451,1$ ва $410,1$ нм)

Таллий — яшил ранг ($\lambda = 535,1$ нм)

8. Галлий элементи даврий жадвалда 10 та кайносимметрик $3d$ -металлар кетидан ўрин олади. Шу сабабдан d -қиришим галлийга ўз таъсирини кўрсатади. Натижада галлийнинг атом радиуси ҳатто алюминий атомининг радиусидан ҳам кичик бўлади.

III B группача элементларининг (скандий, иттрий, лантан, актинийларнинг) оксидланиш даражалари ҳам +3 га teng, уларнинг гидроксидлари ҳам $\Theta(\text{OH})_3$ формулага эга.

Скандий, иттрий, лантан ва актиний атомларининг тузилиши бор ва алюминий атомларининг тузилишига ўхшамайди, лекин B^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , La^{3+} , ва Ac^{3+} ионларининг сиртқи қават тузилиши бир-бирига ўхшайди, бу ионларнинг сиртқи қават тузилиши нодир газ атомларининг сиртқи қават тузилишига ўхшайди; ҳаммасининг сирт-

ки қаватида ҳам 8 тадан (фақат B^{3+} да иккита) электрон бўлади. Шунинг учун ҳам $B(OH)_3$ — $Al(OH)_3$ — $Sc(OH)_3$ — $La(OH)_3$ — $Ac(OH)_3$ қаторида чапдан ўтган сайн асосли хоссалар тезда кучайиб боради. $Sc(OH)_3$ кучсиз асос бўлгани ҳолда $La(OH)_3$ кучли асосдир. La^{3+} ва Ac^{3+} ионларининг радиуслари катта бўлганилиги сабабли, уларнинг гидроксидларида Э—О боғланиши кучиздир, шунинг учун ҳам бу асослар ўзларининг кучли жиҳатидан ПА группача элементлари гидроксидларига яқин туради.

Лантаноидлар оиласини ташкил эрувчи 14 та элемент ўз хоссалари жиҳатидан бир-бирига ўхшайди. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси +3 га teng. Церий учун бундан ташқари +4 оксидланиш даражаси ҳам маълум. Лантаноидларнинг $\text{Э}(\text{OH})_3$ таркибли гидроксидларида амфотерлик намоён бўлмайди. Бу гидроксидларнинг асосли хоссалари $Ge(\text{OH})_3$ дан $Lu(\text{OH})_3$ га ўтган сайн заифлашиб боради, чунки ионларнинг радиуси Ce^{3+} ва Lu^{3+} га ўтган сари кичиклашади, ион радиусларнинг бу каби кичиклашиши «лантаноид киришим» номини олган. Ce^{4+} ионининг радиуси Ce^{3+} ионининг радиусига қарангда кичик бўлгани учун $Ce(\text{OH})_3$ да асосли хоссалар кучсизроқ ифодаланган, унда амфотерлик хоссалар ҳам намоён бўлади.

Актиноидларнинг оксидланиш даражаси +2 дан +4 га қадар бўлади. Лекин тартиб рақами ортган сайн актиноидлар учун +3 га teng бўлади оксидланиш даражаси асосий ўринни эгаллай бошлайди.

Торийнинг оксидланиш даражаси +4 га teng. $Th(\text{OH})_4$ га амфотерик хусусият мансуб эмас, у фақат асос хоссаларини намоён қиласди. Бу ҳодиса Th^{4+} ионининг радиуси катта эканлиги билан изоҳланади.

Ураннинг оксидланиш даражаси кўпинча +6 га teng бўлади. Унинг гидроксида $UO_2(\text{OH})_2$ таркибга эга, у ура-нил гидроксид номи билан киритилади. Бу модда амфотер хоссага эга. Лекин унинг асосли хоссалари кислотали хоссаларидан устун туради. Шунинг учун $UO_2(\text{OH})_2$ ишқорлар билан суюқлантирилганда, кислоталар билан сувдаги эритмаларда реакцияга кириша олади. Уранил гидроксидда UO_2^{2+} таркибли катион бор. Бу ион бошқа анионлар билан ҳам бирикмалар ҳосил қила олади, масалан, $UO_2\text{Cl}_2$ — уранил хлорид, $UO_2(\text{NO}_3)_2$ — уранил

нитрат ва ҳоказо. Юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бошқа элементларда ҳам UO_2^{2+} га ўхшашиб мураккаб таркибли ионлар ҳосил қилиш қобилиятини учратамиз. Масалан, сульфат кислотанинг формуласини $SO_2(\text{OH})_2$ шаклида ёзиш мумкин. Шунингдек, $SO_2\text{F}_2$, $SO_2\text{Cl}_2$ таркибига эга бирикмалар ҳам маълум. Булар ўз таркиблари билан уранилнинг тузларини эслатади. Лекин таркибига SO_2^{2+} бўлган бирикмаларнинг сони жуда оз. UO_2^{2+} ли бирикмаларнинг сони эса жуда кўп. Бунинг сабаби шундаки, шартли S^{6+} иони радиуси кичик (0,03 нм), U^{6+} нинг радиуси эса анча катта (0,08 нм). Шунга кўра, S^{6+} иони ўз атрофида иккита эмас, тўртта кислород атомини жойлаштира олади: SO_4^{2-} иони UO_4^{2-} ионидан кўра мустаҳкам иондир.

Уранил гидроксид амфотер хоссага эга бўлгани учун уни ишқор билан суюқлантирилганда уранатлар (масалан, Na_2UO_4) ва диурнатлар (масалан, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) ҳосил бўлади.

Плутонийнинг оксидланиш даражаси, асосан +4 га teng. Активноидлар оиласида торийдан лоуренцийга ўтган сайн тўрт валентлик мусбат ионларнинг радиуслари кичиклашиб боради. Бу ҳодиса лантаноидлар оиласидаги «лантаноид киришим» ни эслатади. Шунга кўра Pu^{4+} ионининг радиуси Th^{4+} ионининг радиусидан кичикдир.

$Th(\text{OH})_4$ га қараганда $Pu(\text{OH})_4$ нинг асосли хоссалари кучсизроқ ифодаланган.

XI.2. БОР – В

Табиий барқарор изотопларнинг масса сонлари 10 (табиатдаги борнинг 18,45 % ни ташкил этади) ва 11 (табиатдаги борнинг 81,55 %). Электрон конфигурацияси $K2s^22p^1$.

Борни дастлаб Гей-Люссак ва Тенар 1808 йилда борат ангидридни натрий метали билан қиздириб олишга муваффақ бўлдилар. Борнинг номи арабча «борак», яъни «танакор» сўзидан олинган.

Тоза борнинг учта кристалл шакл ўзгариши маълум; тетрагонал системадаги борнинг солиштирма массаси $d=2,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, ромбик борнинг солиштирма массаси $2,35 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Бор кристалл модда, 204 °C да суюқланади, 2550 °C да қайнайди. Бор яримўтказгич бўлиб, унинг уй температурадаги электр токига қаршилиги температура ошганда камаяди. Бор

диамагнит модда. У дастлаб «аморф» ҳолатда ҳосил бўлади. Аморф борни металларда эритиб, кристалл ҳолдаги бор олинади. Қаттиқлик жиҳатидан бор олмосдан кейинги биринчи ўринни эгаллайди.

Борнинг табиатда учрайдиган асосий минераллари **борат кислота** H_3BO_3 ва унинг тузлари: бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ашарит $MgHBO_3$ ва бошқалардир. Бура Калифорниянинг баъзи туз конларида учрайди, бор минераллари Жанубий Уралда, Фарбий Қозогистоннинг Индер кўли яқинида, Кавказда ва Керчъ ярим оролида учрайди.

Тоза бор BV_3 ни кварц найда 800—1000 °C да водород билан қайтариш орқали ёки бор галогенидларини вольфрам ёки тантал сими юзасида 1300 °C да парчалаш йўли билан олинади. Бор оксиди магний билан қайтарилиганида қўнғир тусли аморф ҳолдаги бор олинади.

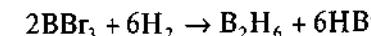


Боратларни электролиз қилиш йўли билан ҳам бор олинади. Бор одатдаги шароитда фақат фтор билан, қаттиқ қиздирилганда кислород, азот, олтингугурт ва бошқа металлмаслар билан бирикади. Суютирилган кислоталарда бор эримайди. Бор 1300—2000 °C да нодир газ атмосфера-сида кўпчилик (ишқорий металлардан бошқа) металлар билан **боридлар** ҳосил қиласди.

Боридларнинг умумий формуласи Me_xB_y (бунда x ва y — бутун сонлар, Me — металл атоми). Боридларда металл боғланиш ковалент боғланиш билан мураккаблашган бўлади. Шу сабабли бир металлнинг бир неча бориди бўлиши мумкин. Агар боридда бор атомларининг миқдори нисбатан кам бўлса, борид молекулалари бир-биридан ажралган ҳолда мавжуд бўлади: бор атомлари кўп бўлганда эса борид молекулалари ўзаро занжир, тўр ва каркас шаклда полимерланади. Оғир металларнинг боридларидаги кимёвий боғланишда фақат валент электронларгина эмас, балки металл атомининг d -орбиталларидаги электронлар ҳам иштирок этади. Бунинг натижасида жуда мустаҳкам кимёвий боғланиш вужудга келади. Шунга кўра, боридлар жуда қаттиқ ва қийин суюқланувчан моддалардир. Хром, цирконий, титан, ниобий ва тантал боридлари саноатда реактив двигателларнинг қисмларини ясашда ишлатилади. Барий, лайттан ва церий боридлари электрон асбоблар катодлари учун керакли материалдир.

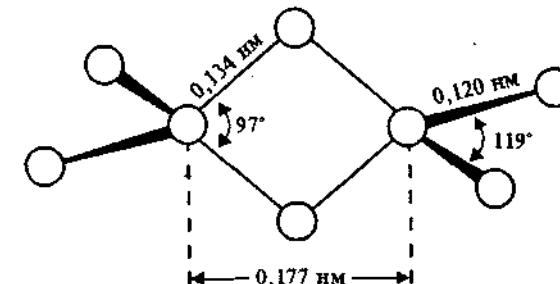
Бор гидридлари таркиби B_nH_{n+4} ва B_nH_{n+6} формулалар билан ифодаланади. Масалан, **диворан** B_2H_6 , **тетраборан** B_4H_{10} , **декаборан** $B_{10}H_{14}$ ва ҳоказо.

Диворан BV_3 ни паст босимда водород билан қайтариш орқали олинади:



Магний боридни суютирилган HCl да эритиб тетраборан олинади. BH_3 таркибли боран олинган эмас.

Бор гидридлар электрон танқис бирикмалар жумласига киради. Уларда атомлар орасидаги кимёвий боғланишлар сони электрон жуфтлари сонидан ортиқ бўлади. Масалан, B_2H_6 да атомлар орасидаги боғланишлар сони 8 та уларни боғловчи электронларнинг умумий сони 12 та.

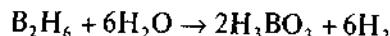


Бинобарин, валент боғланишлар назарияси бор гидридларнинг тузилишини талқин қилиш учун кўлланилмайди.

Агар валент боғланишлар назарияси бу бирикмада кўлланилганда, бор гидридларнинг биринчи вакили BH_3 , бўлиши керак эди. Ҳақиқатда BH_3 таркибли моддани олиб бўлмайди, B_2H_6 бор гидридларнинг биринчи вакили эканлиги аниқланади. Шунинг учун бор гидридлар тузилишини фақат молекуляр орбиталлар назарияси асосида уч марказли боғланиш юзага чиқиши билан тушунтириш мумкин бўлади. Масалан, B_2H_6 молекуласини иккита BH_2 ва иккита H дан ташкил топган деб қараш мумкин; иккита водород атоми иккита BH_2 группани бир-бири билан боғлаб, кўприк вазифасини ўтайди. Бинобарин, битта водород атоми билан иккита бор атоми орасида уч марказли боғланиш юзага келиб чиқади, чиқиши иккита BH_2 битта водород атоми билан бирикканда ҳар қайси заррача биттадан молекуляр орбитал ҳосил қилиши сабабли система-

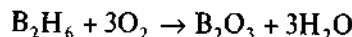
да учта молекуляр орбитал юзага чиқади. Уларнинг бири боғловчи, иккинчиси бўшаштирувчи ва учинчиси боғдамайдиган орбиталдир.

Уч марказли боғланиш ҳақидаги тасаввур асосида ($\text{F}-\text{H}-\text{F}$)⁻ иони, $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]_n$ таркибли полимер ва бошқа моддаларнинг тузилишини талқин қилиш мумкин. Баъзи электрон танқис моддаларда тўрт, беш ва кўп марказли боғланишлар юзага чиқиши мумкин. Бор гидридлари газсимон, суюқ ва қаттиқ моддалар бўлиши мумкин. Улар ёқимсиз ҳидли ва жуда заҳарли бўлиб, сув таъсирида парчаланади:

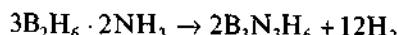


Бор гидридларнинг кўпчилиги термик жиҳатдан бекарор моддалар, уларнинг баъзилари ҳатто ҳавода ёниб кетади. Бор гидридлари ракета учун ёқилғи сифатида ва металлар сиртини бор билан қоплаб, уларни коррозияга бардошли қилиш учун ишлатилади.

Дибораннинг ёниш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

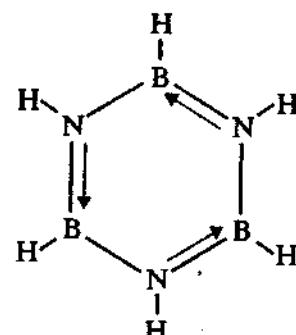


Диборан B_2H_6 амиак билан бирикib $[\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3]$ таркибли бирикма ҳосил қиласди. Маҳсулот 200°C гача қиздирилганида бора зол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ — «анорганик бензол» ҳосил бўлади:



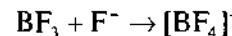
Боразолнинг тузилиш формуласи бензолнинг тузилиш формуласини эслатади: Унинг қайнаш температураси 55°C .

Диборанга метал алкиллар (масалан, LiCH_3) таъсир эттирилганда металл бор гидридлар (LiCH_3) ҳосил бўлади. Металлборгидридлар ниҳоятда кучли қайтарувчилар сифатида қўлланилади. Юқори температурда бор галогенлар билан бирикib, галогенидларини ҳосил қиласди, улардан баъзиларининг хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган.



| Хосса Модда | Суюқланиш температура- си, $^\circ\text{C}$ | Қайнаш температура- си, $^\circ\text{C}$ | $\Delta H_f^0(298)$, кЖ · моль $^{-1}$ | $\Delta G_f^0(298)$, кЖ · моль $^{-1}$ |
|----------------|---|--|--|--|
| BF_3 | -128 | -99,9 | -113,7 | -1120 |
| BCl_3 | -107 | -13 | -427 | -387 |
| BBr_3 | -47,5 | -90 | -243 | -238 |
| BI_3 | +43 | парчал. | +38 | - |

Бор галогенидлари жуда яхши гидролизланади. Бор фторид органик моддаларни полимерлаш ва конденсации реакцияларида катализатор сифатида ишлатилади. Бор фторид ўзига фтор ионини кўшиб олиб бортетрафторид ионига айланади:



Бортетрафторид кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ фторид кислота HF га қараганда кучли кислотадир.

Бор хлорид BCl_3 ва бор бромид BBr_3 рангсиз суюқликлардир. Бор йодид BI_3 рангсиз гигроскопик кристалл модда. Бор йодид CCl_4 да, CS_2 да ва бензолда эрийди.

Бор оксид B_2O_3 борат кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил бўлади. У рангсиз шишасимон модда бўлиб, 209°C да юмшайди. Бор оксид кислота хоссасига эга, унинг зичлиги $d = 1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, у экзотермик модда ($\Delta H = -1254 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$). Бор оксид сувда жуда секин эрийди:

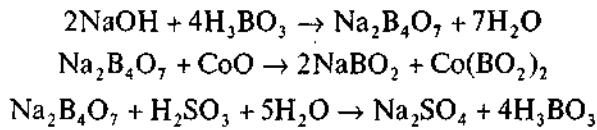


Демак, у борат кислота ангидридиdir.

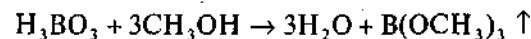
Борат кислота H_3BO_3 рангсиз, япроқчалар шаклида кристалланади. Борат кислотанинг сувда эрувчаниги температура ортиши билан ортади (0°C да 100 g сувда $19,5 \text{ g}$, 100°C да эса 291 g эрийди). H_3BO_3 ниҳоятда кучсиз кислота, унинг диссоциланиш константалари қуйидаги қийматларга эга:

$$K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}; \quad K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}; \quad K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$$

Борат кислота сувсизлантирилганда, аввал, метаборат кислота HBO_2 сўнгра тетраборат кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ва ниҳоят бор оксид B_2O_3 ҳосил бўлади. Борат кислотага ишқорлар таъсир этганида ортоборат кислота тузлари олинади:

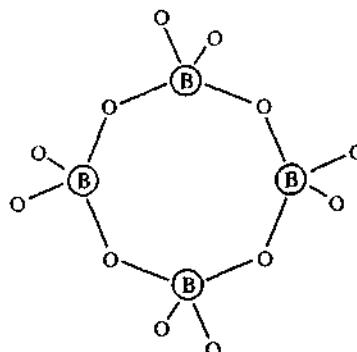


Борат кислота концентранган сульфат кислота иштирокида спиртлар билан реакцияга киришиб, учувчан эфирлар ҳосил қиласди:



Бу реакцияда борат кислотанинг триметил эфири ҳосил бўлади (у 68,7 °C да қайнайди). Борат кислота эфирлари яшил ранги аланга ҳосил қилиб ёнади. Бу реакциядан аналитик кимёда борнинг бор эканлигини аниқлашда фойдаланилади.

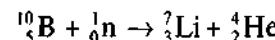
Борнинг кислород билан қуршалган бирикмаларига мисол тариқасида тўртта тетраэдрдан ташкил топган **аксинит** $[\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})\cdot\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ ни келтирамиз. Унинг ўзагини ҳосил қиласидиган тўртта тетраэдрнинг ҳар биридаги бор атоми иккита кўшни тетраэдрлар билан умумий бўлган кислород атомлари орқали боғланган:



Бор ва унинг бирикмалари техника ва халқ ҳўжалигида кенг қўлланилади. Пўлатга ва ранги металлар қотишмаларига оз микдорда бор кўшилса, қотишманинг механик хоссалари яхшиланади.

Борнинг $^{10}_3\text{B}$ изотопи иссиқ нейтронларни ўзига ютиши сабабли у ядро техникасида ишлатилади. Бор карбид B_4C реактивларни бошқариш стерженларини тайёрлаш учун материал сифатида қўлланилади. Махсус счёт-

чикларда бор ёрдамида нейтронлар сонини ҳисоблаш мумкин, чунки бор нейтронлар билан ядро реакциясига киришиб α -нурлар чиқаради:



Борат кислота шиша саноатида, эмаллар тайёрлашда, қишлоқ ҳўжалигида ва тиббиётда қўлланилади. Бура металларни пайвандлашда, эмаль тайёрлаш учун ишлатилади.

XI.3. АЛЮМИНИЙ – Al

Барқарор изотопининг масса сони 27 (у табиий алюминийнинг 100% ўни ташкил этади). Электрон конфигурацияси $\text{KL}3s^23p^1$.

Алюминийли аччиқтош қадим замонлардан бери маълум. Дастреб Эрстедт ва Вёлер 1825–1827 йилларда лой билан кўмир аралашмасини чўр ҳолатигача қиздириб, хлор юбориш натижасида, аввал, AlCl_3 олганлар. Уни калий амальгамаси билан қиздириб алюминий олишга муваффақ бўлдилар. Алюминий сўзи «аччиқтош»нинг лотинча номидан келиб чиқсан.

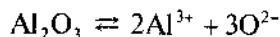
Алюминий табиатда тарқалганлиги жиҳатидан барча металлар орасида биринчи, умуман барча элементлар ичида эса учинчи ўринни эгаллайди. Алюминий табиатда фақат бирикмалар ҳолида учрайди. Унинг 250 дан ортиқ минерали маълум; уларнинг 100 дан ортиги алюминийли силликатлардир. Алюминийнинг муҳим минераллари: дала шпати (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ёки $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$; натрийли дала шпати (альбит) $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ёки $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$; кальцийли дала шпати (анортит) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ёки $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$. Алюминийнинг техника аҳамиятига эга бўлган минераллари: боксит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$; криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ёки $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, дир (ҳозирги вақтда криолит суный усулида олинади). Булардан ташқари, яна каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табиатда каолинит алюмосиликатларнинг емирилишидан ҳосил бўлади) кўринишида учрайди.

Нефелин $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, корунд Al_2O_3 ва слюдалар (масалан, **калийли слюда** – мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_2\text{[(OH)}_2\text{, F}_2\text{]}$, **магнийли слюда** – $\text{K}[\text{Mg}, \text{Fe}][\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]_2\text{[(OH, F)}_2\text{]}$ ва таркибида литий бўлган

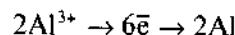
слюда — лепидолит учрайди. Корунд жуда қаттиқ тош; унинг таркибида турли құшымчалар бүлгани учун у хира тусда бўлади. Ёкут, феруза номли қимматбаҳо тошлар ҳам, таркибида турли құшымчалар бўлган тиниқ корундлар (масалан, ёкутда хром, ферузада титан ва темир құшымчалари бўлади) табиий нодир тошлар табиатда тарқалган.

Алюминий табиатда алюмосиликатлардан ташқари бошқа минераллар — **алунит** $[KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3]$, **криолит** $(Na_3[AlF_6])$, **шпинель** $[Mg(Al_2O_4)]$, оксиди ва унинг гидрати α -корунд ва боксит) ҳолида учрайди. Улардан ташқари, эркин ҳолда маълум бўлмаган метаалюминат кислота ($HAIO_2$) нинг Mg ва Zn ионлари билан ҳосил қиласан $Al_2O_4^{2-}$ тутган бирикмалари — **шпинеллар** куб панжара ҳосил қиласидар, улардаги кислород атомлари тетраэдр ва октаэдр бўшлиқлар ҳосил қиласидар. Тетраэдрик бўшлиқларда оксидланиш даражаси +2 бўлган металл ионлари (масалан, магний шпинелида магний, рух шпинелида эса рух ионлари) октаэдрик бўшлиқларда эса алюминий атомлари жойлашади.

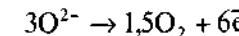
Олинниши. Ҳозирги вақтда алюминий олиш учун 1886 йилда Геру ва Холл қўллаган электролиз усулидан фойдаланилади. Бунда хомашё сифатида боксит ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) дан фойдаланилади. Аввал, бокситдан алюминий оксид олинади, сўнгра алюминий оксиднинг суюқлантирилган криолитдаги эритмаси электролиз қилинади. Суюқ аралашмада 6—8% Al_2O_3 , 92—94% $Na_3[AlF_6]$ бўлади. Суюқланган криолитдан фойдаланишнинг сабаби шундаки, Al_2O_3 билан $Na_3[AlF_6]$ 962 °C да суюқланадиган эвтектик қотишма ҳосил қиласидар; бу эвтектик қотишма таркибида 10% Al_2O_3 бўлади. Шу сабабли электролизни нисбатан паст температурада олиб бориш мумкин. Электролитнинг суюқланниш температурасини янада пасайтириш мақсадида унга турли фторидлар (CaF_2 , MgF_2 ва AlF_3) қўшилади. Электролиз жараёни 900 °C атрофифа олиб борилади. Анод сифатида графит таёқчалар ва катод сифатида прессланган кўмир ёки графит ишлатилади. Суюқ аралашмадаги алюминий оксид Al^{3+} ва O^{2-} ионларига парчаланади:



Ток берилганда Al^{3+} ионлари катодда қайтарилади:



O^{2-} ионлари эса анодда оксидланади:



Анодда ажралган кислород кўмир билан реакцияга киришиб CO ва CO_2 ҳосил қиласидар.

Электролизёр тубига суюқ хомаки алюминий йифилади. Сўнгра у электролитик усулда тозаланади: хомаки алюминийдан анод ўрнида, тоза алюминийдан эса катод сифатида фойдаланиб, таркибида 99,99% Al бўлган тоза маҳсулот олинади.

Алюминийни олишда табиий минераллардан алюминий оксидни ажратиб олиш энг муҳим босқич ҳисобланади. Бунда олинадиган маҳсулотлардан муҳими Al_2O_3 нинг турли даражада гидратланган шакллари — **алюмогельлар** (гидрагильтит, байерит)лардан α - ва γ -шаклдаги Al_2O_3 олинади. Адабиётларда келтириладиган маълумотларга қарангандай алюминийнинг α - ва γ -шаклларидан ташқари яна 5 та ҳолатдаги оксидлари ҳам мавжуд экан.

Хоссалари. Алюминий — кумуш каби оқиши енгил металл. Томонлари марказлашган куб панжарада кристалланади. Унинг иссиқлик ўтказувчанилиги миснинг электр ўтказувчанилигининг қарийб 50 % ини, электр ўтказувчанилиги миснинг электр ўтказувчанилигининг 65% ини ташкил қиласидар. Алюминий ниҳоятда пластик модда, совукда ҳам, иссиқда ҳам алюминийга механик ишлов бериш қулай. Ундан юпқа тахта ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин.

Алюминий кимёвий жиҳатдан жуда актив металла. Алюминий — типик амфотер элемент.

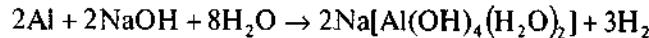
Алюминийнинг кислород билан бирикиш қобилияти ниҳоятда кучли бўлганилиги сабабли унинг сирти зич ва мустаҳкам парда билан қопланади, алюминийни ҳаво таъсирида емирилишидан сақлаб туради.

Кукун ҳолидаги алюминий ҳавода қиздирилганда ёнади:

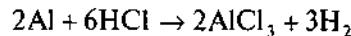


Ҳимоя пардаси, кўчирилган алюминий сувдан водород ажратиб чиқаради. Алюминий, деярли барча кислоталар билан реакцияга киришади; концентранган нитрат кислотада пассивланади.

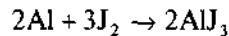
Алюминий ишқорларда эриб алюминатларга айланади; бундай реакция натижасида водород ажралиб чиқади:



Алюминий кислоталарда эриганида ҳам водород ажралиб чиқади:

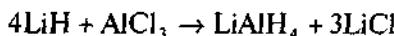


Алюминий одатдаги температурада галогенлар билан бирикиб алюминий галогенидлар ҳосил қиласы. Масалан, алюминий күкүнининг йод билан аралашмасига бир томчи сув (бу ерда сув катализаторлык вазифасини бажаради) күшилганида иссиқлик ва ёргулук чиқади:

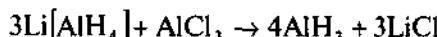


Алюминий 800 °C да азот билан бирикиб, алюминий нитрид AlN , 1000 °C да олтингутурт билан Al_2S_3 , 2000 °C да күмир билан алюминий карбид Al_4C_3 ҳосил қиласы.

Триметил алюминий $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, билан водород аралашмасыдан электр разряд үтказиб алюминий гидрид (AlH_3)_n олиш мүмкін; алюминий гидрид оқ рангли аморф модда, 105 °C да парчаланади. Ишқорий металларнинг алюминийли гидридлари, масалан, л и т и й - а л ю м и н и й г и д р и д LiAlH_4 , катта ахамиятта эга, уни ҳосил қилиш учун литий гидрид ва алюминий хлориднинг эфирдаги эритмалари күйидегида ўзаро реакцияга киритилади:



LiAlH_4 — эфирда эрийдиган, қурук ҳавода барқарор, 125–150 °C ларда парчаланадиган кристалл модда. У қайтарувчи сифатида ишлатилади. Унинг эфирдаги эритмасига алюминий хлорид таъсир эттириб алюминий гидрид олиш мүмкін:



XI.3.1. Алюминий бирикмалары

Алюминий ўзининг барча барқарор бирикмаларыда +3 оксидланиш даражасига эга бўлади. Алюминий оксиднинг бир неча шакл ўзгаришлари мавжуд, булардан муҳимлари $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ ва $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ дир. $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ ниҳоятда барқарор ва у корунд минералини ташкил қиласы. Корунд оқ рангли кристалл модда, у ромбоэдрик панжарада кристалланади. Унинг қаттиқлиги Моос шкаласида 9 га тенг (олмосники 10); 2046 °C да суюқланади. Алюминий оксиднинг ҳосил

бўлиш энталпияси $\Delta H^\circ = -1676 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$. Шунинг учун алюминий жуда кўп металл оксидларидан кислородни тортиб олиб, металлни қайтаради, масалан:



Бу реакция натижасида кўп микдорда иссиқлик ажралиб, температура 3500 °C га кўтарилади (алюмотермия, Н. Н. Бекетов).

Корунд кимёвий реагентлар таъсирига ниҳоятда чидамли модда. Ҳира корунддан жилвир, тигель печларнинг астарлари ва бошқа ўтга чидамли буюмлар тайёрланади. Жилвир учун керакли корунд, бокситларни электр печда қиздириш йўлди билан олинади. Тиник корунд (ёқут кўринишида) кучли нур чиқарувчи лазерларнинг таркибий қисмлари учун ишлатилаи. Кучли лазердан чиқсан игнасимон ёргулук дастаси бир неча миллион кПа га тенг ёргулук босимини яратади. Булар ёрдамида қаттиқ тоғ жинсларини тешиш каби ишларни бажариш мүмкін. Ҳозирги вақта ёқут ҳам сунъий усулда олинади (бунинг учун кукун ҳолидаги Al_2O_3 билан хром оксид аралашмаси қиздириб суюқлантирилади).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кубсимон панжарада кристалланади, у яхши адсорбент (яъни бошқа моддаларни ўзига сингдирувчи) сифатида хроматографияда ишлатилади.

Алюминий(І) оксид Al_2O учувчан модда бўлиб, алюминий билан Al_2O_3 аралашмаси юқори температурада қиздирилганида ҳосил бўлади.

Алюминий гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$. Алюминий тузлари эритмасига ишқор таъсир эттирилганда $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўқмаси ҳосил бўлади. У $\text{pH}=4,1–6,5$ қийматга эга бўлган кучсиз кислотали мухитда чўқади; сувда кам эрийди; унинг эрувчандик кўпайтмаси:

$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 8 \cdot 10^{-32} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ дир.}$$

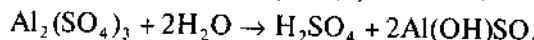
$\text{Al}(\text{OH})_3$ кислота каби диссоциланиш константаси $6 \cdot 10^{-13}$ моль $\cdot\text{l}^{-1}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотер электролит, унинг асос тарзида тўла диссоциланиш константаси $1 \cdot 10^{-33}$ га тенг. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам яхши эрийди.

Сопол (керамика) моддалар билан Al_2O_3 нинг аралашмалари — **керметлар** юза қатлами металлар ёки металлсимвон моддалар (масалан, Ti_6O , Ti_3O ва бошқалар) билан

Қоплаш натижасида ҳосил бўлган композитлар кўпинча уларни ташкил этган бошланғич моддаларнинг хоссаларидан ижобий томондан катта фарқ қилиши технологик жараёнларда аҳамияти катта.

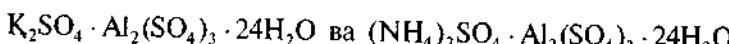
NaAlO_2 — натрий метаалюминат деб юритилади. Магний метаалюминат $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$, табиатда шпинель номли минерал тарзда учрайди. Эритмадан чўқадиган алюминий гидроксиднинг ҳолати эритмадаги рН қийматига ва температурага боғлиқ. Паст температурада чўккан гидроксид гель хоссаларига эга, у аста-секин қисман кристалл шаклга ўтади. Юқори температурада (150°C ларда) кислотали эритмадан AlO(OH) таркибли чўкма ҳосил бўлади. Яна ҳам юқори температурада алюминий гидроксид Al(OH)_3 га айланади; 1000°C дан юқорида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ҳосил бўлади. Al(OH)_3 нинг кристалл шакл—ўзгариши табиатда диаспар номли минерал ҳолида учрайди. Диаспар 420°C гача қиздирилганда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ га айланади.

Al^{3+} иони кичик радиусли ва катта зарядли бўлгани учун, кучли кутбловчи таъсир курсатади. Шу сабабли алюминий тузлари эритмаларда сув молекулалари билан бирга кристалланади, масалан: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Алюминий тузлари рангсиз, сувда яхши эрийди (фосфат ва силикатлари эримайди). Уларнинг баъзилари, чунончи Al_2S_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, тўлиқ гидролизланади. Кучли кислоталарнинг алюминий тузлари (алюминий сульфат, алюминий нитрат) ҳам сувда гидролизланади, улар кислотали реакция намоён қиласди, масалан:



Алюминий сульфат сувни тозалашда қофоз ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Агар алюминий сульфат эритмасига K_2SO_4 ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ кўшиб, ҳосил бўлган аралаш эритма буғлатилса, *калий ёки аммонийли аччиқтош кристалланади*. Аччиқтошлар калий, аммоний ва алюминий сульфатлардан иборат қўшалоқ тузлардир:



Аччиқтошлар саноатда, тиббиётда, қандолатчиликда ишлатилади.

Алюминий хлорид AlCl_3 (ёки Al_2Cl_6) — кўпинча органик синтезларда катализатор сифатида ишлатилади.

Алюминийнинг бир қанча органик бирикмалари маълум. Масалан, триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, этилендан полиэтилен олишда катализатор сифатида ишлатилади.

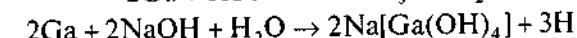
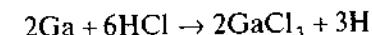
XI.4. ГАЛЛИЙ — Ga

Барқарор изотоплари ^{69}Ga (Ер қобигидаги галлийнинг 60,2% и) ва ^{71}Ga (Ер қобигидаги галлийнинг 39,8% и). Галлийнинг сунъий радиоактив изотопларидан ^{72}Ga (ярим емирилиш даври 14,2 соат) радиоактив индикатор сифатида фойдаланилади. Ga нинг электрон конфигурацияси $\text{KLM}4s^24p^1$.

Галлийнинг мавжудлигини 1871 йилда Д. И. Менделеев башорат этган эди. Уни 1875 йилда француз олимни Лекокде-Баубодран соғ ҳолда ажратиб олиб, хоссаларини ўрганди. Бу олимнинг тадқиқотлари Д. И. Менделеев фикрини тўла тасдиқлади.

Галлийнинг ягона минерали **галлит** CuGaS_2 жуда кам учрайди. Галлий, асосан, алюминий, рух, германий рудалари билан аралаш ҳолда учрайди. Худди германий каби галлий ҳам тошкўмир таркибида бўлади. Шунинг учун тошкўмирнинг гизификациясида галлий германий билан бирга мамкуя ва кул таркибига ўтади. Галлий минерали барча мамлакатларда учрайди.

Галлий кумуш каби оқиш металл, ромбик системада кристалланади. Галлий ўзининг кимёвий хоссалари билан алюминийга жуда ўхшайди. Масалан, галлий ҳам алюминий сингари кислоталарда ва ишқорларда эрийди:



Галлий бирикмаларда оксидланиш даражаси учга тенг бўлади. Галлий ваккум техникасида ва сигнал асбобларда қўлланилади. Галлийнинг суюқланиш температураси паст, қайнаш температураси юқорилигига асосланаб, галлийдан юқори температураларни ўлчайдиган термометрлар учун керакли суюқлик сифатида фойдаланилади. Кейинги йилларда галлий қотишмалари яримётказгичлар техникасида ишлатиладиган бўлди. Галлийдан маҳсус электрон найлар ва фотоэлементлар тайёрлашда фойдаланилмоқда. Галлий атом техникасида ҳам қўлланилади. Галлий қўшилган қотишмалар (қалай ва индийли қотишмалар) паст (15°C)

дан паст) температураларда суюқлантирилади. Галлий гидрид Ga_2H_6 (дигаллан) 139°C да қайнайдиган суюқлик. Галлий оксид икки модификацияда бўлади: $\alpha = \text{Ga}_2\text{O}_3$ ва $\beta = \text{Ga}_2\text{O}_3$. Биринчи модификациянинг структураси худди корунд $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ структураси кабидир. Галлий гидроксид $\text{Ga}(\text{OH})_3$ худди алюминий гидроксид каби амфотер хусусиятга эга.

Галлий сульфид Ga_2S_3 галлийнинг бошқа бирикмалари каби оқ туслидир.

Галлий сульфат $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ўз хоссалари билан алюминий сульфатни эслатади ва у ҳам аччиқтошлар ҳосил қиласи (масалан, $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Галлийнинг икки валентли хлориди GaCl_2 ни олиш учун GaCl_3 металл ҳолидаги галлий билан бирга қиздирилади. GaCl_2 рангсиз кристалл модда бўлиб, сув билан реакцияга киришганида водород ажратиб чиқаради. Рентген нурлари билан текшириш натижасида бу модданинг $\text{Ga}[\text{Ga}^{3+}\text{Cl}_4]$ таркибли комплексдан иборат эканлиги аниқданган. Ga_2O_3 ни металл ҳолидаги галлий билан қиздириш натижасида кўнғир тусли кукун — Ga_2O ҳосил бўлади.

XI.5. ИНДИЙ — In

Индийнинг тартиб рақами 49. Нисбий атом массаси 114,82. Изотопларининг масса сонлари: 113, 115. Электрон конфигурацияси $\text{KLM}4s^24p^64d^{10}5s^25p^1$.

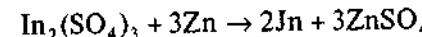
Индий 1863 йилда Олмония олимлари Ф. Рейх билан Т. Рихтер томонидан Фрейберг шаҳри яқинидан келтирилган рух алдама минералини спектроскоп билан таҳлил қилиш натижасида кашф этилган (индий сўзи индиго сўзидан олинган, чунки унинг спектрида зангори чизиклар кузатилган).

Индий тарқоқ элемент. Унинг биронта ҳам минерали йўқ, тумса ҳолатда ҳам учрамайди. У ҳар турли (**сфалерит** ZnS , **сидерит** FeCO_3 , **вольфрамит**, **колчедан** ва бошқа) минералларга аралашган ҳолда учрайди. Бу рудаларнинг ҳеч бирида индийнинг миқдори $0,1\%$ дан ошмайди, фақат баъзан 1% га яқинлашади. Индий оғирлик жиҳатидан Ер пўстлоғининг $1\cdot10^{-5}\%$ ини ташкил қиласи.

Олиниши. Индий олишда рух, қўрошин, мис, қалай каби металлар ишлаб чиқариш корхоналарининг қолдиқ-

ларидан фойдаланилади. Индий турли мамлакатларда учрайди. Марказий Осиёда кумушга бой қўрошин, рух конларида индий юқори концентрацияда учрайди. Бундан ташқари, Марказий Осиёнинг сурма-симобли, темир рудали конларида ҳам индий бор.

Ишлаб чиқариш чиқиндилари, балчиқлари, фильтрлашдан чиқсан қаттиқ қолдиқлар индий олишда хомашё сифатида ишлатилади. Уларда индий жуда оз миқдорда бўлиб, уни ажратиб олиш бирмунча қийин. Аввал концентрат (яъни нисбатан индийга бой хомашё) тайёрланади. Сўнгра, бу концентратдан хомаки индий олинади. Концентрат олишда индийни рух, кадмий ва бошқа элементлардан ажратиш учун эритмадаги водород ионлари концентрацияси (pH)ни ўзгартириб борилади. Масалан, эритмадаги $\text{pH}=8$ бўлганида кадмий гидроксид чўкали; $\text{pH}=6$ да эса $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $\text{pH}=4$ да $\text{In}(\text{OH})_3$ чўкмага тушади. Ҳосил қилинган $\text{In}(\text{OH})_3$ ишқорда ювилиб, арсенит ва алюминатлардан тозаланади. Сўнгра сульфат кислотада эритилади. Ҳосил бўлган индий сульфат рух таъсирида ёки электролиз йўли билан қайтарилади:



Электролиз усулда 99,99% тозаликдаги индий олинади. Яримутказгичлар техникасида ишлатиладиган жуда тоза индий зоналар бўйлаб суюқлантириш ва электрокимёвий усулларда олинади.

Хоссалари. Индий пластик ва юмшоқ, кумушсимон оқ ялтироқ металл.

Индий ҳавода одатдаги температурада барқарор модда. У галлий ҳамда бошқа металлар билан қотищмалар ҳосил қиласи. Индий HCl да яхши, сульфат кислотада секин эрийди, нитрат кислотада жуда секин эрийди. Ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Индий ўз бирикмаларида уч ва бир валентли бўлади. Индий кимёвий хоссалари билан галлийга ўхшайди. Индий суюқланиш температурасидан юқори температурага қадар ҳавода қиздирилганида In_2O_3 га айланади. Хлор ва бром билан одатдаги температурада йод билан қиздирилгандага реакцияга киришиб InCl_3 , InBr_3 ва InJ_3 ларни ҳосил қиласи.

Ишлатилиши. Индий турли осон суюқланадиган қотищмалар тайёрлашда (индий-галлий қотишмаси 16°C

да суюқланади), бошқа металлар сиртини қоплашда (бунда индий металлни коррозиядан сақтайди ва унга безак беради), вакуум асбобларда, яримүтказгичлар техникасида ва ҳоказоларда ишлатилади. Индий антимонид InSb жуда яхши яримүтказгич; унинг электр ўтказувчанлиги инфрақизил нурлар таъсирида ўзгаради. Шунинг учун индий антимонид инфрақизил детекторларда (яъни қоронғида иссиқ жисмларни аниқловчи асбобларда), InAs — индий арсенид, инфрақизил детекторларда ва магнит майдонининг кучланишини ўлчайдиган асбобларда, индий фосфид квант генераторлар, қуёш батареялари, транзисторлар ва бошқа асбоблар учун, индийнинг селенли бирикмаси фотоэлементлар учун ишлатилади. Германийга озроқ индий қўшилса германийнинг яримүтказувчанлик хосаси тубдан яхшиланади.

XI.6. ТАЛЛИЙ – ТІ

Табиий таллий таркибидағи барқарор изотоплари ^{203}Tl (29,50%) ва ^{205}Tl (70,5%) маълум. Электрон конфигурацияси. KLMN $5s^25p^65d^06s^26p^1$.

1861 йилда Крукс теллур излаб Герцдаги сульфат кислота ишлаб чиқариладиган заводнинг кўрошин камера-ларидан чиқадиган балчиқни спектроскоп ёрдамида текшириди; бу спектрда ўша вақтга қадар номаълум бўлган равшан яшил чизиқлар борлигини кузатди; спектрни син-чиклаб текшириш натижасида бу яшил чизиқларнинг янги элементга мансублиги аниқланди ва бу элементга таллий номи берилди (юонча «таллос» — «яшил новда» сўзидан олинган).

Таллий жуда тарқоқ элемент. Таллий минераллари кўрошин, рух, суръма, мис, темир рудалари билан биргаликда, баъзан кадмий тузлари ва слюдалар билан бирга учрайди. Таллийнинг ^{207}Tl ва ^{210}Tl изотоплари табиий радиоактив элементларнинг емирилиш маҳсулотларида бўлади. Таллий минераллари қуйидагилардан иборат: **лорандит** TiAsS^2 , **круказит** — ($\text{Cu, Ag, Tl}^2\text{Se}$) 1956 йилда Ўзбекистонда топилган янги минерал авиценнит $3\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (бу минерал Ўзбекистонда топилганлиги учун машҳур ўзбек олими Абу Али ибн Сино номига қўйилган). Унинг таркибидан 79,52% Ti_2O_3 бор. Кўпинча индий ва галлий учрайдиган жойларда таллий ҳам учрайди.

Олиниши. Таллий олиш учун рух, кўрошин сульфидлар ёнганида ҳосил бўладиган чангдан хомашё сифатида фойдаланилади. Бу чангни иссиқ сувда эритиб, сўнгра унга рух тъисир эттириб кадмий ва таллий аралашмаси чўқтирилади. Таллий олиш учун унинг хлоридни сульфатига айлантирилади ва ҳосил бўлган эритма электролиз қилинади.

Хоссалари. Металл ҳолидаги таллий физик хоссалари жиҳатидан кўрошинга ўхшайди, у кулранг қаттиқ металл. Таллий пластик модда. У ҳавода (галлий ва индийдан фарқ қилиб) барқарор эмас, тезда оксидланади; таллий(I) бирикмалари ишқорий металларнинг бирикмаларига ўхшайди; таллий(III) бирикмалари эса алюминий бирикмаларини эслатади. Таллий ҳавода оксидланганида Ti_2O ва Ti_2O_3 лар ҳосил бўлади. Таллий сувга тъисир этганида водород ажратиб чиқарди, нитрат кислотада яхши, хлорид кислотада ёмон эрийди, чунки кам эрувчан TiCl ҳосил бўлади; сульфат кислотада ҳам ёмон эрийди. Суюлтирилган ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Таллий галогенлар билан одатдаги ҳароратда реакцияга киришади. У ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан кумушга ва кўрошинга ўхшайди. Масалан, таллий хлорид худди кумуш хлорид каби сувда ёмон эрийди; таллийнинг йодид, сульфид, хромат ва оксида рангдор. TiF сувда яхши эрийди; TiCl , TiBr , TiI сувда ёмон эрийди. Таллий сувдаги эритмаларда аммиакли комплекс ҳосил қилмайди, бу хосаси билан таллий кўрошинга ўхшайди. Унинг бирикмалари заҳарли.

Таллий қаттиқ ҳолатда α - ва β -шакл ўзгаришлар ҳосил қиласи. Ti 232°C да β -таллийга ўтади.

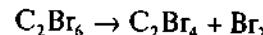
XI.7. АНОРГАНИК МОДДАЛАРГА ХОС ЗАНЖИР, ҲАЛҚА ВА КАТАК ТУЗИЛИШИГА ЭГА БЎЛГАН МОДДАЛАР (КЛАСТЕРЛАР)

XI.7.1. Занжир туридаги анорганик бирикмалар (катенлар)

Углерод бирикмаларига хос бўлган узун занжирли бирикмалар ҳосил қилиш даврий системадаги бошқа элементларга шундай даражада хос эмас. Кремний кўп жиҳатдан углеродга ўхшашиб бўлса ҳам унинг гидриди — силиланларнинг умумий формуласи $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ бўлган узун занжирли бирикмаси термодинамик жиҳатдан турғун бўлиши керак эди. Алканларда бундай бирикмаларнинг турғун

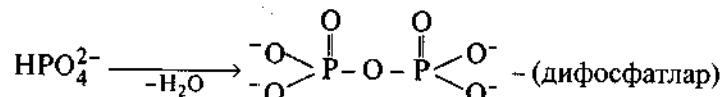
бўлишига уларнинг активланиш энергиялари юқори ва шу сабабли кинетик жиҳатдан инерт бўлишига олиб келади. Полисиланларда n -энг кўти билан 8 га этиши аниқланган. Силанлардаги водород атомлари ўлчами каттароқ бўлган ўринбосар билан алмаштирилганда моддалар турғунлигининг юқорилашишига қўйидаги далилларни келтирсак бўлади:

Si_2Br_6 265 °C да парчаланмасдан ҳайдалади, лекин C_2Br_6 200 °C да парчаланади:



Германий-қалай-қўрғошин қаторида гидридларнинг турғунлиги кескин камайиб боради.

Аралаш атомли гетерокатенлар анорганик кимёда **гомокатенларга** кўра кўпроқ учрайди. Масалан, оддий термик дегидратланиш жараённада оксокислоталар, тузларнинг анионлари гетерокатенларга айланади:

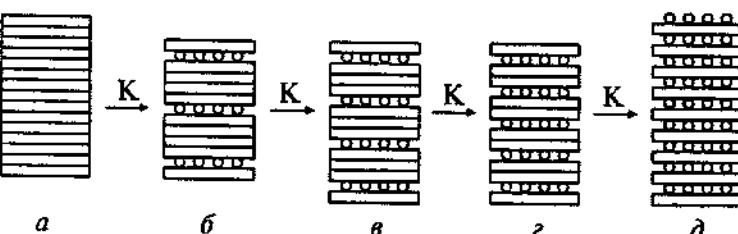


Бундай жараённи бошқача усулда ҳам амалга ошириш мумкин:



Кремний бундай бирикмаларни кўплаб ҳосил қиласди, улар ҳакида VI.3.4-қисмга қаранг:

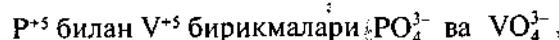
Оддий қават-қават структурага эга бўлган графит қатламлари орасидаги масофа (0,335 нм) углероднинг радиусидан икки баробар катта, қатламлар орасидаги тортищув кучи жуда заиф бўлгани сабабли қатламлар орасига бошқа «мехмон» зарачалар (масалан, калий) сингиб кириб KC_x ва бошқа мураккаб таркибли фазаларни юзага келти-



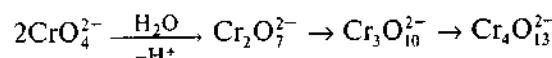
XI.1-расм. Графит қатламлари орасига калий атомларининг сингиб кириши натижасида клатратларнинг ҳосил бўлиши.

риб чиқаради (XI.1-расм). Графитда қатламлар орасидаги масофа катталашади (0,502 нм), металл ионланган ҳолатга ўтади ва эркин электронлар электр оқимини ўтказувчи юнада пайдо бўлади. Клатратларнинг яна бир тури — **гилтупроқ** [таркиби $(\text{Na}_2\text{Al}_{12})\text{O}_{34}$] сунъий усулда олинадиган натрий ионига бой бўлган $(\text{Na}_{2,58}\text{Al}_{21,81})\text{O}_{34}$ ўзининг таркибидаги Na^+ ни ишқорий металлар иони (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ва бошқа катионлар (NH_4^+ , H_3O^+ , Tl^+ , Ga^+ , NO_3^-) га алмаштира олади.

Изополианионлар кўпинча айни группачадаги металл-масларнинг энг юқори оксидланиш даражасига ўхшашиблик металларнинг бирикмалари иштирокида ҳосил бўлади, масалан:



Бундай маҳсулотларнинг олигомерланиши осон сув молекулаларни йўқотиш натижасида ҳосил бўлади:



Олигомер таркибидаги металл ионлари миқдорининг ўзгариб боришини ионлар радиуси билан боғлиқлигини қўйидаги қаторлар таққослаш билан кўриш мумкин (ионлар радиуси, нм ҳисобида):

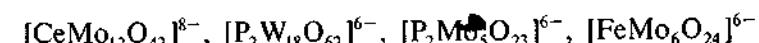


$\text{Ta}^{+5}(0,064)$; уларга мос келадиган полианионлар таркиби

қўйидагича бўлади: $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$,

$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ва $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

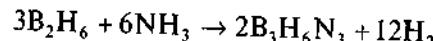
Гетерополианионлар таркибида икки хил марказий атом иштирок этган ҳолда юзага келиб чиқади. Бундай бирикмалар таркиби Э:Э = 1:12 га жавоб беради:



Бундай гетерополианионларнинг ҳосил бўлиши фосфор ва мишъякнинг сифат ва миқдор анализидага катта аҳамиятга эга.

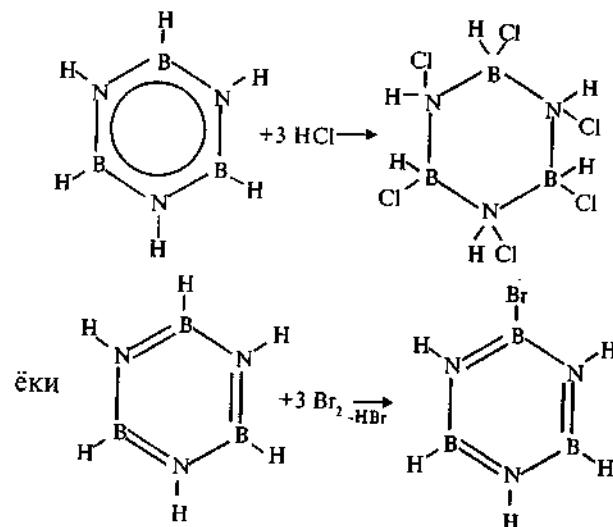
XI.7.2. Ҳалқа тузилишига эга бўлган бирималар

Ҳалқа тузилишига эга бўлган модда — боразин 1926 йилда аммиак билан дигоран аралашмасини қиздириб олинган:

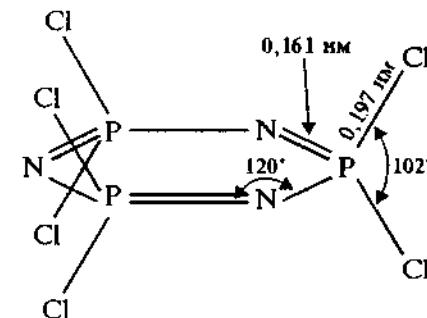


унинг фазовий тузилиши 339-бетда келтирилган.

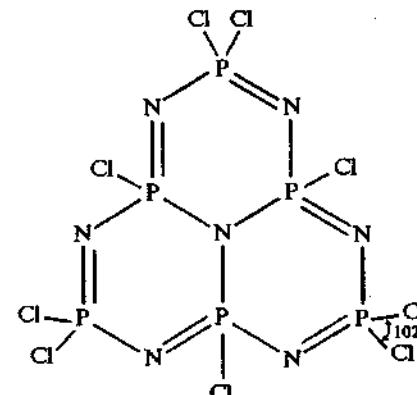
Бу молекулада B ва N атомларининг электрмандийлиги фарқи ҳисобига азот атомида манфий заряд зичлиги каттароқ, борда эса мұсбат заряд түрлөндөриши ва борнинг электрофиль, азотнинг нуклеофиль хусусиятга эга бўлган заррачалар билан бирекишини осонлаштиради:



Фосфазенлар PCl_5 нинг NH_3 билан реакцияси асосида таркиби тахминан $(\text{PN}_2\text{H})_n$ ёки $(\text{PCl}_2)_n\text{N}_n$ бўлган ҳалқа тузилишига эга. Охирги биримада n -қиймати 3-8 бўлиши аниқланган. Моддадаги хлор ўрнида бром ҳам бўлиши мумкин, лекин йод тутган бирималар олинмаган.



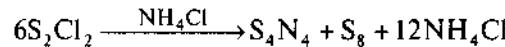
Таркиби $\text{P}_6\text{Cl}_9\text{N}$, бўлган ҳалқа полимерининг тахминий тузилишини қуидаги тасвирлаш мумкин.



Полифосфазенлар $(\text{PCl}_2\text{N})_n$, N_n ни $(\text{PCl}_2)_n\text{N}_n$ дан қиздириб таркибида $n \sim 15000$ гача бўлган ҳосиллари олинган, бундай моддалар органик эритувчиларда эрийди, лекин гидрофоблик хусусияти яхши бўлар экан. Молекула таркибидаги хлорни алкокси группаларга алмаштирилганда гидрофоблик хусусияти янада ортиши бундай бирималардан тиббиётда фойдаланиш имкониятини очади.

Анорганик ҳалқали бирималар орасида $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, каби бирималар ва уларга ўхшаш $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$, $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$, бирималар ҳам ҳалқа кўринишига эга бўлган тузилиши аниқланган. Олтингурут(VI) оксидининг α -тримери полиморф, β -тримери узун толасимон тузилишга эга бўлса, унинг γ -тримери эса ҳалқа кўринишидаги қаватлардан ташкил топган.

Олтингүрт хлорид S_2Cl_2 органик эритувчиларда NH_4^+ билан қыздырылғанда S_4N_4 га айланади:



Бу модда ҳавода түрғун, зарба таъсирида портлайди. Биң хил атомлардан ташкил топған гомохалқали бирикмалай қаторига органик эритувчиларда мавжуд бўлган S_6 , S_7 , в. қаттиқ ҳолатдаги S_8 ларда ташқари кучли кислотали эрит маларда ҳосил бўладиган X_m^{n+} таркибли S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Te_4^{4+} , Te_6^{2+} , S_4^+ , S_8^{2+} , S_{16}^{2+} , Sb_8^{2+} , Te_6^{2+} ионларни келтириш мум кин. Se_8^{2+} икки ҳалқали бўлиб, икки ҳалқа учун умуми ғултаган боғ (0,284 нм) дан қолган боғлар (0,230—0,236 нм) қисқалиги кузатилади.

XI.7.3. Катак кўринишига эга бўлган бирикмалар

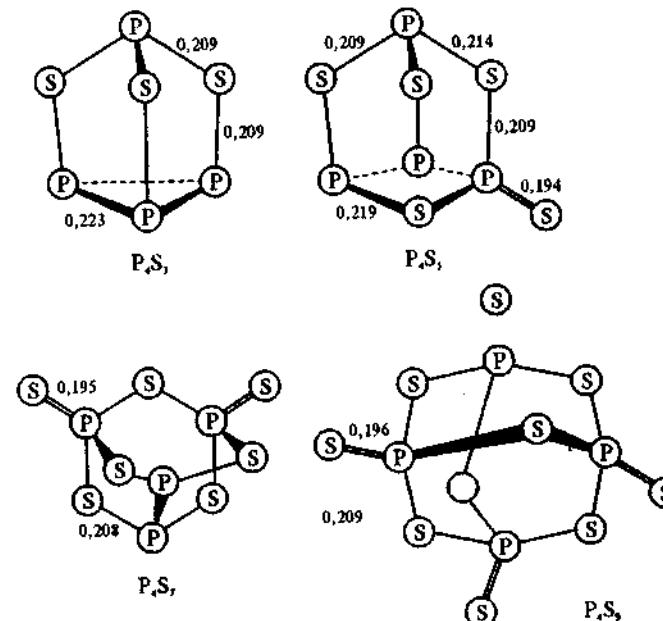
Улар юқорида кўриб ўтилган клатратларга ўхшаш бўлади. Бундай бирикмалар қаторига тетрафосфор (P_4) (P_4O_6 в. P_4O_{10}) киради. Шундай бирикмалар P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 ва P_4S нинг фазовий тузилиши қўйидаги расмда келтирилган Мишъякнинг As_4S_4 ва As_4S_6 бирикмалари ҳам катаксимои тузилишига эга.

Катак кўринишига эга бўлган бирикмаларни уч гурӯҳ бўлиш мумкин:

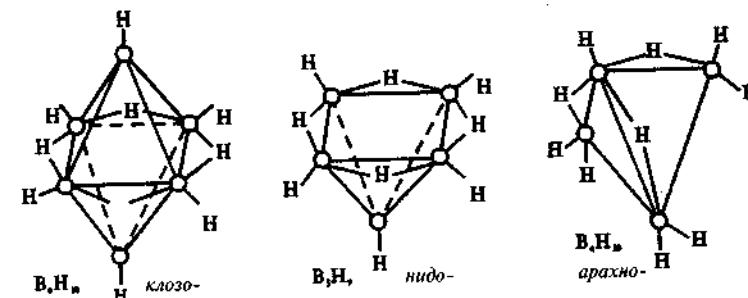
1. **Клоzo** (ёпиқ) бирикмалар
2. **Нидo** (қисман очиқ, қуш ийисимон) бирикмалар
3. **Араҳно** (ўргимчак тўри симон) бирикмалар

Қўйида боранлар учун шундай бирикмалар тузилиши келтирилган. B_6H_{10} ёпиқ катак бирикма эканлиги унинг та чўққисидаги бор атомларидан фақат бири битта водород атоми (экзо-водород) билан бириккан, қолганлари эса икки бор атомларини бирлаштириб турувчи (эндо-водород) кўпrik ҳосил қилувчи атомлардир.

Октаэдр тузилишига эга бўлган B_6H_{10} молекуласида чўққидаги бор атоми чиқаруб ташланган ҳолга жавоб берадиган молекула қуш уясини эслатади, уни биз тетрагонал пирамида кўринишида тузилган десак ҳам бўлади (бундай вазият пентагонал пирамида ҳолида ҳам C_6H_{10} да ҳам кузатилади).



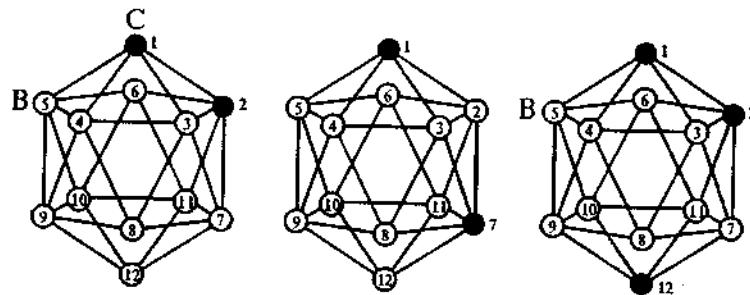
Клоzo — бирикмадан иккита бор атоми чиқаруб юборилганда ҳосил бўладиган шакл **араҳно** турга тааллукли бўлиб, унинг бошқа турини пентaborан B_5H_{11} да ҳам кузатиш мумкин:



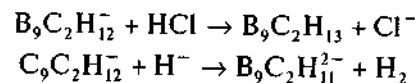
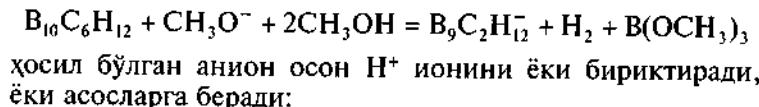
Карборанлар боранлардаги иккита BH^- группасини ўрнига иккита CH группа алмаштирилганда, масалан, $B_{12}H_{12}^-$ дан $B_{10}C_2H_{12}$ га ўтилганда, бошланғич ва охирги маҳсулот изоэлектрон хусусиятга эга бўлади. $B_{10}C_2H_{12}$ молекула

лекуласининг фазовий тузилиши уч хил бўлади, уларни номлари: 1,2—дикарба-клюзо-додекаборан (*орто*-изомер), бў модда 450 °C да (*мета*— изомер) — 1,7 маҳсулот, 620 °C ларда учинчи маҳсулот—1,12 (*пара*—изомер) ҳосил бўлади.

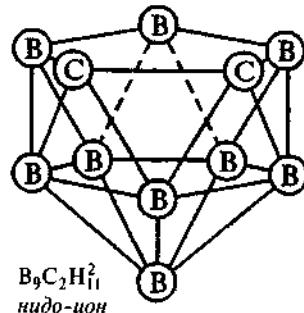
Келтирилган структур формуаларда иккита углерод атомининг ўзаро жойлашиши фарқ қилиши ҳисобига 1,2; 1,7 ва 1,12 изомерлар ҳосил бўлиши куйида яққол кўрсатилган.



Клюзо — бирикма CH_3O^- билан реакция натижасида 1,2—дикарба-клюзо-додекаборанга айланади:



Охирги ионга карболлид иони деб ном берилган, у **нидо**—тузилишга эга. Бу ион циклопентадиенил иони каби *п-лиганд* сифатида карболлид комплекслар ҳосил қиласи (формулада фақат В ва С атомлари акс эттирилган).



XI.7.4. Металлар кластерлари

Биринчи марта XX аср бошида Hg_2Cl_2 да металл-металл боғланишга эга бўлган димер табиатли бирикмаларга аҳамият берилди, бундай бирикмаларда металл атомининг

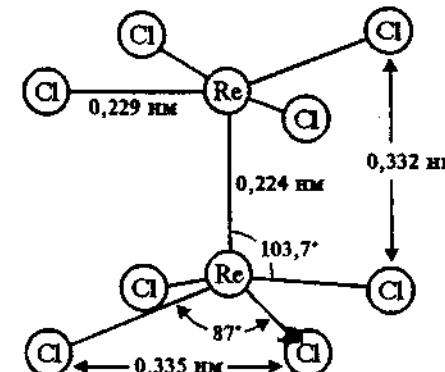
ядроси **кластер ядро**, бирикмаларнинг ўзлари эса **кластерлар** деб аталади. Бундай бирикмалар кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва уларга ўхшашлар, ҳамда органик лигандлар ёки галогенид комплекслар орасида кўплаб учрайди.

Бундай бирикмаларни ҳосил қиласи металлар одатда паст оксидланиш даражасига эга бўлади, шу сабабли уларда электрон булатининг зичлиги бирикмадаги ҳамма атомлар бўйича делокаллашган (тақсимланган ёки тарқалган) бўлади, унинг кимёвий боғ табиатини молекуляр орбиталяр назарияси асосида талқин этиш мумкин.

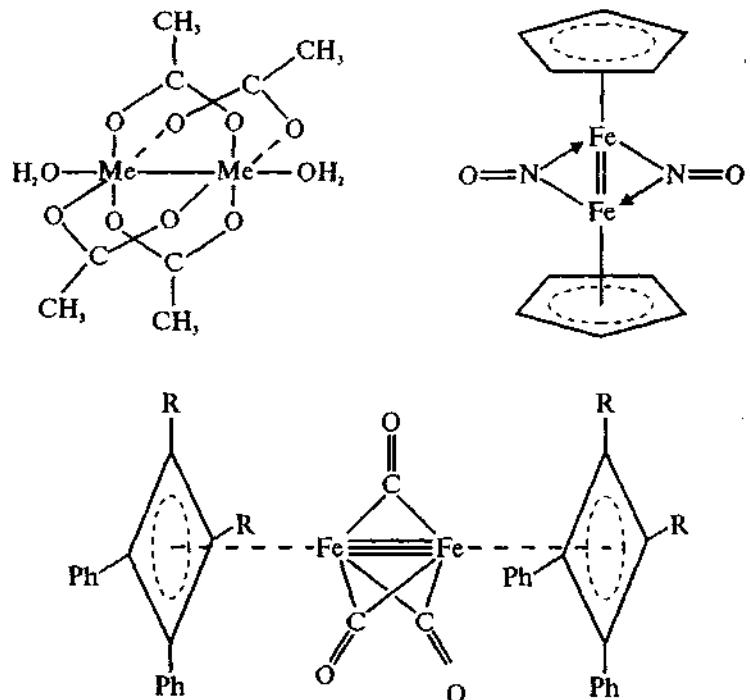
Кластер ҳосил қиласидаги атомлар учун атомланиш энергияси юқори, яъни суюқданиш ва қайнаш температуралари юқори бўлган Zr, Nb, Vo, Tc, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Jt ва Pt металларга хосдир.

Кластерга ўзак ҳосил қиласида атомлар сонига қараб мисоллар келтирамиз.

Икки ўзакли кластерларга мисол тариқасида октахлордиренат(III) ионини тузилиши XI.2-расмда акс эттирилган. Икки ўзак орасидаги масофа яхлит. Re металлдаги атомлар аро масофа (0,275 нм) дан қисқароқ. Бу масофа иккита хлор ионининг Ван-дер-Ваальс радиуси (0,340—0,360 нм) дан кичик бўлгани сабабли хлор атомлари кубнинг чўққиларида эмас, квадрат антипризма чўққиларида жойлашган. Шундай кластерлар қаторига



XI.2-расм. $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{3-}$ анионининг фазовий тузилиши.



XI.3-расм. 1, 2 ва 3 та боғ воситсида боғланган икки ўзакли бирикмалар.

[Mo₂Cl₈]⁴⁻, [Re₂(CH₃COO)₂Cl₄], [Re₂(CH₃COO)₄Cl₂], [Mo₂(CH₃COO)₄] лар киради. Бундай бирикмаларда (масалан, иккита рений атоми орасида) металлар аро d_{z^2} -ва p_z -орбиталлар қоллашади (σ -боғ), d_{x^2} -ва d_{xy} -орбиталларнинг d_x-d_y -қолланишида 2 та π -боғланиш қатнашади. Яна қолган d_{xy} -орбиталлар орасидаги қоллаш натижасида δ -боғ ҳам қатнашади, жаъми бўлиб Re--Re боғланишида тўрт каррали боғ пайдо бўлади. Тажрибаларда аниқланишича [Re₂Br₆]²⁻ да бу боғланиш энергияси 408 кЖ га teng экан.

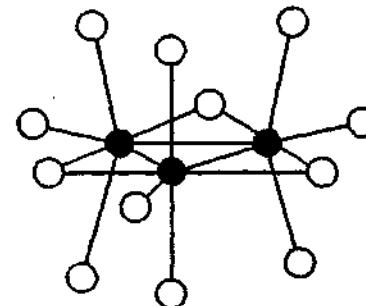
Икки ўзакли бирикмаларни IV давр элементларидан Cu ва Cr [Me₂(H₂O)₂(CH₃COO)₄] (бу бирикмаларда Me--Me ягона боғ орқали боғланган, темир ва родий учун иккита ва учта боғ орқали боғланган икки ўзакли бирикмалар маълум (XI.3-расм).

Уч ва тўрт ўзакли кластерлар орасида чуқур тадқиқот қилинган бирикмалардан рений (III) хлориднинг тўқ-бинафша рангли ($t_{\text{фигок.}} = 257^\circ\text{C}$, $t_{\text{жами.}} = 327^\circ\text{C}$, $\Delta H = -264 \text{ кЖ}$) тримерини айтиб ўтиш мумкин. Бу бирикмада Re-Re оралиқ масофаси 0,248 нм бўлиб, унда учта атом бир текисликда учбуручак ҳосил қилиб жойлашган (XI.4-расм). Бу структурадаги металл-металл боғланиш яхлит металл ҳолдаги рений атомлари орасидаги масофадан кўра қисқароқ, яъни кластердаги ўзак ҳосил қилувчи атомлар боғланиши анча мустаҳкам бўлади.

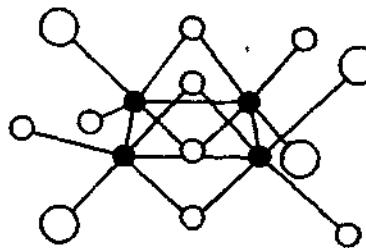
Бу бирикмаларда ҳар бир Re атоми тўрттадан электрон ҳисобига қўшини атомлар билан қўш боғлар ҳосил қиласди.

ReCl₃ концентрангган хлорид кислотада [Re₃Cl₁₂]³⁻ ионини ҳосил қиласди, бундай ионларда Cl⁻ иони бошқа галогенид ионлари билан аралаш галоидли бирикмалар ҳосил қила олади.

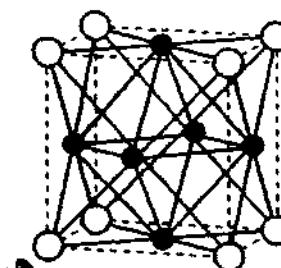
Тўрт ўзакли кластерларга Mo₄Cl₈(R₃P)₄ ни мисол тариқасида келтириш мумкин (XI.5-расм), унда Mo-Mo оралиғида якка ва учбоғлар ҳосил бўлади. Молекуладаги тўрта хлор атоми кўпприк вазифасини бажарса, қолган тўртаси монодентат лиганд ҳолида тўрта молибден атомига бириккан. Тўртала алкилфосфин группалари қўшини молекулаларга нисбатан *транс*-ҳолатда жойлашган.



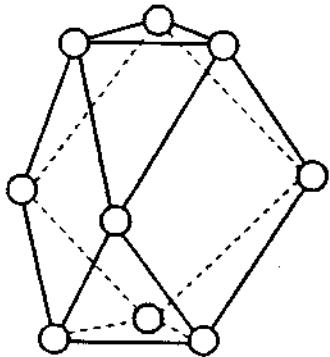
XI.4-расм. Уч ўзакли [Re₃Cl₁₂]³⁻ анионнинг тузилиши.



XI.5-расм. Тўрт ўзакли молибден кластерининг тузилиши.



XI.6-расм. Олти ўзакли [Mo₆Cl₈]⁴⁺ катионнинг тузилиши.



XI.7-расм. $[Bi_9]^{5+}$ катиони тригонал призмасининг тузилиши.

Ниобий ва танталнинг бирикмаларида 12 та галоид ионлар октаэдр қирраларида жойлашади. Бундан ҳам муракаброқ бўлган $[Bi_9]^{5+}$, $[Ge_9]^{2-}$, $[Ge_9]^{4-}$, $[Pb_9]^{2-}$, $[Pb_9]^{4-}$ ва $[Sn_9]^{3-}$, полиион бирикмаларни ҳосил қилиш учун бундай металларнинг ишқорий металлар билан қотишмаларини амиакда эритиш натижасида ҳосил қилган. Мисол тариқасида $[Bi_9]^{5+}$ катионининг тузилиши XI.7-расмда келтирилган. Юқорида айтиб ўтилган галоген ионини тутган металл кластерларидан ташқари кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва бошқа ўхшашибирикмалар кўплаб синтез қилинган.

XII боб ЁНАКИ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

XII.1. ДАВРИЙ СИСТЕМА ЁНАКИ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Ёнаки группача элементлари жумласига катта даврларнинг d - ва f -элементлари киради. Улардан d -элементлар ҳар қайси катта даврда s - ва p -элементлар орасидаги 10 катақни банд қиласи. d -элементларнинг умумий сони 33 та: IV—VI даврларда 10 тадан, VII даврда 3 та. Уларни оралиқ металлар деб ҳам юритилади. d - ва f -элементларга оид куйидаги умумий қонуниятлар мавжуд.

1. Бир элементдан иккинчи элементга ўтганда қўшилиб борадиган 1 электрон d -элемент атомининг сиртқи поғонадан битта ичкари $[(n-1)d]$ поғонага жойлаша боради.

Юқорида кўриб ўтилган бирикмалардан ташқари бир неча хил мураккаб таркибига эга бўлган кластерлар ҳам олинган.

Октаэдр тузилишига эга бўлган $[Mo_6Cl_8]Cl_4$, $[Nb_6X_{12}]^{2+}$, $[Ta_6X_{12}]^{2+}$ (бу бирикмаларда $X = Cl$, Br) кластерларда металл атомлар октаэдрнинг чўққиларида, галоген ионлари эса октаэдр ташқарисидаги кубнинг чўққиларида, жойлашади (XI.6-расм). Куб эса оддий ёки антикуб ҳолида бўлиши мумкин.

2. d -элементларда валент орбиталлар вазифасини энергиялари яқин бўлган тўққизта орбитал [битта ns -, учта pr -ва бешта $(n-1)d$ -орбитал] бажаради.

3. d -элементларнинг сиртқи поғонасида 1 ёки 2 ns -электрон бўлиб, қолган валент электронлар $(n-1)d$ -орбиталларга жойлашади. Шунга кўра, d -элементларнинг кимёвий хоссалари сиртқи ва сиртқидан битта ичкариги поғоналарга жойлашган электронлар сонига боғлиқ.

4. Барча d -элементлар ўзгарувчан оксидланиш даражаларини намоён қиласи. Шу сабабдан уларнинг бирикмалари кислота-асос ва оксидловчи-қайтарувчи хоссалар жиҳатидан бир-биридан фарқ қиласи. d -элементлар энг юқори оксидланиш даражасини намоён қилганларидагина улар билан айни группанинг бош группачасидаги элементлари орасида ўхшашибирикмалар кузатилади.

5. d -элементлар комплекс бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятига эга. Бу бирикмаларда уларнинг координацион сонлари 2, 4, 6 ва ундан ортиқ бўлиши мумкин.

6. f -элементлар ҳам оралиқ элементлар жумласига киритиш мумкин. Улар икки туркумда маълум. биринчиси $4f$ -элементлар ёки **лантаноидлар** бўлиб, V даврда лантандан кейинги 14 та катақни эгаллайди. Иккинчиси $5f$ -элементлар ёки **актиноидлар**. Улар VII даврда актинийдан кейинги 14 та ўринни эгаллайди. Ҳаммаси бўлиб f -элементлар сони 28 та. Улар металлар жумласига киради.

7. Ҳар қайси туркум атомларининг электронлар билан банд этилишига қараб икки туркумчага бўлинади. Масалан, лантаноидлар туркумида Ce дан Gd гача бўлган биринчи етти элемент — **церий туркумчасини** ташкил қиласи. Бу туркумчада бир элементдан иккинчи элементга ўтилганда $4f$ -орбиталга биттадан электрон қўшилади. Иккинчи туркумчада Tb дан Lu гача бўлган етти элементни ўз ичига олади. Уни **тербий туркумчаси** дейилади. Уларнинг атомларида $4f$ -орбиталларга аввалги 7 тадан ташқари яна биттадан электрон қўшилиб боради.

Лантаноид атомларининг валентлик ҳолати асосан уларнинг таркибида $5d^16s^2$ -электронларга боғлиқ. Шунинг учун лантаноидлар асосан уч валентли бўлади. Лекин лантан, гадолиний ва лютецийга яқин жойлашган элементлар ўзгарувчан валентликка эга. Масалан, Ce уч ва тўрт

IV давр оралиқ металларининг баъзи хоссалари

| Z | Электрон конфигурация | I ₁ , В | I ₂ , В | I ₃ , В |
|----|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| 20 | Ca [Ar] 3d ⁰ 4s ² | 6,11 | 11,87 | 51,21 |
| 21 | Sc [Ar] 3d ¹ 4s ² | 6,56 | 12,80 | 24,80 |
| 22 | Ti [Ar] 3d ² 4s ² | 6,82 | 13,58 | 27,60 |
| 23 | V [Ar] 3d ³ 4s ² | 6,74 | 14,21 | 29,30 |
| 24 | Cr [Ar] 3d ⁵ 4s ¹ | 6,765 | 16,50 | 31,00 |
| 25 | Mn [Ar] 3d ⁵ 4s ² | 7,435 | 15,64 | 33,70 |
| 26 | Fe [Ar] 3d ⁶ 4s ² | 7,90 | 16,18 | 30,60 |
| 27 | Co [Ar] 3d ⁷ 4s ² | 7,87 | 17,06 | 33,50 |
| 28 | Ni [Ar] 3d ⁸ 4s ² | 7,635 | 18,15 | 35,20 |
| 29 | Cu [Ar] 3d ⁹ 4s ¹ | 7,726 | 20,29 | 36,80 |
| 30 | Zn [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² | 9,394 | 17,964 | 39,70 |

Бу жадвалдан кўрамизки, I₂ мис учун энг катта қийматга эга. Шу сабабдан Cu⁺ ион юқоридаги қатор элементларининг бир зарядли ионларига қараганда анча барқарор.

I₃ қийматларининг катталигига мувофиқ IV давр оралиқ металларини куйидаги қаторга жойлашириш мумкин:

Sc, Ti, V, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Ca

Бундан кўрамизки, қатордаги барча элементлар орасида Sc ўзидан уч электронни осон йўқотади. Шу сабабдан Sc икки зарядли ион ҳосил қилимайди. I₃ никель, мис ва айниқса Zn учун энг юқори қийматларга эга. Шунга асосласаниб, Ni²⁺, Cu²⁺ ионларини оксидлаш қийин, Zn³⁺ га мувофиқ келадиган биронта бирикма йўқ деб холоса чиқараоламиз.

Са учун I₁ билан I₃ орасида катта фарқ кўзга ташланади. Бинобарин, кальций фақат иккига тенг оксидланиш даражаси намоён қиласди; унинг оксидланиш даражаси учга тенг бўлаолмайди. Кальций фақат икки валентли бўла олади. Кальцийдан кейинги (яъни оралиқ) металлар ўзгарувчан валентликлар намоён қиласди. Бунинг сабаби шундаки, оралиқ металларда тартиб рақам Z ортуви билан I

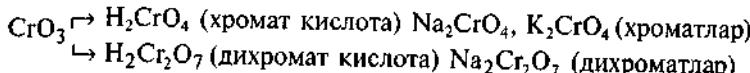
валентли бўлади, чунки унинг 4f-холатдаги бир электрони 5d-холатга ўтиши мумкин.

8. Лантаноидлар қаторида церийдан лютецийга ўтган сари атом ва ионларнинг радиуслари кичиклашиб (лантаноид киришим) боради. Шунга ўхшаш ҳодиса актиноидлар туркумидаги (актиноид киришим) ҳам кузатилади.

9. Лантаноидлар қаторида 4f-орбиталларнинг аввал битта, кейин иккита электрон билан тўлиб бориши туфайли лантаноидлар қаторидаги оддий моддалар ва бирикмалар хоссаларида ички даврийлик ҳодисаси кузатилади.

10. Актиноидларнинг координацион сонлари 4—12 атрофида бўлади.

d-металл атомининг оксидланиш даражаси ортган сари унинг оксид ва гидроксидларининг асослик хоссалари заифлашиб, кислоталик хоссалари кучаяди. Масалан, CrO — асос хоссага эга, Cr₂O₃ — амфотер оксид, CrO₃ — кислоталик оксид. CrO₃ га иккита кислота (бинобарин, икки хил туз) мувофиқ келади:



Ёнаки группача элементларида ядронинг заряди ортган сари d-металлнинг кимёвий активлиги кўпинча пасаяди. Масалан, олтин кимёвий активлик жиҳатидан мисга қарангандаги бирмунча орқада туради.

Барча (*nd¹⁰*-элементлардан ташқари) d-металларнинг бирикмалари (оксид, туз, комплекслари) ўзига хос рангга эга. Рангларнинг ҳосил бўлиши бу элементлар атомларида бўш d-орбиталлар борлиги билан изоҳ қилинади. Электрон бир d-орбиталдан бошқа бўш d-орбиталга нур квант энсргияси ютилганда ранг пайдо бўлади. d-элементлардан марганец, темир, кобальт, мис, рух, молибден, ванадий, хром, никель элементларнинг комплекс бирикмалари ферментлар таркибига киради. Шу сабабдан бу элементларни биоген элементлар жумласига киритиш мумкин.

Мисол тариқасида IV даврнинг оралиқ металларини кўриб чиқамиз. Улар жумласига Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ва Zn киради. Қиёслаб кўриш мақсадида Ca ни ҳам четда қолдирмаймиз. Куйидаги XII. I-жадвалда IV давр оралиқ металларининг тартиб рақамлари, электрон конфигурациялари ва биринчи, иккинчи ҳамда учинчи ионланиш потенциаллари (I₁, I₂, I₃ лар) келтирилган.

ларнинг қийматлари деярлик текис ўзгаради (уларнинг кўпларида I_1 , билан I_3 орасидаги айирма деярлик бир хил қийматга эга).

Ионнинг оксидланиш хоссаси I лар қийматларидан ташқари, яна ионни қандай заррачалар қуршаб турганига ҳам боғлиқ. Масалан, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ ни ионни қайтариш анча қийин. Бу мисолдан кўрамизки, Co^{3+} ионининг барқарорлиги уни қуршаб турган лигандлар табиатига боғлиқдир. Айниқса, ҳолат табиатига эга бўлган лигандлар барқарор комплекслар ҳосил қиласди.

Оралиқ металлар бошқа металларга қараганда ковалент боғланиш ҳосил қилишга кўпроқ мойил бўлади. Шу сабабдан оралиқ металларнинг комплекс бирикмалари кўп учрайди.

XII.1.1. IV давр оралиқ d -элементларнинг физик хоссалари

Бу элементларнинг ҳаммаси эркин ҳолатда ялтироқ, иссиқлик ва электр оқимини яхши ўтказадиган металлардан иборат. Уларнинг зичликлари, атом радиуслари, суюқланиш ва қайнаш температуралари ионланиш потенциаллари (I_1 , I_2 , I_3), электрод потенциаллари E° ва электрон конфигурацияси XII.2-жадвалда келтирилган. Солиштириб кўриш мақсадида кальцийнинг ана шу хоссалари ҳам келтирилган.

Бу жадвалдан кўрамизки, Sc дан Zn га ўтиш тартибида оралиқ d -элементлар атомларининг радиуслари (рухники қисман катталигини эътиборга олмаганда) бир текисда ўзгариб кичиқлашиб боради, чунки давр чегарасида элементларнинг ядро зарядлари ортган сари электрон поғоналар ядрога кўпроқ тортилади. Металларнинг суюқланиш температуралари (баъзи истисноларни назарга олганда) Sc дан Zn га томон пасайиб боради. Металларнинг стандарт электрод потенциалларининг манфий қийматлари Sc дан Zn га ўтган сари катталашиб боради (лекин мис учун бу қиймат 0,34 В га teng).

Металларда ионланиш потенциаллар I_1 , I_2 ва I_3 нинг қийматлари асосида уларнинг валентлиги ва кимёвий хоссалари ҳақида жуда ишончли хуносалар чиқариш мумкин. Масалан, кальцийни олайлик: унинг биринчи ва иккинчи ионланиш потенциаллари деярлик бир-бирига яқин ($I_1=6,133$ В, $I_2=11,87$ В), лекин учинчи ионланиш потен-

IV элементларнинг базози мухими хоссалари

| | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Зичлик, $\Gamma \cdot \text{см}^{-3}$ | 1,54 | 2,99 | 4,5 | 5,95 | 7,19 | 7,44 | 7,87 | 8,84 | 8,91 | 8,94 | 7,14 |
| Атом радиуси, нм | 0,197 | 0,161 | 0,146 | 0,134 | 0,127 | 0,130 | 0,126 | 0,125 | 0,126 | 0,128 | 0,139 |
| Суюқланиш температураси, $^{\circ}\text{C}$ | 847 | 1539 | 1668 | 1900 | 1875 | 1244 | 1536 | 1493 | 1453 | 1083 | 419,7 |
| Қайнаш температураси, $^{\circ}\text{C}$ | 1470 | 2832 | 3169 | 3400 | 2680 | 2080 | 2870 | 2960 | 2910 | 2600 | 908,4 |
| НЭМ | 1,0 | 1,3 | 1,5 | 1,6 | 1,6 | 1,5 | 1,8 | 1,9 | 1,9 | 1,9 | 1,6 |
| Ионланиш потенциаллари, В | | | | | | | | | | | |
| I_1 | 6,133 | 6,82 | 6,74 | 6,8 | 7,4 | 7,89 | 7,87 | 7,63 | 7,726 | 7,726 | 9,394 |
| I_2 | 11,87 | 12,80 | 13,58 | 15,73 | 16,5 | 15,64 | 16,18 | 17,06 | 18,15 | 20,29 | 17,331 |
| I_3 | 51,21 | 24,75 | 27,5 | 30,31 | 31,0 | 33,7 | 31,6 | 33,50 | 35,20 | 36,80 | 39,670 |
| Электрод потенциали, E° (Er^2/Er), В | | | | | | | | | | | |
| | -2,866 | -2,077 | 1,628 | -0,835 | -0,744 | -1,18 | -0,44 | -0,277 | -0,25 | -0,34 | -0,763 |
| Тартиб раками | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
| Электрон конфигурацияси | $[Ar]3d^4s^2$ |

циали ($I_1=51,21$ В) жуда катта фарқ қиласи. Шу сабабдан кальций ҳеч қачон уч валентли бўлаолмайди. Мис ва рух металларида ҳам I_1 , ниҳоятда катта бўлганидан бу элементлар ҳам уч валентли бўлаолмайди.

Учинчи ионланиш потенциаллари қийматлари асосида бу жадвалда келтирилган элементларни қуидаги тартибида жойлаш мумкин:

Sc, Ti, V, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Ca

I_3 скандий учун энг кичик қийматга эга, бинобарин, унинг учинчи электронини атомдан чиқариб юбориш осон. Шу сабабдан скандийнинг оксидланиш даражаси +3 га тенгdir. Zn, Ni ва Cu учун I_1 , нинг қийматлари жуда катта. Шу сабабдан улар +3 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлиши қийин. Ni^{2+} ион ниҳоятда қийинчилик билан оксидланади. Мис асосан +2 ва +1 га тенг оксидланиш дараҷа намоён қиласи. Унинг уч валентли бирикмаси жуда ҳам нотурғун.

XII.1.2. Даврий жадвалнинг IIIБ группача элементлари

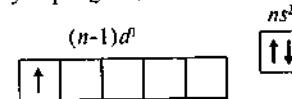
Даврий жадвалнинг IIIБ группачасига d -элементлардан скандий (Sc, $Z=21$), иттрий (Y, $Z=39$), лантан (La , $Z=57$), актиний (Ac , $Z=89$), f -элементлар туркумларидан лантаноидлар ($Z=58$ — 71) ва актиноидлар ($Z=90$ — 103) киради. Жъыми бўлиб IIIБ группачасида 32 та f -элемент мавжуд. Булар орасида фақат скандий кайносимметрик элементлар жумласига киради.

Бу элементлар кимёси кейинги йилларда батафсил ўрганилди; уларни бир-биридан ажратишнинг янги усуслари топилди ва бу элементларнинг қўлланиш соҳалари жуда кенгайиб кетди.

Скандий, иттрий фақат биргина изотопдан иборат: ^{45}Sc ва ^{89}Y . Улар табиатдаги скандий ва иттрийнинг 100% ини ташкил қиласи. Лантанда иккита изотоп бор: ^{139}La (табиий лантаннинг 99,911%) ва ^{138}La (у табиатдаги лантаннинг атиги 0,089% ини ташкил этади); лантаннинг иккичи изотопи радиоактив, унинг ярим емирилиш даври 10^{11} йил. Актинийнинг биронта ҳам барқарор изотопи йўқ. Унинг 10 та радиоактив изотопи маълум. Улардан энг барқарори ^{227}Ac бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 21,6 кун, 13 та лантаноиднинг барқарор изотоплари бор: фақат проме-

тийда ($Z=61$) битга ҳам барқарор изотоп йўқ. Тоқ рақамли лантаноидлар ($Z=63$ дан бошқа) нинг ҳар бирида фақат биттадан барқарор изотоп, жуфт рақамли лантаноидларнинг ҳар бирида эса 6—7 тадан барқарор изотоп мавжуд.

Скандий, иттрий, лантан, актиний атомларидаги $(n-1)d^ns^2$ электронлар — бу элементларнинг валент электронлари бўлиб, улар қуидагича жойлашади:



Уларнинг электрон конфигурациялари қуидагича:

Sc ($Z=21$) $KL\ 3s^23p^63d^14s^2$

Y ($Z=39$) $KLM\ 4s^24p^64d^15s^2$

La ($Z=57$) $KLM\ 4s^24p^64d^105s^25p^65d^16s^2$

Ac ($Z=89$) $KLMN\ 5s^25p^65d^106s^26p^66d^17s^2$

Бу элементларнинг кимёвий боғланишда иштирок этадиган валент электронлари сиртқи поғона (d^1s^2) электронларидир; уларнинг максимал валентлиги 3 га тенг. Скандийдан актинийга ўтганда электрон поғоналарнинг сони ортиши билан элементларнинг атом радиуслари бир оз катталашади, ионланиш потенциалларининг қиймати кичиклашади. Маълумки, агар атомнинг d -поғонасида электрон бўлса, атомдаги валент конфигурация бекарор бўлади; атомнинг ташқа поғонасида иккита s -электроннинг бўлиши айни элементда ишқорий-ер металлар хоссалари борлигини тушунтиришга асос бўлади. Бу элементлар атомларининг ташқи қаватида 3 та электрон борлиги туфайли, уларнинг оксидланиш даражалари +3 га тенг. Металл ҳолдаги актиний 1947 йилда эркин ҳолда олинган.

Қуидаги XII.3-жадвалда бу тўрт элементнинг баъзи хоссалари келтирилган. Скандий, иттрий, лантан ва актиний элементларнинг кимёвий активлиги жиҳатидан ишқорий ва ишқорий-ер металлардан кейинда туради. Лантан ҳавода тез оксидланади, у бензол остида сақланади. Скандийдан актинийга ўтганда атом радиуслари катталашади, уларнинг биринчи ионланиш потенциаллари шу сабабли кичиклашади.

Табиатда тарқалиши. Скандий, иттрий, лантан ва айниқса актиний нодир ва тарқоқ элементлар жумласига

XII.3-жадвал

IIIБ группача элементларнинг батъзи хоссалари

| Хоссалар | $_{21}^{Sc}$ | $_{39}^{Y}$ | $_{57}^{La}$ | $_{89}^{Ac}$ |
|--|-------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| Валент электронлар конфигурацияси | $3d^14s^2$ | $4d^15s^2$ | $5d^16s^2$ | $6d^17s^2$ |
| НЭМ | 1,3 | 1,2 | 1,0 | 1,1 |
| Атом радиуслари, нм | 0,164 | 0,181 | 0,187 | 0,203 |
| Ер пўстлоғидаги миқдори, % | $6 \cdot 10^{-4}$ | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | $6 \cdot 10^{-10}$ |
| Ионланиш потенциаллари, эВ: | | | | |
| I_1 | 6,562 | 6,217 | 5,547 | 5,10 |
| I_2 | 12,80 | 12,24 | 11,0 | 12,10 |
| I_3 | 24,80 | 20,50 | 19,20 | — |
| Z^{+} ион радиуслари, нм | 0,083 | 0,097 | 0,104 | 0,111 |
| Зичлиги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | 3,0 | 4,47 | 6,16 | 10,1 |
| Суюқданиш температураси, °C | 1539 | 1525 | 920 | 1040 |
| Кайнаш температураси, °C | 2700 | 3025 | 3470 | — |
| Стандарт электрод потенциали | | | | |
| $E^\circ_{(M^{3+}/M)_2}$, В | -2,077 | -2,372 | -2,522 | -2,60 |

киради, уларнинг ўзига хос минераллари йўқ. Sc, Y, La, табиатда лантаноидлар, цирконий, гафний, торий, қалай ва бошқа металларнинг рудаларида учрайди. Табиатда торгвейтит $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, ва стереттит $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ минераллари таркибида скандий учрайди. Актиний фақат уран рудаларида учрайди (1 тонна рудада 0,06 мг).

Актиний IIIгруппанинг энг оғир радиоактив элементи. Скандий, иттрий, лантаннинг кимёвий хоссалари бирбириникига жуда ўштайди, айниқса, «сийрак-ер» металлар хоссалари билан бу группача хоссалари ўргасида яқинлик кузатилади.

Уларнинг кашф этилиши тарихига қисқача тўхталиб ўтамиз.

Скандий элементини Д.И. Менделеев 1869 йилда башорат қилган. Уни 1879 йилда Скандинавиялик (Швециялик) Нильсон олишга муваффақ бўлган.

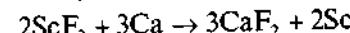
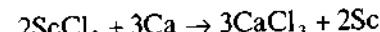
Иттрийни 1828 йилда Ф. Вёлер Швециянинг Итерби шахри яқинида топилган минерал таркибидан ажратиб олган.

Лантан 1839 йилда К. Моссандер томонидан «лантаноид-сийрак ерлар» оксиди сифатида кашф этилган. Уни 1902 йилда О. Мутман суюқ ҳолатдаги лантан хлоридни электролиз қилиш орқали ажратиб олган. «Лантан» сўзи юононча «яширин» маъносига эга.

Актиний 1899 йилда А. Дебъерн томонидан уран рудалари чиқиндисидан ажратиб олинган. Актинийнинг барча бирикмалари заҳарли моддалар жумласига киради, чунки у альфа нурлар чиқариб туради.

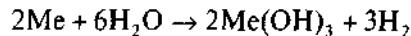
Олиниши. Скандий, иттрий, лантан, актиний жуда мураккаб технология асосида рудалардан фторид (масалан, ScF_3), хлорид (масалан, ScCl_3), оксалат [масалан, $\text{Ac}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$], карбонат [масалан, $\text{Ac}_2(\text{CO}_3)_3$] ларга ўтказилади. Сўнгра уларни магний, кальций ёки ишқорий металлар билан қайтариб, эркин ҳолдаги элементлар (Sc, Y, La) олинади.

Металл ҳолдаги скандийнинг олиниши. Бу соҳада биринчи бўлиб В. Фишер 1937 йилда сувсиз скандий хлоридни суюқ $\text{KCl}-\text{CsCl}$ системасининг эвтектик қотишмасини ($\sim 700-800$ °C да) электролиз қилиш йўли билан скандий олишга муваффақ бўлди. Фишер катод сифатида суюқ тоза рух металидан фойдаланди, ҳосил бўлган скандий рухда эриб 2% ли қотишмага ўтди. Бу қотишмадан вакуумда рухни ҳайдаб скандий миқдорини 94–98% га етказди. Бунга эришмоқ учун пассив газ атмосферасида куйидаги реакциялар амалга оширилди:



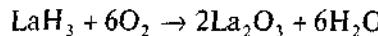
Хоссалари. Sc ва Y — оқ қулранг, лантан ва актиний кумушсимон-оқ рангли металлардир. Скандий ва иттрий енгил, лантан ва актиний оғир металлар жумласига киради. Бу металлар гексагонал кристалл панжара ҳосил қилиб кристалланади. Скандий жуда мурт, иттрий ва лантан яхши болғаланувчан металлардир. Лантан — пирофор модда, майда ҳолдаги лантан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади. Бу металларнинг қайтарувчилик хоссалари Sc-Y-La-As қаторида чапдан ўнга ўтган сари кучайиб боради.

Қиздирилган ҳолда бу металлар кўпчилик металлмаслар билан кимёвий таъсирилашади; металлар билан қотишмалар ҳосил қиласиди. Лантан ва актиний одатдаги шароитда сувни парчалайди:

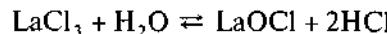


Қиздирилган скандий ва иттрий ҳам сув билан (юқорида келтирилган тенгламага мувофиқ) реакцияга киришади. Скандий, иттрий, лантан ва актиний суюлтирилган хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда яхши эрийди.

Бирикмалари. Скандий водород билан ScH_2 таркибли бирикма ҳосил қиласи. У электр оқимини жуда яхши ўтказидиган қора қукундан иборат. У металлсизон гидридлар туркумига киради. Лантаннинг энг барқарор гидриди $\text{LaH}_{2.5}$ формула билан ифодаланади; уни LaH_2 билан LaH_3 нинг аралашмаси деб қараш мумкин. ЭН, таркибли гидридлар сувда гидролизланади. Ҳавода қиздирилса қуйидагича реакция содир бўлади:



Бу элементларнинг галидлари ЭГ₃ таркибга эга. Уларни айни металл билан галогеннинг бевосита бирикишидан ёки металл оксид (ёхуд гидроксидининг) водород галогенидлар билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил қилиш мумкин. Скандий, иттрий ва актинийнинг фторидлари юқори температураларда суюқланадиган, сувда эрийдиган қаттиқ жисмлар бўлиб, хлорид, бромид ва йодидлари сувда яхши эриб, гидролизланадиган моддалардир. Масалан, лантан хлориднинг гидролизини қуйидагича ёзиш мумкин:

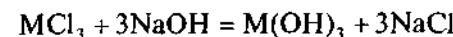


Бу тўрт элементнинг **оксид ва гидроксидлари** Э₂O₃ ва Э(OH)₃ формулалар билан ифодаланади. Уларнинг оксидлари айни элементларнинг ҳавода оксидланишидан ёки уларнинг карбонат, нитрат ва оксалатлари парчаланишидан ҳосил бўлади. Улар юқори температурада суюқланадиган оқ рангли ниҳоятда барқарор моддалар бўлиб, уларнинг стандарт ҳосил бўлиш энталпиялари жуда катта манфий қийматга эга. Масалан, Sc₂O₃ учун $\Delta H_{298}^0 = -1908,3$ кЖ · моль⁻¹, Y₂O₃ учун $\Delta H_{298}^0 = -1904$ кЖ · моль⁻¹, La₂O₃ учун $\Delta H_{298}^0 = -1794$ кЖ · моль⁻¹ га тенг.

Скандий ва иттрийнинг оксидлари сувда ва суюлтирилган кислоталарда ёмон эрийди. Аксинча, лантан ва ак-

тинийнинг оксидлари сувда ёмон, лекин суюлтирилган кислоталарда яхши эрийди. Лантан ва актинийнинг гидроксидлари сувда ёмон эрийдиган қаттиқ моддалардан иборат. Бу тўрт элемент оксидларининг асослик хоссалари Sc₂O₃ дан Ac₂O₃ га томон кучайиб боради. Фақат Sc₂O₃ кучиз амфотер хоссаларни намоён қиласи.

Бу тўрт металлнинг гидроксидларини ҳосил қилиш учун уларнинг хлоридларига ишқорлар таъсир этдирилади:

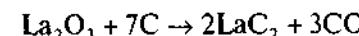


Гидроксидларининг сувда эрувчанлиги Sc(OH)₃ дан Ac(OH)₃ га ўтган сари ортиб боради.

Бу элементларнинг **сульфидлари** Э₂S таркибга эга. Улар Э билан S нинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади. Э₂S, ларнинг барчаси сариқ рангли қаттиқ моддалар бўлиб, сувда ёмон эрийди, лекин HCl, H₂SO₄, HNO₃ каби кислоталар билан реакцияга киришади.

Бу тўрт элементнинг **нитридлари** ЭN таркибга эга. Метални 900 °C да азот ёки амиак атмосферасида қиздириш орқали нитридлар ҳосил қилинади. Бу нитридлар сувда гидролизланиб айни металлнинг гидроксида билан амиак ҳосил қиласи.

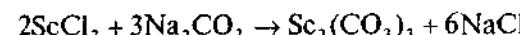
Уларнинг **карбидлари** ЭC таркибга эга. Карбид ҳосил қилиш учун, масалан, La₂O₃ ни 2000 °C да кўмир билан реакцияга киритиш керак:



Бу карбидлар фақат куруқ атмосферада барқарор, лекин нам ҳавода гидролизга йўлиқади:



Бу тўрт элементнинг кислородли кислота тузларидан фақат нитрат ва сульфатлари сувда яхши эрийди. Уларнинг фосфат ва карбонатлари сувда ёмон эрийди. Масалан, скандий карбонатнинг ҳосил бўлишини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



Бу тўрт элемент тузларининг сувдаги эритмалари рангиз, сувда гидролизга йўлиқади, натижада сувда кам эрийдиган гидроксо-тузлар чўймага тушади.

Sc ва Y худди алюминий каби комплекс фторидлар $[{\text{EF}_6}^3]$ ва ишқорий металларнинг сульфат, нитрат ва карбонатлари билан құшалоқ тузлар ҳосил қиласы [масалан, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$].

Металл ҳолдаги скандий ядро техникасида нейтронларнинг қарапат тезлигини сусайтирувчи восита сифатида, қора ва рангли металлургияда сифатни яхшиловчи құшимча ҳолида ишлатилади. Агар занглямайдиган пұлат таркибига 1% иттрий құшилса, бундай пұлаттың оксидланиш температураси юқорилашиб 1200—1300 °C га қадар күтарилади. Магний ва алюминий қотишмаларига иттрий құшилса, уларнинг мустаҳкамлиги ортади. Үндән ташқары, иридийли скандий (ScIr_2), иттербийли платина (YPt_2), рутенийли иттербий (YRu_2), рутенийли лантан (LaRu_2), иридийли иттербий (YIr_2) таркибли металлилар паст температурада электр токини ўта ўтказувчилар жумласига киради.

XII.1.3. Лантаноидлар

Даврий системанинг VI даврига жойлашган 14 та элемент ($Z=58$ — 71): церий $\text{Ce}(Z=58)$, празеодим $\text{Pr}(Z=59)$, неодим $\text{Nd}(Z=60)$, прометий $\text{Pm}(Z=61)$, самарий $\text{Sm}(Z=62)$, европий $\text{Eu}(Z=63)$, гадолиний $\text{Gd}(Z=64)$, тербий $\text{Tb}(Z=65)$, диспрозий $\text{Dy}(Z=66)$, гольмий $\text{Ho}(Z=67)$, эрбий $\text{Er}(Z=68)$, туллий $\text{Tm}(Z=69)$, иттербий $\text{Yb}(Z=70)$, лютеций $\text{Lu}(Z=71)$ лантаноидлар түркүмінде киради.

Улар иттрий Y ва лантан La билан бирға сийрак-ер элементлар (СЕЭ) группасини ташкил этади.

Лантаноидларнинг Ер қобиғидеги умумий мөндори 0,1% ни ташкил этади. Лекин улар ниҳоятта тарқоқ ҳолда учрайди. Улар лантан ва торий билан бирға монацитли (таркибіда CaO_4 ва бошқа мөндалар бўлган) құмда, фосфорит ва апатитлар билан бирға учрайди. Лантаноидларнинг мұхим минераллари **бастиеzит** ($\text{Ce}, \text{La}, \dots \text{CO}_3\text{F}$, **лопарит** ($\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce}, \dots \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{O}_6$, ва **монацит** ($\text{Ce}, \text{La}, \dots \text{PO}_4$ тантал, титан, уран минералларида ва апатитларда учрайди.

Ион алмашиниш, босқичли құқтириш ва кристаллга ўтказиш ва бошқа йўллар билан бу минераллардан лантаноидларнинг хлорид оксидлари тайёрланади. Сўнгра уларни аргон мұхитидеги магний ёки кальций билан (шунингдек, электролиз усулидан фойдаланиб) қайтарилади. Ҳосил

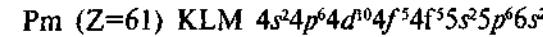
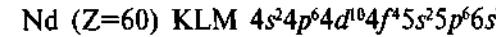
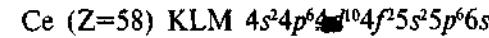
қилингандай металл вакуумда суюқлантириб тоза ҳолда ажратиб олинади.

Хоссалари. Эркин металл ҳолатидаги лантаноид — күмушсимон оқиши тусга эга. Оғир металл, ҳийла юқори температурада суюқланади, яхши болғаланади ва пластик хоссага эга. Бу металларнинг механик хоссалари уларда бўлган қўшимчалар (O_2 , S , N_2 ва C) миқдорига боялик. Улар күкун ҳолатда ўз-ўзича ёниб кетиш хоссасига эга. Лантаноидлар (айниқса қиздирилганда) оксидловчи мөндалар билан фаол равишда реакцияга киришиб оксидлар, галиллар ва сульфидларга айланади. Фосфор, азот, углерод, водород ва бошқалар билан ҳам шиддатли реакцияга киришади. Церий, празеодим, неодим одатдаги шароитда ҳавода коррозияга учрайди, бошқа лантаноидларда бундай ҳодиса кузатилмайди. Лантаноидлар худди лантан сингари сувни парчалайди, қиздирилганда бу реакция тезлашади. Улар кислоталар билан ҳам шиддатли реакцияга киришади.

Бирикмалари. Лантаноидларнинг хлорид, бромид, йодид, сульфат, нитрат ва перхлорат тузлари сувда яхши эрийди. Лекин фторид, фосфат, карбонат ва оксалатлари сувда эримайди. Лантаноидлар $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{M}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бу ерда, M — лантаноид) каби құшалоқ тузлар ҳосил қиласы.

Лантаноидлар одатдаги шароитда ўзига водород ютиб MH_3 , MH_2 таркибли гидриллар ҳосил қиласы.

Лантаноидларнинг электрон конфигурациясининг умумий формуласи $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ билан ифодаланади. Лантаноидлар $4f$ -элементлар деб ҳам аталади, чунки уларнинг атомларида $4f$ -погоначалар электронлар билан тўлиб боради. Бу элементлар атомларининг ташқи — олтинчи погонасида 2 тадан s -электрон бўлади. Гадолиний ва лютеций атомларининг бешинчи погонасида 2 та s -, 6 та p - ва 1 тадан d -электрон бор. Улар бу жиҳатдан лантанни эслатади. Бошқа лантаноидларнинг атомлари эса бешинчи d -погоначаларидаги бир d -электрон $5d$ -орбиталардан $4f$ -орбиталарга кўчиб ўтганлигини қўйидаги электрон конфигурациялардан кўриш мумкин:



Церийдан гадолинийга ўтганда $4f$ -погоначадаги электронлар сони 2 дан 7 га қадар ортади. Гадолиний лантаноидлар туркумининг 7- элементи. Унинг атом тузилиши лютецийнига ўхшайди: гадолиний лантаноидлар туркумини иккигина бўлакка ажратади дейиш мумкин. Лантаноидлар туркумини лютеций билан тугайди. Унинг ташки валент погонасининг тузилиши:

Lu (Z=71) ...4f¹⁴5d¹6s²

Лютейцийдан олдинда турувчи элемент иттербийда ҳам $4f$ -электронлар сони 14 та: $4f^146s^2$

Гадолиний ва лютецийнинг валент электронлари учта (d^1s^2), шу сабабли уларнинг валентлиги +3 га тенг. Бошқа лантаноидлар +3 ва +4 (баъзан +2) валентли бўла олади, чунки бу элементларнинг атомлари $4f$ -погоначадан яна бир f -электрон бериши мумкин. Самарий ($Z=62$), европий ($Z=63$), тулий ($Z=69$), иттербий ($Z=70$) ўз бирималарида +3 ва +2 валентли бўлади. Лекин неодим ($Z=60$), прометий ($Z=61$), гадолиний ($Z=64$), гольмий ($Z=67$) ва лютеций ($Z=71$) факат уч валентли бўлади.

Лантаноидларда уч валентли ҳолатдан ташқари 4 валентли ҳолат ҳам бўлишини $4f$ -погоначадаги яна бир f -электроннинг иштироки билан изоҳласак, 2 валентли ҳолатнинг намоён бўлишини ярим ва тўла тўлган (f^1 , f^4) электронли $4f$ -погоначанинг нихоятда барқарор эканлиги билан туннунтириш керак.

Европийда Eu^{2+} нинг, тербийда Tb^{4+} нинг мавжудлиги f -холатнинг барқарорлиги натижасида келиб чиқади. Ит-тербийнинг +2 валентлиги мавжудлиги эса f^{14} -холатнинг барқарор эканлигига боғлиқ. Лантанда f -электронлар йўқ. У фақат 3 валентли бўлади. Бу мулоҳазаларга асосланиб f^0 , f^1 , f^{14} -холатлар алоҳида **барқарорликка** эга деган худоса чиқарамиз.

Лантаноидларнинг атом радиуслари бу металларнинг кристал тузилиши асосида аниқланган бўлиб, уларнинг қийматлари церийдан лютецийга ўтган сари камайиб боради.

Бу қийматлар орасида европий ва иттербийнинг ради-
услари катталигини кўрамиз. Бунинг сабаби шундаки, ев-
ропий ҳажмий марказлашган куб шаклда, иттербий куб
шаклида кристалланади; Қолган лантаноидлар эса, асо-
сан, гексагонал кристал панжара тузилишига эга. Ланта-

Лантаноид киришими ёки контракции

| Элемент | R, нм | Элемент | R, нм | Элемент | R, нм |
|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| Ce | 0,1825 | Tm | 0,1746 | Pr | 0,1810 |
| Eu | 0,2042 | Nb | 0,1821 | Dy | 0,1773 |
| Er | 0,1757 | Tb | 0,1782 | Ho | 0,1760 |
| Pr | 0,1828 | Yb | 0,1940 | Lu | 0,1747 |
| Gd | 0,1842 | Sm | 0,1802 | | |

ноидларнинг ионланиш потенциаллари ($I_1 + I_2 + I_3$) йиғиндиси церийдан лютесийга ўтган сари ортиб боради (церий учун бу қиймат 37,9 эВ бўлса, лютесий учун 41,2 эВ дир). Лантаноидлар ионлари (\mathcal{E}^{3+}) нинг радиуслари худди атом радиуслари каби церийдан лютесийга ўтганда кичиклашади:

| Ион | R, нм |
|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| Ce ³⁺ | 0,1034 | Pr ³⁺ | 0,1013 | Nd ³⁺ | 0,0995 | Pm ³⁺ | 0,0979 |
| Sm ³⁺ | 0,0967 | Eu ³⁺ | 0,0950 | Gd ³⁺ | 0,0988 | Tb ³⁺ | 0,0928 |
| Dy ³⁺ | 0,0908 | Ho ³⁺ | 0,0894 | Er ³⁺ | 0,0881 | Tu ³⁺ | 0,0899 |
| Yb ³⁺ | 0,0858 | Lu ³⁺ | 0,0848 | | | | |

Лантаноидлардан самарий, европий ва иттербий уч ва лентлидан ташқари икки валентли ҳолатларни ҳам намоён киради.

Лантаноидлар атом төхникасіда катта ақамиятта эга. Баъзи лантаноидлар (самарий, гадолиний, европий) ниниссиқ нейтронларни қамраб олиш кесим юзлари катта бўлади. Шунинг учун ядро реакторларнинг сополдан ясаладиган ҳимоя қопламалари таркибига гадолиний, самарий ва европий бирималари кўшилди.

XII.1.4. Актиноиды

Актиноидларнинг атомларида торийдан лоуренцийга ўтган сари $5f$ -погоначалар электронлар билан тўлиб бора ди, лекин баъзи электронларнинг $6d$ -погоначадан $5f$ -погоначага ўтиши ва аксинча $5f$ -погоначадан $6d$ -погоначага кўчиши ҳам мумкин, чунки $5f$ -электронларнинг ядроги тортилиш энергияси элементларнинг тартиб рақами ошиши билан аста-секин катталашади, $6d$ -электронларниң

эса камаяди. Шунинг учун актиноидларнинг электрон конфигурациялари қўйидагича ёзилади:

Th (Z=90) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
 Pa (Z=91) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^2 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
 U (Z=92) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
 Np (Z=93) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^4 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
 Pu (Z=94) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^6 6s^2 6p^6 7s^2$
 Am (Z=95) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^7 6s^2 6p^6 7s^2$
 Cm (Z=96) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^7 6s^2 6p^6 7s^2$
 Bk (Z=97) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^8 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$
 Cf (Z=98) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{10} 6s^2 6p^6 7s^2$
 Es (Z=99) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{12} 6s^2 6p^6 7s^2$
 Fm (Z=100) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{12} 6s^2 6p^6 7s^2$
 Md (Z=101) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{13} 6s^2 6p^6 7s^2$
 No (Z=102) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{14} 5f^{14} 6s^2 6p^6 7s^2$
 Lr (Z=103) KLMN $5s^2 5p^6 5d^{10} 5f^{14} 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$

Актиноидларнинг барқарор изотопи йўқ; актиноидларнинг ҳаммаси радиоактив элементлардир. Радиоактив изотоплар сони ҳар қайси актиноидда ҳар хил. Масалан, торийнинг атиги битта изотопи бор. У ҳам бўлса ^{232}Th (унинг ярим емирилиш даври $1,39 \cdot 10^{10}$ йил); уранда учта: ^{238}U , ^{235}U ва ^{234}U . Булардан энг барқарори ^{238}U бўлиб, унинг ярим емирилиш даври $4,5 \cdot 10^9$ йил. Нептунийда 11 та радиоактив изотоп бор; улардан энг барқарори ^{237}Np бўлиб, унинг ярим емирилиш даври $2,2 \cdot 10^6$ йил. Плутонийда ҳам 11 та радиоактив изотоп бўлиб, улардан энг барқарори ^{239}Pu бўлиб, унинг ярим емирилиш даври $2,4 \cdot 10^4$ йил. Актиноидлардан баъзиларининг айрим изотоплари ядро энергетикасида ишлатилиади.

Актиноидларнинг атом радиуслари лантаноидларнига қараганда каттароқ бўлади. Шунинг учун уларнинг ташки электронлари ядро билан кучсиз боғланади. Шу сабабли баъзи актиноидлар (Th, Pa, U, Np, Pu, Am) нинг валентлиги 6 га тенг бўлади.

Оксидланиш даражаси +3 бўлган актиноидлар ионларининг радиуслари элементнинг тартиб рақами ортиши

билан кичиклашиб боради (бу ерда ҳам худди лантаноид киришим каби актиноид киришим рўй беради). Актиноидлар туркуми баъзи физик ва кимёвий хоссалар билан лантаноидлар туркумига ўхшайди. Улар орасида фарқ ҳам бор, масалан, лантаноидлар туркумига кирган элементлар бирбирига жуда ўхшайди; актиноидлардан фақат уч элемент (уран, торий ва протактиний) табиатда учрайди; қолганлари учрамайди; лантаноидларнинг ҳаммаси табиатда учрайди; актиноидлар лантаноидларга қараганда кучлироқ металл хоссаларини намоён қиласи. Кўп актиноидларнинг оксидланиш даражаси +2 дан +6 га ва +2 дан +4 га қадар бўлади.

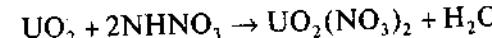
Актиноидлар ҳақидаги кимёвий ва спектроскопик маълумотларнинг кўрсатишича, VII давр элементларида $7s$ -, $6d$ - ва $5f$ -холатлар энергетик жиҳатдан бир-бирига жуда яқин; яна шу ҳодиса маълум бўлдики, $5f$ -электронларнинг ядрога боғланиш энергияси тартиб ракам ортиши билан аста-секин ортади, лекин $6d$ -электронларнинг ядрога боғланиш энергияси аксинча, тартиб раками ортиши билан аста-секин камайиб боради ва 91- элементдан бошлаб ўзгармай қолади.

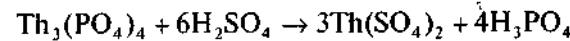
Шунинг учун актиноидларни еттита-еттита элементдан иборат икки туркумга бўлиш мумкин: бирни Th—Cm ва иккинчиси Bk—Lr туркумлардир. Биринчи еттита элементда $6d$ - ва $5f$ -холатлар энергетик жиҳатдан бир-бирига жуда яқин бўлгандиги учун бу элементлар ҳам f -, ҳам d - элементларнинг хоссаларини намоён қиласи ва улар ўзгарувчан валентликларга эга.

Bk—Lr оиласида $5f$ -электронларнинг $6d$ -холатга ўтиши қийинлашади; улар фақат f -элемент хоссаларини намоён қилиб, кимёвий хоссалари билан актиноидларга ўхшайди.

Ураннинг энг муҳим рудалари — уранит UO_2 , уран чирки U_3O_8 , карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_4)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, туюмюнит $\text{Ca}(\text{UO}_4)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, торит ThSiO_4 ва торианит $(\text{Th}, \text{U})\text{O}_2$, монацит $(\text{Ca}, \text{La}, \dots \text{Th})\text{PO}_4$ лар таркибида учрайди.

Олинниши. Таркибида уран оксиди ва торий фосфати бўлган руда концентратлари нитрат ва сульфат кислоталарда эритилиади. Бунда





реакциялар содир бўлади.

Ҳосил қилинган $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ ларни органик эритувчилар ёрдамида эритмадан ажратиб (экстракция қилиб) олинади. Сўнгра уларни галидлар (UF_4 , ThF_4 , ThCl_4) га ва оксидлар (UO_2 ва ThO_2) га айлантирилади. Махсус пўлат идишларда UF_3 ни кальций ёки магний ёрдамида қайтариб металл ҳолдаги уран олинади. Уни вакуумда суюқлантириб тоза уран олинади. ThO_2 ёки ThF_4 ни (ёхуд ThCl_4 ни) вакуумда кальций ёки магний билан аргон мұхитида қайтариб ториб олинади. Бу мақсад учун ThCl_4 (ёки ThF_4) ни NaCl (ёки KCl) билан суюқлантириб электролиз қилишда ҳам фойдаланиш мүмкін. Ҳосил қилинган говак ҳолдаги металл вакуумда қиздирилиб яхлит материалга айлантирилади.

Хоссалари. Актиноидлар (Th , Np , Pu) кумушсимон оқ ёки кулранг тусда бўлади. Уларнинг механик хоссалари улардаги кўшимчаларга ва температурага ҳам боғлиқ.

Куйидаги жадвалда тоза торий, уран ва plutонийнинг баъзи физик хоссалари келтирилган.

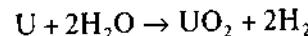
| Элемент | Суюқланыш температураси, °C | Қайнаш температураси, °C | Зичлиги, г · см⁻³ |
|----------|-----------------------------|--------------------------|-------------------|
| Торий | 1750 | — | 11,72 |
| Уран | 1132 | 3820 | 19,05 |
| Плутоний | 639,5 | 3235 | 19,80 |

Торий худди церийга ўхшаш; унинг оксидланиш даражалари $+2$, $+3$, $+4$ га teng. Характеристик валентлиги $+4$. Ураннинг ўз бирикмаларидаи энг барқарор оксидланиш даражалари $+4$ ва $+6$ га teng. Плутоний $+4$ дан $+7$ гача бўлган оксидланиш даражаларига эга.

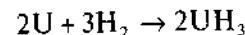
Актиноидларнинг оксидловчилик хоссалари лантаноидларнидан устун туради. Улар галогенлар, водород, олтингуурт, азот, фосфор, углеродлар билан шиддатли реакцияга киришиб галид, сульфид, гидрид, нитрид фосфид ва карбидларга айланади. Ҳавода одатдаги шароитда аста-секин оксидланиб, металл сирти ҳимоя парда билан қопланади; қиздирилганда бу реакциялар жуда тез кетади. Бу реакцияларнинг стандарт энталпиялари жуда

та манфий қийматларга эга. Масалан, UO_2 учун $\frac{\partial H}{\partial T}_{298} = -1083,6 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га teng.

Горийдан plutонийга ўтилганида актиноидларнинг ндарт электрод потенциаллари $-1,6$ В дан $-1,4$ га қадар әради. Шунга кўра актиноидлар сув билан (айниқса 150 да ва бундан юқоригоқ температуralарда) шиддатли кцияга киришади. Масалан:

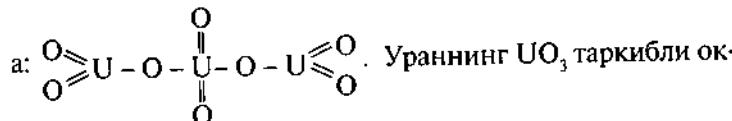


ида ажралиб чиққан водород уран билан бирикib ураннг гидридини ҳосил қилиши мумкин:



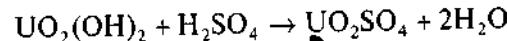
Актиноидлар суюлтирилган HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 һи кислоталарнинг эритмаларида эриб M^{4+} иони тузлани ҳосил қиласи. Концентранган нитрат кислота тоини пассивлаштиради.

Бирикмалари. Торий, уран ва plutоний юқори дисперсиятда водородни ютиб ностехиометрик бирикмалар ҳосил қиласи. Бу металлар кислород атмосферасида қиздирилса сидларга айланади. ThO_2 —рангсиз, UO_2 —қорамтирижранг, PuO_2 —сарғиш-жигарранг тусга эга. Бу оксидлар юри температурада суюқланади, масалан, ThO_2 нинг юқланиш температураси 3220°C га teng. Уран қаттиқ қизрилганда U_3O_8 таркибли оксид ҳосил қиласи (унда иккита уран атоми $+5$, биттаси $+6$ оксидланиш даражасига



иди амфотер ҳоссага эга. Сув билан бирикib $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ таркибли гидроксидга ўтади.

Торийнинг гидроксидаи $\text{Th}(\text{OH})_4$ кучли асос хоссалари намоён қиласи (унда амфотерлик хоссалар кузатилмайди). $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ амфотер ҳоссаларга эга. Кислоталар билан қисиғида уранил-ион тузлари ҳосил бўлаёт; масалан:



шқорлар билан қиздирилганида $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ тузларини ҳосил қиласи, масалан:



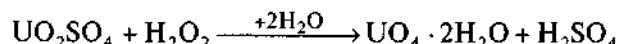
В. И. Спицин ва унинг ҳамкорлари актиноидлар кимёси соҳасида илмий текширувлар олиб бориш натижасида муҳим хуласалар чиқариш имкониятига эга бўлдилар. Улар нептуний, плутоний ва америцийларнинг етти валентлик бўла олишини исбот қилдилар; актиноидлар атомларининг 2 валентлик ҳолати калифорний (Cf) элементидан бошлилаб тартиб рақами ортган сари барқарорлашар экан; калифорнийнинг CfO_2^{2+} таркибли иони худди уранил-ион UO_2^{2+} га ўхшайди; лекин CfO_2^{2+} ниҳоятда кучли оксидловчи бўлиб, бу жиҳатдан озонга яқин туради.

Уран ортиқ миқдордаги F_2 билан реакцияга киришганида урангексафторид UF_6 ҳосил бўлади. Торий эса ThF_4 га айланади. ThCl_4 , ThBr_4 , ThI_4 лар торий олишда дастлабки моддалар сифатида ишлатилади. Жуда тоза торий ва уран олиш учун ThJ_4 ва UJ_4 ларни вакуумда (900°C дан юқорида) қиздириб парчаланади. UF_6 сувда эриганида гидролизга учрайди, натижада UO_2F_2 ва HF ҳосил бўлади. Уран хлор билан реакцияга киришганида UCl_4 ҳосил бўлади. Хлор мўл бўлса UCl_5 келиб чиқади-да, у UCl_6 ва UCl_4 га парчаланади (диспропорция):



Уран гексафторид UF_6 тез буғланадиган (қайнаш температураси $56,5^\circ\text{C}$) кристалл модда, у газ ҳолатида паст температурада ўзгармай тураверади. ^{235}U ни ^{238}U дан дифузион усул билан ажратишида UF_6 дан фойдаланилади.

Уранил нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ уранининг лабораторияларда кўп ишлатиладиган муҳим бирикмаси. Унда ураннинг оксидланиш даражаси +6 га тенг. Уранил тузлари водород пероксид билан реакцияга киришганида уран пероксид ҳосил бўлади:



Уран, торий ва бошқа актиноидлар хилма-хил комплекс бирикмалар ҳосил қиласи.

Ишлатилиши. Уран, торий ва плутоний атом реакторлари учун ёқилғи сифатида қўлланилади. Торий темир, мис ва бошқа металлардан тайёрланган қотишмаларга қўшилади. ThO_2 юқори температурада ўтга чидамли моддалар

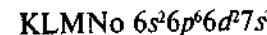
тайёрлашда ишлатилади. Уран тузлари шиша пишириш ишида (шишага сарғиш ранг бериш учун) ва юқори температурада қўлланиладиган сирлар тайёрлашда ишлатилади.

XII.2. IVB ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ – ТИТАН, ЦИРКОНИЙ ВА ГАФНИЙ

Бу элементларнинг электрон конфигурациясида ($n=1$) d^2ns^2 электронлар бор:



Титан, цирконий, гафний групачасига 104-элемент курчатовий ҳам киради. Бу элементнинг электрон конфигурацияси:



Титан, цирконий ва гафний атомларида тўрттадан валент электронлар бўлиб, улар +4 га тенг бўлган юқори оксидланиш даражалар намоён қиласи, лекин бу электрон орбиталлар айнан бирдек энергетик имкониятига эга эмас. Шу сабабли титандан +3 ва +2 (жамъи 3 хил) оксидланиш даражалари кузатилади. Уларда манфий оксидланиш даражаларининг бўлиши мумкин эмас. Уларнинг хусусиятлари металлмас-металл чегарасидан анча ўнгга жойланган. Улар ўзларининг бинар бирикмаларида фақат катион ҳосил қилувчи элементлар сифатида реакцияларга киришади; ундан ташқари бу металлар комплекс катионлар, ациодо-комплекслар ҳосил қила олади. Бу элементлар шу жиҳатдан амфотер элементларга бир оз яқин.

Титанинг кимёвий хоссалари цирконий ва гафнийнидан кескин фарқ қиласи. Титан кайносимметрик элемент бўлганлиги учун унинг $3d$ -электронлари ўзларининг ядролари билан мустаҳкам боғланади. Шу сабабдан титанинг учинчи ва тўртинчи ионланиш потенциаллари ($J_3 = 27,5$ эВ, $J_4 = 43,2$ эВ) цирконий ва гафнийнинг [I_3 ва I_4] ларига қараганда бир мунча катадир (XII.4-жадвалга қаранг). Шунга кўра, титан +4 дан паст (+2 ва +3 га тенг) оксидланиш даражаларига эга бўла олади.

XII.4-жадвал

Титан групачаси элементларининг баъзи хоссалари

| Хоссалари | Титан | Цирконий | Гафний |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Ер қобигидаги миқдори, масса улушлари | $6 \cdot 10^{-1}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $3,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Валент электронлар конфигурацияси | [Ar]3d ² 4s ² | [Kr]4d ² 5s ² | [Xe]4f ¹ 5d ² 4s ² |
| Зичлиги, $\text{g} \cdot \text{с}^{-3}$ | 4,5 | 6,5 | 13,2 |
| Атом радиуси, нм | 0,146 | 0,160 | 0,159 |
| Э ⁴⁺ иони радиуси, нм | 0,068 | 0,082 | 0,082 |
| Ионланиш потенциаллари, В | | | |
| I ₁ (Э → Э ⁺ + 1ē) | 6,82 | 6,84 | 7,5 |
| I ₂ (Э ⁺ → Э ²⁺ + 1ē) | 13,58 | 13,13 | 14,9 |
| I ₃ (Э ²⁺ → Э ³⁺ + 1ē) | 27,5 | 23,0 | 21,0 |
| I ₄ (Э ³⁺ → Э ⁴⁺ + 1ē) | 43,2 | 34,3 | 31,0 |
| НЭМ | 1,5 | 1,4 | 1,3 |
| Суюқланиш температураси, °C | 1668 | 1855 | 1949 |
| Қайнаш температураси, °C | 3100 | 4325 | 5227 |
| E(Э ⁴⁺ / Э), В | -1,17 | -1,529 | -1,70 |
| E(Э ²⁺ / Э), В | -1,628 | — | — |

Бу тўрт элементнинг бир қанча радиоактив изотоплари мълум. Цирконий гафнидан хроматография ва экстракция усуллари билан ажратилади. Бу усуллар билан тозаланган цирконий атом техникаси учун жуда зарур элементдир. Бу мақсад учун цирконийнинг радиоактив изотопи ⁹⁵Zr (ярим емирилиш даври 65 кун) ишлатилади.

Титан, цирконий ва гафний турли-туман оддий ва комплекс бирикмалар ҳосил қиласди. Бу элементлар ўзларининг муҳим ва барқарор бирикмаларида тўрт валентли бўлади. Улар уч ва икки валентли ҳолатда ҳам бўлиши мумкин. Лекин бундай бирикмалар барқарор эмас. Уларнинг барқарорлиги Ti дан Hf га ўтган сайн камаяди. Бу эле-

ментларнинг металлик хоссалари эса Ti-Zr-Hf қаторида кучайиб боради. Титан Ер қобигида энг кўп тарқалган элементлардан биридир.

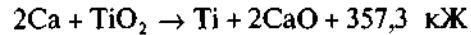
Таркибида титан бўлган энг муҳим минераллар титан (IV) оксид TiO₂ (рутил, анатаз, брукит), темир титанатлар, кальций титанатлардир. Ильменит FeTiO₃ кўпинча магнетит Fe₃O₄ билан аралаш ҳолда учрайди. FeTiO₃·nFe₃O₄ формула билан ифодаланадиган бу минерал титан магнетити деб аталади. Кальций титанатлардан перовскит CaTiO₃ амалий аҳамиятга эга. Титаннинг ион радиуси алюминийнинг ион радиусига яқин бўлгани сабабли титаннинг кўп миқдори ниҳоятда тарқоқ ҳолда алюмосиликатлар ва бокситлар таркибида учрайди. Шунинг учун бу икки элементнинг баъзи бирикмалари ўзаро изоморфдир. Тоза титан минераллари жуда сийрак учрайди. Унинг уч минерали — рутил, ильменит ва магнетит титан олишда саноат аҳамиятига эга.

Цирконий минералларидан циркон ZrSiO₄, бадделеит ZrO₂ лар мълум. Гафнийда мустақил минераллар йўқ дешиф мумкин. Гафний ионининг радиуси цирконий ион радиусига яқин бўлгани учун у, асосан, цирконий минераллари таркибида (1–5% гача) учрайди.

Олинниши. TiO₂ га кўмир таъсир эттириб Ti ҳосил қилиб бўлмайди, чунки бу жараёнда титаннинг ниҳоятда барқарор карбиди ҳосил бўлиб қолади. Ҳозирги вақтда титан метали титан(IV) хлоридни 900 °C да кальций, магний ёки натрий металлари билан қайтариб олинади (Кроль усули):



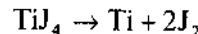
Титан юқори температурада жуда актив элемент бўлганлиги, унинг азот, углерод ва водород билан бирикмалар ҳосил қилиши сабабли бу реакция гелий ёки аргон атмосферасида ва герметик пўлат аппаратларда амалга оширилади. Шунингдек, титан(IV) оксидни кальций таъсирида қайтариш йўли билан ҳам титан олиш мумкин:



Бу реакциялар натижасида ғовак ва тоза бўлмаган титан ҳосил бўлади. Уни маҳсус усуллар билан тозалаб, вакуумда ёки инерт газ атмосферасида қайта суюқлантириб

яхлит титан метали олинади. Цирконий ва гафний ҳам худди ана шу усулларда олинади.

Ниҳоятда тоза титан ва цирконий олиш учун TiJ_4 ва ZrJ_4 вольфрам сим ёрамида қаттиқ қиздириб парчаланади:



Ильменит ва титан магнетитдан (шунингдек, темир билан рутил аралашмасидан) **ферротитан** олинади; бу қотишманинг таркибида 10—25% Ti бўлади. Бу реакцияда қайтарувчи сифатида кўмир ёки алюминийдан фойдаланилади.

XII.2.1. Титан, цирконий ва гафнийнинг хоссалари

Физик хоссалари (XII.4-жадвал) жиҳатидан пўлатга ўхшаш ялтироқ ва юқори температурада суюқланадиган металлардир. Бу металлар атомлари зич жойлашган гексагонал системада кристалланади. Лекин температура кўтарилигандан полиморф ўзгариш вужудга келиб, кристалл панжараси ҳажмий марказлашган кубга айланади. Бу ҳодиса Ti учун 880°C да, цирконий учун 865°C да ва гафний учун 1700°C да содир бўлади. Шунга кўра, бу элементларнинг ҳар қайсисида α - ва β -шакл ўзгаришлари маълум.

Гафнийнинг солиширима массаси цирконийнидан 2 марта ортиқ, бунинг сабаби шундаки, Д. И. Менделеевнинг даврий системасида гафний лантаноидларидан кейин келадиган биринчи элемент бўлиб, унинг физик хоссаларига «лантаноид киришим» ўз таъсирини кўрсатади.

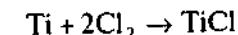
Бу уч металл қаттиқ бўлиши билан бирга яхши механик фазилатларга ҳам эга. Ti ва Zr хоссалари бу металларнинг тозалигига, кристалл панжарасининг тузилиши ва бошқа сабабларга боғлиқ.

Кимёвий хоссалари. Ti , Zr ва Hf лар одатдаги температурада жуда кучсиз қайтарувчилардир. Бу металлар ҳар қандай шароитда ҳам коррозияга чидамли. Уларнинг қайтарувчи сифатидаги активлиги температура кўтарилигандан ортиб кетади. Масалан, Ti ўзининг суюқланиш температурасида энг актив металлар қаторига ўтиб олади. Бу элементлар ўз бирималарида асосан тўрт валентли бўлади, лекин улар икки ва уч валентлик ҳолатларини ҳам намоён қиласди. Ti , Zr ва Hf элементлари инерт газлар, ишқорий ва ишқорий-ер металлардан ташқари барча оддий моддалар билан реакцияга киришади. Бу элементлар:

а) хлор, бром, йод, кислород ва олтингугурт билан бирикиб ион ёки ковалент боғланишга эга бўлган бирималар ҳосил қиласди;

б) азот, углерод, бор ва Д. И. Менделеев даврий системасининг ёнаки группача элементлари билан бирикиб, интерметалл бирималар ҳосил қиласди;

в) Д. И. Менделеев даврий системасида ўзига яқин ўринларни банд қилувчи металлар билан узлусиз қаттиқ эритмалар ҳосил қиласди. Фтор ва хлор бу металларга таъсир этади. 300 °C дан юқорида реакция шиддатли боради:



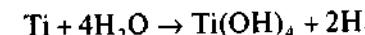
Титан, цирконий ва гафнийлар одатдаги температурада ҳавода барқарор бўлсалар ҳам титан 1200—1300 °C да цирконий эса 600—700 °C да ҳаво кислороди таъсирида оксидланади:



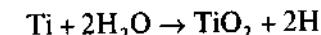
Бу реакцияларда шуъла ҳосил бўлади, улар тоза кислородда 400—500 °C даёқ ёниб кетади. Айниқса, суюқ ҳолатдаги титан ва цирконий ҳаво кислороди билан шиддатли реакцияга киришади.

Титан, цирконий ва гафний юқори температурада азот билан шиддатли реакцияга киришиб, TiN , ZrN , HfN каби нитрилар ҳосил қиласди. Бу элементларнинг бошқа металлар билан ўзаро таъсири натижасида қаттиқ эритмалар олинади.

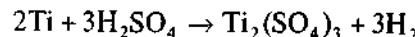
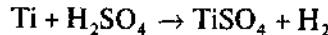
Титан, цирконий ва гафний металлари ўзига водородни сингдириш қобилиятига эга. Бу металларнинг 1 моль миқдори 2 моль водородни сингдира олади. Температура ортгандан металларнинг бу қобилияти камаяди. Қайноқ сув кукун ҳолатдаги бу металлар билан реакцияга киришганда металл гидроксиди ҳамда водород ҳосил бўлади:



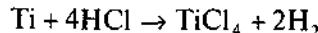
Металл кукуни ўрнига яхлит металл олинганда металл сиртида ҳимояловчи оксид парда ҳосил бўлиши сабабли, бу реакция тезда тўхтаб қолади. Титан, цирконий, ва гафний 600—800 °C да сув буғини парчалайдилар:



50% ли сульфат кислота билан титан орасида (қиздирмалаган шароитда) қуидаги реакциялар бир вақтда соодир бўлади:

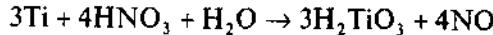


Водород хлорид 300°C дан юқори температураларда Ti, Zr ва Hf билан реакцияга киришади:

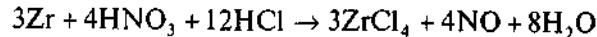


Концентрланган хлорид кислота ўзида фақат Ti ни эритади, лекин Zr ва Hf га таъсир этмайди.

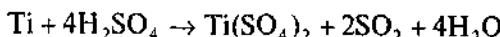
Нитрат кислотанинг титан, цирконий ва гафнийга таъсир этиши бу металларниң сирт ҳолатига боғлиқ. Агар металл сирти силлик бўлса, унга нитрат кислота, ҳатто қиздирлганда ҳам таъсир этмайди (чунки қиздирлганда металл сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлиб қолади). Агар титаннинг сирти ғадир-будир ёки унинг ҳимоя пардаси механик таъсир билан шикастланган бўлса, бундай металлни нитрат кислота совуқда ҳам, қиздирлганда ҳам эритади:



Зар суви бу уч металлни эритиб металл тетрахлоридларга айлантиради:



Концентрланган сульфат кислота титан билан қиздирлганда таъсирлашади, бу вақтда титан сульфат кислотани SO_2 га қадар қайтаради:



Суюлтирилган сульфат кислота титанга совуқда таъсир этганда титан сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлади, лекин бу аралашма қиздирлганда титан реакцияга киришиб, титан(III) сульфат ҳамда водород ҳосил қиласи.

Титан бирикмаларининг эритмалари водород пероксид таъсиридан равшан қовоқ рангга киради. Етарли даражада концентрланган Ti(IV) эритмаларига H_2O_2 ва аммиак таъсир эттириб сарғиш жигарранг **пероксититан** кислота H_4TiO_8 ни чўқтириш мумкин. 4-группа элементлари диоксидларининг ҳосил бўлиш иссиқларни қийматларига мувофиқ бу қобилият қуидаги тартибда ўзгариши (XII.5-жадвал):

XII.5-жадвал

Диоксидларнинг ҳосил бўлиш иссиқлариги

| Диоксид | Po_2 | SnO_2 | GeO_2 | CO_2 | SiO_2 | TiO_2 | ZrO_2 | HfO_2 |
|--|---------------|----------------|----------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Ҳосил бўлиш иссиқлариги, Ж·моль $^{-1}$ | 276 | 582 | 580 | 393 | 911 | 946 | 1100 | 1118 |

Сульфидлари. Тўрт валентли титан, цирконий ва гафий тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттирилганда TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 таркибли сульфидлар ҳосил бўлади. Ўлар юқори температураларда суюқланадиган қаттиқ жисм ардир.

Галогенидлари. Титан, цирконий ва гафний ўз галогенидларида +2, +3 ва +4 валентликни намоён қиласи; ўнг барқарор галогенидларда бу уч элемент тўрт валентли олатда бўлади. Бу бирикмаларни MeX_2 , MeX_3 , MeX_4 кўришида ёзамиш (бу ерда X — галоген). MeX_2 лар типик ион бирикмалар бўлиб, тузлар жумласига киради. TiX_2 — ZrX_2 — HfX_2 қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин MeX_2 бирикмаларнинг қайтарувчи қобилиятлари кучайиб боради.

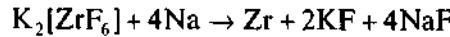
Умуман, MeX_2 таркиби бирикмалар бекарор моддалар исобланади. MeX_3 бирикмалар туз хоссаларига эга, улар ўвда қисман гидролизланади. MeX_4 бирикмалар (яни тетрагалогенидлар) осон суюқланадиган кристалл моддаларни (TiCl_4 хона температурасида суюқ ҳолатда бўлади).

Кўпчилик тетрагалогенидлар рангсиз моддалардир. Фазат TiBr_4 , TiJ_4 , ZrJ_4 рангли кристаллар ҳосил қиласи.

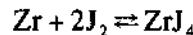
1791 йилда инглиз олимни Уильям Грегор ильменит минералида номаълум элемент борлигини аниқлadi. Тўрт йил тағанидан кейин 1795 йилда Олмон олимни Мартин Клапрюот руттил номли минерал таркибидаги янги элемент борлигини кашшф этди ва уни Олмония афсонаси атамаларидан фойдаланиб титан деб атади. 1797 йилда Грегор ва Клапрюот кашшф этган элементлар ягона элемент эканлиги аниқланди. У элементга Клапрюот таклиф этган титан номи ўйилди. Грегор ва Клапрюот минераллардан аввал оқ тусли кристалл кукун — титан диоксиди TiO_2 ни олишган. Бу муддани кўпчилик кимёгарлар қайтарилиш реакциялари ёрқали металлик титан олиша олмади. 1823 йилда инглиз олимни металлургия заводларида ҳосил бўладиган шлак-

ларда учрайдиган кристалл ҳолдаги моддани «соф титан» элементи деб қабул қылди. Лекин бұз қам титан әмас эканлигини немис олимі Вёлер исбот қылди. Фақат 1825 йилда Берцелиус калий гексафортитанатни натрий билан қайтариш натижасыда биринчи бүліб титан олди. Кейинчалык Швед академиясыннан президенти Я. Берцелиус қам хатога йүл құйғанлығы маълум бўлди. 1875 йилда рус олими Д. К. Кириллов қам тоза титан ҳосил қылди. Лекин унинг кашфиети жаҳон кимёгарларига маълум бўлмади. 12 йилдан кейин Швед кимёгарлари Л. Нильсон ва О. Петерсон тўрт валентли титан бирикмаларига ($TiCl_4$ ни) натрий билан герметик пўлат бомбада ишлов бериш натижасыда тоғалиги 95% ли титан металини олдилар. Ниҳоят, 1895 йилда Француз кимёгари А. Муассан ёйли печда TiO_2 ни углерод билан қайтариб, ҳосил қилинган материални иккى марта тозалаб титан олди. Ниҳоят 1910 йилда америкалик Хантер шу усулда 94% ли титан олишга муваффақ бўлди.

Цирконийнинг кашф этилиши. 1789 йилда М. Клапрот Цейлондан келтирилган қимматбаҳо тошни анализ қылиб, ўзининг натижаларини эълон қылди. Бу эълонда айтилишича Клапрот янги модда топған ва унинг номини «циркон тупроқ» деб атаган. Бу сўз форс тилидан олинган бўлиб, «зар-кум», яъни «олтин — ранг» маъносини билдиради. Клапрот ҳосил қилған модда янги элемент әмас эди, у Д. И. Менделеев жадвалида 40 ўринни эгаллаган янги элементнинг оксиди эди. 35 йил ўтгандан кейин Я. Берцелиус калий гекса фторцирконатни натрий метали билан қайтариб цирконий элементини ҳосил қилишга муваффақ бўлди:



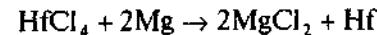
Бу реакция натижасыда ҳосил қилинган цирконийда баъзи құшимчалар борлиги туфайли у мурт бўлган эди. 100 йилдан кейин цирконий металини саноатда ҳосил қилиш мумкин бўлади. Бу усул Голландия олимлари Аркел ва де-Бур томонидан таклиф қилинди. Бу усулда цирконий тетраядид ZrI_4 вакуумда чўғ ҳолатдаги вольфрам симида термик парчаланди:



«Хом» (ҳали тозаланмаган) цирконий метали вакуумда 300—350 °C да йод билан бирикіб ZrJ_4 ни ҳосил қилали. Бу модда буғ ҳолатида бўлади; 1400°C га қадар иситил-

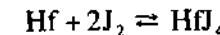
ган вольфрам симга тегиб қолганида цирконий ва йодга парчаланади. Цирконий вольфрам симга ёпишиб қолиб, йод яна «хом» цирконий билан бирикади. Бу жараён охиригача олиб борилганда олинган цирконий юқори механик хоссаларга эга бўлади.

Металл ҳолдаги гафний Кроль усули асосида олинади. Бу усул $HfCl_4$ ни магний билан қайтаришга асосланган:



Ортиқча магний ва магний хлоридни вакуумда буғлатиш (дистилляция) орқали йўқотилади. Шундан сўнг пўпанак ҳолдаги гафний ажралиб қолади. Бу пўпанак ниҳоятда актив реактив бўлғанлығи сабабли эҳтиёт чоралари кўришга тўғри келади.

Тоза гафний олиш учун йодид усулидан фойдаланилади:



Цирконий гафнийдан ажратиш. Цирконий ва гафнийнинг хоссалари бир-бирига жуда яқин. Шу сабабдан бу элементларни бир-биридан ажратиш анча мураккаб иш ҳисобланади. Тоза цирконий (гафнийсиз) олиш, гафний учун техникавий тагбиқ топишида бу масаланинг ҳал қилиниши катта аҳамиятга эга. Кейинги вақтларда аниқланишича гафний аралашмаган цирконий ядро реакторларни курилишида энг зарурый материалдир. 1952 йилдан бери кимёга бағишлиган адабиётларда цирконийни гафнийдан ажратиш масаласида жуда кўп илмий ишлар ҳақида мақолалар ёзилмоқда.

Бу мақсад учун қўйида баён этилган усуллар таклиф қилинмоқда:

а) цирконий ва гафнийнинг фосфат, фторид, оксалат, хлор-оксид комплекслари каби оз зерувчан комплекс бирикмаларни майдада ҳолдаги кристаллга айлантириш;

б) уларни ион алмашиниш ва адсорбция усуллари билан ажратиш;

в) органик эритувчилар (экстракция) ёрдамида уларни бир-биридан ажратиш;

г) цирконий ва гафний тетрагалогенилар буғларини ректификация қилиш;

д) цирконий ва гафнийнинг автоклавда ҳосил қилинадиган учувчан бирикмаларини фракцион буғлатиб ҳайдаш йўли билан бир-биридан ажратиш усуллари.

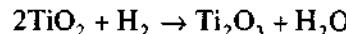
Мисол тариқасида экстракция усули билан цирконийни гафнийдан ажратиш усулини күриб чиқамиз. Агар нитрат кислотали мұхитда гафний билан цирконий бирикмаларининг аралашмаси берилген бўлса, бу аралашмага трибутилфосфат (ТБФ) $(C_4H_9O)_3PO_4$ нинг керосиндаги эритмаси солинса, икки фазали система (органик фаза ва сув фазаси) ҳосил бўлиб, цирконийнинг деярлик ҳаммаси органик фазага ўтади; гафний эса сувдаги фазада қолади. Тажрибани бир неча марта қайтариш орқали барча цирконийни органик фазага ўтказиб олинади. Сўнгра органик фазага сульфат ёки хлорид кислота эритмаларидан қўшиб (ёки сувнинг ўзидан қўшиб) резэкстракция қилинади. Бу усул 1956 йилда таклиф этилган.

XII.2.2. Титан групачаси элементларининг тавсифий бирикмалари

Булар жумласига EO_2 турдаги диоксидлар киради. Улар айни элементларнинг ёнишидан ҳосил бўлади. TiO эса TiO_2 нинг Ti билан қайтарилишидан ҳосил бўлади:

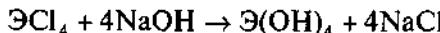


Ti_2O_3 эса TiO_2 ни водород билан қайтариш натижасида ҳосил бўлади:



Ti_2O_3 ўзининг хоссалари билан Al_2O_3 ни эслатади (бунда диагональ ўхшашик намоён бўлади).

Бу элементларнинг юқори оксидланиш даражага муовифик келадиган гироксидлари E(OH)_4 ни ECl_4 га NaOH эритмасидан қўшиб ҳосил қилиш мумкин:

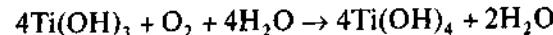


E(OH)_4 лар (Ti(OH)_4 , Zr(OH)_4 , Hf(OH)_4)лар амфотер моддалар бўлиб, Ti(OH)_4 дан Zr(OH)_4 ва Hf(OH)_4 га ўтган сари асослик хоссалари бир оз кучаяди.

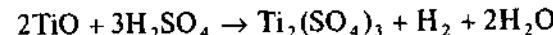
E(OH)_4 ларнинг кислоталик хоссалари ниҳоятда кучсиз ифодаланганлиги сабабли, улар концентранган ишқор эритмалари билан реакцияга киришмайди. Уларни ишқорлар билан қиздириб суюқлантирилса, титанат, цирконат ва гафнат номли тузлар ҳосил бўлади. Уларнинг икки хили маълум, масалан: Na_4ZrO_4 — натрий ортоцирконат

ва Na_4ZrO_3 — натрий метацирконат; BaTiO_3 — барий метатитанат. E(OH)_4 лар кучли кислота эритмалари билан реакцияга киришиб $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ва ҳоказо тузлар ҳосил қила олади.

Оксидланиш даражаси +3 бўлган титан бекарор бўлиб, кучли қайтарувчидир, масалан, ҳавода қуйидаги реакция содир бўлади:

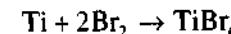


Оксидланиш даражаси +2 бўлган титан янада бекарор ва ниҳоятда кучли қайтарувчи:

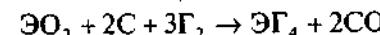


Титан оксидлари қаторида металл боғланиш билан ионковалент боғланиш орасида рақобат намоён бўлади. TiO да эркин электронлар мавжудлиги сабабли у кислотали мұхитда металл вазифасини бажаради.

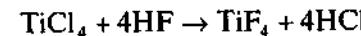
Титан групачаси элементларининг энг мухим галогенили бирикмалари $\text{E}\Gamma_4$ таркибга эга. Улар металл билан галогеннинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади:



Бу элементларнинг диоксидлари кўмир иштирокида галогенлар билан қуйидагича реакцияга киришади:



Фторидларини алмашиниш реакция орқали ҳам олиш мумкин:



Қиздирилганда металл билан галоген бевосита бирикади:



Бу элементларнинг активлиги титандан цирконийга ўтганда кучяди, лекин цирконийдан гафнийга ўтилганида сусаяди; фторли ҳосиладан йодли бирикмаларига ўтилганда ҳам сусаяди.

Барча $\text{E}\Gamma_4$ лар (TiBr_4 дан бошталари) рангиз қаттиқ жисмлардир (TiCl_4 эса суюқлик). Шундай бўлишига қарамай, уларни тузлар деб тасаввур қилиш тўғри эмас (улар $\text{Si}\Gamma_4$, $\text{Ge}\Gamma_4$, $\text{Sn}\Gamma_4$ ларга ўхшайди).

$Ti\Gamma_4-Zr\Gamma_4-Hf\Gamma_4$ қаторида бу моддаларнинг суюқланиш температуралари ортиб боради. $\Theta\Gamma_4$ ларнинг бу каби барча хоссалари уларнинг кристалл панжараси молекуляр хусусиятга эга эканлигидан дарак беради. Фторидлари эса полимер тузилишга эга.

Титан цирконий ва гафнийнинг бошқа металлмаслар билан бирикмалари. Улар халькогенлар билан бевосита бирикади. Титан билан халькогенлар орасида б та бирикма маълум: ZrS , ZrS_2 , $ZrSe_2$, ларнинг мавжудлиги ҳам аниқланган. Ti_2S_3 , Zr_2S_3 , Ti_2Se_3 , Zr_2S_3 таркибли аниони мўл бирикмалар ҳам маълум.

Титан группачаси элементларининг пниктогенлар (азот, фосфор, мишияк ва бошқалар) билан бирикмалар ҳақида тўлиқ маълумотлар йўқ. TiP , TiP_2 , ZrP , ZrP_2 каби молекулаларда металл-ковалент турдаги боғланишлар мавжуд. Монофосфидлар металлидларга, дифосфидлар яримўтказгичларга ўхшаб кетади. Фосфидларни ҳосил қилиш учун металлни фосфор билан бевосита бириктириш юқори температура ва юқори босимни талаб этади.

XII.2.3. Титан группачаси элементларининг ишлатилиши

Титан пўлатдан икки марта енгил. Титан қотишималари алюминий қотишималаридан 3 марта пишиқ. Титанинг сиртида жуда пишиқ ҳимоя оксид парда борлиги туфайли титан коррозияга учрамайди. Бу жиҳатдан титан занглалидиган пўлатдан устун туради. Титан ва унинг қотишималари енгил, пишиқ, иссиққа ва коррозияга чидамли бўлганлиги сабабли бу моддалар ҳавода ва космик кема, ракета сув ости кемалари, ўтказгич қувурлар юқори босимда ишлатиладиган реактор, кимё саноатида қўлланиладиган турли қурилмалар қисмларини тайёрлашда қўлланилади. Титан тахтачаларини бир-бирига улаб катта кемаларнинг ташқи сиртлари ёппа қопланади. Титан (худди тантал каби) организмнинг тирик хужайларига таъсир этмаслиги сабабли хирургияда синган сукларни улаб маҳкамлашда ҳам қўлланилади. Таркибига TiO_2 кирадиган титанли оқ бўёқлар катта сиртни юқори даражада қоплаш қобилиятига эга. Бундан ташқари титан ва цирконий пўлатга, қора ва ранги қотишималарга легирловчи қўшимча тартиқасида, мураккаб шароитларда ишлатиладиган конструкцион материалларда асосий таркибий қисм сифатида

қўлланилади. Пўлатларни легирлаш учун ферротитан ва ферроцирконий (яъни, таркибидаги 20–40% титан ёки цирконий бўлган) қотишималар ишлатилади. Агар пўлатга 0,1% титан қўшилган бўлса, унинг қаттиқлиги ва эластиклиги ортади.

Цирконийда иссиқ нейтронларни қамраб олиш кесими катта қийматга эга, бу хусусият туфайли цирконий ядро реакторлар учун энг зарурый материал ҳисобланади.

Гафний ниҳоятда қиммат материал бўлганлиги учун техник мақсадларда кам қўлланилади. Масалан, у ядро техникасида нейтронлар ҳаракатини сусайтирувчи материал сифатида ишлатилади. Цирконийда иссиқ нейтронларни қамраб олиш хусусияти катта. Титан карбидлари кобальт ҳамда вольфрам карбидлари билан биргаликда ҳаддан ташқари қаттиқ қотишималар ва кесувчи ускуналар ясаш учун зарурый материаллар сифатида ишлатилади.

Титан ва цирконийнинг диоксидлари ёруғликни юқори даражада синдиридиган ($n = 2,7$ бўлган) монокристаллар ҳосил қиласи, улар оптик асбоблар учун зарурый қисмлардир. Титан ва цирконийнинг диоксидлари кимёвий жиҳатдан жуда чидамли эмаль, сир ва чинни сифатида керамика саноатида қўлланилади. $BaTiO_3$ ва $PbTiO_3$ таркибли титанатлар — жуда яхши сегнетоэлектриклар бўлганлиги учун радио- ва электрон-техникада кенг қўлланилади.

Ниҳоят, титан ва цирконий галогенидлари (айниқса йодидлари) тоза металлар ҳосил қилишда ишлатилади.

XII.3. ДАВРИЙ СИСТЕМА В ГРУППА ЁН ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ. ВАНАДИЙ V, НИОБИЙ Nb, ТАНТАЛ Ta

Ванадий, ниобий ва тантал ўзгарувчан валентлик на-моён қиласи: ванадий 2, 3, 4 ва 5 валентли; ниобийда 2, 4 ва 5 валентли; танталда 2, 3, 4 ва 5 валентли ҳолатлар ку-затилади. Демак, бу элементларнинг ўз бирикмаларидаги максимал валентлиги бешга тенг. Бу ҳолатга мувофиқ келадиган оксидларнинг умумий формуласи Θ_2O_5 бўлиб, бу оксидлар кислотали ангидрид хоссаларини намоён қиласи. Бу уччала элементнинг беш валентли ҳолатларига мувофиқ келадиган барча туз ва оксидлари уларнинг энг ба-рқарор бирикмалари ҳисобланади.

V—Nb—Ta қаторида тартиб рақами ортган сари паст валентлик ҳолатга мувофиқ келадиган бирикмаларнинг бар-

XII.6-жадвал

Ванадий группачаси элементларининг баъзи хоссалари

| Хоссалари | V | Nb | Ta |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Ер қобигидаги миқдори, % да | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Валент электронлар конфигурацияси | [Ar]3d ³ 4s ² | [Kr]4d ¹ 5s ² | [Xe]4f ¹ 5d ⁰ 6s ² |
| Атом радиуси, нм | 0,134 | 0,145 | 0,146 |
| Ион радиуси, нм | 0,040 | 0,068 | 0,068 |
| Ионланиш потенциаллари, эВ | | | |
| $J_1(\mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}^+ + \bar{e})$ | 6,74 | 6,88 | 7,88 |
| $J_2(\mathcal{E}^+ \rightarrow \mathcal{E}^{2+} + \bar{e})$ | 15,13 | 13,48 | 12,7 |
| $J_3(\mathcal{E}^{2+} \rightarrow \mathcal{E}^{3+} + \bar{e})$ | 30,31 | 24,7 | 22,27 |
| $J_4(\mathcal{E}^{3+} \rightarrow \mathcal{E}^{4+} + \bar{e})$ | 48,35 | 37,7 | 33,06 |
| $J_5(\mathcal{E}^{4+} \rightarrow \mathcal{E}^{5+} + \bar{e})$ | 68,7 | 51,9 | 44,8 |
| $\sum_{i=1}^{i=5} J_i, \text{ эВ}$ | 167,23 | 134,06 | 120,73 |
| НЭМ | 1,6 | 1,6 | 1,5 |
| Суюқланиш температураси, °C | 1900 | 2470 | 3000 |
| Қайнаш температураси, °C | 3400 | 4760 | 5500 |
| Зичлиги, г·см ⁻³ | 5,96 | 8,57 | 16,6 |
| $E^\circ(\mathcal{E}_{\text{эртма}} / \mathcal{E}) , \text{ В}$ | -835 | -1,099 | - |

Олининиши. Ҳозирги вақтда ванадий унинг оксидларини қайтариш йўли билан феррованадийни хлорлаш орқали олинади. Қайтарувчи сифатида кальций, магний, алюминий металлари ишлатилди.

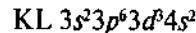
Темир оксид билан ванадий(V) оксид аралашмасини қайтариш орқали **феррованадий** олинади; унинг таркибида 30—40% ванадий бўлади (қолданни темир ва углероддан иборат). Феррованадий техникада маҳсус пўлатлар олиш учун ишлатилади. Тоза ванадий олиш учун ванадийнинг

қарорлиги камаяди; ваҳоланки P—As—Sb—Bi қаторида чапдан ўнгга ўтган сари паст валентлик бирикмаларининг барқарорлиги ортади.

Агар беш валентли ҳолатларга мувофиқ келадиган ванадий, ниобий ва тантал тузлари эритмаларининг ҳар қайсиисига кислотали мухитда рух солинса, ванадийнинг валентлиги 5 дан 2 га, ниобийники 5 дан 3 га қадар кайтарилади; лекин бу шароитда танталнинг валентлиги 5 лигича қолади.

XII.3.1. Ванадий — V

Д. И. Менделеев даврий системасининг V группа *d*-элементи, тартиб раками 23. Барқарор изотоплари ⁵⁰V табиий ванадийнинг 0,24% ни ва ⁵¹V табиий ванадийнинг 99,76% ни ташкил қиласди. Унинг электрон конфигурацияси:



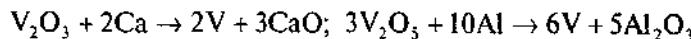
Ванадий 1830 йилда скандинавиялик олим Зефштрем томонидан кашф этилган. Ванадий номи гўзаллик худоси Ванадис номидан келиб чиқади. 1834 йилда ванадий Уралда қазиб чиқариладиган рудалар таркибида топилган.

Ванадий Ер қобигидаги $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ ни ташкил қиласди. Лекин ванадий жуда тарқоқ элемент бўлганидан унинг бирикмаларига бой йирик конлар учрамайди. Ванадийнинг 50 дан ортиқ менераллари мъалум. Улардан энг муҳимлари қўйидагилар: Перу ва Аргентинада учрайдиган **патронит** VS₄; Жанубий-шарқий Африка ва Австралияда учрайдиган ванадинит 3Pb₃(VO₄)₂·PbCl₂ минерали, Колорадо (АҚШ) да учрайдиган **карнотит** K₂(UO₂)₂·[VO₄]₂·3H₂O минералларидир. Ванадийнинг анчагина миқдори титан — магнетитларда ниҳоятда кичик концентрацияларда учрайди. Урал ва Керчда темир рудаларида ҳам ванадий минераллари бўлади. Ўрта Осиёда учрайдиган **туямуюнит** минерали Ca(UO₂)₂·(VO₄)₂·H₂O да ҳам ванадий бор. Кариотитдан уран ва радий олишда ванадий кўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади.

Қора ва ранги metallurgия шлакларидан V₂O₅ ёки FeVO₄ ҳолатида анчагина миқдорда ванадий олинади.

Бу группачаси элементларининг баъзи хоссалари XII.6-жадвалда келтирилган.

(III) оксиди инерт газ атмосферасида кальций билан ёки ванадийнинг(V) оксиди алюминий билан қайтарилади:



Биринчи реакцияни **ванадий ҳосил қилишнинг кальций термик усули** деб аталади. Реакцияда кўп миқдор иссиқлик чиқади. Бу иссиқлик ванадийни суюқлантириш учун етарли бўлганидан ванадий эриб, сўнгра дона-доначалар шаклида йигилади. Реакцияни герметик берк пўлат бомбаларда олиб борилади. Бу усулда ҳосил қилинган ванадийнинг тозалик даражаси 99,5% га етади.

Ниҳоятда тоза VJ_2 ни вакуумда электр токи таъсирида қиздирилган вольфрам симда парчалаш орқали олинади (900°C да).

Хлорлаш усулида феррованадийга хлор таъсир эттириб аввал VCl_4 олинади; у VCl_3 билан Cl_2 га парчаланади.

VCl_3 ни пўлат ретортада аргон атмосферасида магний билан қайтариб ванадий олинади.

Хоссалари. Соғ ҳолатдаги ванадий кулранг (кумушсмон) юқори температурада суюқланадиган оғир металл. Ванадий ҳажмий марказлашган куб шаклида кристалланади. Ванадий яхши механик хоссаларга эга; ванадийнинг физик ва механик хоссалари унинг тозалик даражасига боғлиқ. Ванадийда водород, кислород, углерод, азот каби моддалардан жуда оз миқдорда бўлса ҳам, ванадийнинг қаттиқлиги ошиб, пластиклиги камайиб, металл мўрт бўлиб қолади. Ванадий одатдаги температурада ҳавода ўзгарамайди; кукун ҳолатидаги ванадий кислородда равшан аланга бериб ёнади. Ванадий фақат юқори температурада кислород, азот, углерод ва галогенлар билан бевосита бирикади, чунки ванадий сиртидаги ҳимоя парда 300°C дан юқорида емирилади.

Ванадий фторид ва нитрат кислотада, ҳамда зар сувида эрийди. Ванадий ўз бирикмаларида 2, 3, 4 ва 5 валентли бўлади. Ванадийнинг тўртта оксиди — VO , V_2O_3 , VO_2 ва V_2O_5 маълум.

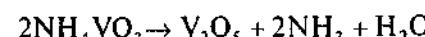
Ванадий(II) оксид VO қора рангли, асос табиатига эга бўлган қаттиқ модда. Ванадий(II) оксидни олиш учун V_2O_5 1700°C да водород билан қайтарилади. VO кислоталарда эриганда 2 валентли ванадий тузлари ҳосил бўлади. Унинг гидроксиди $V(OH)_2$ кўнғир ва 2 валентли тузи, масалан, $VSO_4 \cdot 7H_2O$ бинафша рангли. Лекин унинг комплекс туз-

лари, масалан, $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ сариқ тусли бўлиб, темирнинг ана шу хилдаги тузлари билан изоморфdir. Икки валентли ванадий бирикмалари ҳавода жуда тез оксидланаб кетади.

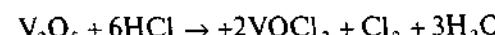
Ванадий(III) оксид V_2O_3 қора рангли қаттиқ модда, кучсиз асос табиатига эга. Уни ҳам V_2O_5 ни водород ёки кўмир таъсирида қайтариш орқали олинади. Унинг гидроксиди $V(OH)_3$ яшил рангли ипир-ипир чўкма ҳолида бўлади. Уч валентли ванадий сульфат $V_2(SO_4)_3$ сариқ рангли куқун; у сувда эримайди; ишқорий металлар сульфатлари билан кўш тузлар ҳосил қиласи. Уч валентли ванадий бирикмалари ҳам жуда тез оксидланаб кетади.

Ванадий(IV) оксид VO_2 тўқ-бинафша рангли, амфотер табиатига эга қаттиқ жисм. Уни олиш учун V_2O_5 оксалат кислота билан қайтарилади.

Ванадий(V) оксид V_2O_5 660°C да суюқланадиган қовоқ ранг қаттиқ жисм. Уни олиш учун аммоний метаванадат қаттиқ қиздирилади:



V_2O_5 кучли кислотали муҳитда оксидланиш хоссаларини намоён қиласи; масалан, у водород хлоридни хлорга қадар оксидлайди:



V_2O_5 контакт усулида сульфат кислота олишда катализатор сифатида ишлатилади. Ванадат ангидрид V_2O_5 ишқорларнинг сувдаги эритмаларида эриб ванадат кислота тузларини ҳосил қиласи.

Ванадий галогенидлар VF_5 , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 тузлар табиатига эга (XII.7-жадвал). Ванадий бирикмалари заҳарли.

Одатдаги температурада ванадийга сув, суюлтирилган кислоталар ва ишқор эритмалари таъсир этмайди. Суюлтирилган водород хлорид 300°C дан юқорида ванадий билан реакцияга киришиб VCl_2 ва VCl_3 бирикмаларни ҳосил қиласи.

Нитрат кислота ванадийни оксидлаб метаванадат кислота HVO_3 га айлантиради. Ҳосил бўлган метаванадат кислота $V_2O_5 \cdot xH_2O$ таркибли сувда эримайдиган маддага айланниб қолади. Умуман, V_2O_5 га мувофиқ келадиган ванадат кислоталар эркин ҳолатда ажратиб олинган эмас. Улар

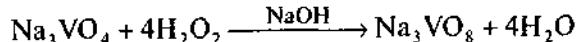
фақат эритмаларда мавжуд. Уларнинг таркиби эритмадаги водород кўрсаткич (рН) га боғлиқ. Бу кислота тузлари — **ванадатлар** маълум шароитда ҳосил бўлади. Масалан, ортovanадатлар (Me_3VO_4) рН 11,8—12,2 да, пированадатлар ($\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$) рН 10—11,8 да ва метаванадатлар (MeVO_3) рН 7,5—10 да ҳосил бўлади. Эритмада водород ионлари концентрацияси ошганда, яъни рН камайганда, ванадатлар полимерланиш ва конденсалтаниш реакциялари натижасида таркиби мураккаблашиб қолади.

Ванадатларга кучли ишқорий муҳитда H_2O_2 таъсир этганда пероксобирикмалар ҳосил бўлади:

XII.7-жадвал

VБ группача элементларининг галогенидлари

| Фторидлари | Хлоридлари | Бромидлари | Йодидлари |
|---|--|--|---|
| VF_3 оқ тусли, 19 °С да суюқланади 47,9 °С да қайнайди | | | |
| VF_4 жигар ранг сарғиши ёки яшил, 325 °С да парчаланади. | VCl_4 қорамтири-қизғиши рангли суюқлик. 154 °С да қайнайди | | |
| VF_3 яшил тусли, 800 °С да суюқланади | VCl_3 бинафша тусли парчаланувчан VCl_2 яшил тусли | VBr_3 қора-яшил тусли, парчаланувчан | $\text{VJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ жигарранг VJ_3 бинафша рангли |
| NbF_5 рангсиз, 78,9 °С да суюқланади, 233,3 °С да қайнайди | NbCl_5 сарик, 194 °С да суюқланади 241 °С да қайнайди NbCl_3 қора тусли NbCl_2 қора тусли | NbBr_5 қизил рангли 150 °С да суюқланади 270 °С да қайнайди NbBr_2 мавжуд | NbJ_5 сарик рангли NbJ_4 327 °С да суюқланади NbJ_2 қора рангли |
| TaF_5 рангсиз 96,8 °С да суюқланади, 229 °С да қайнайди TaF_3 оқиши-яшил тусли | TaCl_5 сарик рангли 211 °С да суюқланади, 242 °С да қайнайди TaCl_3 яшил рангли TaCl_2 яшил рангли | TaBr_5 сарик рангли 240 °С да суюқланади, 320 °С да қайнайди TaBr_3 (ноаник) | TaJ_5 қора рангли, 496 °С да суюқланади, 543 °С да қайнайди. TaJ_4 (ноаник) |



Кучиз ишқорий муҳитда эса Me_3VO_6 таркибли пероксованадатлар ҳосил бўлади. VO_2 га ишқор таъсир эттирилганда ванадатлар (масалан, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ҳосил бўлади. VO_2 нинг кислоталар билан ҳосил қилган тузлари **вандиллар** деб аталади, масалан, VOSO_4 — ванадил сульфат, VOCl_2 — ванадил хлорид ва ҳоказо (XII.7-жадвал).

Ванадийнинг азотли бирикмаси ванадий нитрид VN иссиққа ва кимёвий моддалар таъсирига чидамли, у 2360 °С да суюқланадиган қаттиқ жисм. Ванадийнинг карбидлари (V_3C , V_4C_3 , V_2C , VC) электр токини ўтказиш ва металларда эриш хоссасига эга. Уларнинг пўлатларда эрувчалиги қотишима совутилганда камаяди, натижада яхши сифатли пўлат ҳосил бўлади.

Ванадийнинг силицид ва боридлари VSi_2 , VB , VB_2 ўтга чидамли материаллар олишда ишлатилади. Ванадий metallургияда кўп қўлланилади, пўлатга 0,15—0,25% ванадий қўшилганда унинг эластиклиги ва қаттиқлиги ортади. Ишлаб чиқариладиган ванадийнинг 95% миқдори пўлат олиш учун сарф бўлади. Ванадийдан, айниқса, асбоб ва дастгоҳлар ясашга ишлатиладиган пўлат олишда кўп фойдаланилади.

Ванадий чўянга ҳам қўшилади. Ундан ташқари, доимий магнит тайёрланадиган қотишималарга ҳам ванадий қўшилади. Ядро реакторларини қуриш учун ишлатиладиган материаллар таркибига ҳам озгина ванадий қўшилади.

Кимё саноатида (сульфат кислота олиш, органик синтезда) ванадий бирикмалари катализатор сифатида ишлатилади. Улар қишлоқ хўжалик, тиббиёт, тўқимачилик, лак, бўёқ, резина, шиша, керамика ва фото-кино соҳасида ҳам ишлатилади.

XII.3.2. Ниобий ва тантал

Ниобий, белгиси Nb , $Z = 41$. Нисбий атом массаси 92,906.

Ниобийнинг фақат битта табиий изотопи ^{93}Nb маълум. Ниобийнинг электрон конфигурацияси $\text{KLM}4s^24p^64d^55s^2$. Ниобий Ер қобигининг $1 \cdot 10^{-3}\%$ ишқор ташкил қиласиди.

Тантал, белгиси Ta , $Z = 73$. Нисбий атом массаси 108,948.

Тантал иккита табиий изотопга эга: ^{180}Ta (табиатдаги танталнинг 0,0123% ни ташкил қиласи) ва ^{181}Ta (табиий танталнинг 99,9877% ини ташкил этади). Танталнинг электрон конфигурацияси $\text{KLMN}5s^25p^65d^6s^2$

1802 йилда швед олимиси Экеберг Скандинавия ва Финляндияда учрайдиган минераллар таркибида янги бир элемент топиб, уни юон афсонасининг қаҳрамони Тантал номи билан атади, чунки бу элемент оксиди кислоталар таъсирига ниҳоятда чидамли эканлиги маълум бўлган эди.

Тантал ўз хоссалари билан 1801 йилда топилган колумбийга жуда ҳам ўхшаш бўлиб чиқди. Кўп олимлар (шулар жумласидан Берцелиус ҳам) тантал билан колумбийни бир элементнинг турли кўринишлари деб ўйладилар. Аслини олганда, 1801 йили топилган колумбий ва 1802 йили топилган, тантал, бу икки элементнинг аралашмалари эди.

1844 йилда Розе бир минералда ҳам тантал, ҳам колумбий элементларининг борлигини аниқлашга муваффақ бўлди. У колумбийни ниобий (бу ном Танталнинг қизи Ниобея номидан олинган) деб атади.

Тоза тантал 1903 йилда, тоза ниобий 1907 йилда олинди. Ниобий ва тантал табиатда **колумбит** (Fe, Mn) $(\text{NbO}_3)_2$ ва **танталит** (Fe, Mn) $(\text{TaO}_3)_2$ минераллари ҳолида учрайди.

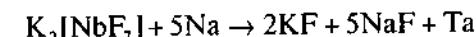
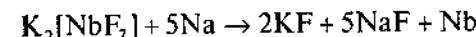
Олиниши. Тантал ва ниобий оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари ниҳоятда катта қийматга эга. Nb_2O_5 нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H^\circ = -1776 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, Ta_2O_5 ники эса $\Delta H^\circ = -1908 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Шу сабабли ниобий ва тантални уларнинг оксидларидан олиш анча қийин. Тантал ва ниобий оксидларини алюминий билан қайтарганда ҳосил бўлган тантал ёки ниобийнинг 50% миқдори чиқиндига ўтиб кетади.

XII.8-жадвал

Ванадий ва ниобийнинг оксигалогенидлари

| | | |
|---|--|--|
| VOF_3 сариқ рангли 300 °С да суюқланади 480 °С да қайнайди | VOCl_3 сариқ рангли суюқлик —77 °Сда суюқланади, 126.7 °Сда қайнайди | VOBr_3 — қизил рангли суюқлик, 180 °Сда парчаланади, 130 °С да қайнайди (13,33 кПа босимда) |
| VOCl_2 яшил рангли модда | VOBr_2 жигар ранг тусли модда | |
| VOCl_3 сариқ жигар рангли модда | VOBr_3 бинафша рангли модда | |
| NbOCl_3 рангсиз қаттиқ жисм 400 °С да бутланади. | $\text{NbOB}_{3,5}$ сариқ рангли модда, осон бугланади. | |

Шунинг учун тантал ва ниобий металларининг комплекс фторидларини натрий метали билан қайтариб олинади:



Ундан ташқари, ниобий ва тантал суюқлантирилган $\text{K}_2[\text{NbF}_7] + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ва $\text{K}_2[\text{TaF}_7] + \text{Ta}_2\text{O}_5$ аралашмаларни электролиз қилиш йўли билан ҳам олинади. $[\text{TaF}_7]^{2-}$ анионнинг тузилиши XII.1-расмда келтирилган.

Ниҳоятда тоза ниобий ва тантал олиш учун бу элементларнинг йодидлари термик парчаланади. Тозалаш учун вакуумда зоналар бўйлаб суюқлантириш усулидан ҳам фойдаланилади.

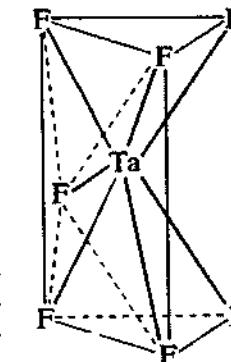
Пўлатлар таркибига қўшилган **феррониобий** ва **ферротантални** олиш учун ниобий ва тантал рудаларининг концентрати электр печда суюқлантирилиб алюмтермик усулда қайтарилади.

Ниобий ва танталнинг хоссалари. Ниобий ва тантал худди ванадий каби оқ металлардир.

НИобий ва танталнинг физик хоссалари XII.6-жадвалда келтирилган. Бу жадвалдан кўриниб турибдик, ниобий ва танталнинг атом ва ион радиуслари бир-бiriни кига тенгdir.

НИобий ва тантал ҳажмий марказлашган куб шаклида кристалланади. Бу металларнинг меҳаник хоссалари уларнинг тозалик дарражасига боғлиқ. Уларнинг таркибида водород, углерод, азот ва кислород бўлса, металлнинг мўртлиги ортиб кетади.

НИобий ва тантал ююри температурада кислород, азот, углерод ва галогенлар билан реакцияга киришади. Одатдаги температурада бу металларнинг сирти пишиқ оксид парда билан қопланганлиги сабабли улар кимёвий моддалар таъсирига нисбатан ғидамлидир. Улар совукда фақат фтор билан реакцияга киришади. Бу икки



XII.1-расм. $[\text{TaF}_7]^{2-}$ анионнинг тузилиши.

металлнинг энг муҳим хусусияти шундаки, бу металларга кислоталар (концентрангн нитрат кислота, ҳатто зар суви) таъсир қилмайди. Айниқса, тантал кислоталар таъсирига чидамли. Тантал ўзининг кимёвий моддалар таъсирига чидамлилиги жиҳатидан платина билан бир ўринда туради.

Ниобий ва тантал нитрат кислота билан фторид кислота аралашмасидагина эрийди. Суюқлантирилган ишқорлар ниобийга, айниқса, танталга кам таъсир этади.

Ниобий ва тантал ўзларининг барқарор бирикмаларида 5 га тенг валентлик намоён қиласи. Уч ва тўрт валентли ниобий бирикмалари уч ва тўрт валентли ванадий бирикмаларига қараганда анча бекарор бўлади. Умуман, ниобий ва тантал 1, 2, 3, 4 ва 5 валентли бўлиши мумкин. Агар бирор бирикмада тантал валентлиги 5 дан паст бўлса, бу бирикма бекарор ҳисобланади.

Ниобий ва танталнинг юқори оксидлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 кислота хусусиятига эга. Уларга ишқор қўшиб қиздирилса, ниобат ва танталатлар ҳосил бўлади. Бу икки оксид сувда эримайди ва юқори температурада суюқланади. Бу икки оксидга мувофиқ келадиган ниобат ва танталат кислоталарнинг таркиблари $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ формулалари билан ифодаланади. Ниобий ва тантал водородни ютиши хоссасига эга. Водороднинг ниобий ва танталга ютилиши температура ортганда камаяди.

Ниобий ва тантал бир неча оксидлар ҳосил қиласи: NbO ниобий(II) оксид, NbO_2 ниобий(IV) оксид, Nb_2O_5 ниобий(V) оксид, Ta_2O_5 тантал(V) оксид. Энг барқарорлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 лардир.

Ниобий ва тантал галогенилар билан оддий ва комплекс галогениллар ҳосил қиласи. Бу элементларнинг хлоридларини ҳосил қилиш учун уларнинг оксидлари SOCl_2 , SCl_4 , S_2Cl_2 лар таъсир эттирилади.

Бу элементларнинг галогениллари сувда гидролизланганда қисман учувчан окси галогенилар (масалан, NbOCl_3) ҳосил бўлади.

Ниобий(V) фторид ва тантал(V) фторид, комплекс фторид $\text{Na}[\text{NbF}_6]$, $\text{K}_2[\text{NbF}_7]$, $\text{K}_2[\text{NbOF}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}[\text{TaF}_8]$, $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$, $\text{Na}[\text{TaF}_8]$, ларни ҳосил қилиши ҳақида юқорида айтиб ўтилди.

Гептафтор танталат $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ сувда кам эрувчан модда. Тантални ниобийдан ажратишда бу тузнинг ана шу хоссасидан фойдаланилади.

Ниобат танталатлар кучи кислоталар билан реакцияга киришганда $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ва $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ таркибли моддалар ҳосил бўлади.

Сульфидлари. Ниобий ва тантал NbS_4 , TaS_2 , Nb_4S_3 таркибли сульфидлар ҳосил қиласи.

Ниобий ва танталнинг углерод ва азотли бирикмалари қаторига NbN (суюқланиш температураси 2050°C), NbC (суюқланиш температураси 3500°C) Ta_2N (суюқланиш температураси 3100°C), TaC (суюқланиш температураси 3875°C) ва бошқалар киради.

Булар жуда қаттиқ моддалар, улар юқори температурада суюқланади. Ниобий ва тантал карбидлари амалий аҳамиятга эга бўлиб, улар вольфрам карбид билан бир қаторда пўлатларга кўшилади.

XII.4. VI ГРУППАНИНГ ЁНАКИ (ХРОМ) ГРУППАЧАСИ

VI группанинг ёнаки группачасига хром, молибден, вольфрам киради. Бу элементлар номларининг келиб чиқиши шунга асосланганки, хромни дастлаб 1797 йилда Вокелен Ўролда қазиб олинадиган бўёқ модда PbCrO_4 таркибидан топган. «Хром» сўзи «рангли» демакдир. Шееле 1778 йилда «молибден ялтироғи» номли минералга нитрат кислота таъсир эттириб MoO_3 ни ҳосил қилган, лекин уни молибдат кислота деб атаган. Гельман 1782 йилда MoO_3 ни кўмир билан қайтариб, молибден металини ажратиб олган. «Молибден» сўзи аслида «қўрошин» демакдир, чунки қадимги юонон ва римликлар қўрошин ялтироғини «молибден» деб аташган. 1781 йилда Шееле тунгстен минералига (CaWO_4 га) кислота таъсир эттириб WO_3 ни ҳосил қилган. 1783 йилда италиялик ака-ука олимлар Элькулярлар WO_3 ни кўмир билан қайтариб вольфрам металини олишади; «вольфрам» сўзи «бўри-шлак» маъносига эга, чунки ўша замонда вольфрамни металл рудаларидағи зарарли қўшимча деб ўлашган; у кашф этилгандан кейин 100 йил мобайнинда ҳеч қаерда ишлатилмаган.

Хром, молибден ва вольфрам юқори температурада суюқланадиган оғир металлардир. Уларнинг электрон конфигурациялари қуидагича:



XII.9-жадвал

Хром группаси элементларнинг бальзи хоссалари

| Хоссалари | Cr | Mo | W |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|---|
| Электрон конфигурация | [Ar]3d ⁵ 4s ¹ | [Kr]4d ⁵ 5s ¹ | [Xe]4f ¹ 5d ⁴ 6s ² |
| Бу металларнинг уччаласи ҳам ҳажмий марказлашган панжарада кристалланади. | | | |
| Ер пүслигидаги мөндөри, % | 2·10 ⁻² | 3·10 ⁻⁴ | 1·10 ⁻⁴ |
| Атом радиуси, нм | 0,127 | 0,139 | 0,140 |
| Э ⁶⁺ иони радиуси, нм | 0,035 | 0,065 | 0,069 |
| Ионланиш потенциали, эВ | | | |
| I ₁ | 6,8 | 7,1 | 8,0 |
| I ₂ | 16,5 | 16,1 | 14,1 |
| I ₃ | 31,0 | 27,1 | 24,1 |
| I ₄ | 49,6 | 46,4 | 35,5 |
| I ₅ | 73,0 | 61,2 | 47,7 |
| I ₆ | 90,6 | 68,0 | 61,0 |
| ΣI _i | 267,5 | 225,9 | 190,4 |
| НЭМ | 1,6 | 1,8 | 1,7 |
| Суюктаниш температураси, °C | 1875 | 2620 | 3395 |
| Қайнаш температураси, °C | 2680 | 4630 | 5680 |
| Зичлиги, г·см ⁻³ | 7,19 | 10,22 | 19,35 |
| E°(Э ³⁺ /Э), В | -0,744 | -0,20 | -0,15 |

Хром, молибден ва вольфрам жуфт рақамли тартиб рақамига эга бўлгани сабабли, бу элементларда барқарор изотоплар сони кўп бўлади. Хромнинг тўртта изотопи бор: ⁵⁰Cr (4,31%); ⁵²Cr (83,76%); ⁵³Cr (9,55%); ⁵⁴Cr (2,38%). Хромнинг радиоактив изотопларидан факат ⁵¹Cr (ярим емирилиш даври 27,8 кун) амалий аҳамиятга эга.

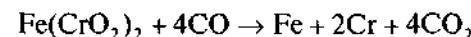
Молибденнинг олтига табиий изотопи маълум: ⁹²Mo (15,86%), ⁹⁴Mo (9,12%), ⁹⁵Mo (15,70%); ⁹⁶Mo (16,50%); ⁹⁷Mo (9,45%); ⁹⁸Mo (23,75%); ¹⁰⁰Mo (9,62%). Молибденнинг сунъий радиоактив изотопларидан ⁹³Mo ва ⁹⁹Mo қўлланилади.

Вольфрамда табиий изотопларнинг сони бешта: ¹⁸⁰W (0,160%); ¹⁸²W (26,35%); ¹⁸³W (14,32%); ¹⁸⁴W (30,68%); ¹⁸⁶W (28,49%). Унинг сунъий изотопларидан ¹⁸¹W, ¹⁸⁵W ва ¹⁸⁷W радиоактив индикаторлар сифатида қўлланилади.

XII.4.1. Хром — Cr

Хром рудаларидан энг муҳими **хромли темиртош** [хромит — Fe(CrO₂)₂] таркибида 15% дан 40% гача хром бўлади. Аҳамиятга молик минералларидан яна бири PbCrO₄ — **кроконитдир**.

Олинниши. Хромли темиртошни қайтариш йўли билан **феррохром** ҳосил қилинади:

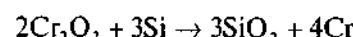


Феррохром хромнинг темирдаги қотишмаси бўлиб, унинг таркибида 30—65% хром ва 4—6% углерод бўлади.

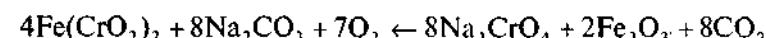
Нисбатан тоза хром ҳосил қилиш учун хром (III) оксид алюминий билан қайтарилади:



Бу усулда олинган хром тоза бўлмай, унга озрок алюминий аралашив қолади. Шу сабабли тоза хром олиш учун хром(III) оксидни кремний билан қайтарилади:



Лекин бу реакция қиздирилганда гина боради. Бу реакциялар учун керакли хром(III) оксид хромитдан олинади. Бунинг учун аввал хромит ва сода аралашмаси қиздирилади:



Ҳосил бўлган аралашмани сувда эритиб Na₂CrO₄ эритмага ўтказилади. Сўнгра бу эритмага кислота қўшиб натрий дихромат Na₂Cr₂O₇ ҳосил қилинади.

Натрий дихроматдан техникада хром(III) оксид олинади:



Тоза хром олиш учун дихроматларнинг эритмалари электролиз қилинади. Электролиз натижасида ҳосил қилин-

ган хромни вакуумда қайта суюқлантириб тоза хром тай- ёрланади. Хром түрли хил қотишмалар тайёрлаш учун ишлатылмоқда. Хром билан мис, ёки никель ёхуд титан қотиштирилади. Бундай қотишмалар ҳосил қилиш учун феррохром ярамайды, чунки унинг таркибидаги темир қотышма сифатни пасайтиради.

Асбоблар ясаладиган пўлат таркибida анчагина хром бўлади. Масалан, штамплар учун ишлатиладиган пўлатда 12% хром бўлади.

Хромнинг хоссалари. Хром жуда қаттиқ металл, у марказлашган куб системада кристалланади. Кристалл панжарада хром атомининг координацион сони 8 га тенг. Хром парамагнит моддалар қаторига киради.

Хром барча металлар орасида энг қаттиқ металл ҳисобланади, у билан ойна қўрқиши мумкин. Хромнинг бу қадар қаттиқ эканлигининг сабабларидан бири — унинг кристалл панжарасида нисбатан кичик ҳажмли битта хром иони атрофида олтита нисбатан эркин электронлар жойлашганлигидир.

Хром кимёвий жиҳатдан пассив элемент. Хромга одатдаги температурада кислород ҳам, нам ҳам таъсир этмайди. Қиздирилганда эса унинг сирти оксидланади. Қиздирилганда кислород, олтингугурт, азот, углерод ва галогенлар билан бирика олади.

Кўп металлар (Al, Ta) да учрайдиган пассивланиш ҳодисаси хромда ҳам намоён бўлади. Металлнинг пассивланишига сабаб унинг сиртида жуда юпқа ва кўзга кўринмайдиган пишиқ оксид парданинг ҳосил бўлишидир. Баъзи металлар ҳаво кислороди таъсирида пассив ҳолатга ўтади. Кўпчилик ҳолларда металлни анодда оксидлаш йўли билан пассивлантирилади. Бунинг учун айни металл анод сифатида қўлланилиб, унга H_2SO_4 , $H_2Cr_2O_7$, ёки H_2CrO_4 эритмалари орқали доимий ёки ўзгарувчан ток юборилади. Анодда ажralиб чиқсан кислород металлни оксидлаб пассив ҳолатга ўтказади. Бундан ташқари, металлга оксидловчи хоссали кислоталар, масалан, кучли нитрат кислота таъсир этириб ҳам пассивлашни амалга ошириш мумкин.

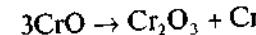
Концентранган нитрат кислота ва зар суви ($HNO_3 + 3HCl$) хромни пассивлайди. Пассив ҳолатдаги хром худди асл металлар каби кимёвий хоссалар намоён қиласди. Унинг стандарт электрод потенциали 1,25 вольтга тенг,

пассивланмаган хромнинг стандарт электрод потенциали эса $E_{Cr/Cr^{2+}}^0 = -0,91$ В дир (ХII.9-жадвал).

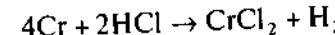
Хромнинг бирикмаларидағи оксидланиш даражаси +2, +3, +4 ва +6 га тенг.

XII.4.2. Хром бирикмалари

Икки валентли хром бирикмалари. Сувдаги эритмаларда Cr^{3+}/Cr^{2+} жуфтнинг электрод потенциали $E^0 = -0,4$ В бўлганлиги сабабли улар кучли қайтарувчилардир. Хромнинг икки валентли бирикмалари — CrO , $Cr(OH)_2$, CrS , $CrCl_2$, $CrSO_4$, $Cr(CH_3COO)_2$ ва ҳоказо унча кўп эмас. Икки валентли хромнинг характеристи бирикмаси қора рангли CrO ва унга мувофиқ сариқ рангли $Cr(OH)_2$ дир. CrO қаттиқ қиздирилганида өмирилади:



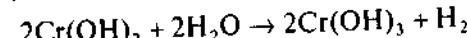
Хром совуқ хлорид кислотада эримайди. Қиздирилганда хром сиртидаги оксид парда HCl да эриб, хром(II) хлорид ҳосил қиласди:



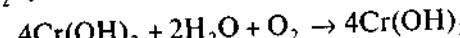
Очиқ идишда $CrCl_2$ оксидланади:



2 валентли хром гидроксиди асос хоссаларини намоён қиласди. У ҳатто сувни қайтаради:



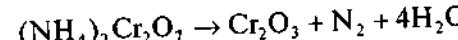
$Cr(OH)_2$ ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади:



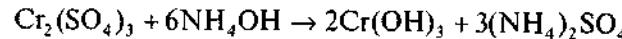
Икки валентли хромнинг энг барқарор бирикмаси унинг ацетатидир.

Уч валентли хром бирикмалари. Унинг бирикмалари орасида энг барқарор моддалардир.

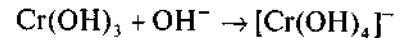
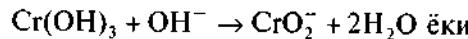
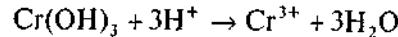
Хром(III) оксид Cr_2O_3 яшил рангли кукун. Кимёвий жиҳатдан пассив модда. Бўёқчилик ишида қўлланилади. У Al_2O_3 билан изоморфдир. Лабораторияда Cr_2O_3 олиш учун аммоний дихромат ($(NH_4)_2Cr_2O_7$, қиздириллади):



Хром(III) тузлари эритмасидан $\text{Cr}(\text{OH})_3$, бавосита йүл билан чўқтирилади:



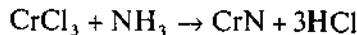
Янги чўқтирилган $\text{Cr}(\text{OH})_3$ аморф хоссалар намоён қиласди:



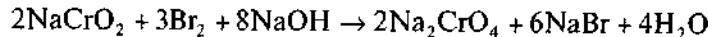
Хром(III) гидроксид хром тузлари эритмасига ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади. Хром(III) гидроксид хоссалари худди $\text{Al}(\text{OH})_3$ никига ўхшайди.

Хром(III) тузлари эритмалардан кристаллгидратлар ҳолида ажралиб чиқади: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Бу тузлар кристалл ҳолатда ҳам, эритмаларда ҳам рангли моддалардир. Хром(III) тузлари орасида алмашиниш реакциялари ҳам мавжуд:



Олти валентли хром бирикмалари. Уч валентли хром бирикмалари кислотали муҳитда ва кучли қайтарувчи иштирокида оксидловчи хоссаларини намоён қиласди, бундай шароитда хром уч валентли ҳолатдан икки валентли ҳолатга ўтади. Лекин ишқорий муҳитда кучли оксидловчилар таъсирида уч валентли хром бирикмалари қайтарувчи хоссаларини намоён қилиб, Хром(VI) бирикмаларига айланади. Масалан:

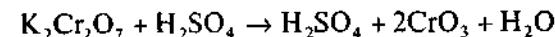


Хром(VI) оксид CrO_3 , тўқ-қизил рангли кристалл модда. Қаттиқ ҳолатда полимер тузилишга эга; сувда яхши эрийди. У сув билан реакцияга киришганда фақат эритмада мавжуд бўладиган кислоталар ҳосил бўлади:



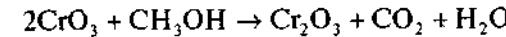
Шунинг учун CrO_3 ни хромат кислота ангириди деб аталади.

Хромат кислота ангиридини ҳосил қилиш учун калий бихроматга концентранган сульфат кислота таъсир этирилади:



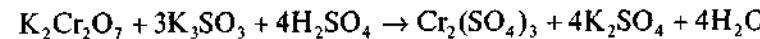
CrO_3 кучли оксидловчи бўлгани сабабли, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг одатдаги температурадаги тўйинган эритмаси (1 ҳажм) билан концентранган сульфат кислота эритмаси (1 ҳажм) аралашмаси лабораторияларда «хром аралашмаси» номи билан юритилади, бу суюқлик кимёвий идишларни ювишда ишлатилади.

CrO_3 таъсиридан метил спирт ёниб кетади:



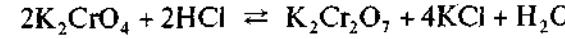
CrO_3 ни 420 °C гача (кислород босими 20–30 · 10³ кПа босим шароитида) қиздирилса, тўрт валентли хром бирикмаси CrO_2 ҳосил бўлади. CrO_2 ферромагнит хоссага эга.

Хромат кислота ангириди турли органик синтезларда кучли оксидловчи сифатида ишлатилади. Умуман, олти валентли хром бирикмалари кучли оксидловчилар (айниқса, кислотали муҳитда) бўлиб, улар қайтарилганда уч валентли хром бирикмалари ҳосил бўлади. Масалан:

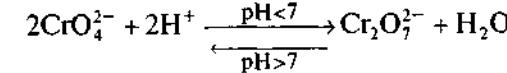


Хромат ва дихроматлар катта амалий аҳамиятта эга.

Хроматлар нейтрал ва ишқорий муҳитда ($\text{pH} \geq 7$) барқарор бўлиб, кислотали муҳитда ($\text{pH} < 7$ бўлганда) дихроматларга айланади:



ёки ионли кўринишида:



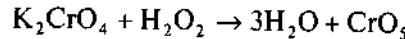
Натрий хромат Na_2CrO_4 кристаллари таркибида 4, 6 барьзан 10 молекула сув бўлади. У сувда яхши (25 °C да 100 г сувда 84,5 г Na_2CrO_4) эрийди.

Калий хромат K_2CrO_4 сувсиз ҳолатда кристалланади. Сувда яхши (20 °C да 100 г сувда 62,9 г K_2CrO_4) эрийди.

$K_2Cr_2O_7$, даги хром хлорид кислота (ва HBr) таъсирида ҳам қиздирилгандა уч валентли ҳолатга ўтади:



Олти валентли хром бирикмалари ишқорий муҳитда водород пероксид билан реакцияга киришиб зангори тусли хром пероксид CrO_5 ни ҳосил қиласди:



Натижада хромнинг пероксокислота $H_2Cr_2O_7$ ва H_3CrO_8 лари келиб чиқади. Барча пероксохром бирикмалари бекарор моддалар бўлиб, ниҳоятда кучли оксидовчилар жумласига киради.

Натрий дихромат $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ сувда яхши ($0^{\circ}C$ да 100 г сувда 180 г, $100^{\circ}C$ да 100 г сувда 418 г) эрийди. Натрий дихромат билан KCl орасидаги алмашиниш реакцияси туфайли калий дихромат олинади.

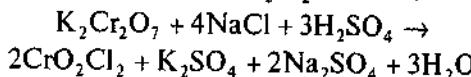
Калий дихромат $K_2Cr_2O_7$ ўзининг барқарорлиги ва сувиз ҳолда кристалланиши туфайли йодометрияда қўлланадиган эритмалар титрини аниқлаш учун ишлатилади.

Аммоний хромат $(NH_4)_2CrO_4$ ва дихроматлари $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $200^{\circ}C$ да сув, азот ва хром(III) оксидга парчаланади.

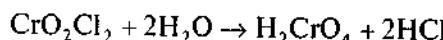
Сувда ёмон эрийдиган хроматлар қаторига қўрошин хромат $PbCrO_4$ ва барий хромат $BaCrO_4$ лар киради; бу икки сариқ минерал бўёқ сифатида ишлатилади.

Ниҳоят, олти валентли хромнинг CrO_5 таркибли пероксида ва H_2CrO_6 таркибли пероксо-кислотаси борлигини айтиб ўтамиз. Бу кислота эфир билан яхши экстракция қилинади.

Cr(VI) бирикмалари жумласига **хромил хлорид** CrO_2Cl_2 ва **хромил фторид** CrO_2F_2 ҳам киради. $K_2Cr_2O_7 + NaCl$ апарлашмага H_2SO_4 тасиридан CrO_2Cl_2 ҳосил бўлади:



CrO_2Cl_2 қора тусли суюқлик ($d=1,91\text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), у $-96,5^{\circ}C$ да қотади ва $+117^{\circ}C$ да қайнайди. CrO_2Cl_2 сув билан худди SO_2Cl_2 каби реакцияга киришади:



Олти валентли хром бирикмалари жуда заҳарли, шу сабабдан хромлаш цехларида CrO_3 , хроматлар ва уларнинг

ҳосилалари билан иш олиб бориладиган хоналари тез-тез шамоллатиб турилади.

XII.4.3. Молибден – Mo

Молибден минералларидан энг муҳими молибден ялтироғи ёки молибденит MoS_2 дир; вульфенит $PbMoO_4$ камроқ учрайди. Молибден минераллари АҚШ нинг Колорадо штатида кўп учрайди; оз миқдорда Арманистанда, Норвегия, Япония ва Австралияда қазиб олинади.

1778 йилда Шееле молибденита нитрат кислота таъсир эттириб молибдат кислота ҳосил қилди. Молибден элемент ҳолида фақат 1782 йилда Хельм (Гельм) томонидан ҳосил қилинди.

Молибденнинг олтита изотопи бор: ^{90}Mo (23,75%), ^{96}Mo (16,5%), ^{98}Mo (15,70%), ^{100}Mo (9,62%), ^{97}Mo (9,45%) ва ^{94}Mo (9,12%).

Тоза молибден яхлит ҳолатда кумуш қаби оқ металл (лекин кукун ҳолида кул ранг тусли) яхши болғаланади, механик жиҳатдан молибден яхши ишлана оладиган металл; унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 5,5 га тенг.

XII.10-жадвал

Хром, молибден ҳамда вольфрамнинг кислородли бирикмалари

| Cr | Mo | W |
|--|---|--|
| CrO_3 қизил тусли, $d = 2,70 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқ}}^0 = 196^{\circ}\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -526,8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ | MoO_3 оч-сариқ рангли, $d = 4,50 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқ}}^0 = 705^{\circ}\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -745,2 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $Mo_2O_{23} (\beta)$ $d = 4,32 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $Mo_3O_{24} (\beta)$ $d = 4,26 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $Mo_4O_{11} (\gamma)$ бинафша тусли. $d = 4,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ MoO_2 жигар рангли, $d = 4,58 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\Delta H_f^0 = -589,1 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ | WO_3 сариқ тусли, $d = 7,16 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқ}}^0 = 1473^{\circ}\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -842,7 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $W_2O_{54} (\beta)$ $W_4O_{49} (\gamma)$ WO_2 жигар рангли, $d = 12,11 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\Delta H_f^0 = -589,63 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ |
| CrO_2 қора тусли, $d = 4,89 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ | | |
| Cr_2O_3 яшил тусли, $d = 5,21 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқ}}^0 = 1990^{\circ}\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -1140,6 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ CrO қора тусли | | |

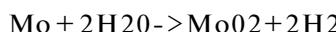
Олиниши. Унинг оксида MoO₃ 800—1000 °C да водород билан кайтарилади. Бу реакцияда молибден куқун холида ажралиб чиқади. Куқун (олатидаги молибденни водород атмосферасида киздириб яхлит молибден метали олинади:



Хоссалари. Молибденнинг оксидланиш даражалари унинг биринчиларида +2, +3, +4, +5 ва +6 га тенг. Булар орасида барк.арори +4 ва +6 дир.

Молибден купчилик биринчилар таркибида кислородли анион MoO₄²⁻ холида булади. Mo⁺ ионининг радиуси 0,065 нм булиб, у Y⁺ иони радиусига жуда яқин. Молибден билан вольфрамнинг бир-бираига жуда ухшаши ва табиатда биргаликда учрашига сабаб уларнинг ион радиусларининг деярлик тенглигидир.

Яхлит холатдаги молибден одатдаги шароитда >авода оксидланмайди. Факат 600 °C да оксидланиб MoO₃ га айланади. Молибден тоза кислородда 500—600 °C да ёниб кетади. 700 °C да сув буги билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқади:



Молибден кислоталар таъсирига у қадар-чидамли эмас: хлорид кислота 110 °C да молибденни аста-секин эритади; суюлтирилган нитрат кислотада молибден коррозияга учрайди. Молибден зар сувида яхши эрийди, у одатдаги температурада ишк.орларда эримайди. Лекин юк.ори температурада суюлтирилган ишк.орлар молибденни эритади (оксидловчилар иштирокида бу жараён янада тезлашади). Водород билан молибден реакцияга киришмайди.

Молибден(Y1) оксид MoO₃ ок-сарриш модда булиб, узининг хоссалари жиҳатидан хром(Y1) оксид CrO₃ дан анча фарқ, к⁺лади: MoO₃ сувда ёмон (20 °C да 1 л сувда 1,07 г) эрийди; қийин суюқданувчан модда; у 795 °C да суюқданади, лекин суюқданиш температурасига етмасданок. бугла на бошлайди.

Молибден(Y1) оксид ишк.орларда яхши эрийди ва молибдатлар хоссалари к.илади. Молибдатларнинг нитрат кислотали эритмасидан сарик. тусли молибдат кислота H⁺MoO₄²⁻-Нр чукади. Сувсиз H⁺MoO₄²⁻ эса игнасимон кристалл моддадир. H⁺MoO₄²⁻-Нр ни 60 °C гача киздирилса, H⁺MoO₄²⁻ га айланади.

MoO₃ ва H⁺MoO₄²⁻ бирмунча амотер хоссалар (ам намоён килади; чунончи MoO₃ ва H⁺MoO₄²⁻ аммиакда, ишк.орларда, хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда эрийди. MoO₄²⁻ иони хромат иони CrO₄²⁻ каби нейтрал ва ишк.орий му-щтт баркарордир, кучиз кислотали му-йтда эса MoO₄²⁻ иони барк.арор; кучли кислотали мухитда MoO₃²⁻ иони (молибденил-ион) мавжуд. Бу ион MoO₃²⁻ туридаги тузларни хосил к.илади.

Техникада MoO₃ ни олиш учун молибденнинг минерали кийдирилади.

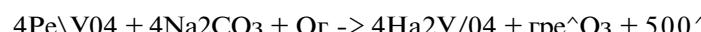
Лабораторияда аммоний молибдатни киздириш йули билан MoO₃ олинади.

Молибден(Y1) оксид MoO₄²⁻, молибден(Y1) оксидни водород таъсирида охиста кайтариш йули билан олинади.

X11.4.4. ВОЛЬФРАМ - Y

Вольфрам табиатда асосан **вольфрамат кислота** тузлари РедУO₄²⁻ ва Mp₂YO₄²⁻, яъни **вольфраматлар** таркибида учрайди. Кальций вольфрамат Ca₂W₃O₁₂ (шеелт) ^олида камрок. учрайди. Вольфрам минераллари Хитойда, АКШ да, Россияда, Грузия, Марказий Осиё ўудудларида қазиб олинади.

Олиниши. Вольфрам олиш учун майдаланган ва бойитилган вольфрам рудаси сода билан аралаштирилиб кучли алланга берадиган печда суюқтанирилади:



Реакция натижасида хоссаларни булган натрий вольфрамат сувда эритилади ва унга кайюк. хлорид кислота таъсири эттирилади.

Бу реакцияда хоссаларни булган вольфрамат кислота киздирилганда парчаланиб ШОЗ га айланади:



Сунгра \text{VO}_3^- кумир билан ёки водород окимида кайтарилиб металл \text{олир.а} вольфрам олинади. Бу жараён да куқун)^олидаги вольфрам хоссалари булади. Уни яхлит металл холатига утказиш учун «куқун металургия» усулларидан фойдаланилади: бунинг учун вол!^)рам куқунлари маҳсус металл трубаларга жойланади; труба раҳларидан электрод сифатида фойдаланиб, куқун орқали паст кучланишга эга

булган узгарувчан ток утказилади. Кукунларнинг электроп Каршилиги (контакт к^аршилик) нихоятда катта булган[^] сабабли, вольфрам кукунлари к^изийди ва пластик)^олатЕ утади. Шу вак^тда труба раҳларини катта босим остида си^к,иб, металлни рула шаклидаги брикетларга айлантирилади. Шундай к^илиб олинган металл >ауз мурт хусусиятга эга булади; яъна бир неча марта к^издириш ва унга босим бериш натижасида яхши яссиланадиган юқори сифатли вольфрамга айлантирилади. Бу усул молибден олишда хам кулланилади.

Хоссалари. Яхлит вольфрам ок-кумуш рангли модда. Вольфрамнинг электр утказувчанилиги кумуш электр утказувчанигининг 28,3% ига teng. Вольфрам 2000 °C к^издирилганда унинг каршилиги 14 марта ортиб кетади.

Вольфрам одатдаги температурада барқарор. Юқори температурада завода оксидланиб ^{^^}O[^] га утади. Сув бури чуг холатдаги вольфрамга таъсир этганда водород билан вольфрам(1Y) оксид \У02 хосил булади.

Кукуй холатдаги вольфрам одатдаги хароратда фтор билан реакцияга киришади. Азот хатто 1500 °C да хам, вольфрам билан реакцияга киришмайди; вольфрам водородни кам ютади.

Нитрат кислота (хатто зар суви хам) вольфрамнинг факат сирт к^исминигина емиради. Вольфрам нитрат кислота билан фторид кислота эритмасида аста-секин эрийди. Лекин вольфрам сода билан селитра аралашмасида к^издирилса, осон емирилади.

Вольфрам уз бирикмаларида 2, 3, 4, 5 ва 6 валентли булади. 6 валентли холатдаги вольфрам нихоятда барқарор. У\УР[^] ва \\\C1[^] бирикмалар хосил к^илади. Сг—Мо—[^] като-рида чапдаи унгга томон оддий моддаларнинг кимёвий активлиги камаяди.

Икки валентли вольфрам бирикмалари, масалан, ХУС[^] нихоятда бе[^]арор, улар кучли кайтарувчилар к^иаторига киради.

Вольфрамнинг уч валентли холати факат комплекс бирикмаларда намоён булади, масалан, \УCl₃ факат куш хлоридлар холида мавжуд.

Турт валентли вольфрам бирикмалари ХУС[^], \Уl₂, кам учувчан, говак гигроскопик каттик, моддалар булиб, сувда гидролизланади. ХУО[^] зичлиги 12,11 г • см^{"^} булган кунрир рангли кукун. У осонгина оксидланиб \УОз га айланади.

Беш валентли вольфрам бирикмаси ХУС!, корамтиришил рангли кристаллар хосил к^илади, унинг суюк[^]аниш температураси 248 °C, кайнаш температураси 276 °C. Кислород таъсирида ХУОС[^] га айланади. Сувда к^исман гидролизланади.

Олти валентли вольфрам бирикмалари ^VP[^], \УС1[^], ШОз, \^O\^C\^par соф холатда баркарор моддалардир.

XI1.5. VII Б ГРУППАДА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Бу группачани марганец Мп, технеций Тс ва рений Ке ташкил килади. Марганец ва рений бирикмалари табиатда

XII.И-жадвай

Марганец группачаси элементларининг асосий хоссалари

| Хоссалар | Мп | Тс | Ке |
|---|------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| Ер кобирида тарк [^] лиши, масса % | 9-10-2 | | 110-' |
| Валент электрон конфигурацияси | [Ar]3 [^] M52 | [Kr] 4 [^] 552 | /XфГ'5c1 [^] 65 [^] |
| Атом радиуси, нм | 0,130 | 0,136 | 0,137 |
| Ионланиш потенциаллари, эВ | | | |
| 1,(Э->Э [^] + ё) | 7,4 | 7,28 | 7,87 |
| 12(Э [^] -чЭ [^] + ё) | 15,64 | 15,26 | 13,2 |
| Ц (Э [^] -ч Э [^] + ё) | 39,7 | 29,3 | 26,0 |
| 1, O [^] -^ Э [^] + ё) | 53,4 | 43,5 | 37,7 |
| '5 O [^] ^ Э [^] + с) | 76,0 | 59,2 | 50,6 |
| 1в (Э [^] ^ Э' % ё) | 100,7 | 76,2 | 64,5 |
| Ь (Э [^] ^ Э [^] + е) | 119,27 | 94,1 | 79,0 |
| ;E1,, эВ | 406 | 325 | 276 |
| Суюкланиш температураси, °C | 1244 | 2200 | 3180 |
| Кайнаш температураси, °C | 2080 | 4600 | 5600 |
| Зичлиги, гсм- ^{-^} | 7,44 | 11,49 | 21,04 |
| НЭМ | 1,5 | 1,9 | 1,9 |
| E [^] (Э [^] УЭ), В | -1,18 | 0,4 | — |
| E [^] (Э'7Э), В | — | — | 0,3 |

учрайди. Технекий эса сунъий радиоактив изотоплар холида олинади, у ураннинг смирилиш маг⁶сулотлари таркибида йам учрайди. ХИЛ 1-жадвалда марганец групчачаси элементларининг асосий хоссалари келтирилган.

Мп 2=25, нисбий атом массаси 54,9380; КЬ 35³/3⁴52

Тс 2=43, нисбий атом массаси [99], КЬМ 45⁴p⁴CrP53³

Ке 2=75, нисбий атом массаси 186,2, КЬМЫ 3з³r⁴cРбз³

Марганецнинг барк.арор изотопи "Мп табиий марганецнинг 100% ини, рейнийнинг барк.арор изотопи ⁵⁴Ке табиатдаги ренийнинг 36,07% ини ташкил килади. Ренийнинг иккинчи изотопи ⁵⁵Ке гарчи оз даражада радиоактив булса-да, табиатдаги ренийнинг 62,93% ини ташкил этади (бу изотопнинг ярим емирилиш даври 4-10¹⁰ йилга тенг). Технекийнинг 15 та изотопи маълум, уларнинг хаммаси 5⁵ам радиоактив изотоплар булиб, факат "Тс энг барк.арордир (унинг ярим емирилиш даври 210¹⁰ йил).

X11.5.1. Марганец — Мп

Марганецнинг бир неча хил бирикмалари учрайди. Улар ичида энг муҳими **пиролозит** МпО³ дир. МпО³ қадим замонлардан бери маълум. Унинг бошқа минералларидан **браунит** 3Мп20зМп810з, **манганит** Мп³ОзН³O, **гаусманит** Мп³O³, **марганецли шпат** МпСОз за ⁴оказолар маълум. Марганец рудалари МДХ, да (асосан, Кавказда), Х.индишонда, Канада, Жанубий Африкада учрайди. Марганецни 1774 йилда Шееле ва Ган олганлар.

Олиниши. Металлургияда к³ора металларга кушиш учун Электр печда ферромарганец олинади; ферромарганец марганецнинг темир билан *юси* 1 қ.илган қ.отишмаси булиб, унинг таркибида озгина углерод ва 60—90% Мп булади. Ферромарганецни марганецнинг табиий оксидларини углерод билан пиromеталлургик усулда кайтариш оркали олинади, масалан:



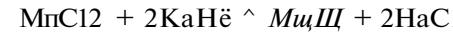
Марганец оксидларини алюмотермия йули билан қайтариш оркали олинадиган марганец у қадар тоза булмайди, лекин углерод сиз булади:

3Мп304+8А1-⁹Мп + 4А120з+2251,8 кЖ
пиролозитдан Мп³O³, юсилик учун аввал чурлантириб парчаланади:



Энг тоза марганец олиш учун, марганец (II) тузларининг сувдаги эритмаси электролиз килинади.

Лабораторияда марганец олиш учун МпС!³ нинг концентранган эритмасига натрий амальгамаси таъсир эттирилади:

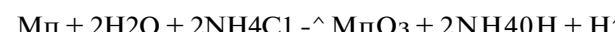


Хосил булган чукмани маҳсус идишда 400 °C гача қиздириб марганецни симобдан тозаланади: Мп2Нё -³ 2Мп + НЕТ.

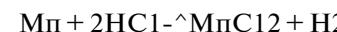
Физик хоссалари. Марганец кумуш каби оқ, тусли оғир металл. У туртга кристалл модификацияга эга. 727 °C дан куйи температурада а = марганец, 727 °C дан то 1079 °C гача 3 = марганец, 1079 °C дан 1143 °C гача у = марганец, 1143 °C дан юқорида 1244 °C гача 5 = марганец баркарордир. Улар бир-биридан узларининг кристалл тузилиши ва физик констаталари билан фарқ, к³илиади.

Кимёвий хоссалари. Марганецнинг сирти оксид парда билан копланганлиги сабабли яхлит холда марганец заводда оксидланмайди. Лекин куқун юлидаги марганец х.авода оксидланади. Алюминий, суръма, мис ва бошка металлар марганец билан ферромагнит қ.отишмалар юсилик қ.иллади.

Марганец аммоний хлорид кушилган сувда эрийди:



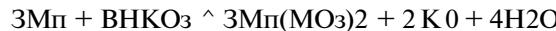
Марганец оксидловчи хоссаларни намоён к³илмайдиган кислоталарда эриса, водород ажралиб чицади:



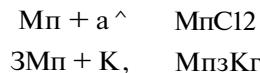
Концентранган сульфат ва нитрат кислоталар совук. холатларда марганецни пассив юлатга утказади, лекин к³эдрилган марганец билан концентранган нитрат ва сульфат кислота орасида куйидаги реакциялар боради:



Суолтирилган нитрат кислота Мп га таъсир этганида N0)^осил булади:



Марганец юкори температурада олтингугурт, фосфор, углерод, азот, кремний ва галогенлар билан бевосита бирекади, масалан:



Марганец уз бирикмаларида +2, +3, +4, +5, +6 ва +7 га тенг оксидланиш даражалар намоён қилади.

X11.5.2. Марганец бирикмалари

Марганец уз бирикмаларининг хоссалари билан хром ва темирга ухшаб кетади. Марганец паст валентлик намоён Киладиган бирикмалари ичида икки валентли марганец бирикмалари купрок, учрайди. Улар деярли барқарор булади ва кислотали мұжитда қийинлик билан оксидланади.

Марганец уч валентити ҳам булади. Лекин таркибиде Mp'* катиони булган тузлар осонлик билан диспропорцияга учраб, Mp** ва Mp*** бирикмаларига айланади:

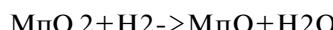


Бир валентли марганец факат комплаекс бирикмалардагина маълум.

Марганецнинг водородли бирикмаси олинган эмас; у факат водородни ютиш кобилиятига эга, холос.

Марганецнинг 5 та оксида бор, улар экзотермик бирикмалар x^исобланади.

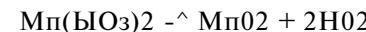
1. MpO — сувда эримайдиган яшил тусли күкун; ^=5,43 г см^-1; ΔH = -385 кДж- моль"; У куйидаги реакция буйича олинади:



2. Mp^*O3 кунир тусли катник; модда; c? = 4,50 г·см^-1; ΔH = -958 кДж- моль"; l_y, ^ = 1650 °C; асосли оксид булиб, куйидаги тенглама асосида олинади:



3. MpO^ — күл ранг-қорамтири тусли катник; модда; лн? = -521,5 кДж- моль". Хавода 530 °C гача қиздирилганда узидан кислород чинара бошлайди. Бу амфотер оксид булиб, куйидагича олинади:



Унинг бир неча полиморф куринишлари бор. Табиатда учрайдиган пиролюзит р = MpO2 дир.

4. Mp3O^ — қора тусли қатник, модда; c? = 4,85 г·см^-1; ΔH = -1387,5 кДж- моль". Бу моддада Mp икки ва уч vale нтлидир: Mp(Mp204).

5. Mp20^ — яшил кәнрир тусли мойсимон суюк^ик; (I=2,4 г · см^-1; ΔH = -739,9 кДж- моль", кислотали оксид. Mp207 кучли оксидловчи. Киздирилганда портлаш билан парчаланади. Бу модда — Mp етти валентлидир.

Марганец оксидлари факат юк.ори температуралардана водород таъсирида марганецга қадар кайтарилади.

Марганец оксидлари гидратларининг кислотали хоссалари Mp(OH)2 - Mp(OH) - MpOz · 2H2O - H3MpOd - HMPO4 каторида чапдан унгга томон кучайиб боради.

Марганец(11) оксид Mp^*O3 табиатда браунит минерали ва манганит Mp2O3 - H^O \олида учрайди. MpO^ 500—900 °C да Mp2O3 га айланади.

Марганец(П1) оксид MpO(OH) таркибида эга. Mp3O^ хам 1000 °C га яқин температурада MpOz дан ?^осил булади.

Марганец оксидлари орасида Mp3O^ жуда барқарор модда, уни манганит кислота H^MpO^ нинг марганецли тузи Mp^*CMpO)^ деб карашиб керак. Марганецнинг бошқа оксидлари к^здирилганда, улар узига кислород кушиб олиб ёки Узидан кислород йүкотиб Mp3O^ га айланади.

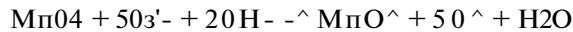
Марганец(11) тузларининг ишк.орли эритмаларига \атто)^аво таъсир этганида марганец(1Y) оксид гидрати чукади:



Марганец(1\0) оксид ^зидан осонлик билан кислород берип, Mp3O4 га ёки Mp2O3 га утиши сабабли купинча оксидловчи сифатида ишлатилади. Сргъваник элементларда марганец(1\0) оксид деполяризатор сифатида ишлатилади.

Беш валентли марганец бирикмалари. Манганитлар Ү. Концентрантган ишк.орий мухитда натрий перманганат-

ни сульфитлар ёки йодидлар билан к.айтариш оркали к>> тусли ЫазМпО⁻-ЮН⁺О олиш мумкин:

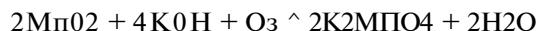


МпO⁺ ни Ma⁺O ва нитритлар билан кушиб к.издирилганда хам беш валентли марганец бирикмаларининг)⁺осил булиши кузатилган.

Олти валентли марганец бирикмалари. Манганатлар(У1).

Олти валентли марганец, манганат кислота тузлари Me⁺-MпO⁺ олут мавжуд. Манганат кислотанинг узи хам, унинг ангидриди хам эркин холатда олинган эмас.

Манганатлар марганец оксидларини ишк.ор билан кислород ёки бошқа оксидловчи иштирокида к⁺издириш на-тижасида хосил булади;

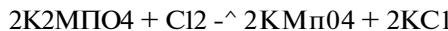


KзМпO⁺ ишк.орий мухитда ёки сувда эритилганда яшил тусли эритма хосил к.илади. Лекин нейтрал ва кислотали мухитда диспропорцияга учрайди:



Калий манганат 500 °C гача к⁺издирилганда парчаланади.

Металл манганатлардан BaMпO⁺ сувда эримайдиган яшил бүёк, сифатида ишлатилади. Na⁺MпO⁺рудадан олтинни ажратиб олишда, турли оксидлаш жараёнларида кулланилади. K2MпO⁺ дан техникада KMпO⁺ олинади. Манганатлар оксидловчилар таъсирида перманганатларга утади:

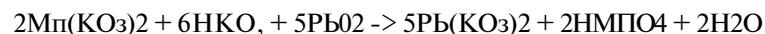


Перманганат кислота HMпO⁺, ангидриди Mп⁺O⁺ калий перманганат кукунига концентранган сульфат кислота таъсири эттириш йули билан хосил к.илинади:



Перманганат кислота ва унинг тузлари. Mп⁺O⁺ сувда эритланда перманганат кислота HMпO⁺XОСил билади. Перманганат кислота жуда кучли кислота булиб, факат суюлтирилган (20% гача) эритмаларда мавжуд (0,1 н эритмада a = 93%). Унинг узи хам, тузлари хам бинафша тусли билади.

Перманганат кислота икки валентли марганец тузларига кислотали мухитда РЬO⁺ таъсири эттирилганда хам хосил булади:



Техникада манганат эритмаларини электролиз к.илиб перманганатлар олинади.

Калий перманганат сувсиз холатда ромбик системада кристалланади. Унинг зичлиги c² = 2,7 г • см³; 20 °C да 100 г сувда 6,3 г KMпO⁺эрийди; калий перманганатни киздира борилса, у 200 °C га якин хароратда парчаланади:



KМпO⁺ билан Ba8O4 ва KCЮ4 изоморфдир.

Натрий перманганат CaMпO4-3НзОтаркибли гидрат хосил к.илади. У сувда яхши эрийди ва хавода нам тортиб ёйилиб кетади.

Перманганатлар, айникса KMпO⁺ оксидловчи ва де-зинфекцияловчи воситалар сифатида ишлатилади. Калий перманганат эритмаси аналитик кимёда темир(II) тузларини, йодид, нитрит ва хоказоларни анигулаш учун кулланилади. KMпO⁺ эритмаси кумуш катализатори иштирокидагина газсимон водородни оксидлайди.

Марганецнинг икки хил сульфиidi бор;

1. Марганец дисульфид Mп3⁺ — жигар рангли к⁺аттик, модда булиб, унинг зичлиги й²=3,46 г • см³ У одатдаги шароитда баркарор, лекин к.издирилганда Mп5 билан олтингугуртга ажралади.

2. Марганец сульфид Mп5 — қ.овок; рангли к.аттик, жисм булиб, унинг зичлиги й²=3,99 г•см³ У ош тузи шаклида кристалланади. У икки валентли марганец тузларига N114011 иштирокида Н³ юбориш йули билан олинади.

Марганецнинг 6 та баркарор ва 2 та бекарор галогенидлари маълум; баркарорлари: MпСЦ, MпBr⁺, Mп1., MпР⁺, MпРз, MпР4 лар ва бекарорлари: MпC1 ва MпCl₃ лардир. Марганецнинг MпC1⁺-4H2O, MпBr⁺-411⁺0, Mп1.-4H20 таркибли кристаллгидратлари олинган.

Икки валентли марганец галогенидлари сувда яхши эрийди, факат MпР⁺ сувда оз эрийди. MпCl₃Ba MпC1⁺бирикмаларининг мавжудлиги шу вактга қадар аник, эмас. Лекин уларнинг комплекс бирикмалари, масалан, K2MпC15 ва KзMпa⁺ олинган.

Икки валентли марганецнинг сувда яхши эрийдиган тузлари к.аторига MпZO⁺-4H2O, Mп(NO⁺)₂ • 6H⁺O ва шу кабил ар киради.

Марганец(II) карбонат $MnCO_3$ сувда эримайди. $MnCO_3$ кальций карбонат $CaCO_3$ билан изоморфдир. Худци кальций каби $MnCO_3 \xrightarrow{\Delta} CO_2$ иштирокида сувда эриб $Mn(HCO_3)_2$ га айланади.

Марганец(II) сульфатнинг сульфат кислотали эритмасига перманганат таъсир эттириб марганец(IV) сульфат MnO_4^- олинганди. Бир ва уч валентли марганец бирикмаларидан комплекслар осил б⁺лганда бу валентлик >^олатлар баркарорланади. Масалан, $K^+[Mn(C_2O_4)_2]^-$ ни электролитик кайтариш ёки алюминий ёрдамида кайтариш орқали бир валентли марганецнинг комплекс бирикмаси $K_2[Mn(C_2O_4)_2]$ осил килинган.

Сувда ёмон эрийдиган марганец(II) цианид $Mn(CN)_2$, га ортиқча микдорда $K_2Mn(CN)_2$ кушиш натижасида $K_2Mn(CN)_3$ олинганди.

Бу модда барк.арор эмас, тезда оксидланиб уч валентли марганецнинг гексацианиди $K_3[Mn(CN)_6]$ га айланади.

Ишлатилиши. Олинадиган марганецнинг 90% и юқори сифатли пулатлар тайёрлаш учун сарфланади. Марганецли пулатни (оъята каттик; ва чидамли булади. Бундай пулатдан машиналар учун зирдулар тайёрланади. Марганец жуда куп электротехник к.отишмалар таркибида хам киради. Масалан, манганин номли котишма таркибида 13% Mn, 2% Ni ва 85% Si булади. Бу к.отишманинг электр утказувчанилиги температура ошганда жуда кам узгаради. Шунинг учун бу к.отишма реостат ва улчов асбоблари тайёрлашда ишлатилади. Икки валентли марганец тузлари матоларни буяшда, керамика бўёқ, олишда ва бошқа со^аларда кулланилади. Марганец(II) бирикмалари к'ишлок; хужалигига микроугит сифатида ишлатилади.

X11.5.3. Рений-Ке ва технекий —Tc

43- ва 75- элементларнинг мавжудлигини 1871 йилда Д.И. Менделеев олдиндан башорат этган. Бирини «Эка-марганец», иккинчисини «Дви-марганец» деб атаган 75- элементни топиш максадида В. Ноддак хамда И.Ноддак 1925 йилда 1600 дан ортиқ, минерал ва тог жинсларини текшириб платина гурӯҳи мөнадиуларни рудаларида ва колумбитда борлигини кашф этдилар. Унга рений номи берилди.

43-элементни 1937 йилда Серге молибден ядроларини дейтронлар билан бомбардимон к.илиш орқали сунъий

усулда олишга муваффак булди; унга «технекий» номи берилди. Содир б⁺лган ядро реакцияси:



Хозирги вактда технекий олиш учун манба сифатида ядро реакторларида ураннинг емирилиш махсулотларидан фойдаланилади. Хозирги вактда Ерда ^{99m}Tc нинг микдори Ke микдоридан к⁺п булса керак.

Технекий узининг кимёвий хоссалари жих⁺атидан реннига купрок. ва марганецга камрок. ухшайди. Технекий уз бирикмаларида 2, 4, 6 ва 7 валентли булади. Айниқса, етти валентли технекий бирикмалари батафсил урганилган. Масалан, Tc^{+4} кучли кислота хоссаларини намоён к.илади. Пертехнат-ион Tc^{+4} худди перренат-ион Ke^{+4} ва перманганат-ион Mn^{+4} лар каби металл пертехнатлар хосил к.илади. Масалан, калий пертехнат $KTcO_4$ кучли оксидловчи хоссаларга эга булган туз. Унинг сувдаги эритмаси пушти ранглидир.

Пертехнат эритмаларига кайтарувчилар ($8pC12$, $HC1+2p$ ва бошқалар) таъсир эттириб, технекийни пастрок валентли ва хатто эркин ^олатга утказиши мумкин.

Пертехнатларнинг ажойиб бир хусусияти маълум булди: агар металлни коррозияловчи бирор мүйтга пертехнат киритилса, коррозия кескин секинлашар экан.

Технекий сульфид 1100°C да водород окимида кайтарилиса, технекий метали \oslashосил булади. У худци ренийнинг ухшаш тузилишга эга булган кристалл панжара хосил қидди, -262°C да унинг электр токини ^тказишига к.арслиги йуколади.

Технекий зар сувида ва HNO_3+H^+ да эрийди; технекийга кислород окими юборилса, у оксидланиб Tc^{+4} , га утади.

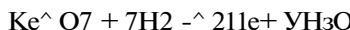
Технекийнинг учта оксиidi мавжуд:

1. TcO_4^- кора рангли каттик модда, унинг зичлиги ($\lambda = 6,9 \text{ г-см}^{-1}$) $AH^\infty = -431 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
2. TcO_3 — унинг учун $DH^\infty = -597,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
3. Tc^{+4} — яшил-жигар рангли, $T^\infty = 199^\circ\text{C}$, $LH^\infty = -1113 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, *

Олиниши ва хоссалари. Рений них.оятда тарқок элемент булиб, табиатда купинча молибден, вольфрам, ниобий,

тантал, платина рудаларида, шунингдек, мис рудаларида йўам учрайди. Якинда унинг СиКеЗ⁺ таркибли жезказганит номли минерали топилган.

Тоза рений олиш учун унинг оксидларини ёки калий ва аммоний перренатни 400—600 °С да водород билан қайтарилади:



Иккинчи реакция билан олинган ренийда калий кушим-часи борлиги туфайли учинчى реакция билан рений олиш максадга мувофиқдир.

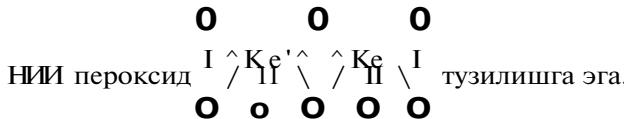
Калий перренатнинг сувдаги эритмасини электролиз қилиб йўам рений олинади.

Тоза холатдаги рений худди платина каби ок, тусли булади. Рений одатдаги шароитда хаво, сув ва суютирилган кислота таъсирида узгармайди; киздирилганда эса кислород, олtingугурт ва галогенлар билан бирикади; рений водород ни адсорблайди.

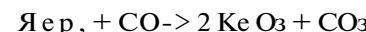
Рений концентрангандан хлорид, фторид ва сульфат кислоталарда аста-секин эрийди. Агар ренийни йаво кислороди ёки бошқа оксидловчи моддалар иштирокида ишқорлар билан қиздириб суюк⁺антирилса, перренат кислота тузлари хосил булади. Рений уз бирикмаларида I, 2, 3, 4, 5, 6, 7 валентли булади.

Ренийнинг учта оксиidi, битта сувли оксиidi ва 1 та пероксиdi бор: KeO⁺ кора тусли каттик. модда булиб,

АНг=—432,6 кЖ-моль⁻¹; ЙеO₃ — қизил ва кук тусли каттик модда булиб, икки хил шакл узгаришига эга; Ke⁺O₂ — сарик тусли кристалл модда, 220 °С да суюкланди, Ke⁺O₂ — H₂O кора тусли каттик модда. Ke⁺O₂ - перренат кислота HKeO⁺ нинг ангидридцир. Бу кислота эркин \олатда мавжуд эмас, у факат сувдаги эритмада маълум; Ke⁺O₂ - ре-



Технеций ва ренийни кислород окимида киздирилса, бирданига уларнинг юкори оксидлари хосил булади; уларнинг паст валентли кларга мувофик келадиган оксидларини тайёрлаш учун бавосита йуллардан фойдаланилади. Масалан, Ke⁺O₂ ни CO иштирокида аста-секин киздирилса, кайтарилиш натижасида KeO₃X, осил килиш мумкин:



Агар KeO₃ ни вакуумда киздирилса, у диспропорцияга учрайди натижада KeO⁺x⁺ осил булади:



(Бу реакция KeO₃ нинг баркарорлиги пастлигидан да-лолат беради).

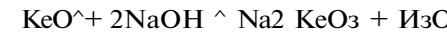
Перренат ангидрид Ke⁺O₂ га мувофик келадиган кислота HKeO⁺ перренат кислота деб аталади. Унинг сувдаги эритмаси рангиз.

Перренат кислота тузларидан энг муҳимлари калий перренат KKeO⁺ ва аммоний перренат ЙН⁺KeO⁺ дир; улар сувда эрувчан моддалардир.

Аммоний перренатни вакуумда киздириш оркали KeO₃ хосил килиш мумкин:



Агар ЯеO⁺ га ишкор кушиб суюклантирилса, турт валентли тузлари \осил булади:



1 ва 2 валентли рений бирикмалари факат кучли кайтарувчилар иштирокида олиниши мумкин. Улар ни\оятда бекарор бирикмалардир.

Ренийнинг KeP₂, KeP⁺ ва KeP, таркибли фторидлари рений металига фтор таъсири эттириб олинади. KeP⁺ ни водород билан кайтариб KeP⁺ \осил килинади. ЯеC15 рений металига хлор таъсири эттириб олинади. Бу модда осонгина ажралиб рений (П1) хлоридга утади. Рений (П1) хлорид Ke⁺Cl⁺ таркибга эга.

Рений бир неча оксигалогениж\осил килади. Масалан, KeOP₃, KeO⁺P₃, ЙеO₃C!, ЯеO₃Br, KeOC₁₅, KeOP⁺

Рений \ар кандай валентли х\олатда хам комплекс бирикмалар хосил килади.

Ренийнинг иккита сульфиди маълум: рений(IV) сульфид Re_3 , ва рений (IV) сульфид Re_3^{+} кора тусли каттик моддалардир, Re_3^{+} нинг зичлиги $c = 5,51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

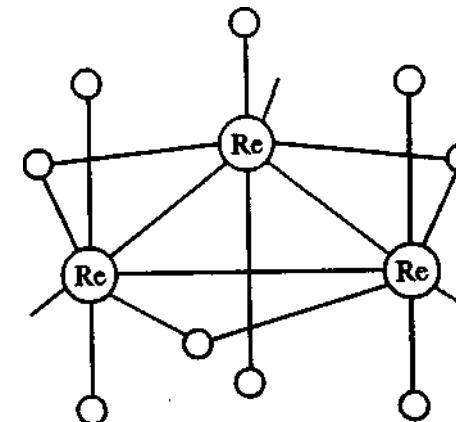
Етти валентли ренийнинг бирикмалари, масалан, ReO_4^- , HReO_4 , KReO_4 ва бошқалар, оксидловчи хоссалар намоён килмайди (марганецдан фарк⁺).

Ишлатилиши. Рений электротехникада, кимё технологияси, вакуум техника ва бошка со⁺аларда ишлатилади. Вольфрамга озгина рений кушиб олинган котишмадан Электр лампа толалари тайёрланса, бундай лампалар куп вакт ишлатилганида ёам «куймайди». Рений ва унинг котишмаларидан тайёрланган контактлардан юкори температурали ёамда юкори намлик шароитида фойдаланилади. Таркибида рений булган катализаторлар органик моддаларни дегидратлаш реакциясида C^+ пулланилади.

Юкорида айтиб утилганидек, технекий ва рений узларининг энг баркарор бирикмаларида асосан +7 га тенг булган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг бундай оксидланиш даражасига мувофик; келадиган гидроксидларнинг умумий формуласи HReO_4 дир. Бу гидрооксидларнинг кислоталик ва оксидловчилик кобилияти $\text{HMnO}_4^- - \text{HTcO}_4^- - \text{HReO}_4^-$ каторида чапдан унгга утган сари камайиб боради.

X11.5.4. Марганец, технекий ва ренийнинг комплекс бирикмалари

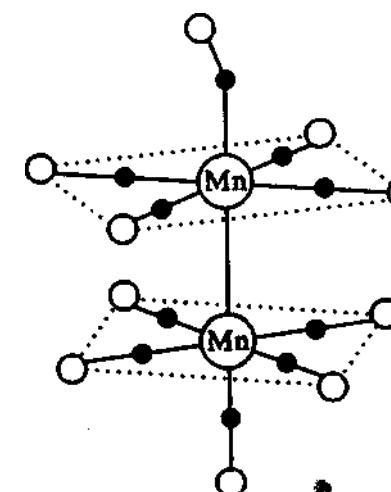
Марганец комплекс бирикмалар Mn^{+3} осил килишга мояил элементлар жумласига киради; у комплекс бирикмалар ≈ 40 сил килганида оддий моддаларида бекарор булган валентлик Mn^{+3} олатлари баркарорлашади. Масалан, унинг +1 га тенг оксидланиш даражасига мувофик келадиган комплекс бирикмаси калий гексацианомангандат(1) $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ бироз баркарор модда Mn^{+3} исбланади. Марганецнинг икки валентли тузлари (MnCO_3 , ва $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ дан бошқалари) эритмалардан кристаллгидратлар холида кристалланади. Мисол тарикасида $\text{Mn}(\text{CO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ларни келтириш мумкин. Бу одиса унда икки валентли комплекслар Mn^{+3} осил килиш кобилияти мавжудлигини курсатади $\text{Mn}(11)$ нинг цианидли, хлоридли комплексларидан ташкдари унинг этилендиаминтетраацетатли $[\text{Mn}(\text{EDTA})_2\text{G}_2^2]$, сульфатли ва бошқалар комплекс бирикмалари мавжуд.



X11.2-расм. $[\text{Re}_3\text{Cl}_6]^{3-}$ - анионининг фазовий тузилиши.

Маргенц ва ренийнинг галогенли кластерлари ёам олинган. Мисол тарикасида ReCl_4 , нинг KC_3Cl , таркибли кластери, $[\text{Re}_3\text{Cl}_6]^{3-}$, $[\text{Re}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{3-}$ ва бошқалар $\text{Re}-\text{Re}$ багга булган кластерлар бу элемент учун хосdir.

$\text{Mn}-\text{Te}-\text{Re}$ элементларида $\text{Mn}_3\text{Te}_2\text{O}_2$ таркибли кластерлар мавжуд. Мисол тарикасида $\text{Mn}_3\text{Te}_2\text{O}_2$, $\text{Te}_2(\text{CO}_3)_2$, ва



X11.3-расм. Икки узакли ($\text{Mn}_3\text{Te}_2\text{O}_2$) кластерининг тузилиши.

Ke2(C0),,, ларнинг суюк[^]аниш температуралигини келтирамиз:

| | | | |
|------------|--------------------------------------|-----------------------|------------|
| Кластерлар | M _P [^] CCO),,,, | T _C зCCO)^ | Ke2(C0),,, |
| I | 155 | 160 | 177 |

Бу моддалар молекуляр структурага эга. Уларга хос структура тузилиш ХI.З-расмда келтирилган. Улар осон бугланниш (сублимация) хоссасини намоён к[^]лади, молекулада кимёвий борланиш донор-акцептор механизм асосида шаклланган. Улар хосил булишида электрон жуфтлар лигандардан металл атомларига кучади (5-борланишлар хосил булади). Шунингдек, электрон жуфтлар металл атомларидан лигандарга кучади. Датив л-богланишлар хосил булишида металл атомлари электрон жуфтлар донори, лигандар электрон жуфтлари акцептори сифатида қатнашади. Демак, бу [^]олда датив узаро таъсир содир булади.

XII.6. УПБ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VIII группа нодир газлар (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Kp) ва ёнаки группача элементлари (Re, Co, N1 ва платина металлар) дан иборат. Re, Co, N1 ни «**темир триадаси металлари**» деб юритилади.

Нодир газларнинг электрон конфигурациялари куйидагича:

Гелий: [^]He [^]B[^] (бу элементни л-элементлар жумласига киритилади, колганлари /)-элементлардир).

Неон: „Ke 15225[^]2/

Аргон: [^]Ar иПзЧр[^]ЬвЧр[^] (ёки КЬ 35[^]3/)

Криптон: ўКг [^]Г[^]г[^]г/3[^]3/3[^]?[^]^^^

Ксенон: 54X0 |зПз'21[^]Ьз'Ьр[^]Ьс I'Ч5Ч1[^]Aa[^]>55'5/[^]

Радон: з[^]Кп |8Ч8'2р('Ь5р[^]Ьа'ЧзЧрЧ(I[^]5|8[^]5I[^]A[^]5(J[^]68'6р[^] ёки КЬМН 4/^5525/5^обб^6;?"

XII.6.1. Темир триадаси металлари

Бу элементларнинг валент электрон конфигурацияси XII.12-жадвалда келтирилган. Бу элементларда биз ажойиб х[^]одисани учратамиз:

1) кобальт ва никель атомларида валент электронлар сони группа ракамидан ортик. (Co да 9 та, N1 да 10 та);

2) бу элементлар узларининг ҳеч бир бирикмасида 8 га тенг оксидланиш даражаси намоён килмайди;

3) уч элементдан иборат горизонтал туркум VIII ёнаки группанинг битта каторига жойлашган. Бунинг сабаби шундаки, бу группачада горизонтал ухашашлик них[^]оятда кучли ифодаланган. Бу элементларда 3[^]-орбиталнинг кайносимметриклиги \ам узининг ифодасини топтан. Бу элементлар кайносимметрик элементлардир.

Куйидаги XII.12-жадвалда темир триадаси металларининг баъзи хоссалари келтирилган:

XII.12-жадва

| Хоссалари | Re | Co | N1 |
|---|-------------------------|-------------------|--------------------|
| Электронлар конфигурацияси | [Ar]3 [^] 4.52 | [Ar]3сГ452 | |
| Атом радиуси, нм | 0,126 | 0,125 | 0,124 |
| Э ⁺ ион радиуси, нм | 0,084 | 0,078 | 0,074 |
| Э ⁺ ион радиуси, нм | 0,067 | 0,064 | 0,062 |
| Ер пустлорида тарцалганлиги (масса %) | 5,1 | 310- [^] | 8-10- ['] |
| I., эВ | 7,89 | 7,87 | 7,63 |
| НЭМ | 1,8 | 1,9 | 1,9 |
| I [^] , °C суюқ. [^] | 1536 | 1493 | 1453 |
| + "C | 2870 | 2960 | 2900 |
| у [^] эритма / ^/ . [^] | -0,441 | -0,277 | -0,255 |
| Зичлиги, й, гсм ⁻¹ | 7,87 | 8,84 | 8,91 |

Юқоридаги жадвал Re, Co, N1 ларнинг бир-бирига ниҳоятда ухашашлигини курсатади. Бу элементларнинг атомларидаги 3[^]-электронлар ядро билан анча маҳкам багланган. Шу сабабли бу элементларда +3 дан юқори оксидланиш даражалар нотургундир. Бу элементларнинг узига хос оксидланиш даражалари +2 ва +3 га тенг. Темирда +3 га тенг оксидланиш холат -б2 га нисбатан озгина муста[^]кам, чунки оксидланиш даражаси +3 булишилиги учун факат битта й?-электрон керак; бунда 1 та о'-электрон ва 2 та 5-электрон чик?16 кетса [КГ]3йР45[^], яъни й?[^]-конфигурация номли нихоятда барк.арор ?[^]олат юзага чик[^]ади. Кобальтда +2 ва +3 оксидланиш даражалар баравар дя'ватга эга, лекин N1 да +2 оксидланиш даражаси +3 га нисбатан гоят муста[^]кам. Кучли оксидловчилар таъсирида темир +6 га тенг оксид-

ланиш даражада намоён кила олади. Бу уч элемент **карбониллар** **ХОСИЛ** килишга кобил; карбонилларда бу элементтарнинг оксидланиш даражаси О га тенг булади.

Ер пустлогида таркалганлиги. Темир Ерда таркалиш жщатидан кислород, кремний ва алюминийдан кейинда туради. Темир Ерда тугма Mn_2O_3 , деярлик учрамайди; унинг асосий рудалари: **магнетит** Fe_3O_4 , **титанит** CaTiO_3 , **хромит** Cr_2O_3 , **арсенопирит** FeAsS . Кобальт ва никелнинг энг муцим минераллари **кобальтин** Co_3O_4 , **кобальт ялтириши** CoAlO_4 , **миллерит** № 8, **мишъякли никель ялтирига** $\text{K}_{1.8}\text{Al}_0.8\text{O}_2$, Co_3O_4 ва бошкалар.

Олиниши. Лабораторияда темирни олиш учун унинг оксидини водород билан кайтарилади:



X11.6.2. Домна жараёни

Темир рудаларидан домна жараёни оркали чуюн олиниши. Бу жараёнда темирнинг кислородли рудалари эркин темирга қадар қайтарилади. Хосил булган темир таркибидаги кераксиз күшимишчалардан (фосфор ва олтингугуртдан) озод булиши билан бирга ортиқча углеродни узига кушиб олади. Домна печида асосан икки жараён содир булади:

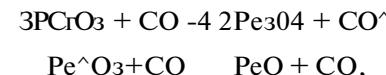
1. Руданинг кумир ёки кокс билан қайтарилиши ва
2. Бекорчи жинсларни осон суюутганувчан бирикмалар (шлаклар) тарикасида ажралиб чиқиши жараёнлари содир булади. Домна печига руда ва кокс билан бирга **флюс** (CaO) солинади. Бекорчи жинслар (силикатлар) юқори температурада, CaO -актошнинг парчаланишидан CaO билан реакцияга киришиб осон суюктанадиган бирикма (**шлак**)га айланади:



Суюк CaO -актошнинг шлак домна печининг пастки кисми оркали чиқариб ташланади. Домна печи бир неча йил давомида бетухтов ишлайди.

Хозирги замой домнасиининг буйи 30 метрга, энг кенг жойининг диаметри 7,5 метрга етади; домнанинг ич томони утга чидамли силикат РИШТ билан қолланган булади. Домнанинг сирткиси томонидан пулат каркас тортилади. Руда, кокс ва охактошнинг **шихта** деб аталадиган аралаш-

маси печнинг юқори кисмидан домнага агдарилади. Печнинг пастки кисмидан иссик. Йағо ёки жараённи тезлаштириш учун кислород берилади. Кумир ёниб: $\text{C}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ мувозанат тенгламаси натижасида углерод(11) оксид ёки CO_2 булади. Темир(111) оксид 400 °C дан бошлаб CO таъсирида қайтарилади:



500 °C дан юқорида темирнинг Fe_3O_4 ва FeO таркибли оксидлари темирга қадар қайтарилади. Домнанинг юқори хароратли кисмидаги (900 °C да) FeO углерод билан реакцияга киришади:



Шу кисмда шихта таркибидаги кальций карбонат ва темир карбонат CaCO_3 парчаланиб, шлак 5% осил була бошлайди. Домна печнинг энг кенг жойида температура 1000 °C дан юқори булади. Бу температурада темир суюктана бошлайди ва узига углеродни кушиб олиб чуюнга айланади. Унинг таркибида 2–4% углерод, 0,2–2,5% фосфор, 0,6–4% кремний, 0,2% га қадар олтингугурт булади. Чуюн домна печнинг пастки кисмидан маҳсус колипларга куйилади ва шу қолилларда котади.

Таркибида С, Р, 8, 81, Мп ларнинг микдори купрок, булган чуюн жуда катта маҳсус идишларга куйилади ва пулат ёки темир тайёрлаш учун юборилади. Машинасозлик деталлари, станокларнинг ускуналари ва шу каби бошқа буюмлар учун мулжалланган **куйма** пулатда С, 8, Мп, 81 ларнинг микдори камрок, булиши керак.

Суюк чуюн тез совитилса, **оксилид** булади, чунки киска вакт ичиде чуюн таркибидаги **цементит** Fe_3C парчаланмай 1% олади. Оксид чуюн жуда каттик, лекин мурт булади. Агар суюк антирилган чуюн секин совутилса, **кулонг чуюн** **ХОСИЛ** булади.

Чуюндан пулат олиши. Чуюндан пулат олишнинг турли усууллари мавжуд. Улар: **Бессемер** ёки Томас усули ва **Мартен-Сименс** усулидир.

Бессемер усулида чуюндан пулат олиш учун маҳсус конверторга жойланган суюк чуюн оркали йағо ёки кислород

билин бойитилган ^аво ок,ими утказилади. Конверторнинг ичи силикат гиштлар билан копланган булади. Конвертор 20 минутча ишлаганидан кейин ундаги суюк металлни куйма к.олигларга агдарилади. Агар чуян таркибида анча микдорда фосфор булса, бу фосфор Томас усули ёрдамида йук;отилади. Бунинг учун конверторнинг ички к^опламаси доломитдан к.илинади ва чуянни суюктантириш жараёнида яна 15—20% о^ак күшилади. Углерод ёниб булгандан кейин фосфор ёниб Р^Од га айланади. Р^Од конверторнинг копламасидаги о^ак билан бирикиб томас-шлакка айланади.

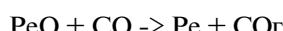
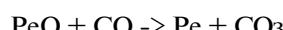
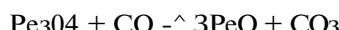
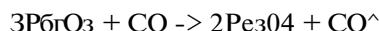
Мартен-Сименс усулида утхонали печ кулланилиб, унинг ичидаги суюк, металл устида генератор газ ёниб туратди. Печга ортирок, микдорда кислород берилади, чунки чуяндаги углерод, кремний ва фосфорни оксидлаш учун куп кислород зарур булади. Реакциялар махсус регенераторларда олиб борилади.

Юк,ори сифатли махсус пулатлар х,осил к,илиш учун Электр печлар (электр ёли пич ва индукцион пич) дан фойдаланилади.

Тоза темир хосил килиш учун пентакарбонил PeCCO)^ ни хавосиз шароитда 140 °С дан юк,ори)^ароратда киздирилади, ёки PeC12 эритмасини 30 °С да электролиз к,илишдан фойдаланилади.

Кумир ёнганида CO >осил булади ($C + CO_2 \rightarrow 2CO$). Темир оксидлари CO ва C таъсирида кайтарилади.

Домна печида содир буладиган жараёнларнинг бос-Кичлари:



Темир домнанинг пастрок; ва иссикрок; кисми — **рас-парга** тушишида кумир (углерод)га т)^ийнади. Натижада чуян)^осил бз^лади. Чуян эриб, домнанинг паст к;исмига тушади, шлаклар эса — суюк холатда чуяннинг юк,ори к^исмига кутарилади, улар чуянни оксидланишдан са^лайди. Домна печи улуксиз ишлайди. Агар домнага кислородга 434

бойитилган х,аво юборилса, чуян х,осил булиши куп марогаба тезлашади ва жараённи бажариш енгиллашади. Чуян таркибида 90—93% темир ва 2—4% углерод булади. Пулат таркибида 0,3—1,7% углерод булади. Тоза юмшок, темир таркибида эса углерод микдори 0,3% дан кам булади. Ок, чуянда углероднинг \аммаси цементит РвзС шаклида булади, бундай чуян мурт, шу сабабли кам ишлатилади. Ундан асосан пулат тайёрланади. Кул ранг чуянда цементит урнида фафит булади. Кулранг чуян машиналар, станоклар ва механизмлар тайёрлашда кенг ишлатилади. Чуяндан пулат олинади. Бунинг учун чуянда булган күшимчаларни (фосфор, олтингугурт ва)^оказоларни) оксидлаш усууларидан фойдаланилади. МДХ да мартен ва Бессемер (конвертор) усуулари кулланилади. Эндиликда чуянни эритиш учун электр печлардан фойдаланилади. Чуян болга билан урганда яссиланмайди, унда пластик деформация содир булмайди, лекин куйма буюмлар тайёрлашда чуян жуда ҳам кул келади. Чуян пулатдан анча арzon. Чуянда углерод микдори 2,1% дан ортик. булиши мумкин (4% гача).

Лигирланган пулак — бошқа металлар (У, Мп, N1, V, Сг, Mo) күшилган сифатли пулаттир.

Домнасиз- металлургия \ам мавжуд. У хам катта г. \ам/л-ятга эга.

Кобальтни олиш. Бунинг учун CoO, Co^Oз, COзO^ ларни водород, углерод(11) оксид, метан, алюминий ва кремнийлар билан киздирриб кайтарилади. Яна Co2(CO)^ ни парчалаш, Co3O^TH^O нинг сувдаги эритмасини электролиз кд^тиш каби жараёнлардан фойдаланилади. Купинча тоза булмаган Со олинади, уни турли усуулар (зоналар буйлаб к.айта кристаллаш, юк,ори вакуумда к,издирив суюк^антириш, электролиз ёрдамида рафинация к.илиш) билан тозаланади.

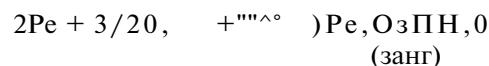
Никелни олиш. Никель олиш учун никель оксидларини водород, углерод(11) оксид, углерод, алюминий, кремний, бор ва бошқалар билан к.айтарилади:



Натижада никель кукуни)^осил булади. Никелни электролитик усуулда \ам олиш мумкин.

XII.6.3. Темир, кобальт ва никелнинг хоссалари

Темир, кобальт ва никель оддий модда $\gt;$ олатида кумушсимон ок. тусли, пластик ва муста $\gt;$ кам (пишик.) металлардир. Мазкур металларнинг механик хоссасига улар таркибида булган аралашмалар катта таъсир курсатади. $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ каторида чапдан унгга утган сари бу металларнинг кимёвий активлиги камая боради. Булардан никель оксидловчилар таъсирига $\gt;$ 1йин дучор буладиган металл. Темир куруқ, хавода туррун, лекин нам $\gt;$ авода занглайди:



Темир сув бури билан реакцияга киришганда водород ажратиб чиқ $\gt;$ аради:



Нихоятда тоза темир зангламайди. Чунончи, Хиндишонда (Дехли яқинида) тоза темирдан ясалган буйи 10 метрли уступ бор, у 3000 йилдан ортик вақт ичида (бу ерда икдим рутубатли булса хам) зангламаган.

Кобальт ва никель сиртида оксид парда мавжуд булганини сабабли улар нам хавода зангламайди. Темир, кобальт ва никелга галогенлар кушиб киздирилса, FeG_3 , CoG^+ , KgG^+ лар $\gt;$ осил булади. Темир, кобальт ва никеллар олтингурт билан Fe_8 , Co_8 , Ni_8 ларни хосил килади. Бу сульфиддар суюк, металлда эрийди ва металлда дарзлар $\gt;$ осил килади. Натижада бу металларнинг сифати ёмонлашади.

Fe_{283} , Fe_3^{+} , Co_3^{+} , Ni_3^{+} суюк, $\gt;$ олдаги металлар таъсирида Fe_8 , Co_8 ва Ni_8 ларга айланадилар.

Фосфор, мишъяқ, бор, углерод ва кремнийлар темир, кобальт ва никель билан бирикиб, фосфид, арсенид, борид, карбид ва силицидларни $\gt;$ осил киладилар.

XII.6.4. Темир, кобальт ва никелнинг кислота ва ишқорларга муносабати

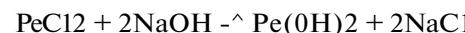
Хлорид ва суолтирилган сульфат кислоталар бу металларни оксидлаб, FeC_1^+ , Fe_80^- , CoC_1^+ , Co_80^- , Ni_10^+ , Ni_180^- ларга утказади. Концентрантланган нитрат ва сульфат кислоталар ва зар суви темирни уч валентли, кобальт ва никелни икки валентли холатга утазади. Нихоятда юқори кон-

хентрациядаги нитрат кислота совукда бу металларни пасжвлайди. Улар 600°C да суюутантирилган ишқорлар бишн реакцияга киришади. Лекин ишқорларнинг сувдаги эриталари бу металларга таъсир этмайди.

XII.6.5. Темир, кобальт ва никелнинг кислородли бирикмалари

Улар кислород билан EO , E^{\cdot}O ва EO_2 , (ёки $\text{EPz}'\text{EO}$) гаркибли оксидлар хосил килади. Энг барк.арорлари: Fe^{+3} , CoO , $\text{N}10$, ReO_3 , лардир. Лекин FeO_3 , $\text{N}102111120$ ва $[\text{GoO}_3\text{pHr}$ таркибли моддалари бек.арор.

Темир(11) гидроксидни олиш учун 2 валентли темир гузларига ишқор эритмаси таъсир эттирилади:



Темир(11) гидроксиди хавода оксидланиб заангга айланади:

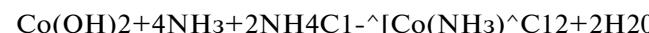


Темир(11) гидроксиди кислород, водород пероксид, клор ва натрий гипохлорит таъсиридан 5'ам оксидланиб темир(111) гидроксидга утади.

Co(OH)_2 икки хил модификацияда мавжуд, а- Co(OH)_2 — зангори чукма, ва P-CoCOH — пушти рангли чукма. Иккаласи хам сувда оз эрийди, лекин кайнок, концентрантланган ишкорлар ва кислоталар билан реакцияга киришади. Оксидловчилар таъсиридан Co(OH)_2 ишқорий мухитда $\text{CoPz-pH}^{\cdot}\text{O}$ га айланади:



Аммиак билан комплекс бирикма хосил килади:



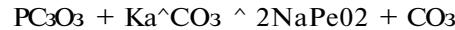
Никель(11) гидроксид $\text{N}1(011)_2$ «шил чукма, у куйидаги реакцияларга киришади:



$\text{N}1(0\text{H})_2$, $\text{Fe}(0\text{H})_2$ ва Co(OH)_2 ларга H_2O_2 таъсир этмайди, лекин улар Cl_2 таъсирида оксидланади:

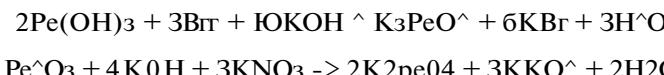


Ферритлар. Агар Рe⁺O₃ ни сода билан к.издириб суюк; лантирилса, натрий феррит >осил булади:

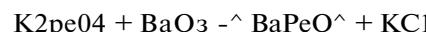


Ферритлар батамом гидролизланади:

Ферратлар. Агар Рe⁺O₃ [ёки Pe(OH)₃] ни ишк⁺ор ва оксидловчилар билан к.издириб суюк, лантирилса эркин олда олинмаган H₃PeO⁺ нинг тузлари-ферратлар >осил булади:



Улар нихоятда кучли оксидловчилар жумласига киради K⁺PeO⁺ нинг сувдаги эритмасига BaCl² таъсир этдирилс; пушти рангли BaPeO⁺ чукмага тушади:

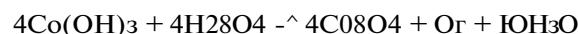


Pe(OH)₃-pH⁺O ни сувсизлантириб **феррит кислота** HPeO⁺ >осил к.илинган:

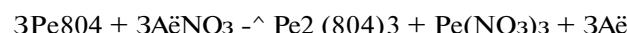
Со₃ ва N1⁺03 лар к.издирилса, 265 °C да CO₃O⁺ ва 30(°C да H₃O⁺ хосил булади, яна к.издириш давом этдирилса N10 ва CoO га айланади.

Co(111), N1(111) оксид ва гидроксидлар кислоталарн!

оксидлаиди $E_{Co-O} = 1,81$ В

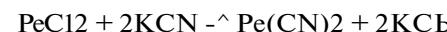


Темир, кобальт ва никель тузлари [PeChp]^{++*} — оч-яшил рангли. [Co(H₂O)₆]²⁺ ызишиб рангли, [N1(1⁺20)²⁺ — тук, яшил рангли ионлардир. Pe₃O⁺ (сувсиз)(олатда) — ок. тусли гигроскопик кукун. Pe₈₀⁺ • 7H₂C — оч-яшил рангли туз, сульфат кислотали му)(итдагина барк.арор, E° 3+ ,p 2+ = 0>77 В булгани учун Pe₈₀⁺ яхши кайтарувчилир. Масалан:

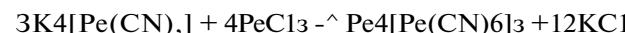


Мор тузи (N114)2804 • 6H₂O — оч-яшил кристалл модда. Унинг таркибидаги аммоний сульфат Pe804 ни оксидланышдан сакдаб туради.

Темир(11) цианид Pe(CN)₂ — ок. чукма. Унга мул микдорда KCN кушилса, координацион тузга — K⁺Pe(CN)⁺] [яни калий гексацианотемир(11)га] айланади:

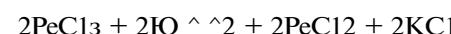


K₄[Pe(CN)⁺] сувда яхши эрийдиган туз, жуда захарли, у кислотали мухитда тезда оксидланади. PeCl₃ эритма билан K₄[Pe(CN)⁺] реакцияга киришиб **берлин сирини** >осил к.илади. Бу жараён куйидаги тенглама билан ифодаланади:



K⁺[Pe(CN)⁺] уч валентли темир иони учун реактив \исобланади. K₄[Pe(CN)⁺] сувда оз эрийди. Уни концентранган ишк.орлар билан кайнатилганда Pe(OH)₃ ажралиб чиқади.

Pe⁺* катиони баркарор, у кучсиз оксидловчилар жумласига киради. Масалан, PeCl₃ билан Ю уртасида куйидаги реакция кетади:

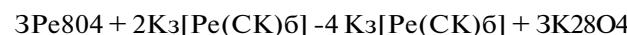


PeCl₃ билан KVg аралаштирилса, KVg оксидланмайди. PeCl₃ га K₈CN эритмаси кушилса, кон каби к.изил рангли Pe(8CN)₃ >осил булади. Pe(111) тузлари х.авода барк.арор, лекин эритмада гидролизланади.

Pe(11)нинг комплекс бирикмаларидан K₄[Pe(CN)⁺] (кизил кон тузи) алоу1да эътиборга эга. Унинг >осил булиш реакцияси:



K₃[Pe(CN)⁺] кизил-ковокранг тусли жуда за?!.арли кристалл модда, сувда яхши эрийди. Агар Pe(11) тузлари эритмасига K₃[Pe(CN)⁺] эритмаси кушилса, тук зангори тусли чукма — **турнибуль** зангориси >еэз[Pe(CN)⁺2 —] >осил булади:



Кизил КОН тузи темир(11) иони учун сифат реактиви ;^исобланади.

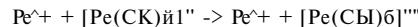
Иловава: Шуни >ам айтиб утиш керакки, Берлин сири)^ам, турнбуль зангориси ҳам — аслда бир хил таркибга эга; Pe^{*} ва $[\text{Pe}(\text{CK})^{\wedge}]^{***}$ ионлар булган иккى эритма бир-бирига күшилганида улар орасида реакция содир булади. Натижада Pe^{*} ва $[\text{Pe}(\text{CH})^{\wedge}]^{***}$ ионлар)^осил булади. Бу ерда комплекс бирикмаларда учрайдиган маҳсус изомерия ходисаси руй беради. Pe^{*} ва Pe^{*} лар бир-бири билан жой алмаштиради. Кейинчалик олиб борилган текширишлар бу иккى комплекс туз Берлин сири

III и

ва турнбуль зангориси аслда бир хил таркибга $\text{KPe}[\text{Pe}(\text{CN})_5]$ га эга эканлигини курсатади. Уларни куйидаги иккى формула шаклида ёзиши

мумкин: $\text{Pe}_4[\text{Pe}(\text{CN})_5]^z$ — Берлин сири ва $\text{Pe}_4[\text{Pe}(\text{CN})_5]z$ турнбуль зангориси,

Биринчи туз гексацианотемир(11) кислота $\text{H}^[\text{Pe}(\text{CK})^{\wedge}]$ нинг Pe^{*} ли тузи, иккинчиси — гексацианотемир(111) кислотанинг Pe^{*} ли тузи. Уларнинг узаро таъсири этишини ионли тенглама шаклида ёзиш мумкин.

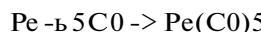


Аслида иккала модда хосил булиш реакция тенгламасини моддалар 1:1 моль нисбатда олинган деб куйидагича ёзиш керак:



Рентген нурлари билан текшириш бу фикрнинг тугрилигини тасдиқ^ади.

Темир, кобальт ва никеллар — координацион бирикмалар ҳосил к^илишга кобил элементлардир (уларда координацион сон 6 га тенг. Никель, кобальтнинг аммиакатлари яхши урганилган). Бу металларнинг **карбониллари**, масалан, $\text{Pe}(\text{CO})_5$ куйидаги реакция ёрдамида олинади:



Карбониллар реакцион актив ва за>арли моддалар жумла-сига киради. $\text{Pe}(\text{C}0)_5$ — **темир пентакарбонил** ёргулук нурини синдиради, сувда эримайди, органик эритувчиларда эриди.

Кобальт ва темирнинг координацион бирикмалари ажойиб физиологик а^амиятга эга; проф. М. И. Азизов (1913—1987) бу координацион бирикмалардан турли дорилар ва)^айвон озукаси учун күшимчалар тайёрлаш соҳ^асида самарали натижаларга эришди.

Табиатда темирнинг туртта, кобальтнинг битта ва никелнинг бешта барк^арор изотопи бор. Кобальт даврий системанинг ток, тартиб ракамли $\{2 = 27\}$ элементи булгани учун унинг факат битта барк^арор изотопи бор.

Кобальтнинг радиоактив изотопларидан ^{63}Co ало)^ида ах^амиятга эга. Унинг ярим емирилиш даври 5 йил. Бу изотоп узидан у-нурлар чик^ариши туфайли металларнинг у-дефектоскопиясида ва тиббиётда ишлатилади.

Темирнинг радиоактив изотопи "Pe (ярим емирилиш даври 45,1 кун) домна, машина деталларининг ейилиши ни текширища ишлатилади.

Темир, кобальт ва никель бир-бирига жуда ухшаш элементлардир. Уларнинг уччаласи \ам кул ранг металл булиб, рангдор ионли бирикмалар \осил к.илади. Уларнинг кислород билан \осил к.илган бирикмаларининг барк^арорлиги $\text{Pe}-\text{Co}-\text{N}1$ категорида чапдан унгга томом бир оз камайиб боради. Буларнинг уччаласи ҳам олтингутурт билан барк^арор бирикмалар x^осил к.илади. Уларнинг турли координацион бирикмалари мальум.

$\text{Pe}-\text{Co}-\text{N}1$ категорида чапдан унгга утганда 3c^{\wedge} -орбитал электронлар билан тулиб борган сари c^{\wedge} -электронлар купрок жуфтлашади (Pe да 1 жуфт, кобальтда 2 жуфт ва никелда 3 жуфт). Шунга кура, элементнинг оксидланиш даражаси $\text{Pe}-\text{Co}-\text{N}1$ категорида камаяди; темирда оксидланиш даражасининг максимал к.иймати +6 га, кобальтда фаат -3 га, никелда эса асосан +2 (ва баъзан +3) га к.адар булади. Со ва $\text{N}1$ нинг +4 оксидланиш даражали холатлари ни); оятда бек^арор. Координацион бирикмаларда бу элементларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

Бу элементларни стандарт электрод потенциалларининг манфий к^ийматлари темирдан никелга утганда камаяди, Pe^{**} ва Pe^{***} , Co^{**} ва Co^{***} , $\text{N}1^{**}$ ва $\text{N}1^{***}$ жуфтларининг стандарт оксидланиш потенциаллари мусбат к^ийматларга эга:

$$E''_{\text{Pe}}^{*3}/\text{Pe}^{*} = -0.7 \text{ В}$$

$$E''_{\text{Pe}}^{*}, \text{,} = +1.82 \text{ В} \quad E''_{\text{Pe}}^{*}, \text{,} = +1.20 \text{ В}$$

Шунга кура, $\text{Pe}(11)$ бирикмалари осонлик билан $\text{Pe}(111)$ бирикмаларига утади. $\text{N}1(11)$ бирикмалари факат кучли оксидловчилар таъсирида $\text{N}1(111)$ бирикмаларига айланади.

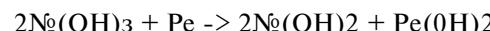
ди, кобальт, асосан, координацион бирикмаларда +3 га тенг оксидланиш даражасини намоён килади.

Суюутантирилган темир, кобальт ва никелда водород эрийди. Уларнинг таркибини бекарор хусусиятга эга булган моддалар PeH_3 , PeH^+ формулалари билан ифодалаш мумкин. Водороднинг эрувчанлиги температура узгариши билан кескин узгаради. Темир, кобальт ва никелда эриган водород бу металларнинг техник хоссаларига салбий таъсир курсатади. Темирнинг гидридларини хосил килиш учун PeCl_3 ва PeC!^+ ларнинг эфирдаги эритмаларига фенилмагний бромид таъсир эттирилади. Кобальт ва никель гидридлари CoH^+ , H!?!^+ худди шундай ўосил қилинади.

Темир PeO , Pe^+O_2 , PCdO^+ оксидларини хосил килади. Одатдаги шароитда Pe^+O_2 ни ўоятда барк.арор модда, қиздирилганда Pe^+O^+ га, юқори температурада PeO га айланади.

Кобальт ва никелнинг кислород билан оксидланиш тезлиги темирнидан кичик, улар ёнганда $[\text{CoO}]$ ва $\text{N}10^-$ ўосил булади. Кобальтнинг CoO , CO_2O_3 , $\text{CoO}^+\text{xH}_3\text{O}$, CO_3O_4 оксидлари маълум; булардан энг барк.арори CoO дир.

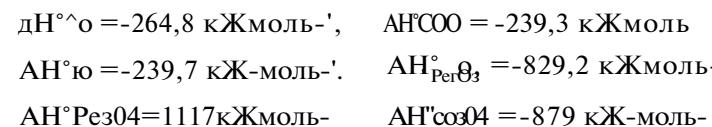
Никелнинг ҳам худди кобальт оксидлари каби > ўосиллари бор. $\text{N}1^+\text{O}_3$ ни 300—400 °C қадар қиздирилганда парчаланиб аввал, $\text{N}130^+$ га, сунфа $\text{N}10$ га айланади. $\text{N}1^+\text{O}_3$ ва $\text{N}1(011)3$ кучли оксидловчи булганлиги учун ишкорли аккумуляторларда ишлатилади. Аккумулятор зарядланганда унинг анодида $\text{N}1(011)3$ ўосил булади; аккумулятор ишлаган (разрядланиш) вактида $\text{N}1(011)3$ кайталиб $\text{N}1(011)^+$ га айланади:



Аккумулятор зарядланаётганда охирги реакция тескари йуналишда боради.

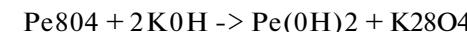
Бу аккумуляторда манфий электрод (анод) сифатида тиризланган темир кукуни, мусбат электрод (катод) сифатида эса никель гидроксид хизмат қилади. Электролит сифатида KOH нинг 30% ли эритмаси ишлатилди. Бу аккумулятор куррошинли аккумулятордан анча енгил ва чидамлидир.

Темир, кобальт ва никеллар оксидларининг ўосип булиш иссикиклари куйидаги қийматларга эга:



Темир, кобальт ва никель оксидлари водород таъсирида қайталиб, металларга айланади.

Ре, Со ва $\text{N}1$ нинг $\text{Me}(\text{OH})_2$ ва $\text{Me}(\text{OH})_3$ таркибли гидроксидларини хосил қилиш учун айни металл тузлари эритмасига ишқор хамда оксидловчилар таъсир қилиш керак, масалан:



Темир, кобальт ва никель гидроксидлари сувда эримайди, буларнинг ҳар кайсиси узига хос рангга эга; баязилари амфотер хоссалари намоён қилади; масалан, $\text{Pe}(\text{OH})_2$ — рангиз модда булиб, асос хусусиятга $\text{Co}(\text{OH})_2$ — пушти рангли амфотер модда; $\text{N}1(\text{OH})^+$ — яшил тусли амфотер модда; $\text{Co}(\text{OH})_3$ ва $\text{N}1(\text{OH})_3\text{Lar}$ қора тусли асос хоссали моддалардир.

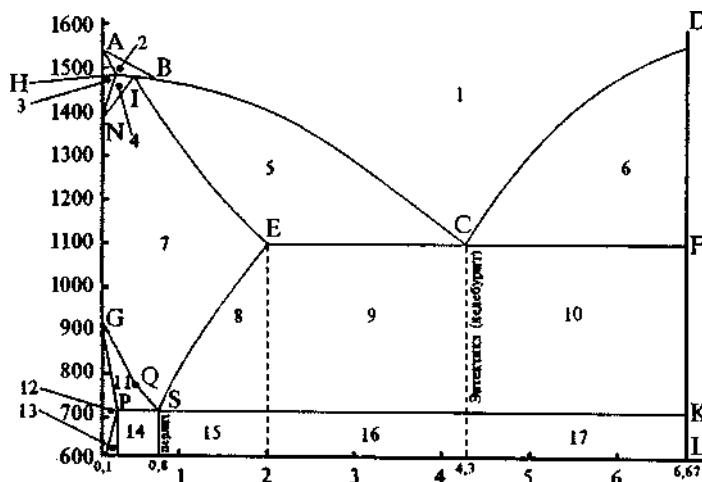
Олти валентли темир гидроксид H^+PeO^+ (феррат кислота эркин \олда олинмаган, лекин унинг тузлари, масалан, K^+PeO^+ , BaPeO^+ ва \оказолар) олинган.

XII.6.6. Темир, кобальт ва никель галогенидлари

Бу элементлар киздирилганда (сув бури иштирокида) галогенлар билан осон бирикади. Кобальт ва никель галогенилар билан $\text{Co}(11)$ \амда $\text{N}1(11)$ галогенидлар ўосил килали; кобальт фтор билан фторид $\text{C}0\text{P}3$ ўосил қилади.

Темир, кобальт ва никель галогенидлари учувчан моддалардир. Улар сув билан кристаллгидрат ўосил килади, масалан, $\text{CoCl}_2\text{-6H}_2\text{O}$ лар.

X11.23-жадвалда темир, кобальт ва никель галогенидларининг формулалари, зичликлари ва ранглари келтирилган.



X11.5-расм. Ре – С системанинг >олат диаграммаси

Бу диаграммада темирга энг купи булиб 6,7% углерод кд'шилга[^] олатлар келтирилган. Темирга углерод к;ушиб борилганда темирнинг суюкланиш температураси А нук[^]адан В орк,али С гача (4,3% С) пасайи боради, углерод микдори ортиши билан яна О нутса (1539°C) гача кутарилади. С нук,тадаги >олат эвтектик котишмага тури келади (таркибда 4,3% С ва 95,7% Ре). Котишмадаги углерод микдори 4,3% дан каганда булган суюк; котишма совитилганда (осил б[^]лган к,отишмани углероднинг у-темирдаги эритмаси аустенит деб аталган. Бу фаза углерод микдори 1,7% гача давом этади, оралик,)олатларда (4,3—1,7% лар оралашмасида) аустенит билан ледебурит аралашмаси мавжуд. Аустенит температура пасайишида О ва 8 нук;талар чегарасида феррит ванадийлит аралашмасига О нук,тага як,ин со[^]ада р - Ре -> у - Ре, О нуктага як[^]инлашган (768°C да) \олда а - Ре -> р - Ре айланади. Эвтектоид (8 нукгада) к,отишма системасида темирнинг учта полиморф а-Ре, у-Ре ва δ -модификациялари мавжуд (а- ва р-утишлар иссилик эффектин борланмаган түфайли диаграммада акс этирилмайди). Темир углерод билан сингдирилган каттиц эритмалар)осил кдпади.

Углероднинг масса улуши тахминан 4% га етганда аустенитга цементит (РезС) аралашган эвтектика)^осил б^лади. Суюкданма совутилганда бу фаза аустенит билан графит аралашмасидан ташкил топга) эвтектика кристалларига ажрадали

Таркибидаги углерод микдори 1,7% дан кам булган суюк; котишма Котганида фаат аустенит чукади; таркибидаги углерод микдори 1,7% дан ортик, булган суюк; котишма совитилганида эса аустенит билан би. Каторда ледебурит γ -дам кристалланади. Пекин аустенит ююри γ ; аратор дагина баркарор булиб котишма аста-секин совитилганида аустенит С ва 8 (-780 °C) нукталар орасида феррит ва перлит араплашмасига айланади. (С — Р-темирнинг у-темирга айланыш нуктаси, р — а-темирнинг

— Р-темирга айланыш нүкгасидир). Бу вактда оралиқма¹; супот — **мартенсит**); осил будади; у *ницирятт* каттык молда.

Цементит 1100 °С да бир киен углерод (графит)ни ажратиб парчаланади. Оддий шароитда бу карбид күчсиз ферромагнит хоссага зга, лекин 1217 °С дан юкори температурада бу хусусият йуколади. Тоза темирга углерод күшиб борилса, аралашманинг суюкданиш температураси ИЗО °С гача пасаяди (диаграммада С нукта). Бу нуктани эвтектика нукта деб аталади, у 4,3% углерод тутган \олятта мое келади. Бу система-мага яна углерод күшилса ликвидус ЧИЗИРИ Д нуктгача (1600 °С) кутарилади (~ 6,67% C). Диаграммада ликвидус эгриси АВСД, солидус эгриси АШЕСР чизикдар билан чекланган. Д Нукта Рe⁺Снинг суюкданыш температурасига мое келади. Системадаги углерод микдори 2% дан ортганда ликвидус ^ у - Ре + РезС (ЕСР - 1300 °С га тугри кела-диган горизонтал чизик) схемаси асосида эвтектик аралашма - аусте-нитнинг цементит билан аралашмаси (ледебурит) кристаллга тушади. Темирдаги углерод микдори 0,64% дан ошганда 723°C да (Р8К горизон-таль чизири) схемаси у - Ре -> а - Ре + РезС булган эвтектоид (эв-тектикага хос булган узгариш суюк фазада эмас, балки каттик котиш-мада содир буладиган жараён) парчаланиш юз бериши сабабли феррит билан цементит аралашмаси **перлит** \осил булади. 8 нукта 0,8% угле-род тутган эвтектоид таркиби тугри келади. Бу нуктадан чай (эвтекто-иддан олдинги) томонда перлитдан ташкари ортичка микдорда фер-рит, унг (эвтектоиддан кейинги) томонда эса (-2% углерод) перлит-дан ташкари цементит мавжуд булган)^оплатларга тугри келади. Диаграммада келтирилган бирламчи (кристалланиш давомида)^осил булган), иккиласми (ута туйинган аустенитдан хосил булган) ва уч ламчи (ута туйинган ферритидан хосил булган) цементитлар со); алар келтирилган. К'йинда темирга к^шилган углерод микдорига караб (пула-ва чуявлар) суюкдамани уй температурасига кадар совутилганда пайдо буладиган структур кисмлар келтирилган;

Углерод-

НИНІ

Фонд

МИКДОРИ

0-0,01 [Феррит. а-Ре(С) -темирдаги углероднинг каттик эритмаси

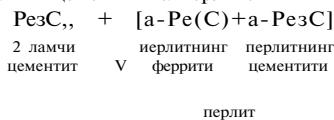
Структуралай

10.03-0.3 [феррит + 3 ламчи цементит + перлит]

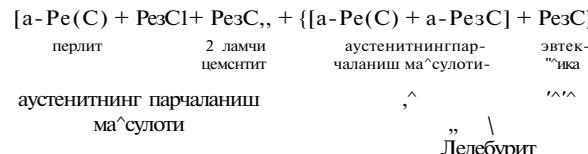
$$a-\text{Fe}(\text{C}) + \overset{\wedge}{\text{РезШ}} + [a-\text{Fe}(\text{C}) + a-\text{РезС}]$$

феррит ламчи перлитнинг перлитнинг
 цементит ^ цементити

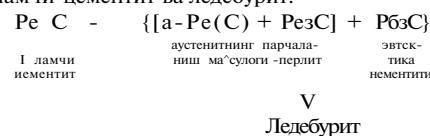
4. ,8-2,0 2 ламчи цементит ва перлит:



5. 2,0-4,3 Перлит, 2 ламчи цементит ва ледебурит:



6. 4,3-6,67 1 ламчи цементит ва ледебурит:



1—4— углеродли пулатлар, 5 — эвтектикагача булган чуянлар, 6 — эвтектикан кейинги чуянлар.

Юк.ори температурадаги пулатни кескин совутилганда — **тобланыш** жараёнида аусенит ва перлит ўосил килиб парчаланишга ултурмайди ва углеродга нисбатан уга туйинган а-Ре мартенсит ўосил булади. Углерод микдори < 2% С булган к.отишмаларни **чуян** деб номланади. Котишмаларни тез ёки секин совутиш натижасида кузатиладиган жараёнларнинг таъсирига қараб оц **чуян** (аустенит + цементит) ва **кул ранг чуян** (аустенит графит) ларни ажратилади. Паст температурада аустенит структурасини сабутаға колиши мак, садидиа пулатни тоблаш жараёнини амалга оширишдан көнг фойдаланилади.

Айтиб утилган Ре—С системасига оз микдорда күшилган бошқа легирловчи металлар CO_2 олат диаграммасининг умумий хусусиятига таъсири кильмайди; к.д'шилган металлар баъзи структураларни тургунлаштиради, бошқаларни эса емиради. Агар пулат таркибиға ванадий, хром, вольфрам к.шисизса, аустенит структураси тургунлашади, яъни пулатнинг $\text{Fe}-\text{C}$ урини ва едирилишга қаршилиги кучаяди. Бу шароитда тасодифан күшилиб колган цементит бошқа күшилган металларнинг карбидлари ни х.осил к.илишда к.атнашади ва узи парчаланади.

Ок, чуянларга оралик, с-/металларда электрони кам булган металлар күшилса, цементит парчаланиб к.отишма кристаллари оралирида графит C_60 пайдо булади, бу эса пулатни зарбага чидамлилитини ортириади. Хром ва никель күшилган котишмаларда аустенит соҳаси кентаяди ва структура муста^камлашади, пулатнинг коррозион тургунлигини (зангламас пулат) оширади, чунки гомоген системаларда коррозион емирилиш жуда сует амалга ошади.

Кобальт, темир ва никель карбид ($\text{C0}_3\text{C}$, $\text{Рб}_3\text{C}$, H13C) ларининг баъзи хоссалари ХП.И-жадвалда келтирилган.

X11.6.9. Темир, кобальт ва никель сульфидлари ва фосфидлари

Темир, кобальт ва никель таркибида олтингугурт ва фосфорнинг булиши металл сифатини кескин пасайтиради. Пулатда олтингугурт ва фосфорнинг булиши пулатнинг механик хоссаларига салбий таъсири курсатади. Шунинг учун пулатни олтингугурт ва фосфордан яхши тозаланади.

Темир, кобальт ва никелнинг куйидаги сульфид ва фосфидлари маълум: Pe_8 , Co_8 , №8, Pe^{3+} , Co^{3+} , N18^{+} , $\text{Co}_{,83}$, N1,83 , CO_3S , $\text{K138}_{,}$, $\text{Co}_{,83}$, N1,83 , PeP , $\text{PeP}_{,}$, $\text{PC}_3?$, $\text{C0}_3\text{P}$, №3Р.

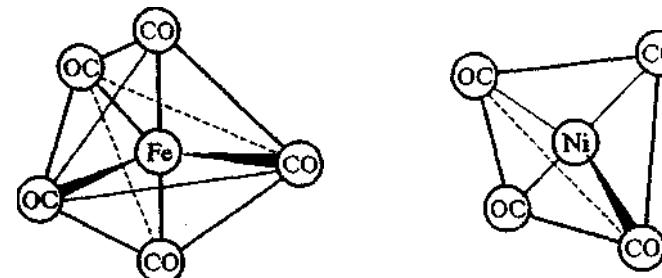
УА\.\A-жадвал

Темир, кобальт ва никель карбидларининг баъзи хоссалари.

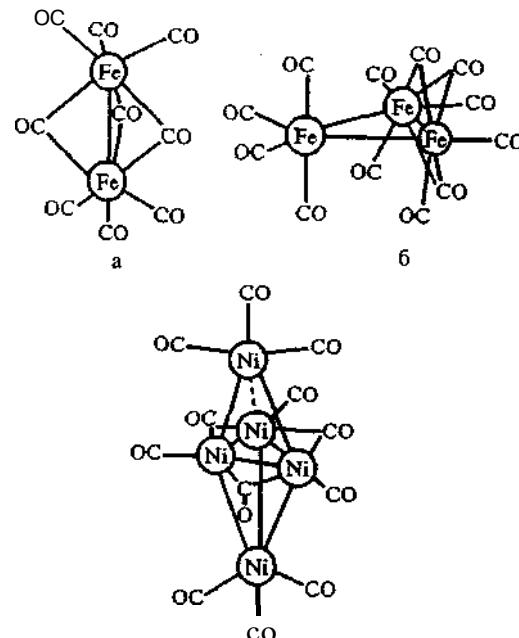
| Модда | Зичлиги, г · см ⁻³ | Суюкланиш температураси | Хосил б^лиш энталпияси, ДН°, кЖ / моль |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|--|
| PC_3C | 7,69 | 1650 | 28 |
| Co_3C | 8,07 | 2300 | 41,84 |
| H13C | 7,67 | 2100 | 38,5 |

X11.6.10. Темир, кобальт ва никель карбониллари, уларнинг 71-комплекслари

Темир, кобальт ва никеллар углерод(11) оксид билан бир неча бирикма ўосил қдлади. Бу бирикмалар куқун холидаги металларга юк.ори босим остида углерод(11) оксид таъсири эттирилишидан ўосил булади. Никель карбонил $\text{N1}(00)^+$ одатдаги температура ва босимда ўосил булади. $\text{Pe}(\text{CO})_5$ эса юкори температура ва катта босимда вужудга



ХП.б-расм. $\text{Pe}(\text{CO})_5$ ва $\text{N1}(00)$, ларнинг тузилиши.



X11.7-расм. Рe,(CO), (а), Рeз(CO),, (б) ва {m,(CO),, Г-карбонилларнинг тузилиши.

келади. $\text{Co}^{\text{CCO}}\text{)^{25-30}}$ минг кПа босимда ва $120-200^{\circ}\text{C}$ да)^{хосил} булади. $\text{Y1}(\text{CO})_4$ ва $\text{Pe}(\text{CO})_5$ жуда за)^{харли} суюлуңкілар. Башқа карбониллар, масалан, $\text{Pe}^{\text{CCO}}\text{,, CO}_3\text{CCO}\text{)^{25}}$ к.издирилганды парчаланадиган кристалл моддалардир.

$\text{Pe}(\text{CO})$ молекуласининг тузилиши учурчакли пирамида б⁵либ, $\text{[Ч}(\text{CO})^4$ тетраэдрлік тузилишга эга (ХП.б-расм).

^х X11.7-расмда 2, 3 ва 5 марказли карбониллар тузилиши курсатылған. Барча карбониллар диамагант моддалар булиб, молекуляр тузилишга эга.

Металл карбониллар ^{хосил} булишини валент bogланыштар назарияси асосида түшунтириш мүмкін: металлининг оксидланиш даражаси ноллигича к.илади, лекин металл атомида электронлар кайта жойланыб, металлининг электрон орбиталларидаги ток. электронларнинг бир кисими (ёки >аммаси) жуфтлашади. Натижада гибридләнгән орбиталлар вужуда келади. Бу буш орбиталларнинг х⁵арбирига биттадан CO молекуласи келиб жойланади, чунки Лар к.айсі CO молекуласида бир жуфт эркін электронлар

бордир. Масалан, темир карбонил ^{хосил} булишида темир атомининг $3d^4$ орбиталларидаги сакқизта электрон $3p$ булиб жуфтлашади ва битта (⁵-, битта 5- ва учта p- орбитал гибридләніб, [ap бири тенг энергетик к.ийматта эга б⁵лган бешта гибрид орбитал ^{хосил} к.илади; бу бешта орбиталга бешта CO тугри келади ва $\text{Pe}(\text{CO})_5$ ^{хосил} булади. Никель карбонил ^{хосил} булишида $3d^7$ -гибридланиш рүй беради. Хром карбонил $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ^{хосил} булади.

Темир, никель ва хром карбонилларда ток. электронлар булмагани сабаблы, улар диамагнит хоссалар намоён к.илади. $\text{Pe}(\text{CO})_5$, яғни темир пентакарбонил ёруклик нурини кучли синдирадиган, сувда эримайдиган, органик эритувчилар(бензол, бензин, эфир)да яхши эрийдиган суюклик, мотор ёқилриларга антидетанатор сифатида күшилади; $\text{Pe}(\text{CO})_5$ к.издирилганды парчаланади, шунинг учун тоза темир олишда унинг парчаланишидан фойдаланилади.

$\text{N}^{\text{(CO)}}_4$ — никель тетракарбонил за)^{харли} суюк^{хик}, у 200°C да парчаланиб, никель күзгусини ^{хосил} к.илади. Нитрат кислота билан реакцияга киришади. Барча карбониллар түркүми орасида энг му)^{химлари} $\text{Pe}(\text{CO})_4$, $\text{Co}^{\text{CCO}}\text{, }$ $\text{N}^{\text{(CO)}}_4$ ^{хисобланади. Темир ва никель} карбониллар одатдаги босим ва $20-60^{\circ}\text{C}$ температурада темир ва никель күкүнларига CO юбориб туриш натижасида х⁵осил булади. Кобальт карбонилини ^{хосил} к.илши учун $150-200^{\circ}\text{C}$ температура ва $2-10'-3-10'$ Па босим шароити яратилиши керак. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Pe^{CCO} , ва $\text{Pe}^{\text{CCO}}\text{, }$ — кислоталар типидеги бирикмалар 65°lib , уларда металл-металл bogланиш мавжуддир.

Темир, кобальт ва никель карбонилларнинг суюк^{хана}ниш ва к.айнанаш температураларини көлтирамиз:

$\text{PeCCO}\text{, Pe}^{\text{(CO)}}, \text{Pez}(\text{CO}), \text{Co}^{\text{(CO)}}, \text{N}^{\text{(CO)}}_4$,

| | | | | | |
|--------------------|-----|-----|-----|----|--------|
| $^{\circ}\text{C}$ | -20 | 105 | 100 | 51 | • 19,3 |
| $^{\circ}\text{C}$ | 100 | | | 60 | 43 |

парчалан.

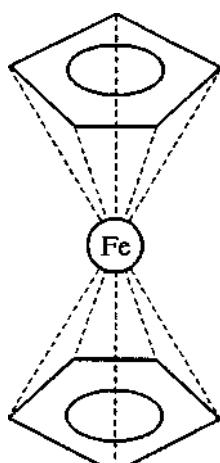
Барча карбониллар к.издирилганды металл ва CO га парчаланади, бундан фойдаланиш тоза металл ^{хосил} к.илинади.

Pe , Co , N^{1} , M^{p} , Cr , U , T^{1} , K^{K} ТЬ ва Оз каби 18 -элементлар циклопентадиен C_5H_5 билан n-комплекслар х⁵осил к.илади. Буни амалга ошириш учун шу металларга ёки улар-

нинг карбнилларига циклопентадиен тасир эттирилади. Натижада $\text{Pe}(\text{C}_5\text{H}^{\wedge})_2$ —ферроцен, $\text{H}_1(\text{C}^{\wedge}\text{H}^{\wedge})_2$ —никлоцен ва бошк^а металлценлар хосил булади. Узбекистон фанлар академиясининг мухбир аъзоси А. Султонов (1913—1992) й?-элементлар ценларидан янги органик бирикмалар ?^{осил} к^{илишда} катализатор сифатида фойдаланиш мумкинлигини курсатди.

Й?-элементларнинг циклопентадиен билан >^{осил} к.илган координацион бирикмалари (шунингдек, дибензолхром $\text{Cr}(\text{C}^{\wedge}\text{H}^{\wedge})_2$ каби моддалар текширилганида улар худди «икки булаг нон орасига олинган пишлок», каби тузилганилиги, яъни уртада металл атоми, икки чеккада иккита CdH^{\wedge} радикали жойлашганлиги маълум булди (Х11.8-расм). Ферроцен $\text{Te}(\text{C}^{\wedge}\text{H}^{\wedge})^{\wedge}$ молекуласининг ташқи к.аватида 18 та электрон булади. Уларнинг 8 таси темирники ва 10 таси иккита CSH_5 радикалиницидир. Иккита C_5H_3 радикали узининг 10 та ;7-электрони),исобига координацион болганиш юспил к.илади. Шунинг учун, оралик. металларнинг сандвич структурали бирикмалари **я-комплекслар** жумласига киради.

Ферроцен 17°C да суюк^аанадиган, 249°C да к.айнайдиган сарик, рангли кристалл модда, 400°C га яқин температурада емирила бошлайди.



Х11.8-расм. Ферроцен молекуласининг тузилиши.

XII.6.11. Темир кобальт ва никелнинг энг мут^{им} хоссалари

Тоза темир ок,тусли ялтирок, металл. Унинг Моос шкаласидаи қ.аттиқдиги унча юқори эмас (4,5 га тенг). Темир гурт аллотропик шакл узгаришга эга (а-, Р-, а-, ва б-темир). а-темир 769°C га к.адар мавжуд, ферромагнит хоссага эга. Моддаларнинг ферромагнит хоссасини йук.отиш температураси *Кюри нутгаси* деб аталади. Бинобарин, темирнинг Кюри нутгаси 769°C га тенг. Температура 769°C дан 1400°C гача мавжуд булган темир модификацияси (3-темир деб аталади. а-темир р-темирга утганида унинг кристалл структураси деярлик узгармайди, у ҳажмий марказлашган куб шаклида қ.олаверади. 1400°C да р-темир у-темирга утади; ҳажмий марказлашган куб ёнлари марказлашган куб структурага айланади. Пекин металл парамагнитлигини йук.отмайди. 1401 °C да полиморф узгариш содир булиб, у-темир 5-темирга айланади. 8-темир 1539°C гача барқарор булиб, шу температурада суюк^анади. Темир электр токини яхши утказади.

Темир уртача кимёвий активлик намоён к^{или}лади. Куруқ, ўавода (одатдаги температурада) темир пассив элемент, лекин нам завода тез оксидланиб, занглайди. К^эдирилганда (айникса қукуй ҳолатда) деярли барча металлмаслар билан реакцияга киришади. Бундай реакциялар натижасида тузлар (масалан, Re_8 , Re_{Cy} , металлсизмон моддалар (масалан, Rb_3C , Rez^{81} , Rez^N , Re^N) ва қ.атпик, эритмалар (масалан, Re билан C , Re билан 81 , Re билан K , Re билан P , Re билан V ларнинг узаро қатпик, эритмалари) >^{осил} булади.

Темирнинг стандарт электрод потенциали манфий к.ийматли ($E^{\circ}=-0,44$ В) булгани учун у суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, водородни сик^иб чик.ариди, $\text{Re}(11)$ тузларини >^{осил} килади. Концентранган нитрат кислотада темир пассивланади. Темир ишқор билан одатдаги шароитда реакцияга киришмайди.

Биологик а>(амияти. Темир ҳ.ёт учун керакли элемент. У кондаги **гемоглобин** таркибига киради; гемоглобин кислородни упкадан тукималарга олиб борувчи моддадир. Тукималарда оксидловчи-қ.айтар^и и фермент вазифаларини бажарадиган моддалар тарытоида юам темир булади. Цитохром ва нафас ферментининг қ.айтарилган шаклида икки валентли темир булиб, уларнинг оксидланган шак-

лида уч валентли темир мавжуд. Кобальт инсон ва хайвонлар организмида борадиган модда алмашинуви учун жуда зарур элементdir. Темирнинг ^{54}Fe радиоактив изотопи табобатда к⁺лланилади.

Кобальт эркин ^{60}Co олатда ялтирок. ок,иш-кул ранг металл. У темирга к⁺араганда анча каттик; ва мурт.

Кобальтнинг иккита аллотропик шакл узгариши маълум. Одатдаги шароитда 417°C гача а-кобальт барк.арор: у гексагональ панжарада кристалланади. 417°C дан юк⁺орида а-кобальт (3-кобальтга айланади, β -кобальт ёк⁺ари марказлашган куб структурага эга. (3-кобальт 1495°C гача бар⁺арор булиб, 1495°C да суюутанади. Кобальт ферромагнит модда.

Кобальтнинг кимёвий активлиги темирнидан бир оз кам. У одатдаги шароитда барк⁺арор, фак⁺ат 300°C дан юк⁺орида кислород билан реакцияга киришиб оксидланади. Кобальт к.издирилганда деярли барча металлмаслар билан бирикади. Худци темир сингари металлмаслар билан каттик, эритмалар (масалан, Со билан В, Со билан С орасида), металлсімон моддалар (масалан, C03C, Co⁺B, CoB, Co⁺K), тузлар (масалан, CoP⁺, Co8) ва оксидлар хосил к.илади.

Кобальт кислоталар билан темирдан кура сустрок, реакцияга киришади, ишк;орларда эримайди. Кобальт бошқа металлар билан к.аттик; эритмалар, интерметалл бирикмалар, турли к.отишмалар :⁺осил к.илади. Кобальтнинг бир қ.анча к.отишмалари (масалан, таркибида 65% Со, 28% Сг, 3% N1, 4% Мо булган виталлиум) утга чидамли булиб, реактив двигателлар ва газ турбиналар ишлаб чиқ,аришда кулланилади. Бундай к⁺отишмалар $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ ларда ҳам коррозияга учрамайди. Кобальтнинг кислотага чидамли к⁺отишмалари ?ам бор. Унинг алнико номли к⁺отишмаси (50% Ре, 24% Со, 14% N1, 9% А1, 3% Си) магнитлар тайёрлашда ишлатилади. Кобальт бирикмалари ва унинг радиоактив изотоплари табобатда кенг кулланилади.

Никель. Табиатда никель узининг асосий минераллари пентландит №8-Ре8, миллерит №8, герсдорфит №A8А, ульманит №A88Б холида учрайди. Улар асосан мис-никель сульфидларга бой полиметалл рудаларга арашган булади. Бундан ташк.ари, никелнинг магнийли силикати (N1, МёДОН)58140,, 5⁺ам учрайди.

Никель асосан мис-никель сульфид рудалардан олинади. Бир қ.анча пиromеталлургик жараёнлари натижасида

N10 > осил килинади, сунфа N10 ни кумир билан к.айтариб, хомаки никель олинади ва электролитик (N180⁺ эритмасига тушириб) усулда тозаланади. Никелни электролитик тозалашда руда таркибидаги платина металлар балчик. тарзида электролизёр тубига чукади. Олинган никелнинг деярли 80% микдори никелли к.отишмалар ва турли пулатлар тайёрлаш учун сарфланади.

Никель кумуш каби ок,, к⁺аттик. металл, унинг Моос шкаласидаги каттик⁺иги 3,8 га тенг (темирга нисбатан бир 03 юмшок.). Никелнинг икки хил аллотропик шакл узгариши бор, а-никель 250°C дан юкорида Р - никелга айланади. р - никель ёнлари марказлашган куб панжарада кристалланади. Никель ферромагнит моддалар туркумига киради. Никель кимёвий активлик жих.атидан темир билан кобальтдан кейинда туради. У 500°C дагина кислород таъсирида оксидланади. Никель (айникса кукун х.олатида) к⁺здирилганда галогенлар, олтингурут, селен, фосфор, мишьяк, сурьма ва бошқа металлмаслар билан реакцияга киришади. Унинг N1382, N1386,, N13?, ^1A5, N13C, N⁺B, N16 таркибли металлсімон бирикмалари олинган. Никель бошқа металлар билан каттик эритмалар ва интерметалл бирикмалар х.осил килади.

Никелнинг утга чидамли котишмалари ракета, газ турбина ва атом техникасида катта а)⁺амиятта эга. Улар таркибини N⁺зAI, N13X1 каби моддалар хосил булади. Унинг **никелин** 1(73% N1, 15% Сг, 7% Ре, 24% Т1, 3% 9A1-I-NЬ+Мп+8⁺)], **никром** (60% N1, 40% Сг) ва бошқалар котишмалари электротехникада саноатида кулланилади. Никелнинг мис билан \осил к.илган **монельметалл** (70% N1, 30% Си) котишмаси кимёвий таъсирга чидамлидир. Унинг магнит хоссали котишмалари ҳам маълум. Никелнинг темир билан)⁺осил к.илган к.отишмаси — **инвар** к.издирилганда > ажмини узгартирумайди, **нейзильбер** к.отишмаси (20% N1, 40—70% Си ва 5—40% 2п) оддий шароитда оксидланмайди.

Никелнинг кислоталарга муносабати худди темир ва кобальтнига ухшаш. У ишк.орларда эримайди.

X116.12. Темир, кобальт ва никелнинг ишлатилиши

Темир к.отишмалари асосан конструкцион материаллар жумласига киради, улар саноатнинг барча тармок⁺арида кулланилади.

Агар оддий пулатта кобальт к⁺шилса, пулатнинг чидамлилиги ортади ва унинг қирқиши хусусияти яхшиланади. «Стеллитлар» номли катник, куйма котишма деярлик 40 қуринишда ишлаб чик⁺арилади. Стеллитлар них⁺оятда к⁺агтик, пишик, ва урта чидамли к.отишмалар жумласига киради, уларнинг таркибида 40—60% кобальт, 20—30% хром, 5—20% вольфрам, 1—2% углерод булади.

Никелнинг утга чидамли к.отишмалари масалан, **НИМОНИК**, инконел, хастеллой ва бошқалар ҳам куп ишлатилади. Таркибида 80% N1 ва 20% Cr булган к.отишма **НИХРОМ** — Электр қиздиргич асбобларда кенг кулланилади. **Инвар** (36% N1+64% темир) юам шу мақсадлар учун ва кимёвий машинасозликда кулланилади. Никель органик синтезда катализатор сифатида кенг кулланади.

Темир, кобальт ва никелнинг карбониллари органик синтезларда кенг кулланилади.

X11.7. ПЛАТИНА ГРУППАЧАСИДАГИ МЕТАЛЛА?

Бу группачага саккизинчи группанинг V ва VI давр элементлари К_i, K_B, R_e, O_z, I_g ва K_I; киради. Бу атомларнинг электрон конфигурацияси куйидагича;

| |
|--|
| К _i 2=44 К _B М 45 ^{Чр} Ч _s 1'53' |
| К _B 2=45 К _B М 43 ^{Чр} Ч _s 1'53' |
| ? _i 2=46 К _B М 45Ч/7Ч??"55° |
| 05 2=76 К _B М 53'5p ⁵ (1%з' |
| 1g 2=77 К _B МЫ Ьв [^] Ър'ъа'Ьз [^] |
| ? [^] 2=78 К _B МН 53'5p ⁵ (1%5' |

Бу электрон формулалар асосида куйидагиларни тарьидлаб утиш керак:

1) платина оиласидаги метал атомларининг сиртидан иккинчи каватидаги s²-электронлар сони олтигандан ортиқ, (фақат осмийда 6 та);

2) уларнинг *s*₁- орбиталларидаги электронлар сони 10 тага етади, чунончи, палладийнинг 4⁺-орбиталида электронлар сони 10 тага етади, уларнинг иккитаси 55-пороначадан утган булиб, 5⁺-погоначада электронлар сони нолга teng; платина бз²-погоначадан бир электронни 5⁺-га утказиб, 5⁵-погоначадаги электронлар сони 9га етади;

3) металл атомларининг электрон конфигурациялари темир, кобальт ва никелнинг электрон конфигурацияларидан буш 4/-ёки буш 5/- погоначаларнинг мавжудлиги билан фарқланади. Шунга кура, платина оиласидаги металларнинг кимёвий хоссалари Re, Co, N1 ларнидан анча фарқ, килади.

Бу элементларда барқарор изотоплар сони элементнинг тартиб [раками] ток. ёки жуфт булишига бөгликтес. Масалан, ток, тартиб рак^{амли} родийнинг фактат битта, иридийнинг фактат иккита баркарор изотопи булиб, жуфт тартиб ракамли рутений ва осмийнинг еттигадан, платинанинг олтига баркарор изотопи бор.

Платина оиласи элементларининг жуда куп суный радиоактив изотоплари ўосил қилинган. Бу металл ар табиатда турма ёки котишмалар ҳолида учрайди. Улар темир, мис, бальзан олтин ўамда симоб билан бирга учрайди. ПАЗз, (P1, Рd, N1, 8) таркибли минераллар ҳам маълум.

Турма ҳолдаги платина купинча ҳар хил (бир неча миллиграммдан бирнечча килограммга кадар) огириликдаги булақ ўолиди булади. Улардан энг каттаси 9,6 кг келган. Турма ўолидаги платина таркибида 70—80% платина, 3—10% темир, 2—3% иридий, 0,5% родий, 0,3% палладий, 0,4% осмий, 0,02% рутений, 10% мис булиши мумкин. Турма х^{олидаги} платинада бошқа 5 та платина группачасидаги металларнинг умумий микдори 1,5—2,8% га боради, улар орасида рутений микдори жуда кам. Платина оиласидаги металларнинг энг катта конлари МДХ да, Жанубий Америкада (Колумбияда) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Палладий билан родийни 1803 йилда Волластон, ирий ва осмийни 1804 йилда Теннант, платинани Уотсон (Колумбияда 1748 йилда) ва рутенийни Россияда 1844 йилда Клаус кашф этганлар.

Платина оиласидаги металлар тарқоқ, ва асл элементлар булиб, уларнинг Ер қ.обиридаги микдори куйидагича: платина 5-10~%, иридий 110~%, осмий 510~%, родий M0~%, рутений 5-10~% ва палладий 510~%. Бинобарин, платина оиласи металлари нодир элементлар жумласига киради, булардан нисбатан куп ўайдигани платинадир. Бу элементларнинг бальзи муим хоссалари ХП.15-жадвалда келтирилган.

XIIЛ5-жадвал

Платина элементларининг му^ним хоссалари

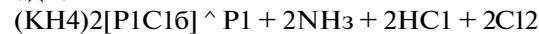
| "•••>,,_ | Элементлар | Ки | Яв | ра | 08 | lr | P1 |
|--|--|--------|-------|--------|-------|----|----|
| Хоссалар | * > ^ | | | | | | |
| Ер 1 ^н обиРИдаги микдори (масса%) | 5-10-' MO-' MO-''^ | 5-10-' | 110-' | 5-10-' | | | |
| Валент электронлар конфигурацияси | 4сI55> 4 ⁿ 55' 4(1>05^ 4/5сI1%5^ 4/5(I65^ 4/^5 ^6^' | | | | | | |
| Атом радиуси, нм | 0,133 0,134 | 0,137 | 0,135 | 0,136 | 0,138 | | |
| Э ^н ионининг радиуси, нм | 0,062 0,065 | 0,064 | 0,065 | 0,065 | 0,064 | | |
| Ионланиш потенциали, 1,(Э->Э* +ё) | 7,366 7,46 | 8,336 | 8,5 | 9,1 | 9,0 | | |
| НЭМ | 2,2 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | 2,2 | | |
| Суюлданиш температураси, °C | 2334 1960 | 1550 | 3050 | 2443 | 1769 | | |
| Зичлиги, г·см ⁻¹ | 12,45 12,41 | 12,02 | 22,61 | 22,50 | 21,45 | | |
| E\Эритма / Э^, В | +0,45 +0,60 | +0,987 | +0,7 | + 1,0 | +1,2 | | |

Бу жадвалдан курамизки, 6 та платиноиднинг атом радиуслари ва Э^н ион радиуслари бир-бириникига жуда яқин. Бунинг сабаби Д.И. Менделеев жадвалида горизонталь ухшашлик мавжудлиги билан изоуланади. Яна курамизки, бу элементларнинг НЭМ лари деярлик катта кийматларга эга, бу \rangle олат платиноидлар нодир элементлар эканлигидан далолат беради.

Олинниши. Платина группачаси металлари 1930 йилга кадар таркибида ана шу металларнинг рудалари булган тог жинсларини (кумларини) гравитация йули билан бойитиш орқали олинар эди. Улар асосан мис-никель сульфид рудаларидан олинади. Бу рудалар флотация усул билан бойитилгандан кейин, \langle осю1 к,илинган концентратлардан аввал хомаки мис ва никель олинади; никелни электролизёр тубига чуккан балчик \rangle ар таркибида платина металлар, мисни тозалашдан чуккан балчивутарда эса, олтин ва кумуш булади. Таркибида платина группачасидаги металл булган балчик. аввал куйдирилади, концентрланган сульфат кислотага солиниб, қайта электролиз к,илинади ва балчик, таркибидаги металлар микдори 60% га еткази-

лади. Сунгра **аффинаж** к,илинади. Бунинг учун бойитилган балчик, аввал одатдаги температурада турт хажм концентранган HCl ва бир \rangle ажси концентранган НЫОз аралашмасида эритилади, сунгра суюкдик к,издирилади. Бунинг на-тижасида платина — НДРгС! \rangle] xⁿолатида, олтин H[AlC1 \wedge , иридий — Hз[IrC1 \wedge , рутений — HⁿKiC! \wedge], палладий — НДРсЮ! \wedge , родий — Hз[K11C1 \wedge](олда эритмага утади; осмий эса ОзOⁿ сувда эримайдиган) оксидга айланади. Эритмани фильтрлаб чукмадан осмий олинади. Фильтратдан аввал олтин, сунгра бирма-бир бошқа металлар ажратилади. Фильтратга кайтарувчи таъсир эттирилса олтин қ,айтарилади.

Колган эритмага аммоний хлорид кушиб кийин эрийдиган (NH \wedge) \rangle 2[P1:C1 \wedge таркибли комплекс туз \rangle осил к,илинади; сунгра бу туз каттик, к,издирилиб, тоза платина ажратиб олинади:



Колган фильтратга нитрат кислота кушиб, эритма буглантирилади.

Шу йул билан хлор-иридат чуктирилади. Колган эритмага бирор кайтарувчи таъсирида палладий ва родий чуктирилади, сунг [PсI(lчlH2)2Су тарзида палладий, [КИ(ЫНз)зC1з] тарзида родий ажратиб олинади. Бу тузлар к,издирилиб, эркин металл \rangle осил к,илинади.

XII.7.1. Платина группачасидаги металларнинг хоссалари

Платина группачасидаги металларнинг \rangle аммаси ок.ишкулранг ва ялтирок \rangle булади. Уларнинг суюк \wedge аниш температураси темирникидан юкори; осмий ва иридий жуда юкори температурада суюкландади. Ки, Иг, Рё нинг зичлиги 12 г · см⁻¹ га яКИН булиб (Оз, lr, Pr) жуда оғир металлардир ($\mathfrak{c} = 22$ г·см³). Рутений ва осмий жуда к \wedge атик, лекин мурт металлар. Шунинг учун бу икки металлни куқун х.олига айлантириш осон. Родий, палладий ва платина у \rangle адар каттик, эмас, лекин улар жуда ковушъок; шунинг учун булардан юпқа зар ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин. Бу уч металл яхши яссиланади ва кавшарланади. Металларнинг бир неча аллотропик шакл узгаришлари маълуг

Бу металларнинг стандарт электрод потенциали +0,45—1,2 оралирида булади. Улар кислород ва галогенлар каби

оксидловчилар билан юқори температуралардагина реакцияга киришади, яғни кам актив металлардир. Кимёвий активлик жұтатидан платина группачасидаги металларнинг жойланиши күйидегі: осмий-рутений-иридий-платина. Платина оиласидаги металлар техникада (термопара, иситиш асблолари ва γ -оказоларда) ишлатилади.

Металлардан фойдаланишда уларнинг учувчанлигини назарда тутиш керак. Айникса, хаво кислороди уларнинг учб кетишига ёрдам беради, чунки улар (айникса осмий) кислород таъсирида учувчан оксидлар γ -осил к.илади. Масалан, рутений авот 1300 °C да 2,5 соат K^+ -здирилса, уннинг массаси 7% гача камаяди; иридий эса 1300 °C 20 соатда 7%, платина 1300 °C да 20 соат K^+ -здирилганды уз массаси-нинг 1% часини йүк.отади.

X11.7.2. Платина группачасидаги металларнинг кимёвий хоссалари

Бу мавзуни куриб чиқ^инша олтита металлни күйидеги-ча уч жуфтта (уч диадага) ажратиш кулай: Ки—Оз; КЬ—1г; Р1-Рс1.

Бу металлар сувдаги эритмаларда купинча мураккаб ионлар γ -осил к.илади. Улар (айникса, рутений ва осмий) бир неча оксидланиш даражада намоён к.илади:

| Ки | КЬ | Ре |
|-----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1-3,(4),5-8 08 (1-3), 4-6,8 | (2), 3,(4,6) 1г 1,(2), 3,4, 6 | 2, (3),4 Р1 2, (3),4,(6,8) |

Платина группачаси металларнинг бекарор валентликлари қ.авс ичида курсатилган.

Водородға муносабати. Водород металларда, айникса, платина ва палладийда яхши (1 щял палладийда 850) (ажм водород) эрийди. Бунда γ -осил булган «к.отишма» таркибіда \geq ажм жи γ тидан 3,4% водород булади.

Бундай эриш (**окклиозия**) металлнинг кристалл панжара оралиқ^аридаги бушлик^арига водороднинг дифузияланиши билан изо γ ланади.

Кислородға муносабати. Рутений ва осмий кислород билан яхши бирикади. Яхлит холдаги рутений одатдаги шароитда оксидланмайды, чунки уннинг сирти оксид парда билан к.опланаби к.олади. Лекин кукун холидаги рутений

100°C гача к.издирилганды оксидланади; юқори температураларда ёниб рутений (IV) оксид KIO_4 га айланади. На γ КиO γ оксидланганида рутений (VIII) оксид KIO_4 Хосил булади.

Осмий кислород билан янада актив реакцияга киришади; осмий кукуни одатдаги температурада оксидланыб, баркарор осмий(VIII) оксид O_3O_4 га утади, осмийнинг яхлит парчаси 600—700 °C ларда ёниб кетади.

Родий яхлит х.олатда 600 °C да кислород билан реакцияга киришади, натижада уннинг сирти $\text{W}\gamma\text{O}_3\text{Tarkibli}$ оксид парда билан к.опланади; шу шароитда кукун х.олатидаги иридий mO_4 га айланади.

Палладий кислород билан 700—800 °C да бирикіб, RIO γ -осил к.илади. Шуни хам айтуб утиш керакки, суюк, х.олатдаги палладий узида кислородни эритиши к.обилиятига эга.

Платина яхлит х.олатда хар к.анча киздирилса хам кислород билан бирикмайды. Лекин кукун х.олидаги платина (ровак платина ва платина куруми) 450 °C да кислород билан бирикіб, RIO га айланади. Рутений ва осмий уз оксидларыда +4 ва +8 га тенг оксидланиш даражаларни на-моён к.илади.

X11.16-жадвалда платина группачаси металлари оксидларининг баъзи хоссалари келтирілген.

ХИЛб-жадвал

| Kи | КЬ | Р1 |
|--|---|--|
| ЯиO^γ ($=7,0 \text{ г см}^{-2}$) 955 °C кайнайды $\Delta H^\circ = -260 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ШО, $\bar{\gamma} = 3,29 \text{ г см}^{-2}$ ($\frac{c}{c_{\text{суюз}}}$) $= 25,5 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Gamma_{\text{чайн.}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ОзО, $\gamma = 11,37 \text{ г см}^{-2}$ ДН" = $-398 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ 080, суюз. чайн. | $\text{KH}_0, \text{ дн}'' = 89,1 \text{ кJ моль}^{-1}$ $-95,4 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{KH}_{0,0}, \text{ дн} = -286,2 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{KH}_{0,0}, \text{ дн} = -240,8 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ С | $\text{RIO} \text{ дн}'' = -85,4 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{RIO} \text{ дн?} = -71,1 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $c/\gamma = 14,9 \text{ г см}^{-2}$ $I = 560 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{RIO}^\gamma \text{ дн?} = -133,9 \text{ кJ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $(/\gamma = 10,2 \text{ г см}^{-2})$ $I = 380 \text{ }^\circ\text{C}$ |

Рутений(VIII) оксид у қ.адар **Зеркарор** эмас, к.издирилганды тезда парчаланыб, рутений(IV) оксид билан кислородға ажралади:

ШО4 -> ШОз + Ог

Осмий(1У) оксид юқори температурада диспропорцияланыб парчаланади; натижада ОзО⁺ ва Ок⁻ осил булади:



Рутений ва осмийнинг учувчан оксидлари нижоятда захарли моддалардир.

Рутений гидроксидда ёки кислотасида рутенийнинг оксидланиш даражаси +6 га тенг.

Родий оксидлари орасида энг барк⁺арори КъзОз булиб, у ЮI⁺ори температураларда парчаланиб, КъО ва Къ⁺Они осши килади.

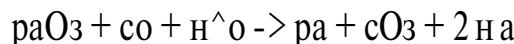
Галогенларга муносабати. Металларнинг барча галогенлар билан бирикмалари маълум. Платина группачаси металларга фтор таъсир эттирилганда (температурага к.араб) гексафторид, пентафторид; тетра- ва дифторидлар хосил булиши мумкин. Масалан, ОзР⁺, ИРд' ^-^^4' ^<^^2 ^^> ока-30. Купчилик платина группачаси металларга хлор таъсир эттирилганда MeC!^ таркибли трихлоридлар 5⁺осил булади (масалан, ШС1з).

Лекин платина хлор билан реакцияга киришганда Р1:(1У) хлорид Р1С1⁺, палладий эса палладий(11) хлорид РйС!^ ?осил к.илади.

X11.17-жадвалда платина группачаси металлари галогенидларининг формулалари ва баъзи хоссалари келтирилган.

Р1Р⁺, 1гР⁺, ОзР⁺ ларда металл билан фтор орасида купрок, ковалент боғланиш мавжудлиги сабабли, бу моддалар нисбатан паст температураларда суюк⁺анади. Агар галогенидда металлнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1 га тенг булса, уларда металл билан галоген орасида кучли кугбли ёки ионли боғланиш мавжуд булади.

Платина металларининг галогенидлари кучли оксидловчилардир, масалан:



XII.П-жадвал

Платина оиласвдаги металлар галогенидининг баъзи хоссалари.

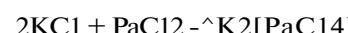
Ри, 05

Къ, ^

Pcl, P1

| | | |
|--|--|--|
| КиР ⁺ /суюкл. = 107 °C (^,,,"=131 °C | КъРз, ЮIp,, ЯйС!, ЯйВГз, Кыз 1гр4. '.,.,.= 106 X И,=300 'C | PaРз, Рclp2, расц, равг ⁺ , РICЦ, РгBr ⁺ , квг ⁺ , Pt, (P1Cl ₃), Р1Cl, |
| !суюкл. = 230 °C и = 280-300 °C ОзР ₉ , /суюкл. = 70 °C и<= 225,5 °C ОвР.яшил, ? ^ = 32,1 °C и=47,5 °C 0801,, 08C1,, 08C1, сублиматланади. 051^, 081з, Оз^, 081 | IrP ⁺ — сарик. I = 44 °C и ^{суюкл.} = 53,6°C IrCl ₆ , IrBr ₆ , IrBr ₃ , IrBr ₄ , IrI ₃ , ⁴ IrCl ₂ , ² IrCl | P1Br ₆ , P1I ₆ , P1P ₆ , P1BГ2, P1P5—кизил (^ = 75 °C и ^{суюкл.} = 300-305 °C P1P ⁺ —кора и ^ = 61,3°C и,,.= 69,14-C и? = 3,826 гсм ⁻³ |
| | | P1P ⁺ ; атто сувни хам оксидлайди: |
| | | P1P ₆ + H ⁺ O ^ H2[P1P ₆] + 1/202 |

Платина фуппачаси металларининг галогенидлари бошқа металларнинг галогенидлари билан бирикмалар ^⁺осил к⁺лади, масалан:



Уларнинг координацион бирикмаларида металларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

Сульфидлари ва карбониллари. Платина металларнинг К-х³, ОзЗ⁴, Къ³З₃, Къ³З₃, К.Ц84, К11,8,, |m3⁴, к³З₃, 1Гз8,, Р(18, РйЗз, Р18, Рг³З⁴2 таркибли сульфидлари маълум. Уларнинг орасида рутений ва осмий карбониллари уз таркиби жи>^атидан темир карбонилларга, родийники эса кобальтнигида ухшайди; И12(CO)₅ 76 °C да суюлганади. Родийнинг полимер карбониллари ?ам мавжуд: [Еи1(CO)₃],, нридиининг иккита карбонили маълум: Г³CCO)^ ва [г2(CO₃)].

Л

Рутений карбонил қуқун)^олатидаги рутенийга катта эосим остида СО юбориш натижасида)^осил булади; шу-

нингдек, рутений йодидга СО юборилганда X^{am} рутений карбонил олинади;



Иридий ва осмий карбонилларни X^{am} шу тариқа Y^{osil} қилиш мумкин. Платина ва палладий карбониллар Y^{osil} килмайди.

XII.7.3. Платина металларининг координацион бирикмалари

Рутений бундай бирикмаларда асосан +3 оксидланиш даражаси булади. $[\text{Ки}(\text{NH}_3)^{\wedge}\text{Cl}_3]$, $\text{K}_2[\text{К.и}(\text{Ы}02)\text{5}]$, 1, 2 ва 4 валентли рутенийнинг координацион бирикмалари маълум, масалан, $\text{K}^{\wedge}\text{КиСу}$, $\text{КДКи}(\text{СК})^{\wedge}$.

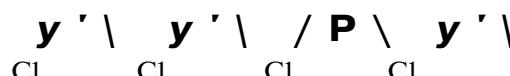
Осмий координацион бирикмаларида 2, 3, 4, 6 ва 8 га тенг валентлик намоён қилади. Осмийнинг $\text{K}_4[08\text{C}15]$ ва $\text{K}^{\wedge}[08(\text{СК})^{\wedge}]$ даги валентлиги иккига тенг. $\text{K}_3[08\text{C}1^{\wedge}]$ да уч валентли, $\text{КДОзC}^{\wedge}]$ да эса турт валентлидир. Осмий нитрозилли комплекслари X^{am} маълум, масалан, $\text{K}_2[08(\text{СК})5\text{KO}]$.

Родий шундай бирикмаларда 3 валентли булди. Масалан, $[\text{К}11(\text{KH}_3)]\text{Cl}_3$ (рангсиз), $[\text{К}(\text{НН}_3)\text{бСуC}1]$ (сарик.), $\text{K}_3[\text{К}(\text{Р},)]$, $\text{K}_3[\text{И}1\text{Су}$, $\text{K}_3[\text{К}11(\text{СК},)]$ ва $\text{K}_3[\text{И}1(\text{K}0,)]$. $\text{Fa}^{\wedge}\text{ат C}3\text{ДК}(\text{С}!)^{\wedge}]$ да родий турт валентли булади.

Иридий ҳам родий каби шундай мураккаб бирикмаларда, асосан 3 валентлидир. Масалан, $[\text{Ig}(\text{Ы}H_3)5]\text{Cl}_3$ (рангсиз), $[\text{Ig}(\text{KH}_3)5\text{CK}]\text{C}12$ (сарик \wedge). Лекин 4 валентли иридийнинг X^{am} шунга ухшаш бирикмалари бор, масалан, $(\text{M}H^{\wedge})2[\text{IgC}1^{\wedge}]$.

Палладий координацион бирикмаларида икки ва турт валентлидир. Икки валентли палладийнинг координацион сони туртга тенг, унинг анион, катион ва нейтрал бирикмалари бор, масалан: $[\text{Pc}1(\text{Ы}H_3)^{\wedge}]\text{C}12$, $\text{K}^{\wedge}\text{РёСу}$. Рентген нурлари ёрдамида текширишларнинг курсатишича, бу бирикмалар текис квадрат тузилишига эга.

Яна шуни айтиб утиш керакки, палладий(И) хлориднинг кристалл панжара тузилиши бошқа моддаларникига ухшамаган. Бу модда икки кобиргаси умумий булган ва бир-бира билан уланган текис квадратлардан иборат:



Квадратнинг марказида палладий атоми, учларида эса хлор атомлари жойлашган.

Палладий узининг оддий бирикмаларида турт валентли булмайди. Турт валентли палладий катиони координацион бирикмалар Y^{osil} килмайди, факат анион комплекслари маълум. Масалан, агар металл Y^{oldagi} палладий зар сувида эритилиб, эритмага KCl кушилса, турт валентли палладийнинг $\text{K}_2[\text{P}(\text{C}1)^{\wedge}]$ таркибли анион комплекси хосил булади.

Палладийнинг $\text{H}_2[\text{P}(\text{C}1)\text{Су}$ таркибли кислотаси палладийни зар сувида эритилишидан Y^{osil} булди.

Платина икки ва турт валентли X^{am} олатларида жуда куп катион, анион ва нейтрал комплекслар Y^{osil} к.илади.

Платинанинг анион комплекси учун $\text{K}_2[\text{P}(\text{C}1)^{\wedge}]$, катион комплекси учун $[\text{P}(\text{Ы}H_3)4]\text{C}12$ ва нейтрал комплекси учун $[\text{P}(\text{НН}_3)2\text{C}12]$ лар мисол булаолади. Икки валентли платина комплекслари текис квадрат тузилишига эга.

Платинанинг $\text{K}_2[\text{P}(\text{C}1)^{\wedge}]\text{-H}20$ таркибли комплекс тузи, $\text{K}^{\wedge}[\text{Pe}(\text{СК})^{\wedge}]$ ни платина куруми билан қиздириш натижасида хосил булади. X^{am} комплекс анионининг барийли тузи $\text{Ba}[\text{P}(\text{C}1)^{\wedge}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катод, рентген ва радиоактив нурлар таъсирида купли флюоресценция беради. Шу сабабли бу туз радиоактив моддаларни аниқдашда ишлатиладиган экранлар таркибиға киради.

Турт валентли платина комплексларидан $\text{K}_2[\text{P}(\text{C}1)\text{Су}$ ва $(\text{KH}_2)_3[\text{P}(\text{Су})]$ сувда ёмон эрийди. Шунинг учун улар аналитик кимёда ишлатилади. Бу тузларга мувофик, келадиган гексахлор платина кислота $\text{НДР}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}$ платинани зар сувида эритишдан Y^{osil} булади:



$[\text{P}(\text{C}1)\text{C}16]^{\wedge}$ жуда барк.арор иондир.

XII.8. 1Б ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Бу группачага мис, қумуш ва олтин киради. Олтин ва қумуш нодир металлар $\text{Y}^{\text{исбланади}}$. Уларнинг зичлиги, суюқ \wedge аниш ва қайнаш температуралари юк \wedge ори.

Мис группачаси элементлари табиатда куйидаги изотоплар $\text{Y}^{\text{олида}}$ учрайди: $^{11}\text{Си}(\text{f}9,\%)$; $^{18}\text{Си}$ (30,9%); $^{19}\text{Аё}$ (51,35%); $^{73}\text{Аё}$ (48,65%); $^{193}\text{Аи}$ (100%). Радиоактив изотоплари: $^{33}\text{Си}$ ($T_{1/2} = 12,8$ соат); $^{75}\text{Аё}$ ($T_{1/2} = 253$ кун);

^{79}Ai ($T_{1/2} = 2,7$ кун); радиоактив индикатор сифатида ишлатилади.

Мис группачаси элементлари ${}^{\text{A}}$ -элементлар жумласига киради. Си, Аё, Ли атомларининг сиртқи, қобирида биттадан 5-электрон булади:

Си $2 = 29$, КЬМ45'

Аё $2 = 47$, КЬМ 454/4 $^{''''}55'$

Ли $2 = 79$, КЬМН 55'5/5 $^{''''}65'$

Кумуш атоми радиуси мис ва олтин атомлари радиусидан каттарок. Шунга кура, кумушнинг ионланиш потенциали мис ва олтинникига Караганда кичикрок. булади. Мис группачаси элементлари +1, +2, +3 оксидланиш дарражасига эга булиши мумкин, чунки уларнинг атомлари факат 5-электроннигина бермай, с? -орбиталдаги электронлардан ўам битта ёки иккитасини бера олади.

Мис, кумуш ва олтин кучсиз қайтарувчи хоссаларга эга булгани учун улар табиатда турма ${}^{\text{A}}$ олатда ўам учрайди. Мис билан кумуш, асосан, табий бирикмаларидан олинади.

X11.8.1. Мис

Миснинг табий бирикмалари к.аторига мис ялтирири $\text{Si}^{\text{A}}\text{Z}$, мис колчедани SiPeZ^{A} (яъни халкопирит $\text{Si}^{\text{A}}\text{Z}\text{Pe}^{\text{A}}\text{Z}$, кизил мис рудаси С и ${}^{\text{A}}$ (куприт), малахит $\text{CuCO}_3\text{SiCO}_3$) ${}^{\text{A}}$ лар киради. Кумуш, асосан, бошқа металлар (кургошин, рух, кадмий ва х;оказолар)нинг сульфидли минераллари таркибида күшимча сифатида учрайди. Кумушнинг мустаскил минераллари $\text{Ag}^{\text{A}}\text{Z}$ (аргентит) билан $\text{AsC}1$ (кумуш хлорид)дир. Кумуш күшалок сульфидлар (масалан, $\text{Zn}^{\text{A}}\text{S}^{\text{A}}\text{Zn}^{\text{A}}\text{Pirargarit}$) ${}^{\text{A}}$ лида ўам учрайди.

XII. 18-жадвалда Си, Аё ва Аи ларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

Энг нодир металл — олтин тарқ;ок; металл булиб, асосан, тугма olda , баъзан бирикмалар, масалан, Ац Те — калаверит x^{A} лида учрайди. Жанубий Африка, Канада, АҚШ, Австралия, МДХ да — Шаркай ва Жанубий Сибирда, Забайкалье, Ёкутистон, Приморье, Красноярск,

ХиЛВ-жадвал

Мис, кумуш ва олтиннинг баъзи хоссалари

| ${}^{\text{A}}$ —.... ${}^{\text{A}}$ | Элементлар | Си | А8 | Аи |
|--|---|--------|--------|----|
| Хоссалар | ${}^{\text{A}}$ —.... ${}^{\text{A}}$ | | | |
| Ер г5?слоридаги микдори (масса % лар) | 3-10-3 | 6-10-' | 4-10-' | |
| Валент электронлар конфи- гурацияси | [Аг]3(/>M ${}^{\text{A}}$) ${}^{\text{A}}$ [Кг]4 ${}^{\text{A}}$ "55" [Хе]4/"5 ${}^{\text{A}}$ "6.y" | | | |
| Атом радиуси, нм | 0,128 | 0,144 | 0,144 | |
| Ион радиуси, нм | 0,098 | 0,113 | 0,137 | |
| Ионланиш потенциали, В | | | | |
| $\text{ll O} \rightarrow \text{E}^{\text{A}} + \ddot{\text{e}}$ | 7,726 | 7,576 | 9,226 | |
| НЭМ | 1,9 | 1,9 | 2,1 | |
| Суюланиш температураси, ${}^{\circ}\text{C}$ | 1083 | 960,5 | 1063 | |
| Қайнаш температураси, ${}^{\circ}\text{C}$ | 2600 | 2212 | 2947 | |
| Зичлиги, гсм ${}^{-1}$ | 8,96 | 10,5 | 19,3 | |
| $E^{\text{A}}(\text{e}^{\text{A}}; \text{i}^{\text{A}}\text{ma}/\text{e})$, В | 0,521 | 0,799 | 1,691 | |
| $E^{\text{A}}(\text{e}^{\text{A}}; \text{tma}/\text{e})$, В | 0,337 | | | |
| $E^{\text{A}}(\text{E}; \text{gma}/\text{e})$, В | — | — | 1,5 | |

Козористон ва ${}^{\text{A}}$ збекистонда учрайди. Олтинли кумнинг 1 тоннасида 2—4 г олтин булади.

Хозирча топилган олтин булакларининг энг каттаси 100 кг булиб, у Австралияда топилган; 36,22 кг лик олтин со-бик; СССР да топилган.

Мис группачаси элементларининг иккита энг муҳим кимёвий хоссасини айтиб утамиш: 1) мис группачаси элементлари уз бирикмаларидан металлу;олатга осон и;айтирилади; 2) улар жуда куп лигандлар билан комплекс бирикмалар $\text{y}(osil k \text{^iladi})$.

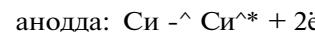
Мис фуппачаси элементларини олишда бу икки хусусият катта а ${}^{\text{A}}$ миятга эга. Узбекш ${}^{\text{A}}$ тонда хар йили 80000 тонна мис ишлаб чи ${}^{\text{A}}$ арилади.

Миснинг олиниши. Металлургияда мис олиш учун таркибида 3% га Ялд1н мис булган сульфид рудаларидан фой-

даланилади. Аввал, руда флотация йули билан бойитилади[^] Сунгра бойитилган руда күйдирилади. Бунинг натижасиди['] рудадаги сульфидлар ёниб СиО ва 80[^] га айланади, бу вак[^]тда икки суюқ, қ,ават \осил булади, устки қ,ават **шлак** **қ,ават** булиб, у мис оксидлари ва бекорчи жинслардан **ибо** рат. Пастки қ[^]ават—**штейн** **кават**, асосан, Си[^]З, Ре8 дан (ва[^] мис рудасига аралашган Аи, Аё, 8е, Ре, N1 ва бошқа элементлар бирикмаларидан) иборат. Суюқ. штейн махсус кон-верторга киритилади. Штейнга босими остида ?[^]аво юбо-1 риб, күйдириб оксидлантирилади. Штейннинг ёнишидан! \осил булган темир оксид конвертордаги 8Ю[^] билан реакцияга киришиб шлакка айланади. Мис рудасининг оксидланган к.исми оксидланмай колган к.исми билан реакцияга киришиб, таркибида 95—98% Си булган хомаки мисга айланади:



Реакция натижасида х,осил булган 80[^] сульфат кислота ишлаб чик[^]ариш учун ишлатилади. Шлакдан турли мақсадлар учун фойдаланилади. Хомаки мис махсус электролитик ваннада рафинация қ.илинади. Хомаки мисдан күйилган электродлар ваннада анод вазифасини угайди. Юпка тоза мис пластинкалар эса катод сифатида ишлатилади. Иккала электрод мис сульфат эритмаси солинган ваннага туширилади. Электродлар паст кучланишли (0,4 Вольтга ЯКИН) узгармас ток манбай билан уланади. Бу вак[^]тда аноддаги хомаки мис эритмага утади, катодда эса тоза мис ажралиб чик[^]ади:



Хомаки мисдаги қ,ушимча моддалар (олтин, кумуш, мишьяқ, суръма, селен, теллар ва х[^]оказолар) анодда эримайди. Улар балчик,қ,а ухшаб ванна тубига чукади. Бу балчик, қ,айта ишланиб, нодир металлар, суръма, селен ва бошқа моддалар олинади.

Хомаки мисни ҳ,аво ок[^]имида аланталаш усулида ҳам тозалаш мумкин. Бу жараёнда хомаки мисдан темир, ко-балт, рух ва қ,исман никель шлакка айланади, миснинг микдори 99,7% гача ортади.

Мис гидрометаллургия усулида хам олинади. Бунинг учун мис рудаси суюлтирилган сульфат кислота ёки аммоний гидроксид эритмаларида эритилади. Натижада мис Си^{^*} ёки [Си(NH₃)₄]^{**} ионлари \олида эритмага утади. **ХОСИЛ** булган эритмага темир тушириб мис олинади ёки электролиз **КИЛИШ** оркали мис х,осил қ.илинади.

X11.8.2. Кумуш

Олинини. Кумушни олиш учун к[^]рошин-кумуш рудаларидан кургошин билан бирга ажратилади. Саноатда олииадиган кумушнинг асосий к[^]исми (80%) полиметалл рудаларни қ,айта ишлаш натижасида тайёрланади.

Кумушни куррошиндан ажратишнинг бир неча усули мавжуд:

1) булардан энг оддийси кумушга бой хомаки кургошинни усти очик. ваннада оксидлашга асосланган. Бу жараёнда кургошин РЬО суюқ. к.отишма бетига калк.иб чик,а-ди; кумуш эса оксидланмай металл холида қ,олади.

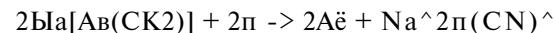
2) кумуш оз булган хомаки цургошиндан кумуш ажратиб олиш учун Паркес усули кулланилади. Кумуш оз хомаки кургошин рухнинг суюкланиш температурасига қ,адар қ,издирилади. Сунгра шу суюқ. массага рух кушилади. Кумуш рухда куррошингагига Караганда яхширок эрийди. Узида кумушни эритган рух суюқ. масса сиртига купик болида чик.ади; температура пасайғанда биринчи навбатда рух қ,отади; уни суюқ. массадан ажратиб олғандан кейин, рух-кумуш котишма ало\ида идишда қ.издирилиб, рух буглантирилади. Кумушда қ.ушимча сифатида к.олган кургошин биринчи усулага кура ажратилади.

3) Паттинсон усулига мувофик., кумуш-кургошин ара-лашмаси аста-секин совитилади; биринчи навбатда соф куррошин (326 °C да) кристалланади; у суюқ. массадан ажратилади; куррошиндан кейин (303 °C да) таркибида 2,6% кумуш ва 97,4% кургошин булган эвтектик к.отишма кристалланади. Бу котишмадан кургошинни йүк.отиш учун яна оксидлаш усулидан фойдаланилади;

4) сульфидли рудалардан кумуш ажратиб олишда натрий цианиднинг кумуш билан қдшрдинацион бирикма **ХОСИЛ КИЛИШ** к.обилиятидан фойдаланилади:



Эритма орқали O_2 юбориб реакция мувозанатини унгга суриш билан маъсулот унуми оширилади; бунда Йа 8 оксидланиб N_3O_8 , N_3O_9 , ва Na_8CN га айланади. Сунгра эритмага рух б⁺лакчалари солиниб хомаки кумуш ёсили Килинади:



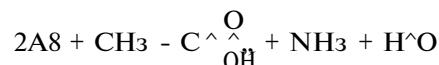
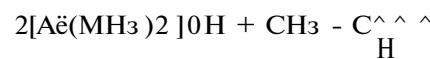
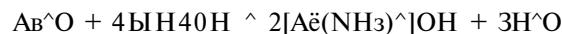
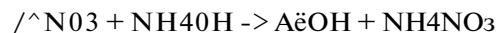
5) кумуш симобда эриб, амальгама ёсили килишидан хам кумуш олишда фойдаланилади.

Кумуш-кузгу реакцияси. Тоза пробирка олиб, унга АЕКОЗ, KHNO_3 эритмалари солинади (3—4 мл). Пробиркага глюкозанинг 1% ли эритмасидан 2 мл кушилади, аралашмани 70—80 °C да 5—10 минут киздирилади. Натижада куйидаги тенгламага мувофик., кумуш-кузгу реакцияси амалга ошади, пробирканинг ички сирти кузгу досил килувчи кумуш катлами билан копланади.

Кумуш-к⁺згу реакцияси тенгламасини к.уйидаги куринишда ёзиш мумкин:



Кумуш-кузгу реакцияда кайтарувчи сифатида глюкоза урнида сирка альдегид олиш дам мумкин, у олда куйидаги реакциялар натижасида кумуш чукиб, кумуш-кузгу реакцияси амалга ошади:



X11.8.3. Олин

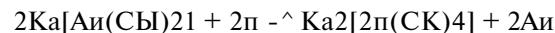
1. Таркибида олтин тутган кумлардан олтин олишда кумни ювиш усули қадимдан кулланилиб келган. Олтин аралашган кум ювилганда, солиштирма массаси кичик модда — қум, аввал ювилиб кетади, қолган кумда олтиннинг нисбий микдори ортиб боради.

2. Симобнинг олтинни эритиб амальгама ёсили килишидан фойдаланилади. Таркибида олтин булган руда симоб билан аралаштирилганда симоб фактаг олтинни эритади, **ХСИЛ** булган амальгамадан симобни Ag тоза олтин олинади.

3. Олтин калий ёки натрий цианид эритмасида (хаво иштирокида) эриб, комплекс бирикма ёсили килинади (Багратион усули):



Хосил булган комплекс бирикмага рух таъсир эттирилса, олтин қайтарилади:



Бу реакциялар натижасида хосил к⁺илинган хомаки олтин **электролитик усулда** рафинация килинади. Электролитик ванна тубига чукадиган балчикдан платина группачасидаги металлар олинади.

Хоссалари. Мис, кумуш ва олтин оғир металлар жумла-сига киради. Олтин кумушга қарандан қарийб икки марта орир; кумуш узининг солиштирма оғирлиги жиҳатидан олтинга яқин туради, лекин кумушнинг электр токи утказувчанлиги энг юқори.

Мис группачаси элементлари узига хос металл ялти-рок⁺икка эга. Кумуш оқ, мис оч-қизил, олтин сарикрангли булади, умуман, металлнинг ранги унинг таркибидаги *cI*-электронларнинг металл боғланишда иштирок этишидан келиб чиқади. Улар ёқтари марказлашган куб шаклида кристалланади (координацион сони 12 га тенг).

Мис группачаси элементларининг пластик хоссалари ниҳоятда кучли ифодаланган; масалан, олтиндан 10¹⁰ м² калинликдаги зар-қозгоз тайёрлаш мумкин.

Мис, кумуш, олтин кимёвий а1#ивлиги Си-А§-Аи к⁺аторида чапдан унгга томон камайиб боради. Улар металларнинг кучланишлар қаторида водороддан кейин туради.

Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтин курук, хавода узгармайды. Мис $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ гача киздирилганда оксид-ланиб CuO га айланади; $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ дан ю^зорида Cu^{+}O хосил булади. Нам х^завода миснинг сирти кукаради, чунки унинг устида $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{X}$ осил булади.

Кумуш ва олтинга ҳатто юқори температурада ҳам кис-
дород таъсир этмайди.

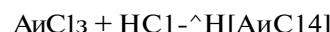
Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтинга галогенлар таъсир этмайды. Лекин нам H_2O мис фтор, бром ва хлор таъсирида оксидланыб SiR^4 , SiBr_3 ва SiCl_4 гайланади. Яхлит мис парчаси хлор атмосферасида киздирилса ёнади. Кумуш H_2O мис киздирилганда хлор билан реакцияга киришади, лекин бунда ёниш жараёни сует боради. Олтин фактат кукун H_2O мис хлор билан киздирилганда реакцияга киришади.

Мис группачаси элементлари олтингүгүрт билан бири-кишга мойил металлардир. Масалан, мис олтингүгүрт бу-гига ёниб Си³ хосил қ,илади. Кумуш сирти Н³ ли }^{авода} к.ора тусли Аё³ пардаси билан қ.опланади.

Мис группачаси элементлари одатдаги температурада водород, углерод ва азот билан бевосита реакцияга киришмайды. Лекин юқори температурада мис углерод билан бирикиб $\text{Si}^{\text{C}}\text{—}$ мис карбид үосил қиласы. Бу металлар күкүн ^ олидаги фосфор билан ^ издирилганды фосфидлар XSiP қиласы. Мис ва күмуш концентранган сульфат кислотада ва урта даражада суюлтирилган, шунингдек концентранган нитрат кислотада эрийди:



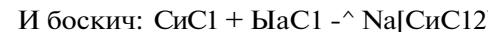
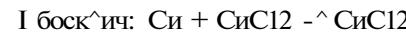
Олтин зар сувида ва реакция натижасида $H[AuCy_x]$, осил булади;



Олтин хлор билан туйинган хлорид кислотада яхши эрийди:



Мис СиC¹ ва ош тузи эритмалари иштирокида тез емирилади. Бу жараён куйидаги икки боск¹ич билан содир булади:

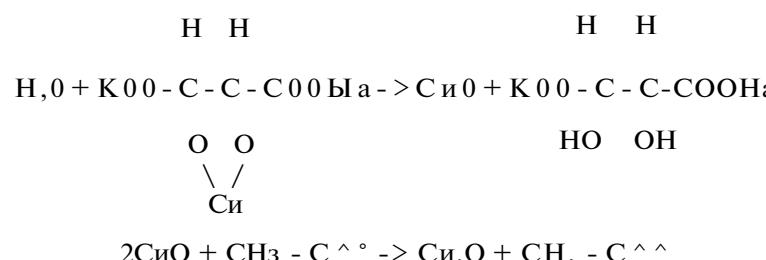
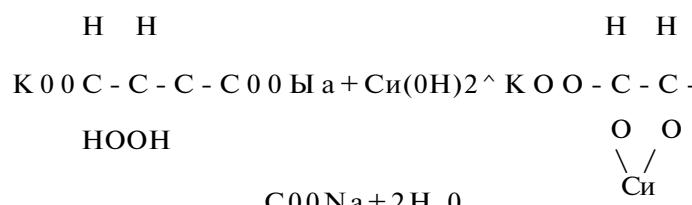


Натижада сув яхши эрувчан комплекс туз хосил булиб мис емирилиб кетали.

Бир валентли мис оксида ^осил булишининг а^амияти Фелинг реакциялари

Мис купораси эритмасини сегнет тузи КЫа[С4Н405]·4Н₂O ва гидроксид билан аралаштирилганда Фелинг эритмаси \осил булади. Бу эритма жуда күп моддалар (масалан, узум шакари) учун реагентлик вазифасини утайды. Узум шакарига ухшаш моддалар иштирокида мис бир валентли оксид допита кайтарылади.

Асosий реакциялар күйидагидан иборат:



X11.9. РУХ ГРУППАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Бу группачага рух, кадмий ва симоб киради. Рух IV, кадмий V ва симоб VI даврнинг охирги й?-элеметларидир! Рух, кадмий ва симоб элементларининг электрон конфигурациялари к.уйидагича:

$$2\pi - 2 = 30 \quad K^3 5' 3p' 3c'^{'} ^{''} 43$$

C6 2 = 48 KъM4з'4рЧс 1°55^

Н§ 2 = 80 КъМ^55^5p'5cI'%з
(бунда N = 45Ч/) Ч^""4("")

Демак, бу элементлар атомининг сиртк.и поронасидан олдингисида 18 та электрон бор; унинг s^2 -орбиталлари худди Си, Аё ва Аи даги каби 10 электрон билан тулган б^либ, сиртк.и каватда иккитадан 5-электрон бор. Уларнинг максимал валентлиги иккига teng. Симоб $\text{Щ}J^*$ таркибли радиаллар хам осил к^ила олади (масалан, $\text{Щ}^a\ ^{\hat{a}}$ да).

Рух, кадмий ва симоб атомларининг сиртқи, қаватидан олдинги поронаси узидан электронлар бермайди. Бу погонна мис, кумуш, олтиннинг ана шундай поронасига кара-ганда анча мустақамлир.

Бу элементлар II групнинг боз групчача элементлари каби актив эмас. Бундай айирма булишининг сабаби боз групчача билан ён групчача элементларининг ионланниш потенциали ва ион радиусларининг кескин фар*,идадир. Масалан, рух учун:

$$I_1 = 9.4 \text{ eB}, (2\pi^+ 2\pi^+), 1^+ = 17.96 \text{ eB}, (2\pi^+ 2\pi^+ 2\pi^+)$$

Рух-кадмий-симоб қ;аторида чапдан унгга утган сари металларнинг бурланиши осонлашади, металлик хоссалар

эса бу каторда заифлашади. **XII.** 19-жадвалда рух группачаси элементларининг баязи хоссалари келтирилган.

XII. \9-жадва

Рух группачаси металларининг баъзи хоссалари

| <u>Хоссалари</u> | <u>Металлар</u> | <u>2п</u> | <u>Ccl</u> | <u>H6</u> |
|---|--------------------------|------------------------------|------------|-----------|
| Ер пустлоридаги микдори (масса % лар) | 8,3-10 ^{"^} | 1,3-10-5 | 7-10-" | |
| Валент электронлар конфи- гурацияси | (Ar) 3 ^{"^"4^2} | 1 Kr] 4 ^ "55^ 1Xe]4/^5^»65= | | |
| Атом радиуси, нм | 0,139 | 0,156 | 0,160 | |
| Э [*] ионнинг радиуси, нм | 0,083 | 0,099 | 0,112 | |
| Ионланиш потенциаллари, В | | | | |
| 11 (Э -> Э [*] + ё) | 9,394 | 8,994 | 10,438 | |
| 12 (Э ["] ^ Э ^{"'} + ё) | 17,964 | 16,908 | 18,756 | |
| 13 (Э ^{^*} -> Э ^{^*} + e) | 39,70 | 37,5 | 32,43 | |
| НЭМ | 1,6 | 1,7 | 1,9 | |
| Суюк;даништсмпратураси, °C | 419,7 | 321,3 | -38,7 | |
| Кайнаш температураси, °C | 906,4 | 766,7 | 356,8 | |
| Зичлиги, гсм ^{^"} | 7,14 | 8,65 | 13,55 | |
| ЕдЭеритма / Э), в | -0,763 | -0,403 | +0,954 | |

Кискача тарихий маълумот

Одамзод учун энг аввал рухнинг **жез (латун)** номли котишимаси (60% Си ва 40% 2п дан иборат) майлум булган. Рух тоза холда XVIII асрдан бошлаб ишлаб чикарилган. Табиатда рух факат биринчилар юлида учрайди.

Кадмий 1817 йилда Штромейер томонидан кашф этилган. У рухнинг табиий минерали — рух ка[^]бонатни текшириш натижасида бу кашфиётга эришган. Уша вак[^]тда бошқа олим Герман (Негтап) рух оксидни текшириш натижасида рух элементини кашф эд[^]ан.

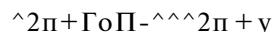
Симоб кадим замонлардан бери маълум. Хитойда ми-
лодцан 3000 йил аввал симобни билишган. Оврупода си-

моб урта асрларда алкимёгарлар кулида тажрибалар **Утқя** зиш учун асосий модда сифатида ишлатилган. Лекин *тШ* риҳий адабиётда симоб *(акидаги маълумотлар олтин, қищ муш, мис, куррошин ва темир хакидаги маълумотларда! кейин пайдо булган, Милоддан 300 йил аввал Теофрас! **киноварь** (Нё5) дан симоб олишга муваффак, булган. Ятрокимё даврида табиблар тиббиётга таркибида симоб булган дориларни киритганлар. Илм-фандада (улчов асбоблар, тер* мометр, манометр ва x^{\wedge} оказо), \wedge арбий ишда симобнинг va^{\wedge} ; зифаси ни\оятда мухим булган.*

и

X11.9. 1. Рух

Тартиб разами 30, атом массаси 65,37. Барк \wedge арор изотоплари: "2п (табии рухнинг 48,87% ини), $\wedge\wedge$ 2п (табии рухнинг 27,81% ини), $^{tm}2p$ (табии рухнинг 4,11% ини), $\wedge\wedge 211$ (табии рухнинг 15,68% ини) ва $^{tm}2p$ (табии рухнинг 0,62% ини ташкил этади). Рухнинг радиоактив изотоплари ичида энг мү \wedge ими "2п дир, унинг ёрдамида биологик жараёнларда изотоп алмашиниш реакциялари урганилган. Бу изотоп радиоактив микроуритлар таркибига киритилиб, унинг жараёнлардиги вазифаси аник \wedge анади. Уни олиш учун рухни нейтронлар оқими билан бомбардимон килинади:



Табиатдаги рух минералларидан мухимлари **рух алдамаси** 2п8, **галмей** 2пСО₃, **виллемит** *T.ц3Ю \wedge H \wedge O* дир. Рухнинг куп минераллари поли металл маъданлар жумласига киради. Рух маъданлари мис, кумуш, темир, марганец ва айник \wedge са, куркошин бирикмалари билан бирга учрайди. Бу маъданларнинг катта уюмлари АК.Ш да (Нью-Жерси), МДХ мамлакатларида (Шарк \wedge ий Козогистон, Урал ва У \wedge тра Осиё), Польша, Белгия ва бошқа мамлакатларда учрайди.

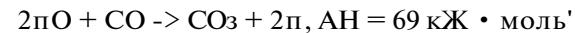
Рух маъданни флотацион усул билан бойитилади, натижада рух концентрати \wedge осил к.илади.

Олиниши. Руда бойитилгандан кейин \wedge осил булган рух концентрати завода циздирилиб рух олинади:



)у11да \осил буладиган 80 \wedge дан сульфат кислота олишда ()Ойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида жуда куп **ІССИКЛИК** ажралиб чикади, шу сабабли ёниш зарурый температура (худди пирит ёнганидаги каби) бир меъёрда сак \wedge ланаб туради.

Хосил булган рух оксидга юкори температурада кумир \wedge /шиб рух x ,осил \wedge илинади:

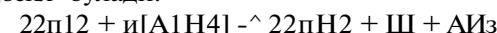


Бу жараён рухнинг қайнаш температураси (906 °C) га **ЯКИН** температурада олиб борилганлиги сабабли, рух буг x ,олида ажралиб чикади. У совук юзада конденсаллангандан кейин кукун \олатидага рух — рух чангиди x ,осил булади.

Рух оч кулранг гексагонал шаклда кристалланадиган металл, одатдаги температурада мурт, лекин 100—150 °C гача к.издирилганда пластик хоссага эга булади; бундай руддан юпка тахта (лист)лар тайёрлаш мумкин. Рух курук, \авода узгармайди. Нам хавода ва сувда рухнинг сирти **оксикарбонат** 2пСО₃'32п(OH)₂ к.авати билан к.опланади. Бу к.ават рухни янада оксидланишдан сак/тайди.

Рух кислоталар ҳамда қучли ишк.орлар билан реакцияга киришади. У амфотер оксид хосил к.иладиган элемент. Одатдаги шароитда сувни парчаламайди, лекин к.аттик, киздирилган рух сув бугини парчалайди. К $\wedge\wedge$ зидир ил ганда галогенлар, олtingутурт, фосфор ва бошқа металлмаслар билан реакцияга киришади.

Рух бирикмалари. **Рух гидрид.** 2пН2 рух йодидга литий алюмогидрид $Li[A1H^{\wedge}]$ таъсири эттириш натижасида x ,осил булади:



У уз хоссалари билан алюминий гидридга ухшайди.

Рух оксид рухнинг x ,авода ёнишидан \осил буладиган оқ, кукуннинг бошқа бирикмалари — 2пСО₃, 2п(HO₃)₂, 2п(HO)₂ ларнинг парчаланишидан \ам 2пO \осил булади.

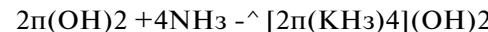
Рух оксид них.оятда барзарор бирикма. У қучли к.издирилганда олдин саргаяди, чунки бунда рухнинг кутблочилик таъсири кучаяди, кейин яна оцаради. У амфотер модда. Кислота ва ишк.орларда эрийди. Рух оксид оқ, мой

буёк, тайёрлашда, резина саноатида, тиббиётда ишлатилади.

Рух оксид кобальт тузлари билан қаттик. қиздирилса, узгарувчан таркибли яшил масса \осил булади.

Рух оксидни кислоталарда эритиб рухнинг бошқа биримлари }^осил қилинади.

Рух гидроксид Xp(OH)_2 — рух тузлари эритмасига ишқор таъсир эттирилганда \осил буладиган ок, аморф чукма. Сувда эримайди, кислота ва ишк^орларда яхши эриди. Ишк.ор мул булганида $\text{Na}[2\text{p}(\text{OH})_3]$, $\text{Ba}^{[7.\text{n}(O)I]}_2$, $\text{Ba}^{[2\text{p}(\text{OH})]}_2$, таркибли комплекс биримлар х^осил булади. Рух гидроксид аммоний гидроксид аммоний гидроксид эритмаси билан }^ам комплекс биримка хосил к^илади:



Рух сульфид $2\text{p}8$ — рух тузларининг нейтрал эритмаларига водород сульфид таъсир эттирилишидан х^осил булади. Сувда ва сирка кислотада эримайди. Рух сульфид табиатда учрайди ва рух олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Рух сульфиднинг иккита кристалл модификацияси маълум булиб, уларнинг бири куб шаклида кристалланадиган $a = 2\text{p}5$ — **сфалерит**, ва иккинчиси — гексагонал шаклда кристалланадиган $P = 2\text{p}8$ — **вюрцитдир**.

Бу икки модификация 1020°C да энантроп равишида (яни сую1^аниш температурасидан пастда) бир-бирига айланади. Бу иккала кристалларида \ам рух ва олtingутурнинг координацион сонлари 4 га тенг.

Рух сульфид маълум шароитда фосфоресценция хоссани намоён қилиди. Рух сульфиднинг фосфоресценцияси унинг таркибига оз микдорда ($10\sim\%$ дан $10\sim\%$ га қадар) оғир металларнинг сульфидлари (мис сульфид, марганец сульфид) аралашшиб қолганидан келиб чиқ^ади. Бундай рух сульфид катод ва рентген нурлари таъсирида шуълаланди. Шунга кура таркибига мис, кумуш күшилган рух сульфид кадмий билан аралашма х^олида телевизион трубкалар, экранлар тайёрлаша ва радиоактив моддаларни аниклашда кулланиладиган асбоблар ясашда ишлатилади.

Рух хлорид $7.\text{nCl}^+$ сувсиз холатда олиш жуда қийин булган ок, гигроскопик модда. У уч молекула сув билан бирга кристалланади. Рухни ёки рух оксидни хлорид кислотада эритиб $\text{XpCl} - 3\text{H}^{\text{O}}$ олинади. Рух хлориднинг суюқ,

аниш температураси 318°C , сувда яхши (25°C да 100°C унда 430°C) эриди. Осонлик билан кушалок тузлар х^осил, илади. Масалан, $2\text{KCl} - \text{XpCl}$ таркибли тузини бекарор координацион тузи KdClP!^+ деб к^арашиб мумкин.

Рух хлориднинг сувдаги эритмаси кислота хоссасига эга, 'нинг концентрангандан эритмаси пахта толасини эритади. 'ух хлорид ёгочни чиришдан сак^ашда, гальванопластисада, металларнинг сиртини тозалашда кимёвий реакциятарда сувни тортиб олувиши восита сифатида кулланилиши.

Рух оксигалогенидлар \ам \осил қилинади, масалан, $2\text{p}(\text{O}H)\text{Cl}$. Бу модда гексагонель призма шаклида кристалланади.

Рух цианид $2,\text{p}(\text{CK})_2$ рух тузи эритмасига цианид кислотанинг бирорта эрувчан тузи эритмасини кушиши натижасида ок, чукма холида х^осил булади.

Агар КСК дан мулрок, кушилса, бу чукма эриб, комплекс туз хосил булади:



Рух цианид буюмлар сиртини гальваник усулда рух билан қоплаш умун ишлатилади.

Рухни нитрат кислотада эритиш йули билан **рух нитрат** $2\text{p}(\text{NO}_3)_2$ \осил қилинади. У олти молекула сув тутган \олда кристалланади. $2\text{p}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, сувда яхши (18°C да 100°C сувда 118°C) эриди.

Рух оксидни суюлгирилган сульфат кислотада эритиб **рух сульфат** олинади. У етти молекула сув билан бирга кристалланади ($2\text{p}80^+ \cdot 7\text{H}^{\text{O}}$) бу модда магний, темир, марганец, кобальт ва никель сульфатлари билан изоморфдир. Рух сульфат сувда яхши (18°C да 100°C сувда $52,7^\circ\text{C}$) эриди.

Рух сульфат эритмаси бошқа металларни электролитик усулда рух билан қоплашда, тиббиётда, тукимачилик саноатида ва бошқа со\аларда ишлатилади.

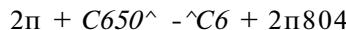
X11.9.2. Кадмий

Кадмийнинг баркарор изотоплари таркибидаги кадмий микдори куйидагича: " ^{113}Cd (1,215%), " ^{114}Cd (0,875%), " ^{115}Cd (табиий кадмийда 12,39%), ^{116}Cd (табиий кадмийда 12,75%), ^{117}Cd (24,07%), ^{118}Cd (12,26%), " ^{119}Cd (28,87%) ва " ^{120}Cd (7,58%).

Кадмийнинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган. Улардан баъзилари амалий аҳамиятта эга.

Кадмий купинча рух рудалари таркибида СЙСОЗ ?олида 1% гача учрайди.

Кадмий саноатда рух билан бирга олинади. Кадмийни руҳдан ажратиш учун кадмий ва руҳдан иборат аралашма майдалаб буглатилади. Кадмийнинг К'айнаш температураси рухнидан паст, шунинг учун кадмий рух чангига билан бирга ажралиб чик^ади. Рух чангига кадмийнинг мидори 5% га етади. Рух чангидан кадмийни курук. ва хул усуллар билан ажратиб олиш мумкин. Курук. усулда рух чангига кокс кз'шиб к,издирилади. Бунда)^осил булган бугда кадмий булади. У бурни бир неча марта хайдаб тоза кадмий олинади. Хул усулда эса таркибида кадмий булган рух чанти НС1 ёки Н^ЗО^ да эритилади ва \осил булган эритмадаги кадмий рух билан к,айтарилади:



Тоза кадмий олиш учун хомаки кадмий вакуумда ёки водород окимида буглантирилади, ёхуд, электролиз усулда тозаланади.

Хоссалари. Кадмий юмшок;, ок, рангли ялтирок, металл, гексагонал шаклда кристалланади. Кадмий стандарт электрод потенциали —0,4 вольт булиб, рухнидан (—0,76 В) катта, шунинг учун рух кадмий бирикмаларидан кадмийни сик^иб чик;ара олади.

Кадмий >ам ^-элемент; у типик металл, бирикмаларидан >(амма вакт икки валентли булади. Суюлтирилган кислоталардаги водородни к,айтаради.

Кадмий х,авода оксидланганда унинг сирти оксид парда билан к,опланади, чугланирилганда кунгир тусли кадмий оксид х,осил килади. Ёнганда С(30 билан бирга жуда оз микдорда кадмий пероксид СЙО^ хам хосил к,илади. Юкори температурада жуда актив металл. Галогенлар билан бирикиб, галогенидларга айланади.

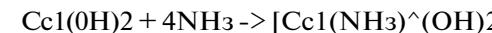
Кадмий бирикмалари. СdН^ кадмий йодидга ЙА1Н^ таъсир эттириб ХОСИЛ килинади. Ууз хоссалари билан алюминий гидрид га ухшайди.

Кадмий иккита кислородли бирикмаси (СЙО ва СЙО^) маълум булиб, булардан фақат С(10 амалда купрок. ишлатилади. Тоза кадмий оксид кунгир жигарранг булиб,);аво-

да аста-секин ок,аради, чунки х^аводан СО^ни ютиб ок, рангли СёСОЗ га айланади. Кадмий оксид сувда оз эрийдиган асос оксиддир. У 700 °С дан юқори парчалана бошлайди. Агар водород атмосферасида 300°C гача к,издирилса СЙО цайтарилиб тоза кадмий хосил булади.

Кадмий гидроксид СийСОН)^ кадмий тузларига ишк.ор таъсир эттирилганда ок, кристалл чукма холида хосил булади. У 300 °С да узидан сувни чик.ариф С(10 га айланади.

Кадмий гидроксид аммоний гидроксидда эрийди:



Кадмий галогенидлари: СdР^, СcЮ!^, СdВг^ ва Сй!^ лар кадмий гидроксидга тегишли галоид водород кислотаси таъсири натижасида хосил килинади.

Кадмий фторид СdР2 сувда оз эрийди. Кадмий хлорид СdС!^ • 2,5 Нр сувда яхши эрийди. Кадмий бромид СийВг^ термик жихатидан жуда барк,арор модда, 700 °С да парчаланмай бурланади. Кадмий йодид СcИ^ сувда яхши эрийдиган рангизсиз к^атпик, модда, фотографияда ишлатилади. Кадмий йодид координацион бирикмалар хосил к^илади, масалан, КДСcИ^.

Кадмий олтингутрг билан Сё8 хосил к^илади. Бу модда табиатда рух рудаларида күшимча модда холида учрайди (у **гринокит** деб аталади). Сунъий усулда олинган Сc18—са-рик. кристалл модда. Кадмий сульфид термик жихатдан барк^арор булиб, жуда яхши сарик. бўёк, сифатида ишлатилади.

К^улланилиши. Металл холидаги кадмий паст температурада суюк^анадиган котишмалар тайёрлашда (масалан, Вуд к,отишмасида 12,5% кадмий булади), Вестон элементи номли нормал гальваник элемент хосил килишда ишлатилади. Темирнинг сирти кадмий билан к,опланса темир зангламайди. Кадмий билан к,оплаш рух билан к,оплашдан афзал, чунки темирнинг стантарт оксидланиш потенциали кадмийнига як,ин. Кадмий атом техникасида катга ахамиятта эга, унинг масса сони ИЗ булган изотопи сует нейтронларни к,амраб олишга к,обил булганлиги сабабли, кадмий ядро реакторлар^^^чун керакли регулятор тайёрлашда ишлатилади. Кадмийнинг баъзи бирикмалари тиббийётда ишлатилади.

X11.9.3. Симоб

Табиий симоб таркибида симобнинг еттига барк,арор изотопи бор: ${}^{20}\text{He}$ 0,146%, ${}^{21}\text{He}$ 10,02%, ${}^{22}\text{He}$ 16,84%, ${}^{23}\text{He}$ (табиий симобда 23,13%), ${}^{24}\text{He}$ (табиий симобда 13,22%), зю ўш 29,80%, ${}^{25}\text{He}$ 6,85%.

Симобнинг суный йул билан хосил килинган радиоактив изотоплари орасида ${}^{23}\text{He}$ (ярим емирилиш даври 46,9 кун) ва ${}^{24}\text{He}$ (ярим емирилиш даври 5,5 мин.) амалий ах,амиятга эга.

Симоб орирликжи^{атидан} Ер пустлогининг 7-10~% ини ташкил килади.

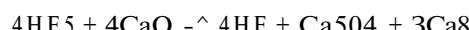
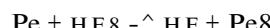
Табиатда симоб баъзан турма >олда, лекин асосан, бирикмалар \амда тарк^{алган}. Симобнинг асосий минерали Нё8 киноварь — Испанияда, МДХ мамлакатларида (Кавказ, Украина, Урта Осиё), Югославия, Италия ва АКШ да учрайди. Симобнинг киновардан ташк^{ари} яна бошқа минераллари ҳам бор; масалан, Н³ • 28B28з (**ливингстонит**), НёTe, НёZ³, НёZ²C12 ва \оказо.

Олинши. Симоб асосан, техникада пиromеталлургия усулида Нё8 дан олинади. Симоб маъдани маҳсус печда 700—800 °C да ҳаво иштирокида киздирилади:

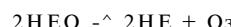


Бур ҳолида O_2 осил килинган симоб маҳсус идишга йирилади, кейин >айдаш йули билан тозаланади.

Симобни олишда баъзан Нё8 билан темир ёки кальций оксид орасидаги реакциядан фойдаланилади:



Лабораторияда симоб олиш учун симоб оксид киздирилади:



Хоссалари. Симоб одатдаги температурада ягона суюқ, металл. Симоб қатни^л; ҳолатдаги иккита модификацияда булади.

а -симоб — 38,7 °C дан то —194 °C гача мавжуд. У ромбоэдрик шаклда кристалланади, —194 °C дан пастда Р-симоб барк^{арор}; у Y -ажмий марказлашган гексагонал шаклда

кристалланади. Симоб буги нихоятда за\арли. Симобнинг Электр утказувчанлиги миснинг электр утказувчанлигининг 58% ини ташкил килади.

Симоб куп металларни эритади. Бундай эритмалар — **амальгамалар** деб аталади. Амальгамалар одатдаги температурада суюқ,ёки юмшок.булиши билан бошқа к.отишмалардан фарк,к.илади. Натрий, калий, кумуш, олтин ва бошқа металлар симобда жуда яхши эрийди.

Амальгамаларни физик кимёвий текшириш натижасида уларнинг баъзилари кимёвий бирикмалар эканлиги (масалан, КНё2, КаНё³, РгНё, АиНё2 ва х.оказолар), баъзилари к^{ат}ик, эритмалар эканлиги, баъзилари эса шунчаки суюқ, аралашма эканлиги аникданди.

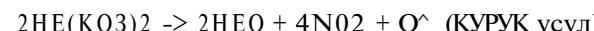
Симоб рух ва кадмийдан бирмунча фарк.к.илади. У рухга к^{ат}арганда бироз секин оксидланади, лекин олтингутргут ва галогенлар билан осон реакцияга киришади (\атто совукда х,ам).

Симобнинг рух ва кадмийдан фарк.и яна шундаки, у НЕ⁺* ионини ҳам, НЕ2⁺ ИОНИИ \ам ҳосил к^{ат}ла олади. Шунга кура симоб икки ва бирга тенг булган оксидланиш даражасига эга булади. Унинг икки к^{ат}ор бирикмалари — НЕК⁺ ва НЕ⁺К⁺ маълум (бунда, К — бир валентли колдик.).

Симоб бирикмалари. Бир валентли симоб бирикмалари диспропорция реакциясига учрайди, натижада улар симобга ва икки валентли симоб бирикмасига парчаланади, масалан:



Симоб(11) оксид НЕО — сарик, ёки кизил рангли кристал модца, зичлиги 11,14 г • см³, табиатда учрамайди. 400 °C да симоб ва кислородга парчаланади:



Симоб(11) оксид кимёвий препаратлар олишда ишлатилади.

Симоб (I) оксид НЕ₂O — к^{ат}оралукун; унинг зичлиги 9,8 г • см³. Бу модда термик жи^{ат}дан нихоятда бек,арор, х^{ат}о хона температурасида Нё билан НЕО га парчаланади.

Симоб(11) йодид Не¹⁺ уч хил куринишда булади (қизил, сарик, ва рангсиз) Лаборатория шароитида суюугантантирилган Нё(КОз)₂ эритмасига оз микдорда К1 эритмасидан күшилганда тухум сариги рангини эслатадиган аморф қолдири НЕ¹⁺ чукмаси хосил булади. Шу чукмани етарли микдордаги сув билан аралаштириб *;айнатилганда эритма рангсизланади. Олинган эритмани уй температурасигача совутылганда жуда чиройли ялтирок. олтин рангли кристаллар (Нё¹⁺) \осил булишини кузатиш мумкин.

Кдзил тусли модификацияси одатдаги шароитда энг барк,арордир. Симоб(11) йодид координацион бирикмалар х\осил қ,илади. Унинг КДНё¹⁺] таркибли тузининг спиртдаги эритмаси Несслер реактиви номи билан маш?^р. У Нё¹⁺ билан К1 дан >(осил булади. Несслер реактиви аммиак учун сифат реакциясидир:



Бу реакция натижасида жигарранг чукма хосил булади. Симоб(1) йодид Нё¹⁺ сувда ва спиртда эримайдиган яшил-сарик. күкун, 120 °C гача қ.издирилганда сублиматланади. Нё²(НОз)₂ га К1 таъсир эттирилса Нё¹⁺ }^осил булади, бу модда тиббиётда кулланилади.

Симоб(11) цианид Нё¹⁺ССКз¹⁺. Симоб(1) сульфатта КСК таъсир эттирилса симоб(1) цианид }^осил булади.

О °C да 100 г сувда 8 г НёССК¹⁺ эрийди. Симоб(1) цианид жуда кучсиз электролит. Унинг эритмасида симоб ионлари ни}^оятда оз булади, уларни }^атто сезигир реактивлар билан >ам аник¹⁺аб булмайди, бу модда жуда за¹⁺арли.

Бир валентли симоб тузлари каторига яна Нё280¹⁺, Нёз¹⁺, Нё²(НОз)₂ ва бошқалар киради.

Кучли портловчи модда **1¹⁺алдири1¹⁺ симоб Нё(0КС)2** детонатор сифатида ишлатилади. У қалдирок. кислота НО—Ы—С нинг симобли тузи. К¹⁺алдирик, кислота-нинг узи эса цианат кислота НО—К—С нинг изомеридир. Калдирок. симоб курук, холатда портлайди. Унинг портлаш реакцияси куйидагича:



Калдирок, симоб иссик, сувда, спиртда ва аммоний гидроксидда эрийди. Бу моддани олиш учун симоб спирт билан нитрат кислота аралашмасида қ,издирилади.

Симоб(11)нитрат Нё(НОз)₂- 1/2H₂O симобга мул микдорда нитрат кислота таъсир эттирилишидан }^осил булади. Сувда гидролизланади.

Симоб (1) нитрат Нё²(НОз)₂ сувдаги эритмадан икки молекула сув билан бирга кристалланади [Нё²(НОз)₂]²⁻ 2H₂O], гидролизланиб асосли нитратлар хосил килади. Симоб(1) нитрат симобга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилишидан хосил булади. У тиббиётда ишлатилади.

Симоб(11) сульфид Нё⁸ кизил ва кора модификацияларда маълум. Унинг кизил модификацияси табиатда **циннобарит ёки киноварь** минерали ҳолида учрайди. Икки валентли симоб тузларига водород сульфид таъсир эттирилса, қора модда Нё⁸ \осил булади. У барк,арор эмас, у узининг кизил модификациясида утиши мумкин. Бу жараён монотроп равишида (яни суюкданиш температурасидан юкорида) содир булади.

Симоб(11) сульфид симобнинг олтингугурт билан бевосита бирикишидан хосил булади.

Нё⁵ сувда кам эрийди, ишкорий ва ишкорий-ер металлар сульфидлари эритмаларида эриб тиотузлар хосил килади, масалан;



Симоб(11) сульфид Нё³⁰^ — симобниковентрланган сульфат кислотада эритиши натижасида хосил булади. У сувда гидролизга учраб асосли туз х\осил қ,илади, ишкорий металларнинг сульфатлари билан мураккаб комплекслар беради. Ацетилендан сирка альдегид олишда Нё³⁰^ катализатор сифатида ишлатилади (Кучеров реакцияси). Ундан симобнинг бошқа бирикмалари тайёрланади.

Симоб(1) сульфид Нё³⁰^ сувда оз эрийдиган рангсиз моноклиник кристалл модда. 1/¹⁺1¹⁺ ионлари булган эритмага сульфат ионлари күшилса Нё2804 \осил булади. Симобга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда }^ам Нё2804 хосил булади.

Симоб (1) карбонат Нё¹⁺СО₃ бир валентли симоб тузлари эритмасига ишк.орий металларнинг карбонат-

ларини таъсир эттириш натижасида ҳосил булади. Симоб(1) карбонат осонлик билан симобга, симоб(11) оксид ва кар[^] бонат ангидридга ажралади.

Симоб(11) карбонат Н₂CO₃шу вак^тта қадар нейтрал холатда олинган эмас. Икки валентли симоб тузлари эритмасига ишқорий металларнинг карбонатлари таъсир эттирилганида узгарувчан таркибли оксикарбонатлар чукмаси ҳосил булади.

Симоб ва симоб бирикмаларининг ишлатилиши. Симоб турли мақсадларда ишлатилади. Тозг симоб барометр, термометр, симоб-каврц ва люминофо лампалар тайёрлашда, гальваник элементлар учун керакли рух пластинкаларни амалъгамалашда, қайтариш реакциялари учун керакли ишқорий (ва ишқорий-ер) металларнинг амалъгамаларини тайёрлашда, рангли металлур гияда рудалардан олтин ва қумуш ажратиб олишд; ишлатилади. Симобдан киноварь, қалдиrok симоб, тиббиётда эса турли доривор моддалар тайёрланади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Б. В. Некрасов. Основы общей химии. Т. 1,2 М. Химия, 1973 г.
2. Г. Реми Курс неорганической химии. М. Мир, т. 1,2 1963, 1966 гг.
3. Н. С. Ахметов. Общая и неорганическая химия. М. «Высшая школа» 1987 г.
4. Я . А. Угай. Общая химия. М. «Высшая школа», 1984 г,
5. Я . А. Угай. Неорганическая химия. М. «Высшая школа», 1989 г.
6. К., Ахмеров, А. Жалилов, А. Исмоилов. Умумий ва анорганик химия, Тошкент. «[^]Китувчи», 1988 й.
7. Дж. Хьюи. Неорганическая химия. М. «Мир» 1987 г.
8. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. «Основы неорганической химии» М. «Мир», 1979 г.
9. Л. Полинг. Общая химия. «Мир», Москва, 1974 г.
- 10.х,- Р- Ра[^]имов. Анорганик химия, Тошкент «Укитувчи» нашириёти, 1984 й. л
11. Химический энциклопедический словарь Изд. «Советская энциклопедия» М. 1983 и.
12. «Анорганикум» 1,2 томлар. Москва «Мир» 1984 й.
13. Л. Мартыненко , В. И. Спицын «Избранные главы неорганической химии. Выпуск 1. Издательство Московского университета, 1986 г.
14. Н.А. Парпиев., Ҳ. Рахимов.[^] А. Г. Муфтахов. Анорганик кимё. Назарий асослари. Тошкент «Узбекистон», 2000 й.

КУШИМЧА АДАБИЁТЛАР

- 1.М. Х. Карапетянц. Введение в теорию химических процессов, 1981 г.
2. Крестов Г. А. Теоретические основы неорганической химии, 1982 г.
3. К. Сайто. Химия и периодическая система, 1982 г. 489
4. Л. И. Мартыненко и В. И. Спицын. Методические аспекты курса неорганической химии М. Изд. МГУ, 1983 г.

ПРЕДМЕТ КУРСАТКИЧЛАРИ

Агат 344
 Аддуктлар 148
 Авиценнит 541
 Адсорбент 204
 Азеотроп аралашмалар 49, 56
 Азид кислота 216, 146
 Азот 135-137
 Азот оксидлари 149
 Азот(1) оксид 149
 Азот(11) оксид 151
 Азот(111) оксид 153
 Азот(1V) оксид 153
 Азот(1V) оксид димери 154
 Азот(У) оксид 226, 227
 Азотли уритлар 161
 Азофоска (нитрофоска) 177
 Аквакомплекслар 275
 Аквамарин 315
 Аксинит 340
 Актив азот 137
 Активланган күмир 204
 Актиноид киришim 334, 379
 Актиноидлар 334, 364
 Алангаланиш температураси 89
 Александрит (хризоберил) 315
 Аллотропик шакл курнишлар 9
 Алники котишимаси 454
 Алунит 342
 Алюминий(1) оксид 529
 Алюминий, олиниши, хоссалари бирикмалари 523-532
 Алюминийли аччик, тош 341
 Алюминатлар 343
 Алюминотермия 396
 Алюмогель 343
 Алюмосиликатлар 235

Альбит 225, 235, 341, 523
 Амальгама 484
 Аметист 344
 Аммофос 176
 Амфиболлар 233
 Аморф кремний 226
 Аммиак 137-144
 Аммиакатлар 141
 Аммиакли селитра 161
 Аммонал 161
 Аммоний тузлари 142, 144
 Аммоний гидроксид 141
 Ангидрит 97
 Ангидрон 322
 Анатаз 385
 Англезит 244
 Анортит 235, 341
 Анод коплаш 289
 Анодирлаш 290
 Анерганик бирикмалар синфлари 13-1
 Анерганик полимер 249
 Антимонат кислота 280
 Антимонидлар 186
 Антимония катиони 186
 Антимонилгидроксид 279
 Антихлор (тиосульфатта к, аранг)
 Апатит уни 175
 Апатитлар 162, 175, 222
 Аргентит 467
 Арахно-бирикма 356
 Аргиродит 238
 Арсенат ангирид 183
 Арсенат кислота 133
 Арсенит ангирид 182
 Арсенопирит 178, 432

Арсин 179
 Асбест 225, 234
 Асбестсимон олтингутурт 110
 Асосий группача элементларининг хоссалари 25-28
 Астат 78
 Астраханит 306
 Ашарит 515
 Ацетилениидлар 208
 Аурипигмент 178
 Аустенит (у-феррат) 701, 445
 Аффинаж 459
 Ацетилениидлар 208
 Аччик туз 97,
 Берилл 315
 Бериллатлар 316
 Бериллий карбидлари 317
 Бериллидлар 317
 Бериллий галогениидлари 318
 Бериллий гидрид 317
 Бериллий гидроксид 318
 Бериллий бирикмалари 316-319
 Бериллий оксид 317
 Бериллий нитрид 317
 Берлин сири 439
 Бадделеит 385
 Барий карбид 329
 Барит (огир) шпат 145, 492
 Барит суви 324, 328
 Байерит 343
 Бастнезит 374
 Бешхлорли фосфор 248
 Брейтгауптит 186
 Браунит 418
 Броматометрия 70
 Брукит 385
 Бром группачаси 64
 Бром карналлит 65
 Бром сильвинит 65
 Бромнинг кислородли бирикмалари 101-105
 Биотит 349
 Бор карбид 340
 Бор тетрафторид 339
 Боразол 338
 Борат кислота 336
 Боридлар 336
 Борит 202
 Боксит 265, 341, 342
 Бура 306, 336
 Бур 322
 Ванадатлар 400
 Ванадил катиони 409
 Ванадиллар 401
 Ванадинит 618
 Вакуум-металлургия 301
 Виллемит 477
 Висмут 191
 Висмут бирикмалари 191-194
 Висмутин 192
 Висмут охраси 191, 265
 Висмут ялтироги 191
 Висмутил катиони 193
 Висмутил нитрат 193
 Висмутил оксикатиони 192
 Висмут бирикмаларининг за^арлиги 194
 Витерит 200, 322, 327, 329
 Виталлиум 454
 Водород бромид 67, 68
 Водород йодид 74, 75
 Водород пероксид 92-96
 Водород сульфид 102
 Водород хлорид 55
 Водород фторид 47
 Водород цианид 222
 Водород электрод 413
 Водород, унинг хоссалари 28, 29-38
 Вольфраматлар 415
 Вольфрамит 348
 Вюрцит 479
 Вуд к, отишмаси 192
 Галенит 247
 Гербицидлар 195
 Германат 238
 Германий бирикмалари 352
 Германит 338
 Герсдорфит 454
 Галенит 244
 Галилдар (галогениидлар) 21, 3»
 Галит 51, 306, 347, 462
 Галогенлараро бирикмалар 79, 80
 Гексагональ панжара 270
 Гексагидроксоантимонат кислота 190

Гексасиликат кислота 347
Гексатионат кислота 120
Гексафторсиликат кислота 229
Гальмей 266, 477
Гемиморфий 233
Гемоглобин 711
Гессит (кумуш теллурид) 127
Гетерополианионлар 353
Гетерокатенлар 352
Гомокатенлар 352
Гаусманит 418
Гранитлар 235, 322
Гринокит 482
Гигант молекулалар 9
Глазерит 306
Гилтупро!^ 353
Гидразин 146, 148
Гидразин гидрат 146
Гидридлар 10, 15
Гидрокарбонатлар 320
Гидрагиллит 343
Гидрид-алюминат 321
Гидрид-борат 321
Гидроксоний катиони 86
Гидроксидлар 218
Гидроксилапатит 162
Гидроксиламин 145
Гидрометаллургия 396
Гипойодит кислота 77
Гипосульфит 115, 176
Гипохлоритлар 58
Гипофосфит кислота 171
Гипс 97, 266
Глаубер тузи (Мирабалитга
каранг)
Гнейслар 322

6-борланиш
Дала шпати 235, 341
Декаборан 337
Диарсин 266
Диборан 337
Диаммофос 177
Диаспар 346
Диродан 223, 224
Диметаfosfат кислота 254
Дииimid 184
Дисиликат кислоталар 232
Дискразит 186
Дистаннан 241

Диуранатлар 335
Дициан 220, 221
Дитионат кислоталар 118
Дитионатлар 176, 107 |
Дифосфин 167 I
Доломит 200, 219, 319 I
...
Еттинчи ёнаки группа элемент- 1
лари (галогенлар) 57 :
Еттинчи группа элементлари (га-
логенлар) 56-57
Ёнувчи сланецлар 298
Ёклари марказлашган куб пан- !
жара 270
Ёкүт 342

Жавель суви 59
Жез 476
Жезказганит 426

Зар суви 274
За\арли кимёвий моддалар 288
Зоналар назарияси 262-265
Зооцидлар 195
Зумрад 315

Изополианионлар 353
Изоцианатлар 328
Икки атомли молекулалар 5
Ильменит 385, 389, 605
Инвар 455, 456
Инсектицидлар 195
Инсектоакарицидлар 298
Интергалогенидлар 81
Интерметалл карбидлар 208
Инфузор (кизельгур, трепел)
тупрок 229
Ишк,орий металлар 298
Ички даврийлик 364
Ичимлик сода 216

Йод 71
Йодат кислота 77
Йод нитрид 143
Йод(1) перхлорат 78
Йод(1) цианид 76
Йод(1) хлорат 78
Йоднинг кислородли бирикма-
лари 75

Кайнит 51
Карбамид 258
Карбидлар 21, 22, 208
Карбин 203
Карборунд 340
Карбонадо 202
Карбонат кислота 215
Карбонатлар 200
Карбониллар 211, 432, 440
Карналлит 51, 266, 309, 319
Каро (пероксосульфат) кислота
95, 119
Карборанлар 357
Карнотит 329, 379, 396
Калаверит 127, 467
Кальций карбонат 218
Калий бирикмалари 310
Калий антимонил тартрат 277
Калий ионига сифат реакция 472
Калий пероксид 470
Калий метаплюмат 370
Калий озонид 470
Калийли слюда 225
Калийли сода 336
Кайнит 75, 77, 266, 395, 469,
266
Каломель 486
Кальцияланган сода 216
Кальций гидрокарбонат 216
Кальций хлорид амиакати 206
Кальцийли селитра 238
Кальцийтермик усул 620
Каолин 225
Каолинит 341
Касситерит 356
Катод к,оплаш 290
Кварц 225, 229
Керметлар 345
Кизерит 97
Кластер ядро 359
Клатратлар 53, 349-6, 548, 53
Клевент 254
Клинкер 324
Клозо-бирикма 356
Киновар 266, 477, 483
Кислород 129
Кислород фторид 39, 44, 50
Кислород дифторид 50
Кобальт 71-кислота 705
Кобальт галогенидлари 697
Кобальтин 432
Кобальт хоссалари 584
Кобальт ялтирги 432
Кобальтнинг кислородли бирик-
малари 686
Коррозия 287
Коррозион активатор 291
Коррозион ингибитор 291
Коррозия газли 288
Коррозия кимёвий 288
Корунд 341, 342, 344
Колчеданлар 96, 348
Коллоид олтингутурт 151
я-комплекслар 451, 452
Кокс 204
Колумбит 402
Контакт усули 171
Кремнезем 229
Кремний 335
Кремний(11) оксид 229
Кремний(1Y) оксид 229
Кремний(1Y) фторид 229
Криолит 43, 306, 341, 342
Криптон бирикмалари 257, 258
Кристалл карбонат 216, 325
Кристалл кремний 226
Кристалл сода 216
Кристобалит 229
Крокоит 244, 407
Круказит 350
Ксенон бирикмалари 256, 257
Ксиолит 321
«Кулдирувчи газ» 149
Кукун metallургия 651
Кулранг чуюн 433
Куприт 467
Купорос мойи 167
Кумуш теллурид (гессит) 188
Кумуш хлорид 467
Кучланишлар катори 275
Кюри нукгаси 453
Куп з^акли карбониллар 557
Куп ^акли нитрозил 557

Лаурит 351
Лаборак суви 59
Лантаноид киришим 334
Лачайшоидлар 334, 363, 374, 578
Леблан усули 218
Легирланган пулат 435

Легирловчи металлар 703-6
Левингстонит 483
Ледебурит 702, 703-а
Лейнофос 177
Лепидолит 301, 311, 342
Липовиц к,отишмаси 192
Ликвидус 297
Литий гидрид 303
Литий бирикмалари 303,305
Литий алюмогидрид 344
Литиофиллит 301
Литопон 328
Лорандит 350
Лопарит 374

Магнезиал цемент 321
Магнезит 200, 219, 319
Магналий 320, 321
Магнийли слюда 341
Магний, хоссалари ва бирикмалари 319-322
Магнитли темиртош 265, 385, 432
Мезоперидат кислота 76
Марганец бирикмалари 420-424
Марганецли шпат 418
Мармар 216
Малахит 467
Манганит 418
Метаарсенит кислота 268
Метабисульфит 161
Метаантимонат кислота 190
Метагерманат кислота 239
Металлюмбатлар 248
Металларни коррозиядан саклаш 289
Метаборат кислота — 339
Метасиликат кислота 230
Металл боргидридлар 338
Металл силикатлар 239
Металл сульфидлари 102
Металл хиллари 438
Металл к,отишмалар 437
Металлар коррозияси 288
Металларни юзасини кукартириш
Металларнинг стандарт электрод потенциали 412
Металларнинг умумий хоссалири 385 387

Металларнинг электрофиллй хоссалари 406 I
Металлмаслар 8-14, 34 <
Металлсимон фосфидлар 166 •
Метан 219
Метаперидат кислота 76
Метанидлар 208
Метастибит (метантимонит кислота 189
Метаfosfat кислота 173, 175
Мирализит 97, 306
Микроуритлар 177
Миллерит 432, 454
Миллон асоси 485
Мис колчедани 96, 123, 266
Мис колчедани 144, 395, 467
Мис ялтироги 96, 266, 467
Мишъяк 177
Мишъякнинг аллотропик шакл лари 178, 179
Мишъякнинг водородли бирикмалари 179
Мишъяк галогенидлари 181
Мишъяк бирикмаларининг за 5^арлилиги 194
Мишъяк пирити 178
Мишъяк сульфидлари 183
Мишъякнинг кислородли бирикмалари 182
Мор тузи 439
Мортенсит 447
Молибденил ионы 415
Молибден бирикмалари 413-41
Молибден ялтироги 413
Молибденит 413
Монельметалл 455
Монацит 254, 374, 379
Монацитли кум 578
Моногерман 239
Моногидрат 112
Моноклиник (призматик) ол тингугурт 98
Моносилан 228
Монотроп узгаришлар 100
Мусковит 234, 341

Натрий гидрокарбонат 218
Натрийли дала шпати 341
Натрий гексаметафосфат 436
Натрий бирикмалари 307-309

1атрийтиоантимонат 281
[атрий тетратионат 116
1атролит 350
кизильбер 455
1ематоцидлар 289
1есслер реактиви 487, 145
^ефелин 341
Чефть 214
Чидо бирикмалар 356, 358
гИкелин 455
Никель галогенидлари 397
Никель карбидлари
Ниландер реактиви 191
Никонел 456
Ниобатлар 404
Нимоник 456
Нитрат кислота 142, 162, 237
Нитридлар 21, 22
Нитрит кислота 153, 155
Нитрозил комплекслар 152
Нитрозилгалогенидлар 152
Нитрозилсульфат кислота 115
Нитроний нитрат 115
Нитроний катионы 155
Нитрозоний тузлари 154
Нитрофоска (азофоскага, к,аранг)
Нихроль 455
Нодир газлар 7, И
Новшадил спирти 203

Олтингугурт жигари 101, 246
Олтингугурт оксихлорид 122
«Олтин Ҳал» 363
Озон 90, 135
Озон дифторид 50
Огир шпат 97, 216, 327
Оливин 319
Оксидлар 15, 16, 133
Оксидирлаш 200
Оксоарсенит 271
Оксо-катионлар 275
Октазон 148
Олтинчи группа р-элементлари хоссалари 124
Олтингугурт 96
Олтингугурт галогенидлари 120
Олтингугурт гексафторид 121
Олтингугурт дихлорид 178
Олтингугурт оксигалогенидлари 177

Олтингугурт монобромид 122
Олтингугурт тетранитрид 123
Олтингугурт тетрахлорид 178
Олтингугурт тетрафторид 121
Олтингугурт фторидлари 178
Олтингугурт(1) оксид 108
Олтингугуртнинг аллотропик шакллари 7
Олтингугуртнинг \олат диаграм- маси 99
Ортоклаз 235
Ортоклаомбатлар 248
Ортованадатлар 624
Ортоарсенат кислота 183
Ортоарсенит кислота 268
Ортоантимонат кислота (гексагидроксоантимонат кислота) 190
Ортоклаз (дала шпати) 225, 309,
341
Ортоперидат кислота 76
Ортосиликат кислота 230
Ортолеллурат кислота 129
Ортофосфат кислота 173
Олеум 111
Официдлар 289
0)^ак 324
Охактош 200, 216, 322
Ож чуюн - 433
Ок фосфор 163
71-борланиш 3
Ртг-Ря-борланиш 6
р-орбиталлар 3

Патронит 396
Перкислоталарнинг тацкосий характеристикиси 372
Перброматлар 70
Перлит 446
Перлит феррити 446
Пероксидлар 16, 18, 22
Пероксокислоталар 120
Перокситетрасульфат кислота 177
Пероксититанат кислота 388
Пергидрол 93
Пермутит 350
Перхлорат кислота 63, 64
Пентатионат кислота 120
ПЛтландинт 454
Пассивланиш 159

Пестициллар 194
Петалит 301
Пираргирит 467
Пиретринлар 289
Пиретринилер 289
Пировандатлар 624
Пироантимонат кислота 281
Пироксенлар 283
Пироселенит 127
Пиролюзит 265, 149, 655
Пирокситетрасульфат кислота 120
Пирометаллургия 396
Пироселенит 127
Пиросиликат кислота 230
Пиросульфат кислота 111
Пиросульфатлар 119
Пиросульфитлар (метабисульфит) 107, 119
Пирофосфат кислота 178
Плавик кислота 48
Плюмбитлар 246
Полоний 130
Поллукс 312
Полинг назарияси 261, 262
Полимер гидридлар 54
Полисиликат кислота 231, 232
Полисульфанлар 105
Полисульфат кислоталар 167
Полисульфатлар 168
Полисульфидлар 104
Политионат кислоталар 117, 176
Полифосфазенлар 355
Полифосфат кислота 175
Полонидлар 130
Полоний 130
Поташ 216, 218, 325
Преципитат 176, 486
Промоторлар 138
Протонакцептор 22

R⁺ (тетрафосфор) молекуласи 6
Реагентлар 22, 23
Реальтар 178, 184
Рений пероксид 426
Рений оксигалогенидлари 427
Рений оксидлари 669
Розе к.отишмаси 192
Роданид (тиоцианид) кислота 223
Ромбик (октаэдрик) олтингугурт 98

Рубидий гидротартрати 472
Рубидий бирикмалари 312-313
Рутил 385, 389
Рух алдамаси 266, 477
Рух сульфид 124
Рух ялтироги 96
а-борланыш 3

«Суюк; Іанмайдиган ок, преципитат» 486
«Суюкланувчан ок; преципитат» 486
Сегнет тузи 283, 474
Селен 123
Селен идлар 20, 126
Селен галогенидлари 126
Селитралар 161
Сидерит 348
Силанлар 228
Силикагель 231
Силицидлар 228
Сильванит 127, 309
Сильвин 51, 309
Сильвинит 51, 266, 306
Синтез-газ 311
Смарагд
Сода 216, 306
Солидус 297
Сольвей усули 322
Сподумен 233, 301
Стерреттит 370
Станнан 241
Станнат кислота а-шакли 360
Станнат кислота р-шакли 360
Станнат кислота 360
Станнитлар 241
Стибат кислота 133
Стронцианит 325
Сфалерит 348, 477
Сувсиз сода 216
Сувнинг мувақ, кат каттиқ^иги 492
Сурик 248
Сурьма 185
Сурьма бирикмаларининг за)^иарлилиги 194
Сурьма аллотропияси 274
Сурьма сульфидлари 281
Сурьма ялтироги 186, 274
Сурьма(111) оксид 189

Сурьма(111) хлорид 277
Сурьма(У) оксид 280
Сурьма(') хлорид 188
Сурьманинг галогенидлари 188
Сурьманинг кислородли бирикмалари 189
Сурьманинг водородли бирикмаси (стибин) 187
Сулема 485, 486
Сульфандар 105
Сульфат ангирид 109
Сульфат кислота 112
Сульфатлар ИЗ
Сульфидлар 19-21-26
Сульфит ангирид НО
Сульфоксил кислота 118
Суперфосфат 175
Суяк кумири 204
Суюк, ланиш диаграммаси 293
Сундирилган о⁺ак 324
8-орбиталлар 3

Тавсифий валентлик 42
Тальк 349
Танталатлар 404
Танталит 402
Таксимлапиш К'иуни 74
Тербий туркумчаси 363
Термик фосфат кислота 174
Термофосфатлар 176
Теллур 187
Теллур галогенидлари 190
Теллур гидриди 126
Теллурид кислота 188
Теллуридлар 20
Теллурит кислота 128, 129
а- ва р- теллурлар 189
Темир кабиди 433, 446
Темир колчедани 96, 123
Темир шпат 200
Тетраборан 337
Тетраборат кислота 339
Тетразин 148
Триазин 148
Триазен 148
Тетраполифосфат 253
Тетрасиликат кислота 347
Тетрахлорметан 224
Тетратионат кислота 116, 120
Тетраэтилкургошин 249

Тритионат кислота 120
Тремолит 349
а-тридимит 229
Триметаfosfat кислота 254
Триметилалюминий 527
Тритий 303
Тритионат кислота 176
Тиоарсенат 185
Тиоарсенит 184
Тиоантимонитлар 190
Тионил катиони 109
Тионилхлорид 180
Тиостаннатлар 244
Тиосульфат кислота 115, 176
Тиокарбонат кислота 224
Тиосульфит кислота 109, 176
Тиотузлар 158
Тот биллүри 235
Торианит 254, 376
Торит 379
Тортвейтит 370
Тош туз 306
Тузсимон фосфидлар 106
Турнбул зангориси 439
Тунгстен 405
Тутовчи нитрат кислота 158
Туямуонит 379, 396
Тулик ушаш элементлар 42, 199
Тулик, сиз ушаш элементлар 42, 199

Углерод субоксид 212
Углерод(И) оксид 209
Углерод(IV) оксид 213
Углерод(V) сульфид 224
Углероднинг аллотропик шаклари 201
Ульманит 454
Ультрамарин 236, 351
Уранит 379
Уранил хлорид 334
Уронил нитрат 334
Уч улчамли fazovий силикатлар 349

Фарадей конунлари 282
«Фосфор жигари» 246
Г-ообиталлар 3
Ффратлар 436
а-феррит 438

Фазовый турлар 235
Ферритлар 438, 445, 446
Феррованадий 397
Феррониобий 403
Ферросилиций 226, 228, 342
Ферротантал 403
Феррохром 407
Ферротитан 386
Феруза 342
Фелинг реакцияси 474
Фенакит 232, 315
Физик-кимёвий анализ 293
Фитонциидлар 195
Флюс 432
Флюорит 43, 322
Фосген 224
Фосфазенлар 354
Фосфат кислоталар 172
Фосфин 167
Фосфит кислота 171
Фосфитлар 172
Фосфор 162
Фосфор галогенидлари 167
Фосфор гидридлари 166
Фосфор кислоталари 170-175
Фосфор оксидлари 170
Фосфор(III) оксид
Фосфор сульфидлари 169
Фосфорли ўғитлар 175
Фосфорит 162
Фосфорит уни (қ. «Апатит уни») 175
Фосфонитрилхлорид 169
Фтор, бирикмалари 62
Фторапатит 43, 162
Фторнинг физик ва кимёвий, хоссалари 42
Фунгициидлар 195
Характеристик валентлик 26, 199
Халькопирит 467
Халқа тузилишига эга моддалар 549
Хастеллой 715
Хром ва унинг бирикмалари 409-413
Хира смарагд 479
Хлор 52

Хлорангидриллар 53
Хлорапатит 51, 162
Хлорамин 143
Хлорат ангидрид 61
Хлорат кислота 54
Хлорид кислота 55
Хажми марказлашган куб 270
Хлорли апатит 162
Хлорли оҳак 59
Хлорит кислота 54, 60
Хлорнитрид 143
Хлормонофторид 81
Хлорсульфон кислота 123
Хромли темиртош 407
Хромнинг пероксокислоталари 412
Чақмоктош 229
Цезий бирикмалари 312-313
Церусит 244
Целестин 97, 322, 325
Цельзион 235
Цементит (темир карбидига қаранг)
Цемент 324
Цеолитлар 235, 350
Церий туркумча 363
Цианат кислота 223, 332
Цианидлар 223
Циркон 232, 385
Цианид кислота 220
Циклик силикатлар 232, 233
Чексиз занжирли силикатлар 349
Чексиз қаватли силикатлар 235
Чизиги ликвидус 447
Чизиги солидус 447
Чили селитраси 135, 306
Чирксимон уран рудаси 588/329
Шеелит 415
Шлак қават 432
Шихта 432
Шиша дераза 352
Шох арги 57
Шпинель 342, 346
Штейн қават 469
Эбонит 102
Эвтектик нукта 294

Эвтектик қотишма 292
Экстракцион фосфат кислота 174
Электрод потенциаллар 276
Электролиз 278
Электрон танқис бирикмалар 337
Элементлар 4
Ялтироқ селен -124
Эрувчан шиша 237
Энантроп ўзгаришлар 99
Ўта кучланиш 280
Ўғитлар 311
Ўювчи барит 313
«Қалдироқ симоб» 487
Қалай α-шакли 357
Қалай β-шакли 357
Қалай гидрид 659
Қалай бирикмалари 239, 241
Қалайтош (касситерит) 240
Қалай рудаси 240, 265
Қалай(II) сульфид 243
Қалай(II) хлорид 361
Қалай(II) гидроксид 243
Қалай(IV) оксид 242
Қалай(IV) сульфид 243, 244
Қалай(IV) хлорид 243
Қаттиқ әритма 296
Қалдироқ кислота 223
Қалдироқ симоб 487
Қаттиқлик даражаси 197
Қизил темиртош 265
Қизил фосфор 164
Қора порох 161
Қора фосфор 164
Қўйма пўлат 433
Қўрғошин азид 147
Қўрғошин галогенидлар 368
Қўрғошин бирикмалари 245
Қўрғошин аккумулятори 249
Қўрғошин ацетат 247
Қўрғошин ортоплюмбати 249
Қўрғошин(II) галогенидлар 247
Қўрғошин(II) оксид 246
Қўрғошин ялтироғи 96, 266
Қўрғошин(II) сульфид 247, 248, 368
Қўрғошин(IV) галогенидлар 249
Қўрғошин(IV) гидрид 247
Қўрғошин(IV) оксид 247
Қўрғошин теллуриди 129
Қўрғошин ялтироғи 244
Қўнғир темир тош 265
Қўш суперфосфат 176
Қўшэлектр қавоқ, 276
Ҳинд селитраси 135
Ҳолат диаграммаси 293

МУНДАРИЖА

| | |
|---|-----------|
| Суз боши | 3 |
| Муқаддима | 5 |
| I. боб. Кимёвий моддалар ва кимёвий элементлар | 6 |
| I.1. Кириш | 6 |
| I.2. Кимёвий элементлар | 7 |
| I.3. Металлмасларнинг кимёвий элементлар Даврий жадвали- даги ўрни | 9 |
| I.4. Анерганик бирикмаларнинг муҳим синфлари | 13 |
| I.5. Гидридлар | 15 |
| I.6. Оксидлар. Пероксидлар | 15 |
| I.7. Гидроксидлар | 18 |
| I.8. Сульфидлар | 19 |
| I.9. Галогенидлар | 21 |
| I.10. Нитридлар ва карбидлар | 21 |
| I.11. Реагентлар | 22 |
| I.12. Кимёвий реактивлар | 24 |
| II боб. Даврий системанинг асосий группача элементлари | 25 |
| II.1. Асосий группача элементларининг умумий тавсифи | 25 |
| II.2. Водород | 28 |
| II.3. Водороднинг бошқа элементлар билан ҳосил қилган бирикмалари. Гидридлар | 33 |
| III боб. Даврий системанинг VII группача элементлари | 38 |
| III.1. VII группа элементларининг умумий тавсифи | 38 |
| III.2. Фтор ва унинг бирикмалари | 42 |
| III.2.1. Фторнинг бошқа галогенлардан фарқи | 46 |
| III.2.2. Водород фторид | 47 |
| III.2.3. Фторнинг кислородли ва бошқа бирикмалари | 49 |
| III.3. Хлор ва унинг бирикмалари | 51 |
| III.3.1. Водород хлорид | 55 |
| III.3.2. Хлорнинг кислородли биликмалари | 58 |
| III.4. Бром группачаси | 64 |
| III4.1. Бром Br | 65 |
| III4.2. Водород бромид | 67 |
| III4.3. Бромнинг кислородли бирикмалари | 68 |
| III.5. Йод ва унинг бирикмалари | 71 |

| | |
|---|------------|
| III.6. Модданинг ўзаро аралашмайдиган икки эритувчи қатлами орасида тақсимланиш қонуни | 74 |
| III.7. Водород йодид | 75 |
| III.7.1. Йоднинг кислородли бирикмалари | 75 |
| III.8. Астат | 78 |
| III.9. Галогенларнинг ўзаро ҳосил қилган бирикмалари | 79 |
| IV боб. Д. И. Менделеев Даврий системасининг VI группа элементлари | 82 |
| IV.1. Группанинг умумий тавсифи | 82 |
| IV.2. VIA группача элементларининг батзи хоссалари | 85 |
| IV.2.1. Кислород | 87 |
| IV.2.2. Озон Oz | 90 |
| IV.2.3. Водород пероксид | 92 |
| IV.3. Олтингугурт | 96 |
| IV.3.1. Водород сульфид | 102 |
| IV.3.2. Сульфандар | 105 |
| IV.3.3. Олтингугуртнинг кислородли бирикмалари | 105 |
| IV.3.4. Сульфат ангиридри | 109 |
| IV.3.5. Сульфат кислота | 112 |
| IV.3.6. Тиосульфат кислота | 115 |
| IV.3.7. Олтингугуртнинг бошқа кислородли бирикмалари | 117 |
| IV.3.8. Олтингугуртнинг галогенид ва оксигалогенидлари | 120 |
| IV.3.9. Олтингугуртнинг азотли бирикмалари | 123 |
| IV.4. Селен | 123 |
| IV.5. Теллур | 127 |
| IV.6. Полоний | 130 |
| V боб. Даврий системанинг бешинчи группа элементлари | 131 |
| V.1. Элементларнинг умумий тавсифи | 131 |
| V.2. Азот | 135 |
| V.2.1. Азотнинг водородли бирикмалари | 137 |
| V.2.2. Аммоний тузлари | 144 |
| V.2.3. Гидроксиламин | 145 |
| V.2.4. Гидразин | 146 |
| V.2.5. Азид кислота | 146 |
| V.2.6. Азотнинг кислородли бирикмалари | 149 |
| V.2.7. Нитрат кислота | 155 |
| V.2.8. Нитрат кислота | 157 |
| V.3. Фосфор | 162 |
| V.3.1. Фосфорнинг хоссалари | 163 |
| V.3.2. Фосфорнинг водородли бирикмалари | 166 |
| V.3.3. Фосфорнинг галогенидлари | 167 |
| V.3.4. Фосфорнинг сульфидлари | 169 |
| V.3.5. Фосфор оксидлари ва кислоталар | 170 |
| V.3.6. Фосфат кислоталар | 172 |
| V.3.7. Фосфорли ўғитлар | 175 |
| V.4. Мишъяқ | 177 |
| V.4.1. Мишъяқнинг хоссалари | 178 |
| V.4.2. Мишъяқнинг водородли бирикмалари | 179 |

| | | | |
|---|------------|--|------------|
| V.4.3. Мишъякнинг галогенли бирикмалари | 181 | VIII.11. Электролиз қонуниятлари | 282 |
| V.4.4. Мишъякнинг кислородли бирикмалари | 182 | VIII.12. Металларнинг сувга таъсири | 284 |
| V.4.5. Мишъяк сульфидлари | 183 | VIII.13. Металларга кислоталарнинг таъсири | 284 |
| V.5. Суръма | 185 | VIII.14. Металларнинг асослар билан реакцияси | 287 |
| V.5.1. Суръманинг хоссалари | 186 | VIII.15. Металлар билан тузлар эритмаларининг ўзаро таъсири | 287 |
| V.5.2. Суръманинг кислородли бирикмалари | 189 | VIII.16. Металлар коррозияси | 289 |
| V.6. Висмут | 191 | VIII.16.1. Металларни коррозиядан саклаш | 291 |
| V.7. Кишлөк ҳужалик зааркундаларига қарши ишлатиладиган кимёвий моддалар | 194 | VIII.16.2. Коррозиянинг активаторлари ва ингибиторлари | 292 |
| VI боб. Даврий системанинг тўртнинчи групса элементлари | 196 | VIII.17. Металл қотишмалари | 293 |
| VI.1. Элементларнинг умумий тавсифи | 196 | VIII.17.1. Қотишмаларнинг ҳолат диаграммалари | 293 |
| VI.2. Углерод | 199 | X боб. Даврий системанинг биринчи групса элементлари | 298 |
| VI.2.1. Углероднинг физик хоссалари | 200 | IX.1. Группанинг умумий тавсифи | 298 |
| VI.2.2. Углероднинг кимёвий хоссалари | 205 | IX.2. Литий Li | 300 |
| VI.2.3. Карбидлар | 208 | IX.3. Натрий Na | 305 |
| VI.2.4. Углероднинг кислородли бирикмалари | 209 | IX.4. Калий K | 309 |
| VI.2.5. Нефть ҳақида қисқача маълумот | 214 | IX.4.1. Калий бирикмалари | 310 |
| VI.2.6. Карбонат кислота ва унинг тузлари | 215 | IX.5. Рубидий Rb ва цезий Cs | 311 |
| VI.2.7. Углероднинг водородли бирикмалари | 219 | X боб. Даврий системанинг иккимичи групса элементлари | 313 |
| VI.2.8. Углероднинг азотли бирикмалари | 220 | X.1. Группа умумий тавсифи | 313 |
| VI.2.9. Углероднинг хлорли ва олтингугуртли бирикмалари | 224 | X.2. Бериллий Be | 314 |
| VI.3. Кремний | 225 | X.3. Магний Mg | 319 |
| VI.3.1. Кремнийнинг водородли бирикмалари | 228 | X.4. Кальций группачаси элементлари | 322 |
| VI.3.2. Кремнийнинг галогенли бирикмалари | 228 | X.5. Стронций Sr | 325 |
| VI.3.3. Кремнийнинг кислородли бирикмалари | 229 | X.6. Барий Ba | 326 |
| VI.3.4. Силикат кислота ва унинг тузлари | 230 | X.7. Радий Ra | 329 |
| VI.4. Германий | 238 | XI боб. Даврий системанинг учинчи групса элементлари | 330 |
| VI.5. Қалай | 239 | XI.1. Группанинг умумий тавсифи | 330 |
| VI.6. Қўрошин | 244 | XI.2. Бор B | 335 |
| VI.6.1. Қўрошин аккумулятор | 249 | XI.3. Алюминий Al | 341 |
| VII боб. Даврий системанинг VIII групса элементлари | 251 | XI.3.1. Алюминий бирикмалари | 344 |
| VII.1. Группанинг умумий тавсифи | 251 | XI.4. Галлий Ga | 347 |
| VII.2. VIII группанинг бош группача элементлари | 253 | XI.5. Индий In | 348 |
| VII.3. Ксенон | 255 | XI.6. Таллий Tl | 350 |
| VII.4. Криптон | 257 | XI.7. Анорганик моддаларга хос занжир, ҳалқа ва катак тузилишига эга бўлган моддалар (клasterлар) | 351 |
| VIII боб. Металлар | 259 | XI.7.1. Занжир туридаги анорганик бирикмалар (катенлар) | 351 |
| VIII.1. Металларнинг умумий хоссалари | 259 | XI.7.2. Ҳалқа тузилишига эга бўлган бирикмалар | 354 |
| VIII.2. Металларнинг ички тузилиши. «Электрон газ» назарияси | 260 | XI.7.3. Катак кўринишига эга бўлган бирикмалар | 356 |
| VIII.3. Металларнинг табиятда учраши | 265 | XI.7.4. Металлар клasterлари | 358 |
| VIII.4. Металларнинг олиниши | 266 | XII боб. Ёнаки группача элементлари | 362 |
| VIII.5. Металларнинг физик хоссалари | 268 | XII.1. Даврий система ёнаки группача элементларининг умумий тавсифи | 362 |
| VIII.6. Металларнинг кристалл тузилиши | 270 | XII.1.1. IV давр оралик d-элементларнинг физик хоссалари | 366 |
| VIII.7. Металларнинг магнит хоссалари | 271 | XII.1.2. Даврий жадвалнинг IIIБ группача элементлари | 368 |
| VIII.8. Металларнинг кимёвий хоссалари | 271 | XII.1.3. Лантаноидлар | 374 |
| VIII.9. Металларнинг стандарт электрод потенциаллари | 276 | XII.1.4. Актиноидлар | 377 |
| VIII.10. Электролиз | 278 | | |

| | |
|---|-----|
| XII.2. IVB группа элементлари — титан, цирконий ва | |
| гафний | 383 |
| XII.2.1. Титан, цирконий ва гафнийнинг хоссалари | 386 |
| XII.2.2. Титан групачаси элементларининг тавсифий | |
| бирикмалари | 392 |
| XII.2.3. Титан групачаси элементларининг ишлатилиши | 394 |
| XII.3. Даврий система V группа ён групачаси элементлари. | |
| Ванадий, ниобий ва тантал | 395 |
| XII.3.1. Ванадий V | 396 |
| XII.3.2. Ниобий ва тантал | 401 |
| XII.4. VIIB группанинг ёнақи (хром) групачаси | 405 |
| XII.4.1. Хром Cr | 407 |
| XII.4.2. Хром бирикмалари | 409 |
| XII.4.3. Молибден Mo | 413 |
| XII.4.4. Вольфрам W | 415 |
| XII.5. VIIIB групча элементларининг умумий тавсифи | 417 |
| XII.5.1. Марганец Mp | 418 |
| XII.5.2. Марганец бирикмалари | 420 |
| XII.5.3. Рений Re ва технеций Te | 424 |
| XII.5.4. Марганец, технеций ва ренийнинг комплекс | |
| бирикмалари | 428 |
| XII.6. VIIIIB групча элементлари | 430 |
| XII.6.1. Темир триадаси металлари | 430 |
| XII.6.2. Домна жараёни | 432 |
| XII.6.3. Темир, кобальт ва никелнинг хоссалари | 436 |
| XII.6.4. Темир, кобальт ва никелнинг кислота ва ишқорларга | |
| муносабати | 436 |
| XII.6.5. Темир, кобальт ва никелнинг кислородли бирикмалари | 437 |
| XII.6.6. Темир, кобальт ва никелнинг галогенидлари | 443 |
| XII.6.7. Темир, кобальт ва никель нитридлари | 444 |
| XII.6.8. Темир, кобальт ва никель карбидлари | 445 |
| XII.6.9. Темир, кобальт ва никель сульфидлари ва фосфиллари | 449 |
| XII.6.10. Темир, кобальт ва никелнинг карбониллари, | |
| уларнинг й-комплекслари | 449 |
| XII.6.11. Темир, кобальт ва никелнинг энг муҳим хоссалари | 453 |
| XII.6.12. Темир, кобальт ва никелнинг ишлатилиши | 455 |
| XII.7. Платина групачасидаги металлар | 456 |
| XII.7.1. Платина групачасидаги металларнинг хоссалари | 459 |
| XII.7.2. Платина групачасидаги металларнинг кимёвий | |
| хоссалари | 460 |
| XII.7.3. Платина металларининг координацион | |
| бирикмалари | 464 |
| XII.8. IB групча элементлари | 465 |
| XII.8.1. Мис | 466 |
| XII.8.2. Күмуш | 469 |
| XII.8.3. Олтин | 471 |
| XII.9. Руз групачаси элементлари | 474 |
| XII.9.1. Рух | 476 |
| XII.9.2. Кадмий | 479 |
| XII.9.3. Симоб | 482 |
| Фойдаланилган адабиётлар | 489 |
| Предмет кўрсаткич | 490 |