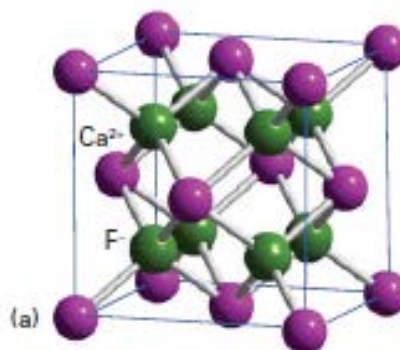
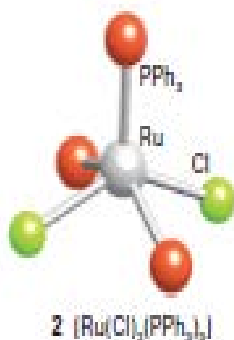


**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG'LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI
TOSHKENT FARMATSEVTIKA INSTITUTI**

NOORGANIK, ANALITIK, FIZIK VA KOLLOID KIMYO KAFEDRASI

“NOORGANIK KIMYO”

FANI BO'YICHA MA'RUZALAR MATNI



TOSHKENT-2018

Tuzuvchilar: Toshkent farmatsevtika instituti umumiy va noorganik kimyo kafedrası dotsenti, farmatsevtika fanlari doktori H.R, To`xtayev

Taqrizchilar: Toshkent kimyo-texnologiya instituti umumiy va noorganik kimyo kafedrası mudiri, kimyo fanlari doktori, professor A.S. Sidiqov,

Toshkent farmatsevtika instituti organik va biologik kimyo kafedrası mudiri, kimyo fanlari doktori professor A. Karimov

Ma`ruzalar matni kimyo fanlari soha uslubiy kengashining 2018 yil 28 avgustdagi 2- sonli bayoni bilan tasdiqlangan.

Soha uslubiy kengashi raisi

S.N. Aminov

Ma`ruzalar matni institut markaziy uslubiy kengashida ko`rib chiqildi
“_____” _____ yil va institut kengashiga ko`rib chiqish uchun
tavsiya etildi

Markaziy uslubiy kengash raisi

T.A. Nabiev

Institut kengashida tasdiqlandi va chop etishga tavsiya etildi.

Institut kengash kotibi

F.X. To`xtayev

1-ma'ruza

3.1.KIMYOVIY REAKSIYALARNING ENERGETIKASI. ICHKI ENERGIYA.ENTALPIYA. KALORIMETRIYA. REAKSIYALAR ENTALPIYASINI ANIQLASH. GESS QONUNI. ENTROPIYA VA IZOBARIK-IZOTERMİK POTENTIAL.

Reja:

1. Termokimyo. Asosiy termodinamik tushunchalar.
2. Termokimyoviy tenglamalar. Gess qonuni. Ichki energiya. Entalpiya. Gazlarning kengayish ishi.
3. Entropiya. Jarayonlarning yo'nalishi.
4. Termokimyoviy hisoblashlar.
5. Izobar-izotermik va izoxor-izotermik potensial. Kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini belgilash.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Ma'ruzaning maqsadi: Talabalarni termokimyoning asosiy qonunlari bilan tanishtirish. Olingan bilimlar asosida kimyoviy reaksiyalarning borish yo'nalishini to'g'ri aniqlay bilish. Eng sodda termokimyoviy hisoblarni amalga oshirish.

Tayanch iboralar: Ichki energiya. Entalpiya. Izobarik va izoxorik jarayonlarda gazning kengayish ishi. Gess qonuni. Tajribada entalpiyani aniqlash. Kalorimetriya. Termokimyoviy hisoblashlar. Entropiya. Izobar –izotermik potensialb va izoxor –izotermik potensial. Kimyoviy reaksiylarning o'z-o'zidan borish shartlari. Kimyoviy potensial.

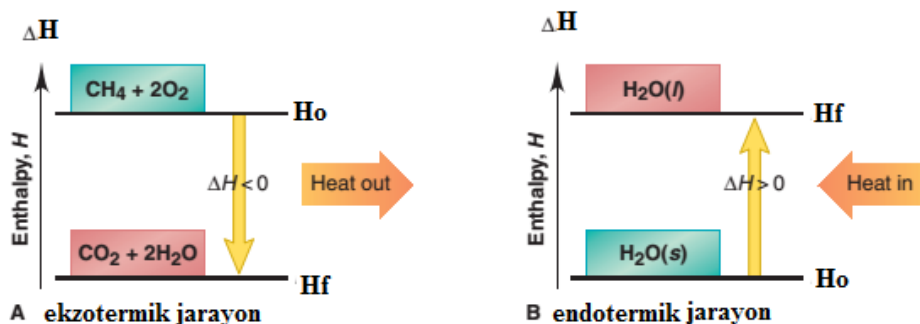
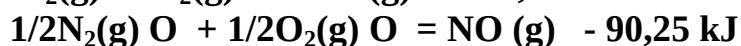
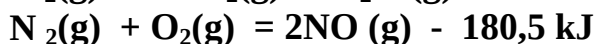
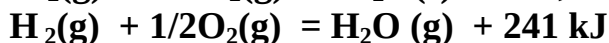
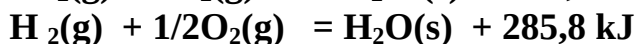
Thermodynamics: Entropy, Free Energy, and the Direction of Chemical Reactions

Kimyoviy reaksiyalarning energetikasi. Ichki energiya. Entalpiya. Kalorimetriya. Gess qonuni. Entropiya. Izobar–izotermik potensial va izoxor izotermik potensial. Kimyoviy potensial.

Barcha kimyoviy jarayonlar issiqlik chiqishi¹ yoki yutilishi bilan ro'y beradi. Kimyoviy reaksiyalarda ajralib chiqadigan yoki yutiladigan issiqlik miqdori reaksiyaning issiqlik effekti deyiladi. Issiqlik chiqishi bilan boradigan reaksiyalar ekzotermik, issiqlik yutilishi bilan boradigan reaksiyalar endotermik reaksiyalar deyiladi.

¹Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Published McGraw Hill, New York, 2013. P.654-676.

Reaksiyalarning issiqlik effektlarini o'rganadigan bo'lim termokimyo deyiladi. Issiqlik effektlari ko'rsatilgan reaksiyalar termokimyoviy tenglamalar deb ataladi. Reaksiyaning issiqlik effekti moddalarning fazoviy holatiga, sharoitga bog'liq. Reaksiyalarning issiqlik effektlari bir xil standart sharoitda o'rganiladi. Standart sharoit deganda 298 K(25°C) harorat va 101,325 kPa bosim tushuniladi. Termokimyoviy tenglamalarda moddalarning agregat holatlari ko'rsatiladi, bunda kasrli koeffitsientlar ham ishlatish mumkin.



1.1-rasm. Turli jarayonlarda entalpiyaning o'zgarishi.

Termokimyoning asosi G.I.Gess qonunidan iborat bo'lib, u quyidagicha ta'riflanadi:

Reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyada ishtirok etuvchi moddalarning boshlang'ich va oxirgi holatlarigagina bog'liq bo'lib, jarayonning qaysi usulda (soni va tabiatiga) olib borishga bog'liq emas.

Reaksiyaning issiqlik effekti sistema ichki energiyasi va entalpiyasi o'zgarishi natijasidir. Sistemaning ichki energiyasi uni barcha energiyalari yig'indisi bo'lib unga moddani tashkil etgan atom va molekulalarning ilgarilanma, aylanma harakatlari hamda yadro va elektronlarning energiyalari va hokazo barcha energiyalar yig'indisidan iborat. Ichki energiyaning mutloq qiymatini o'lchab bo'lmaydi, faqat uning o'zgarishi (ΔU) ni o'lchash mumkin. Termodinamikaning I qonuniga muvofiq sistemaning ichki energiyasi atrof muhit bilan issiqlik almashinuvi bo'lguniga qadar o'zgarmas bo'ladi. Agar sistemaga tashqaridan qo'shimcha issiqlik energiyasi (Q) berilsa, sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tadi. Yutilgan issiqlik miqdori sistema ichki energiyasining o'zgarishiga va tashqi kuchlarga qarshi bajarilgan ishning yig'indisiga teng bo'ladi:

$$Q = (Q_2 - Q_1) = \Delta U + A \quad \Delta U = U_2 - U_1$$



4.2 – rasm. Issiqlikni ishga o'tish jarayoni.

Bajarilgan ish esa, sistema bosimi doimiyligida $p = \text{const}$

$$A = P\Delta V = P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = \Delta U + P(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = \\ = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = H_2 - H_1$$

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$U + PV = \Delta H$$

ΔH - kattalik entalpiya deb ataladi.

Entalpiyani kengaygan sistemaning energiyasi deyish mumkin. O'zgarmas bosimda boradigan kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti sistema entalpiyasining o'zgarishiga teng².

O'zgarmas hajmda boradigan jarayonlar uchun jismga beriladigan issiqlik miqdori uning ichki energiyasini o'zgarishiga sarf bo'ladi:

$$Q_v = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_p = \Delta H$$

Ekzotermik jarayonlarda sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi kamayadi, shu sababli

$$\Delta U < 0; \quad \Delta H < 0 \text{ bo'ladi.}$$

Endotermik jarayonlarda esa sistemaning ichki energiyasi ortadi, shu sababli

$$\Delta U > 0; \quad \Delta H > 0.$$

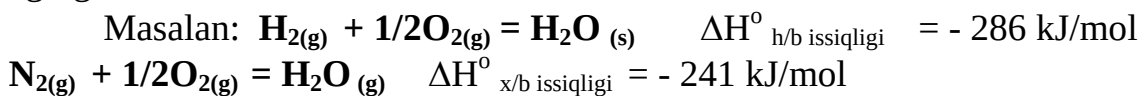
CALCULATING THE CHANGE IN ENTROPY OF A REACTION

TERMOKIMYOVIY HISOBLASHLAR

Termokimyoviy hisoblashlarda moddalarning standart hosil bo'lish issiqligi (entalpiyasi) tushunchasi ishlatiladi. Standart sharoitda 1 mol murakkab

² H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

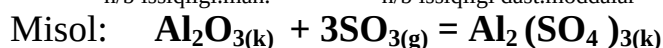
moddaning oddiy moddalardan hosil bo'lish reaksiyasining issiqlik effekti shu moddaning hosil bo'lish issiqligi ($\Delta H^{\circ}_{h/b \text{ issiqligi}}$) deyiladi. Bunda moddaning agregat holatini ko'rsatishi zarur.



Oddiy moddalarning h/b issiqliklari nolga teng. Yuqorida ta'rifi keltirilgan Gess qonunidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi:

1) reaksiyaning issiqlik effekti reaksiya mahsulotlari h/b issiqliklari yig'indisidan dastlabki moddalarning h/b issiqliklari yig'indisining ayirmasiga teng.

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaksya}} = \Delta H^{\circ}_{h/b \text{ issiqligi.mah.}} - \Delta H^{\circ}_{h/b \text{ issiqligi dast.moddalar}}$$



Reaksiyaning issiqlik effektini hisoblang.

$$\Delta H^{\circ}_{x/b \text{ issiqligi}} \text{Al}_2\text{O}_{3(k)} = -1675,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{x/b \text{ issiqligi}} \text{SO}_{3 \text{ gaz}} = -396,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{x/b \text{ issiqligi}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = -3434,0 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaksya}} = (\Delta H^{\circ}_{h/b \text{ issiqligi}} \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - (\Delta H^{\circ}_{x/b \text{ issiqligi}} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\Delta H^{\circ}_{x/b \text{ issiqligi}} \text{SO}_3) = -3434 - [-1675,1 + 3(-396,1)] = -570,6 \text{ kJ/mol}$$

2) Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti reaksiyaga kirishuvchi moddalar yonish issiqlik effektlari yig'indisidan reaksiya mahsulotlari yonish issiqlik effektlari yig'indisini ayirmasiga teng.

Yonish issiqligi deb 1 mol moddani oddiy oksidlarga yonishida ajraladigan issiqlik miqdori tushuniladi.

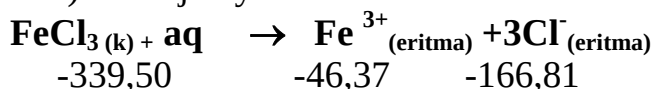
$$\Delta H^{\circ}_{\text{reaksya}} = \Delta H^{\circ}_{\text{yonish is.dastl.moddalar}} - \Delta H^{\circ}_{\text{yonish iss.maxsulotlar}}$$

Kislota va asos reaksiyaga kirishib, 1 mol suv hosil bo'lishida ajralib chiqqan issiqlik miqdori neytrallanish issiqligi deyiladi. Kuchli kislota va kuchli asoslarning suyultirilgan eritmalari reaksiyaga kirishganda neytrallanish issiqligi standart sharoitda o'zgarmas qiymatga ega.



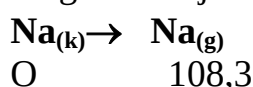
Ko'pdan ko'p moddalarning standart sharoitdagi hosil bo'lish va yonish issiqliklari jadvallarda berilgan bo'ladi. Shu qiymatlar asosida juda ko'p jara'yonlarning issiqlik effektlarini hisoblash mumkin.

1) erish jarayoni



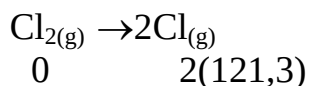
$$\Delta H^{\circ} = |(-46,37 + 3(-166,81))| - (-339,5) = -147,30 \text{ kJ/mol}$$

2) fazaviy o'zgarishlar jara'yoni uchun



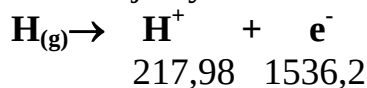
$$\Delta H^{\circ} = 108,3 - 0 = 108,3 \text{ kJ/mol}$$

3) Ikki atomli molekullarning atomlarga parchalanish jarayoni uchun



$$\Delta H_{\text{dissotsilanish}} = 2(121,3) - 0 = 242,6 \text{ kJ/mol}$$

4) ionlanish jarayoni uchun



$$\Delta H_{\text{ionlanish}} = 1536,2 - 217,98 = 1318,22 \text{ kJ/mol}$$

Kalorimetriya. Kimyoviy va fizik jarayonlarning issiqlik effektini aniqlash.

Kimyoviy reaksiyaning issiqlik effekti $V=\text{const}$ yoki $p=\text{const}$ bo'lgan holatda dastlabki va oxirgi mahsulotlar harorati bir xil bo'lganda kengayish ishidan boshqa ish amalga oshmaganda kimyoviy reaksiyada ajralgan yoki yutilgan maksimal ish tushuniladi.

Reaksiyaning yoki jarayonning issiqlik effekti(erish, neytrallanish va b.) va'lum massadagi tuzning erish issiqligini o'lchas orqali aniqlanishi mumkin. Buning uchun kalorimetr yordamida (rasm 1) aniq massaga ega bo'lgan tuzning erishidagi temperature o'zgarishi topib olinadi. Bunda:

$$\Delta h_i = C_k \cdot \Delta T_i$$

C_k kalorimetrik sistemaning issiqlik sig'imi.

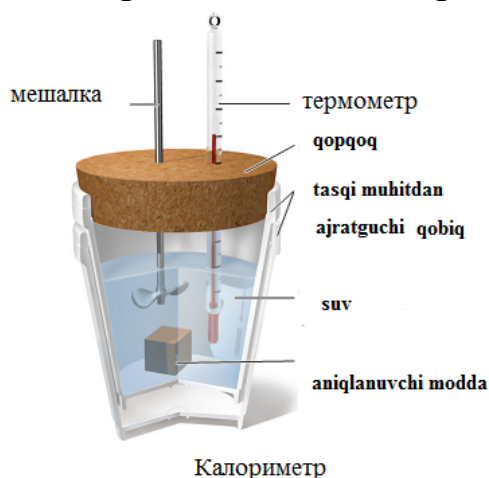
$$C_k = \sum C_{p_i} \cdot m_i$$

C_{p_i} -kalorimetrik sistemani tashkil etgan materiallar: aralashtirgich, termometr, stakan, erituvchi va b. larning solishtirma issiqlik sig'implari.

$\cdot m_i$ -texnik tarozida o'lchanadigan sistemaning qismlari. Tuzning molyar issiqlik sig'imi quyidagicha aniqlanadi:

$$\Delta H_m = \frac{\Delta h_i}{m_1 \cdot M_1}$$

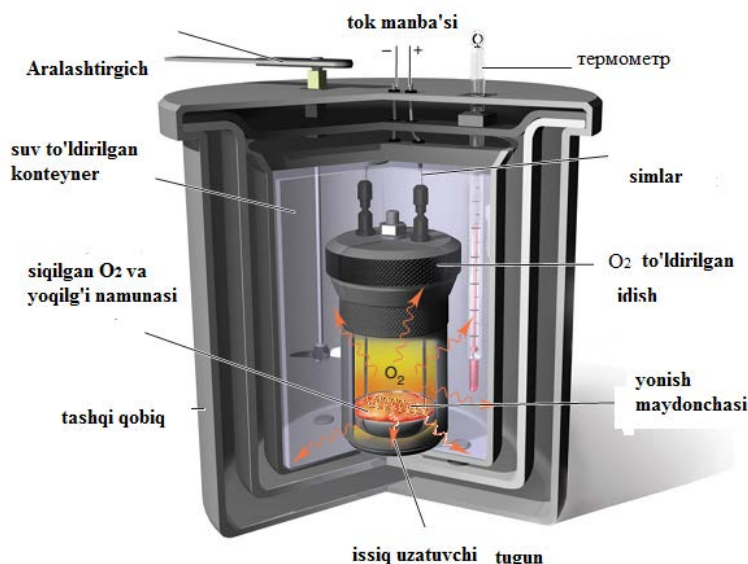
m_1 -tizning massasi, M_1 - tuzning molyar massasi, g/ mol.



4.3-rasm.Kalorimetrning tuzilishi.

Hisoblarda ΔH_m isorasi etiborga olinadi. Issiqlik effekti aniqlanuvchi modda kalorimetrga solinadi. Keyin erish jarayinida temperatura o'zgarishi topiladi. Uning aralashtirgan holatda harorati o'lchanadi. So'ngra tuz eritilib harorati o'lchanadi. Temperaturalar o'zgarishi asosida issiqlik sig'imi va issiqlik effekti hisoblanadi.

Kimyoviy reaksiyalarning issiqlik effekti³ maxsus kalorimetrik bombalar yordamida aniqlanadi (2-rasm).



4.4-rasm. Kalorimetrik bomba.

ENTROPIYA. IZOBARIK-IZOTERMİK POTENSIAL³

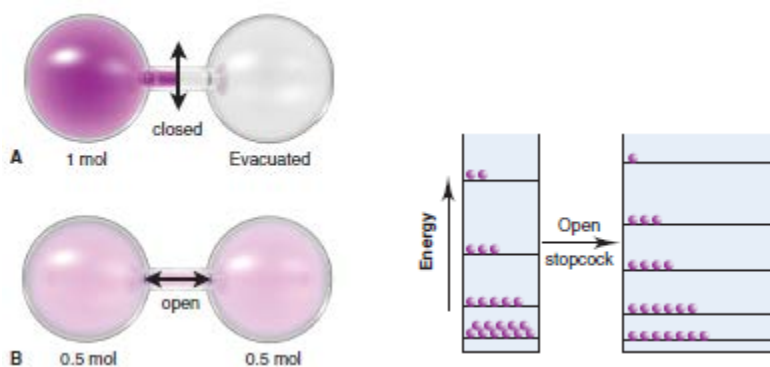
Mikrozarrachalarga betartib harakat xosdir. Faraz qilaylik, biriga azot ikkinchisiga kislorod to'latilgan ikki idish bir-biri bilan tutashtirilgan bo'lsin. Kran ochilsa, gazlar bir-biri bilan aralasha boshlaydi. Aralashish azot va kislorod ikkala idishda bir tekis taqsimlanguncha davom etadi. Bu jarayon hech qanday energiya o'zgarishisiz o'z o'zidan sodir bo'ladi. Lekin teskari jarayon ya'ni gazlarning qaytatdan kislorod va azotga ajralishi o'z-o'zidan sodir bo'lmaydi. Chunki gazlar aralashib ketganda ularning betartibligi katta bo'ladi, ajralgan holat esa tartibli holatdir.

Har qanday sistema o'zining betartibligini oshirishga intiladi. Tartibsizlikning miqdor o'lchovini belgilaydigan holat funktsiyasi entropiya deyiladi va S bilan belgilanadi. Moddaning entropiyasi moddaning shu holatda turish ehtimolligining logarifmiga to'g'ri proporsionaldir.

$$\Delta S = k \ln W$$

Bu tenglama Bolsman tenglamasi deyiladi. k - Bolsman doimiysi. W - shu holatning ehtimolligi.

³ H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.



4.5-rasm. Kimyoviy muvozanatni namoyish etuvchi jarayonlar.

Entropiyaning mutloq qiymatini o'lchab bo'lmaydi. Faqat sistema bir holatdan ikkinchi holatga o'tgandagi entropiya o'zgarishini o'lchash mumkin. Izolirlangan sistemada entropiyaning o'zgarishi ΔS quyidagi formula bilan ifodalanadi.

$$\Delta S = R \ln \frac{\text{2 holatdagi tartibsizlik}}{\text{1 holatdagi tartibsizlik}} \quad \Delta S_{\text{sur}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T}$$

Entropiyaning o'lchov birligi - J/mol·K.

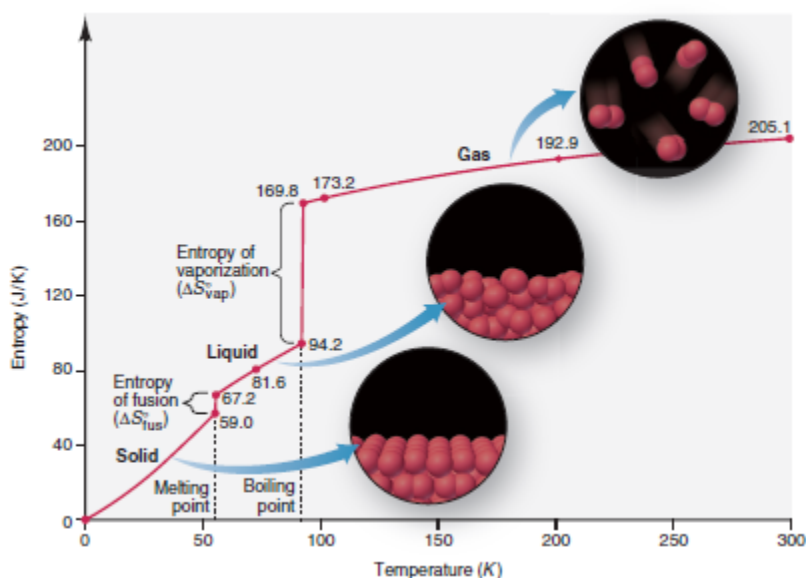
Modda qattiq holatdan suyuq holatga, suyuq holatdan gaz holatga o'tganda uning entropiyasi ortadi. Bunda entropiya o'zgarishini:

$$\Delta S = \Delta Q/T \quad \text{formula bilan hisoblanadi.}$$

ΔQ –issiqlik miqdori o'zgarishi;

T-absolyut temperatura.

	Na	H ₂ O	C(graphite)
$S^\circ(s \text{ or } l)$:	51.4(s)	69.9(l)	5.7(s)
$S^\circ(g)$:	153.6	188.7	158.0



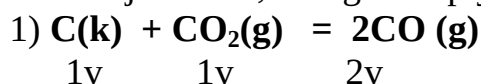
4.6-rasm. Haroratga qarab turli holatlarda entropiyaning o'garishi.

Misol: 1 mol muzning erishida entropiya o'zgarishini aniqlang. Q - muzning erish issiqligi, 6016,432 J/mol

$$\Delta S = 6016,432/273,15 = 22 \text{ J/mol}$$

$$T = 273,15$$

Sistema hajmi ortsa, uning entropiyasi ortadi.



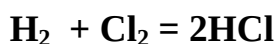
$$\Delta S_1 \Delta S_2 \Delta S_2 > \Delta S_1 \text{ demak, } \Delta S > 0$$



$$\underset{4v}{1v} = \underset{2v}{2v}$$

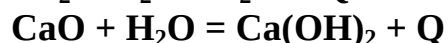
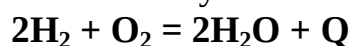
Sistemaning hajmikamayyapti, ya'nientropiyasikamayayapti $\Delta S < 0$

3) Agar reaksiyada sistemaning hajmi o'zgarmasa, uning entropiyasi ham o'zgarmaydi.



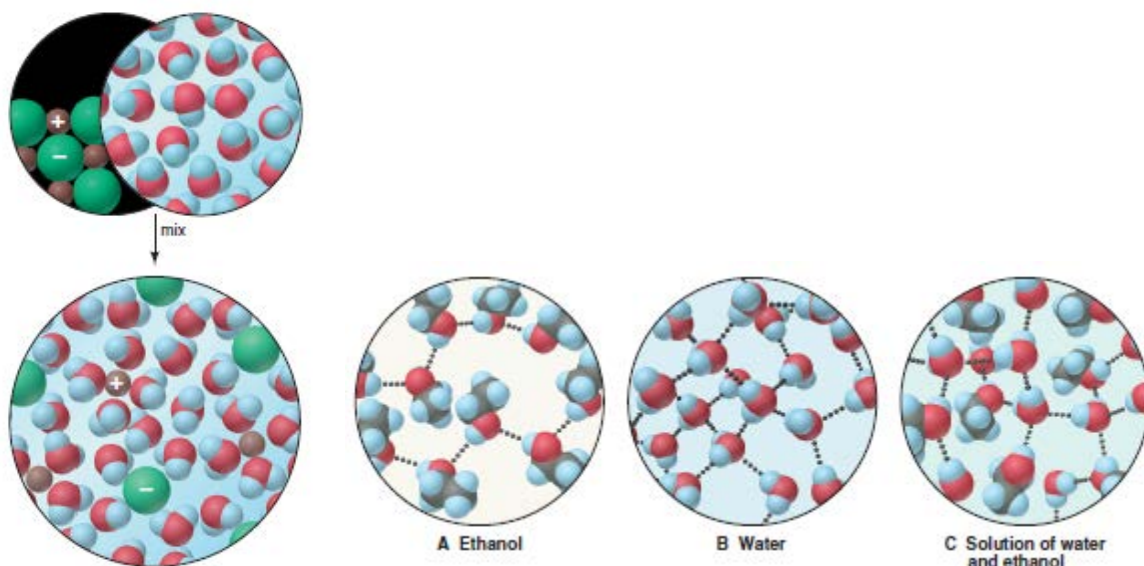
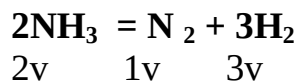
$$\underset{1v}{1v} \underset{1v}{1v} \underset{2v}{2v} \quad \Delta S = 0$$

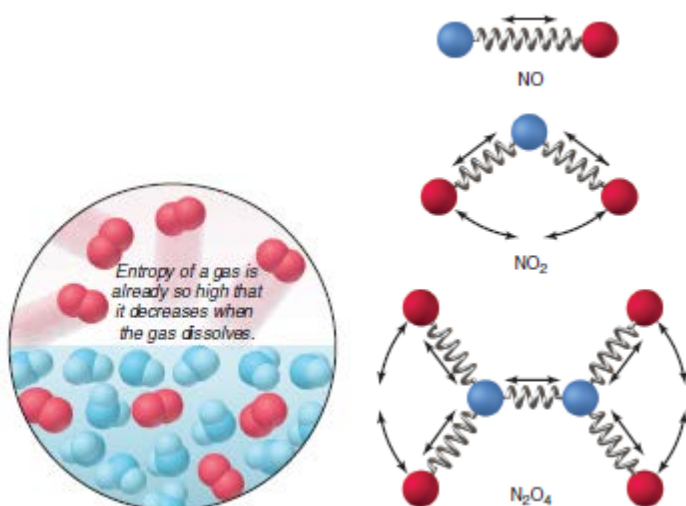
Kimyoviy jarayonlarning o'z-o'zidan sodir bo'lishiga ikki narsa ta'sir qiladi. 1-dan sistema o'zining energiyasini kamaytirishga intiladi. Zarrachalar o'zaro birikib yirik zarrachalar hosil qilishga intiladi. Chunki ko'p birikish reaksiyalari ekzotermik reaksiyalardir.



Bu reaksiyalar to'g'ri yo'nalishda boradi, chunki bunda sistemaning entalpiyasi kamayadi $\Delta S < 0$.

2-dan yirik zarrachalar parchalanishga intiladi, chunki bunda ularning entropiyasi ortadi.





Calculating Standard Free Energy Changes

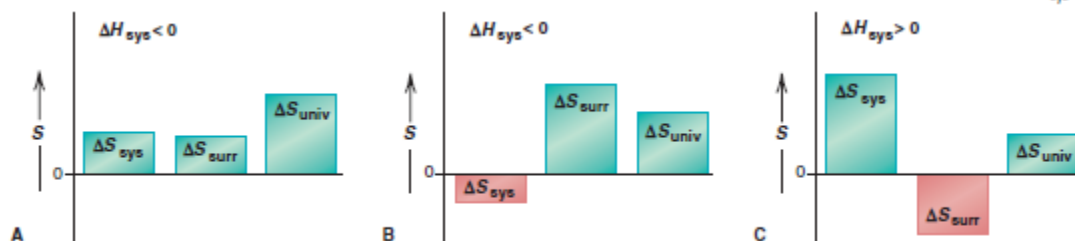
Har ikkala faktorni reaksiya yo'nalishiga ta'sirini o'zida mujassamlashtirgan holat funksiyasi Gibbs energiyasi deb ataladi va ΔG harfi bilan belgilanadi. U entalpiya va entropiya bilan quyidagicha bog'langan:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Izobar-izotermik jarayonlarda Gibbs energiyasining o'zgarishi ΔG (izobar-izotermik potentsial)

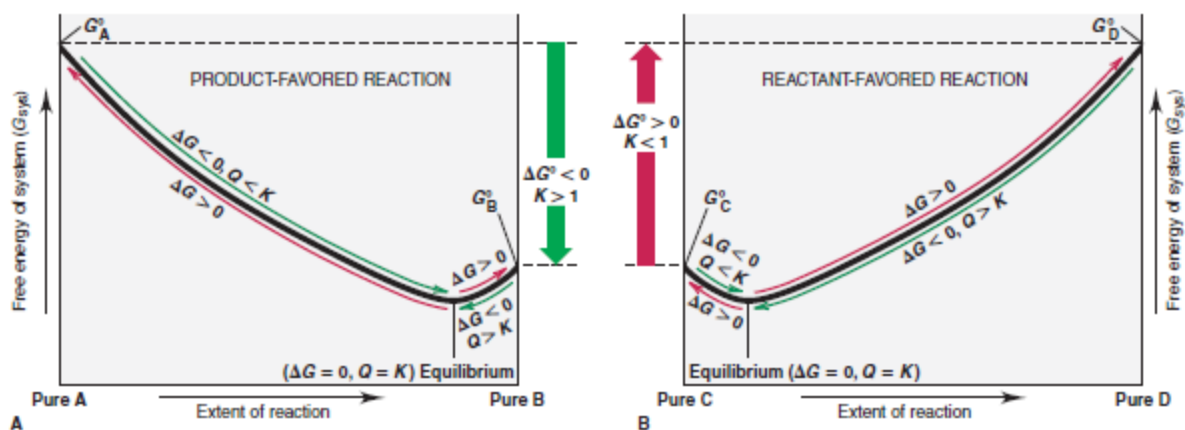
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad G = H - T S$$

formula bilan aniqlanadi.



The Free Energy Change and the Work a System Can Do

$$\Delta G = w_{\max}$$



$P = \text{const}$, $T = \text{const}$ bo'lganda kimyoviy reaksiyalar Gibbs energiyasi kamayadigan tarafga o'z-o'zidan boradi.

- 1) $\Delta G < 0$ bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda boradi.
- 2) $\Delta G > 0$ bo'lsa, reaksiya to'g'ri yo'nalishda o'z-o'zidan bormaydi.
- 3) $\Delta G = 0$ bo'lsa, reaksiya kimyoviy muvozanat holatida bo'ladi.

Kimyoviy jarayonlarning o'z-o'zicha borishi quyidagi holatlarda sodir bo'lishi mumkin: a) agar jarayon ekzotermik bo'lsa

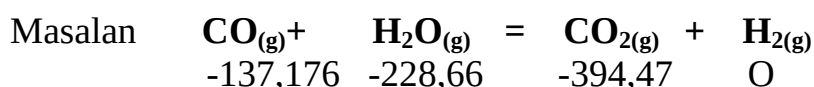
$\Delta H < 0$ bunda $\Delta G = -\Delta H - T \Delta S < 0$ chunki $T \Delta S$ doim 0 dan katta bo'ladi.

b) agar jarayon endotermik bo'lsa $\Delta H > 0$, lekin $|\Delta H| < T \Delta S$ bo'lganda $\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$ Entalpiyaning ortishi temperatura o'zgarishi bilan boshqariladi. Odatda bu jarayon gazlar ishtirokida amalga oshadi.

Agar $\Delta H > 0$, lekin $|\Delta H| > T \Delta S$ $\Delta G = -\Delta H - T \Delta S > 0$ izobar – izotermik potensial qiymati noldan katta bunda jarayon o'z-ozicha amalga oshmaydi.

Standart sharoitda 1 mol moddani oddiy moddalardan hosil bo'lish standart Gibbs energiyasi $\Delta G_{h/b}^0$ bilan belgilanadi. Ayni jarayon uchun standart Gibbs energiyasini o'zgarishi mahsulotlarning standart Gibbs energiyalari yig'indisidan dastlabki moddalarning Gibbs energiyalari yig'indisini ayirmasiga teng bo'ladi.

$\Delta G_{h/b}^0 = \Delta G_{oh/b}$ mahsulotlar yug'indi - $\Delta G_{h/b}^0$ dastlabki moddalar yig'indi



$$\Delta G_{h/b}^0 = |(-394,47 + 0) - (-137,16 + (-228,66))| = -28,634 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G_{h/b}^0$ ning qiymati jarayonning o'z-o'zicha borish ehtimolligini ko'rsatadi. Lekin jarayonning tez yoki sekin borishini baholashga imkon bermaydi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Silberberg Martin S., Principles of general chemistry/ Martin S.Silberberg-3-ed.Published McGraw Hill, New York, 2013. P.792.
2. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/
P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
4. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
5. H.R.To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir", 2011.520b.
6. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
7. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T., 2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar:

- 1. Termokimyo.**
- 2. Termokimyoviy tenglamalar.**
- 3. Gess qonuni.**
- 4. Termokimyoviy hisoblashlar.**
- 5. Izobar-izotermik potentsial.**
- 6. Kalorimetrning tuzilishi.**

2-ma'ruza

3.2. Kimyoviy reaksiyalar tezligi va mexanizmi. Kataliz. Kimyoviy muvozanat.

Noorganik reaksiyalarning borish shartlari. Nanotexnologiya, nanofan va nanozarrachalar

Ma'ruzaning maqsadi: talabalarni kimyoviy reaksiyalarning borish shartlari u nanozarrachalarning hosil bo'lish shartlari bilan tanishtirish.

Ajratilgan vaqt: 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Reaksiyaning tezlik tushunchasi, tezlik birligi va unga ta'sir etuvchi faktorlar;
2. Reaksiya tezligiga konsentratsiyani ta'siri. Massalar ta'sir qonuni.
3. Reaksiya tezligig a haroratni ta'siri. Vant –goff qoidasi. Arrenius tenglamasi. Aktivlanish energiyasini aniqlash.
4. Oddiy va murakkab reaksiyalar. Reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi. Reaksiya teribini aniqlash. Reaksiya taribi va molekulyarligini mos kelmaslik holatlari.
5. Noorganik reaksiyalarning boorish shartlari.
6. Nanofan, nanotexnologiya va nanozarrachalar.
7. Nanozarrachalar olishda noorganik kimyo usullari.
8. Mavzunung farmatsiyadagi ahamiyati.

Tayanch so'zlar: kimyoviy reaksiyalarning tezligi, haqiqiy tezlik, gomogen va geterogen reaksiyalrning tezligi, reksiya tezligining moddalar konsentratsiyasi, haroratga, katalizatorga bo'liqligi, oddiy va murakkab reaktsiyalar, reaksiyalarning tartibi, Arrenius tenglamasi, faollanish energiyasi, kataliz, katalizatorlar, fermentlar, katalizatorning ta'sir qilish mexanizmi. Nanjtexnologiya, nanofan, nanozarrachalar.

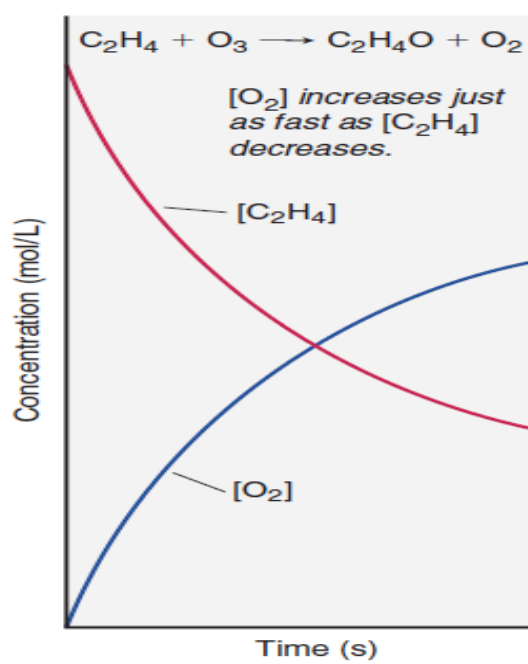
Kimyoviy reaksiyalarning tezligi va mexanizmi. Kimyoviy muvozanat

Kimyoviy reaksiyalar gomogen va geterogen reaksiyalarga bo'linadi. Gomogen reaksiyalar bir jinsli muhitda boradi (masalan gaz fazada yoki eritmada). Geterogen reaksiyalar har xil fazalarda boradi (masalan qattiq va suyuq, qattiq va gaz, suyuq va gaz).

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi deganda hajm birligida vaqt birligi ichida sodir bo'ladigan to'qnashishlar soniga aytiladi. Reaksiya tezligi odatda reaksiyaga kirishayotgan yoki hosil bo'layotgan moddalardan birortasining kontsentratsiyasini vaqt birligi ichida o'zgarishi bilan xarakterlanadi.

Reaksiyaning tezligi to'g'risida sistemaning biror-bir xossasi o'zgarishi (elektr o'tkazuvchanligi, rangi, bosimi, spektri) bilan fikr yuritish mumkin. Agar t_1 vaqtdan t_2 vaqtgacha reaksiyaga kirishuvchi moddalardan birortasining kontsentratsiyasi S_1 dan S_2 ga o'zgarsa, t_1 dan t_2 gacha bo'lgan vaqt oralig'ida reaksiyaning o'rtacha tezligi :

$$V = \pm$$

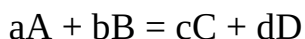


to'qnashadi. Lekin to'qnashishlarning hammasi ham kimyoviy reaksiyaga olib kelavermaydi, barcha to'qnashishlarning oz qismigina reaksiyaga olib keladi.

Vaqt birligi ichida ro'y beradigan to'qnashishlarning soni o'zaro to'qnashayotgan zarrachalarning kontsentrasiyalariga proporsional bo'ladi.

Bu son qanchalik katta bo'lsa, moddalar orasidagi o'zaro ta'sir shunchalik kuchli bo'ladi, ya'ni kimyoviy reaksiya shunchalik tez boradi. Reaksiya tezligiga kontsentrasiyaning ta'siri massalar ta'siri qonunida o'z ifodasini topgan.

Massalar ta'siri qonuni. 1867 yilda norvegiyalik olimlar Guldberg va Vaagelar tomonidan ta'riflangan: "Kimyoviy reaksiya tezligi reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsentrasiyalari ko'paytmasiga to'g'ri proporsional".



reaksiya uchun

$$V = k [A]^a [B]^b$$

V -reaksiya tezligi; $[A]$; $[B]$ - reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentrasiyasi; k -proporsionallik ko'effitsientlar bo'lib, tezlik konstantasi deb ataladi.

Tezlik konstantasi reaksiyaga kirishuvchi moddalar kontsenrasiyalari 1 gatengbo'lgan paytdagi reaksiyaning tezligini ko'rsatadi. Tezlik konstantasining qiymati moddalarning tabiatiga, haroratga, katalizatorga bog'liq bo'lib, ularning kontsentrasiyalariga bog'liq emas.

Reaksiya tezligiga haroratning ta'siri. Kimyoviy reaksiya sodir bo'lishi uchun molekulalar bir-biri bilan to'qnashishlari kerak. Lekin har bir to'qnashish ham reaksiyaga olib kelavermaydi. Masalan, vodorod va kislorod aralashmasi uzoq vaqt saqlanganda ham ular orasida sezilarli reaksiya sodir bo'lmaydi. Reaksiya sodir bo'lishi uchun dastlabki moddalar molekulalaridagi atomlar orasidagi bog' bo'shashishi yoki uzilishi darkor. Buning uchun molekulalar ma'lum energiyaga egabo'lishlari lozim.

Molekulaning reaksiya sodir bo'lishi uchun zarur bo'lgan energiya qiymatiga faollanish energiyasi E_a deyiladi. Bunday energiyaga ega bo'lgan molekulalar faol molekulalar deyiladi. Harorat ortishi bilan faol molekulalar soni ortadi, shu sababli reaksiya tezlashadi. Reaksiya tezligining haroratga bog'liqligi Vant-Goff qoidasi bilan ifodalanadi: "Harorat har 10°C ga oshirilganda reaksiya tezligi 2-4 marta tezlashadi".

E_a - faollanish energiyasi;

A - doimiy son;

e - natural logarifm asosi (2,31);

R - universal gaz doimiysi (8,31 j/mol K);

T - mutloq harorat, K.

Kimyoviy reaksiyalar tezligining temperaturaga bog'liqligi tajribalar asosida Arrenius tomonidan topilgan bo'lib quyidagicha ifodalanadi

$$\ln k = -B/T + C$$

B va C - temperaturaga bog'liq bo'lmagan doimiy sonlar, ular reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiiati bilan aniqlanadi.

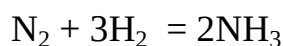
Bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega(rasm 2.2)

$$\ln k = -E_a/RT + C$$

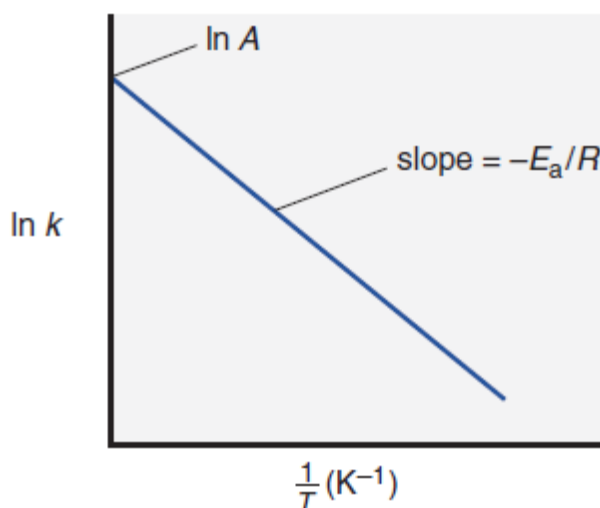
tenglama to'g'ri chiziq tenglamasi bo'lib grafik echimga ega.

Faollanish energiyasi qancha kichik, harorat qancha yuqori bo'lsa, reaksiya shuncha tezlashadi. Faollanish energiyasi kichik bo'lgan reaksiyalarning ($E_0 < 40$ kJ/mol) tezligi juda katta bo'ladi. Bunga misol qilib eritmalarda ionlar orasida boradigan reaksiyalarni keltirish mumkin.

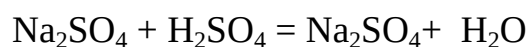
Faollanish energiyasi katta ($E_0 > 120$ kJ/mol) bo'lgan reaksiyalarning tezligi⁵ juda kichik bo'ladi. Masalan, oddiy sharoitda azot va vodorod o'rtasidagi reaksiya:



Agar faollanish energiyasining qiymati o'rtacha ($40 < E < 120$ kJ/mol) bo'lsa, bu reaksiyalar o'rtacha tezlikda borib, ularning tezliklarini o'lchash mumkin.

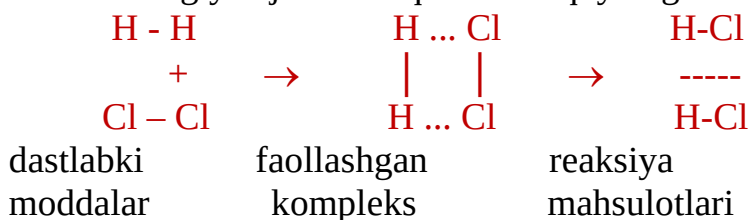


2.2-rasm. $\ln K$ ni $1/T$ orasidagi bo'g'liq



⁵H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.73-83 b.

Reaksiya modda molekulasidagi atomlar orasidagi bog'ning bo'shashishi yoki uzilishi hisobiga boshlanadi. Bunda oraliq faollangan kompleks hosil bo'ladi. Bu oraliq kompleks faollanish energiyasini yutish hisobiga boshlanadi. Faollashgan kompleks beqaror bo'lib, tezda parchalanadi va reaksiya mahsulotlari hosil bo'ladi. Bunda energiya ajralib chiqadi. Buni quyidagicha tasvirlash mumkin.



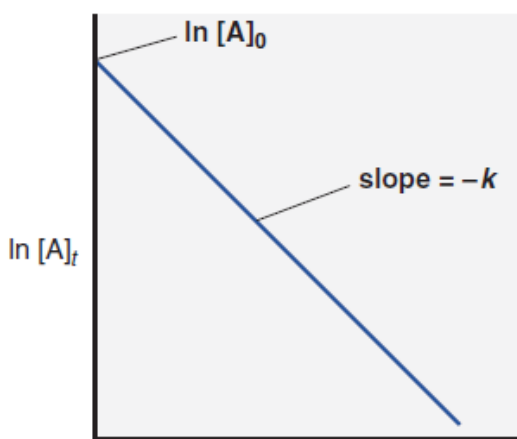
Faollanish energiyasining ahamiyati katta bo'lib, u o'z-o'zidan borishi mumkin bo'lgan ($\Delta G < 0$) reaksiyalarni to'xtatishi mumkin, ya'ni ular yo'lida to'siq bo'ladi.

Reaksiyalarning molekulyarligi va tartibi

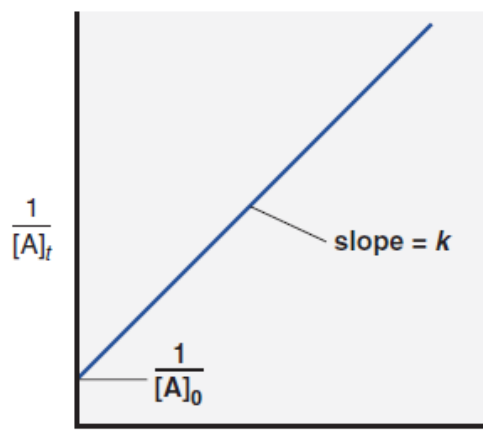
Kimyoviy reaksiyada ishtirok etayotgan molekulalar soni reaksiyaning molekulyarligini belgilaydi. Kimyoviy reaksiyalar molekulyarligi bo'yicha monomolekulyar, bimolekulyar va tri molekulyar reaksiyalarga bo'linadi. Uchtadan ortiq zarrachalarning bir paytni o'zida to'qnashishi deyarli sodir bo'lmaydi.

Massalar ta'sir qonunini qo'llaganda reaksiya konsentrasiyaning nechanchi darajasiga bog'liqligini ko'rsatuvchi son reaksiyaning tartibini ko'rsatadi.

Bir molekulyarli reaksiyalar:



A First-order reaction



B Second-order reaction

2.3-rasm. Reaksiya tartibini aniqlash.

Ikki molekulyarli reaksiyalar:



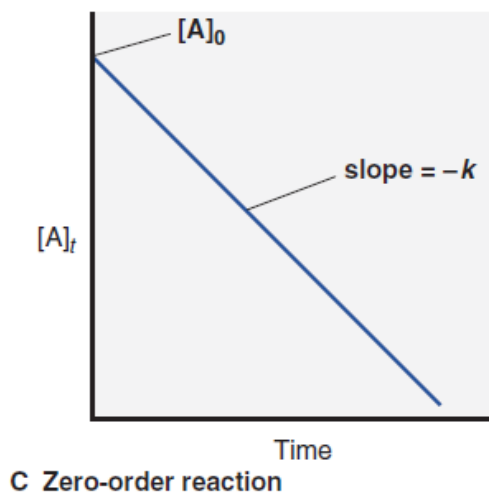
Uch molekulyarli reaksiyalar:



Reaksiyaning molekulyarligi va tartibi o'zaro, agar reaksiyaga kirishuvchi moddalardan biri juda ko'p miqdorda olinsa (masalan saxarozaning gidrolizi) va faqat bir moddaning konsentrasiyasi o'zgarsa molekulyarlik va tartib mos kelmaydi. Hatto nolinchii tartibli reaksiyalar ham uchraydi. Ularda kimyoviy reaksiya

konsentrasiyaga bog'liq bo'lmaydi. Moddalar konsentratsiyasini vaqtga bog'liqlik grafigi ham tartibni aniqlashga imkon beradi (2.3-2.4 rasmlar).

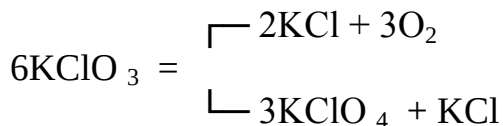
Kimyoviy reaksiyalarni oddiy va murakkab reaksiyalarga bo'lish mumkin. Agar reaksiya faqat bir bosqichda borsa, oddiy reaksiya deyiladi. Parchalanish reaksiyalari oddiy reaksiyalarga misol bo'ladi.



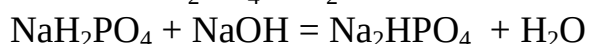
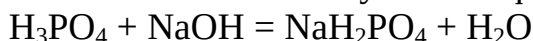
2.4- rasm. nolinch tartibli reaksiyalar grafigi

Ko'pchilik reaksiyalar murakkab reaksiyalar bo'lib, ular bir necha bosqichda sodir bo'ladi. Murakkab reaksiyalar parallel, ketma-ket, tutash, zanjir reaksiyalarga bo'linadi.

Parallel reaksiyalar bir vaqtning o'zida bir necha yo'nalishda boradi.

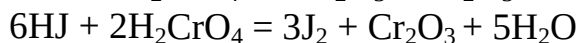


Ketma-ket reaksiyalar bosqichma-bosqich boradi:



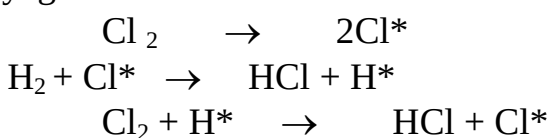
Tutash reaksiyalarda ikki reaksiyadan biri ikkinchisining borishini ta'minlaydi. Masalan: HJ bilan H_2CrO_4 o'zaro reaksiyaga kirishmaydi. Lekin ularga ozroq FeO

qo'shilsa, FeO oksidlanishi bilan birga HJ ham oson oksidlanadi.



Zanjir reaksiyalar bir-biri bilan ulangan ketma-ket, parallel, tutash reaksiyalar tizimidan tashkil topgan hamda erkin radikallar ishtirokida boradigan bosqichlardan iborat reaksiyalardir.

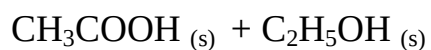
Vodorod va xlordan vodorod xlorid hosil bo'lish reaksiyasi eng oddiy zanjir reaksiyaga misol bo'ladi.



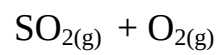
KATALIZ

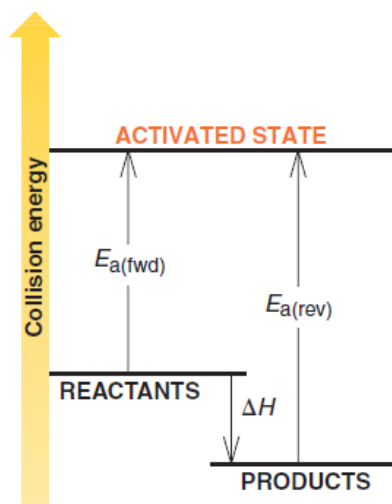
Kimyoviy reaksiyalarning tezligi na faqat kontsentrasiya va haroratning ortishi bilan emas balki katalizator qo'shish bilan ham ortadi. Kimyoviy reaksiyaning tezligini oshirib, o'zi reaksiya mahsulotlari tarkibiga kirmaydigan moddalar katalizatorlar deyiladi. Katalizator ishtirokida reaksiyaning tezligini ortishi kataliz deyiladi. Kataliz 3 xil bo'ladi: 1) gomogen, 2) geterogen, 3) fermentativ.

Gomogen katalizda katalizator va reaksiyaga kirishuvchi moddalar bitta fazada (gaz yoki suyuq) bo'ladi. Masalan:



Agar faqat gazlar ishtorokida ham amalga oshadi:



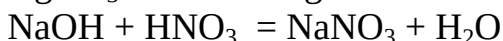
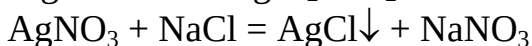
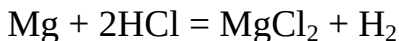


2.5-rasm. Aktivlanish energiyasini ifoda etuvchi grafik

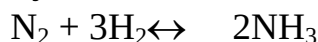
Katalizator reaksiyaning issiqlik effektini o'zgartirmaydi. To'g'ri va teskari reaksiyalarni bir xilda tezlashtirib kimyoviy muvozanat hosil bo'lishini tezlashtiradi.

KIMYOVIY MUVOZANAT. QAYTAR VA QAYTMAS REAKTSIYALAR. LE-SHATELE PRINSIPI

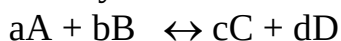
Barcha kimyoviy reaksiyalarni ikkiga qaytar va qaytmaz reaksiyalarga bo'lish mumkin. Faqat bir yo'nalishda boradigan reaksiyalar qaytmaz reaksiyalar deyiladi. Reaksiya natijasida ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqsa, gaz modda, cho'kma yoki oz dissotsilanadigan moddalar hosil bo'lsa, bunday reaksiyalar amalda qaytmaz bo'ladi:



Birvaqtning o'zida ikki qarama-qarshi yo'nalishda boradigan reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi. Misol:



Reaksiya boshlangan paytda to'g'ri reaksiyaning tezligi katta, teskari reaksiyaning tezligi kichik bo'ladi. Vaqt o'tishi bilan to'g'ri reaksiyaning tezligi kamayib teskari reaksiyaning tezligi ortib boradi. Ma'lum vaqtdan so'ng har ikkala reaksiya tezliklari tezlashadi.



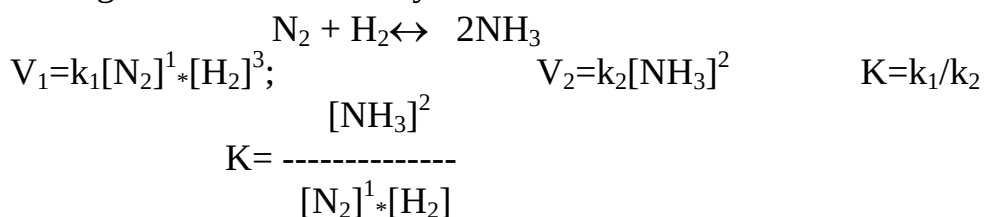
reaksiya uchun tezlikning o'zgarishi grafigi

$$V_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad V_2 = k_2[C]^c[D]^d \quad V_1 = V_2$$

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

To'g'ri va teskari reaksiyalar tezliklari tenglashgan holat kimyoviy muvozanat deyiladi. Moddalarning muvozanat vaqtidagi konsentrasiyalari

muvozanat kontsentrasiyasi deyiladi. Yuqoridagi ammiak hosil bo'lishi reaksiyasi uchun to'g'ri va teskari reaksiyalar

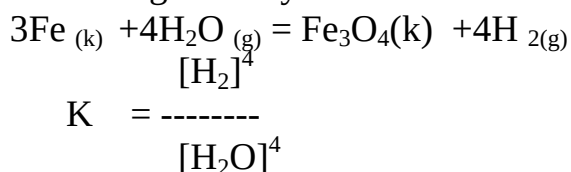


K - muvozanat konstantasi.

Muvozanat holatida reaksiya mahsulotlari kontsentrasiyalari ko'paytmasining dastlabki moddalar kontsentrasiyalari ko'paytmasiga nisbati doimiy son bo'lib, muvozanat konstantasi deyiladi.

Muvozanat konstantasi moddalarning tabiatiga, haroratga bog'liq bo'lib, kontsentratsiyaga, bosimga va katalizatorga bo'liq emas.

Geterogen reaksiyalarda qattiq moddalar kontsentrasiyasi muvozanat konstantasi ifodasiga kirmaydi.



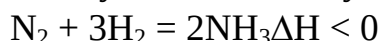
Kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantasi asosida izobarik izotermik potensial hisoblanishi mumkin.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Ko'rinib turibdiki, ΔG° qiymati kichik bo'lishi uchun K katta qiymatga ega bo'lishi kerak. Demak, muvozanat jarayonida mahsulotlarning muvozanat konsentrasiyalari ko'p bo'lsa izobar izotermik potensial kichik qiymatga ega bo'ladi. ΔG° ning musbat qiymatlariga muvozanat holatining dastlabki moddalarning konsentrasiyalari yuqori bo'lgan holati mos keladi. Muvozanat konstantasi haroratga boglangan. Endotermik jarayonlarda temperaturani ortishi muvozanat konstantasi qiymati ortishiga olib keladi. Ekzotermik jarayonlarda temperature ortsa muvosanat konstantasi kamayadi.

Le-Shatele printsipi. Muvozanatda turgan sistemaga biror bir ta'sir ko'rsatilsa, muvozanat buziladi va ma'lum vaqtdan so'ng yangi muvozanat qaror topadi. Bu jarayon muvozanatning siljishi deyiladi.

Muvozanatni qay tarafga siljishini Le-Shatele printsipi aniqlab beradi: Muvozanatda turgan sistemaga biron-bir tashqi ta'sir ko'rsatilsa, muvozanat shu ta'sirni kamaytiruvchi reaksiyaning borishi tarafga siljiydi.



Ushbu reaksiyada azot, vodorod kontsentrasiyalarining oshishi hamda ammiak kontsentrasiyasini kamayishi muvozanatni o'ngga ammiak hosil bo'lishi tarafga siljishiga olib keladi. Aksincha azot yoki vodorod kontsenrasiyasini kamaytirish hamda ammiak kontsentrasiyasini oshirish muvozanatni chap tarafga siljitadi.

Harorat oshganda muvozanat endotermik reaksiyaning borishi tarafga ya'ni ammiakning parchalanishi tarafga siljiydi. Bosim oshganda esa, muvozanat gaz

modda molekulari son kamayadigan tarafga ya'ni ammiak hosil bo'lishi tarafga siljiydi.

Kimyoviy reaksiyalarning mexanizmi

Ta'sirlashuvchi moddalarning tabiatiga va sharoitga ko'ra kimyoviy reaksiyalarda **atomlar, molekular, radikallar va ionlar** ishtirok etadi.

Erkin radikallar molekularning parchalanishidan hosil bo'lgan qismlardan iborat bo'ladi. Masalan, $\cdot\text{OH}$ (H_2O molekulasining qismi), $\cdot\text{NH}_2$ (NH_3 molekulasining qismi), $\cdot\text{HS}$ (H_2S dan hosil bo'lgan), Erkin radikallarga erkin atomlar ham kiradi.

Erkin radikallarning reaksiya qobiliyati juda yuqori, lekin ular ishtirok etadigan reaksiyalarning aktivlanish energiyasi kichik ($0-40 \text{ kJ/mol}$).

Erkin radikallar hosil bo'lishi qizdirish, yoritish, yadroviy nurlanish, mexanik ta'sirlar hamda elektr razryadlari ta'siri natijasida yuzaga keladi.

Ionlar ishtirokida ketadigan reaksiyalarning aktivlanish energiyasi **$0-80 \text{ kJ/mol}$** ni tashkil etadi.

Molekularlar ishtirokida ketadigan reaksiyalarning faollanish energiyasi juda yuqori bo'ladi. Masalan, H_2 hosil bo'lish reaksiyasining aktivlanish energiyasi **150 kJ/mol** ga teng.

Nanofan, nanotexnologiya va nanozarrachalar⁶

Odatdagi kimyoviy materiallar 100 nm katta bo'lgan holatda nanokimyo $0,1$ dan 10 nm gacha bo'lgan o'lcham orasida ishlaydi. Shunday o'lchamdagi moddalarda alohida fiziko-kimyoviy xossalar paydo boladiki, nanomateriallarga bolgan qiziqish, ularning texnologiyasi va shunday moddalarning yaratilishi va xossalarining ozgarishi hamda qo'llanilishi istiqbolga ega.

Moddaning elementar tarkibi atomlar, molekular, elementar tuzilmalar - elektron tuzulish moddaning real xossalarini (masalan hajmi, massasi) belgilashda qanchalik ahamiyatga egaligini kimyogarlar yaxhi biladilar. Moddaning struktura tuzilishi uning hajmiy xossalariga ta'sir etib o'tazgich va yarim o'tkazgichlarning asosiy xossalarini belgilaydi. Olimlarni mikrozarrachalar (10^{-6} m , 1 mkm , 1 nm) juda qiziqtirgan. Bu moddalarning ko'p xossalari kutilganidan boshqacaha bo'lib qolishi orgnilgan. Asosiy strukturadan chetlanish qattiq moddada chetlanish chiziqlari, jismda ozgarishlar bo'lishiga olib keladi. Masalan, kristallarning qismlarida bir-biriga nisbatan surilgan, qochgan qismlari ko'p uchraydi. Bunday ozgarishlar moddaning mustahkamligi, kristallarning o'sishi, elektr o'tkazuvchanligi va boshqa fizik xossalarida ozgarishga olib keladi.

⁶Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.

Nanomodda 1 dan 100 nm gacha bo'lgan molekulyar va sochiluvchan moddalardagi xossalardan keskin farq qiluvchi har qanday jism tushuniladi. Nanofan 1 dan 100 nm gacha bo'lgan jismlarning xossalarini o'rganuvchi fandır.

Nanotexnologiya bo'lsa kerakli maqsadlarda nanoo'lchamdagi jismlarning olinishini ta'minlaydigan materillarni ishlash va olish majmualari texnologiyasidir.

Shunday qilib, «nanomaterial» 1 dan 100 nm gacha o'lchamdagi o'lchamiga bogliq yangi xossalarga ega qattiq jism hisoblanadi. Shunigdek, nanofan nano chegaradi jismlarda paydo bo'ladigan yangi effektlarni orgnib, nanotexnologiya bo'lsa nanometrlilik chegaradi moddalarni olish texnologiyalari bilan chagaralanadi.

Uzida bir-biridan 0,3 nm uzoqlikda joylashgan va o'zida asos juftlarning ketma-ket kelish tartibi orqali ma'lumot to'plash xossasiga ega bo'lgan DNK eng mukammal nanojismlardan biri hisoblanadi. Bitilgan DNK molekulasi ma'lumotlar zichligi 1 Tb sm^{-2} ($1 \text{ tb } 10^{12} \text{ bit}$)ga teng ma'lumot beradi.

Quyosh energiyasini biologik foydali kimyoviy energiyaga aylantiradigan, alohida olingan elektrik zaryadni amalga oshiradigan fotosintez ham yana biologik nanotexnologiyaga misol bo'la oladi. Fotogalvanik materiallarr yordamida quyosh energiyasini elektrik energiyaga aylantirish jarayonida nanokatalizatorlar ishlatilishi quyosh energiyasini nanochegerada o'zgartirish mumkinligini ko'rsatadi.

Insonlar 100 yillar mobaynida bunday fan elementlaridan sanatkorlik bilan foydalanganlar.

Masalan, rangli shisha olishda, agar shishaga oltin tuzlari qo'shilca shishaning rangi qizil bo'ladi, agar kumush tuzlari qo'shilsa shishaning rangi sariq bo'lishi qadimdan ma'lum.

Rangli shishada metal atomlari nanozarrachalar (oldin kolloid zarrachalar deyilar edi) hosil qilib,eritmaning optik xossalari ularning o'lchamlariga bog'liq bo'ladi. Metall holatdagi nanopigmentlar medisina biotexnologiyasi markazi bo'lib, ular DNK va boshqa nanozarrachalarning belgilashda ishlatiladi .Boshqa ananaviy nanotexnologiyaga misol sifatida yorug'likka sezgir kumush galogenid emulsiyalarini olish mumkin. Ular nanozarracha holatdagi uglerod granulalari bol'b fotografiyada, avtomobil shinalari va tipografik bo'yoqlar ilish maqsadida ishlatiladi.

Nanotexnologiya fan va texnologiya sifatida XX asrning 2-yarmida shakllana boshladi.Gerda Binning va Genrix Porer nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopi yaratgandan so'ng bu sohada katta o'zgarish ro'y berdi. Keynchalik nusxa ko'chirish zondi(uchi yoki ignasi) sirtida atomlarning qayta guruhlashga imkon berdi. Bu esa nanoo'lchamdagi tuzilmalarni tavsiflash imkonini va nanozarrachalar qurish va namoyish etish imkoniyatini yaratdi. Nanofan va nanotexnologiya ko'pdan ko'p mutaxassislikka bog'liq va keng chegarani qamrab oladi. Bizni maqsadimiz bu maydonda nanojismlarni tushunish uchun noorganik kimyoning muhim fan ekanligini bayon etishdir. Chegarali effektlar (конфайнмента эффекты) nanofanlagi eng asosiy narsa bo'lib u nano holatni ko'rsatishda poydevor bo'ladi. Nanozarrachalarning yangi optik xossalari xossalari

ma'lumot olish, biologik tahlilda energetik texnologiyalar ishlab chiqishda kerak bo'ladi.

Kvant nuqtalardagi ranglar zarralarning o'ralardagi ochilishida yangi optik xossalar paydo bolishi hamda kvantlanishdagi turlicha va ichki o'tishlarda yuzaga keladi.

Yarim o'tkazgich nanozarrachalarning optik xossalari batafsil tekshirildi. Bunday zarrachalar kvant nuqtalar deyiladi, bunday effect uch o'lchamli yopiq nuqtalar sifatida muhim ahamiyatga ega. Yarim o'tkazgichlarda elektronlar juda kichik joylarda ushlanib ikkita muhim effekt yuz beradi. Birinchidan, energetik tirqish hajmiy kristallarda kuzatish jarayonida keskin ortadi. Bu maydondagi zarrachalar kabi, ikkinchidan, elektronlarning energiya qatlami Lumos (va bo'sh teshiklar Homos) kvantlanadi. Ikkala effect ham kvant nuqtalarning optik xossalarini belgilashda muhim ahamiyatga ega.

Juda kichik sohada elektronlarning ushlanishi va teshiklarning bo'lishi materiallarni yopiq joyga tikish imkoniyatini beradi.

Buni o'zga xos tarafi ayni materialning kritik o'lchami kamayib, yopiq zonaning o'lchami ortib boradi. Elektronlarning valent holati va o'tkazuvchanlik holatida o'tishlar sodir bo'ladi. Zonalar orasidagi o'tishdagi optik to'lqin uzunligi nuqtalar o'lchamiga bog'liq va zarralarning nurlanishi ularning o'lchamini aniqlash yordamida o'lchanadi. Kvant nuqtalarga misol CdSe materillarini olish mumkin. Cd-Se nanozarrachalarning o'lchamini o'zgartirib ko'zga ko'rinadigan nurlar sohasini yopish mumkin. Bu ulardan yorug'lik diodlari va lyumunitsent texnologiyalarda tasvir olish uchun ideal imkoniyat beradi.

Kvant nuqtalar xromofor sifatida ishlatilishi har xil biologik ob'ektlardagi tahlillarda (biotags) turli o'lchamdagi nuqtalar sifatida aniqlanadi. Bioaplikasiyalarning o'ziga xos tarafi optik nurlanish tufayli bir nechta QD (quantum dots) xromoforlarning keng polosadagi qo'zg'lishi tufayli bir paytni o'zida bir qancha biologik analitlarni turlicha optik nurlanishi orqali aniqlash mumkin. Ushbu holatlar ko'krak suti bezi to'qimalari saratonida va asab toqimalari kichik molekulaaniq organellarga qarab qilgan harakatida foydalanilgan. Infra – qizil fotopriyomniklar, datchiklar, lazerlarning ishlashida infra-qizil

Dielektrik muhitda dispersiyalangan metallik nanozarrachalarning rangi metal-dielektrikdan sirtdagi lokallashgan plazmon umumiy elektronlar tebraishidan farq qiladi. Sirtdagi oltin va kumushning yunilish spektrlarining ravshanligi spektrning optic sohasida o'zgarishga olib keladi, shu tariqa metallik nanozarrachalar pigmentlar sifatida ishlatilishi mumkin. Oltinning metallik nanozarrachalari biologik va kimyoviy datchikla, xafli saratonda "aqqli bombalar", fluorescent display materiallar va optic kalitlar tayorlashda ishlatiladi. Bunday tavsiyalarning ishlab chiqilishi fotosezgir xromofor guruhlar paydo bolishiga asoslangan. Kadmiy selenidi (CdSe) nanokristallari fotodiodlar? Qyuosh btareyalari, fluorescent displeyalar tayorlash va tabiiy usulda saratjn saraton to'qimalarini ko'rish uchun ishlatiladi. To'la qonli displeylar tayorlash uchun nanokristallar o'lchamlari asosida yuqori sifatli fotoluyminesensiyalaninshi asos bo'lai. Zichlashtirilgan QD monoqavatlar nanolitografiya yordamida yorug'lik

tarqatadigan qurilmalarda foydalanishi mumkin. Uymshoq nanolitografiya, fotolitografiya va elektron nur litografiyada shablon qilish uchun kremniyli sirti fotosezgir qavat tayyorlanadi.

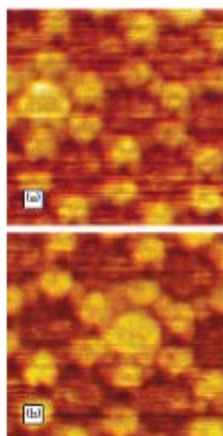
Oltinning nanozarralari biomolekulalar bilan birgalikda toqimalarga etib borish xususiyatiga ega bo'lib kasallikni oldindan topib olish (immunoprobes) imkoniyatini beradi. Nanomateriallar yangi avlod quyosh meteriallari sifatida, fotosezgir π -konyugirlangan molekulalar, yani sirtida oltin nanozarralarning tarqalishi oqibatida hosil bo'ladi. Tarkibida oltin nanozarrachalari tutgan xromofor zarrachalar asosida kovalent bog'langan tok otkazuvchi shisha sirtida birgalikda elektrodlar sifatida fotosamarali zaryad o'tkazuvchi moddalar hisoblanadi.

400-300 nm olchamli kumush nanoplastinkalari olingan. Kumush tuzlaridan setiltrimetilammoniy bromid ishtirokida (CTAB, $(C_{16}H_{33})(CH_3)_3NBr$). Bular monokristallar, poydevor sifatida kumushning yon sirtida GSK kristallari olingan. Setiltrimetilammoniy bromid sirtida qanchalik adsorbsiya kuchli bo'lsa nanoplastinkaning anizotropiyasi kuchli bo'ladi. Metallarning nanozarrachalari ularning sirtida plazmonlarning qo'zg'lishi oqibatida juda qiziq optik xossalarga ega.

Yaqin infra-qizil diapazonda plazmonlarning optik rezonans chiziqlari 1000 nm uzunlikda surilishi mumkin. Bunday surilish oddiy matallarda uzoqdan analiz olishga imkon beradi.

Tunnel mikroskopidagi tunnel toki uchi o'tkir ignadek tok o'tkazadigan sathni tasvirlaydi va tok o'tkazadigan sathni tavsiflash imkoniyatini beradi; atom-kuchi mikroskopiya sirtidagi molekularo kuchlarni tasvirlaydi.

Nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopida (СТМ-сканирующей туннельной микроскопия) va atom kuchi mikroskopiya (АСМ- атомно-силовоймикроскопии) tasvir oluvchi zond mikroskoplari (сканирующейзондовоймикроскопии (СЗМ)) oilasiga kirib ular materiallarning sirtini uch o'lchamli sathini tasvirlay oladi. Mikroskop zondining o'tkir uchi sirtning yaqinida yoki sirtning o'zini tasvirlaydi va fazoviy shakllarda fizik parametrlarni : potentsiallar farqi, elektr toki, magnit maydoni, va mexanik

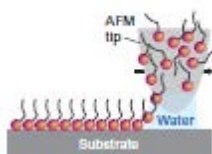


kuchlarni oz nazoratiga oladi. Nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopiya o'tkir ignasi 0,3-10 nm srti nusxasini oladi. Mikroskopdagi o'tkir uch elektrokimyoviy ishlov berish bilan hosil qilinadi. Juda uypqa volframli o'tkazgich KOH eritmasiga tushurilib elektr toki o'tkaziladi. Nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopi zondlari alohida atomlarni harakatlantirish va atomlarni jamlashi mumkin.

2.6. rasm. Nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopiya bilan trimezin kislotasni (TMA) grafit yostiqchada adsorбилanishi o'rganilgan.

TMA C_{60} ni molekulyar mezbong sifatida kutib olgan. Nusxa ko'chiruvchi tunnel mikroskopining uchi adsorбилangan molekulalrni (C_{60}) mezbonga yo'naltirish uchun xizmat qiladi(2.6-rasm).

Atom-kuchi mikroskopi sirtning kimyoviy xossalarini shakllantirib, sirtida o'zgarishlar amalga oshirish imkoniyatini beradi. Nanolitografning perosi ta'sirida molekullar tutgan(2.7-rasm), o'z-o'zidan shakllanadigan monoqavat(Sams) hosil qilinib u molekulyar harakat yordamida qattiq sathning sirti hosil qilinadi. Monoqavat organik tiollatdagi S atomlarining maxsus kovalent ta'siri va sirtidagi Au bilan boglanishi uyzaga kelishi mumkin.



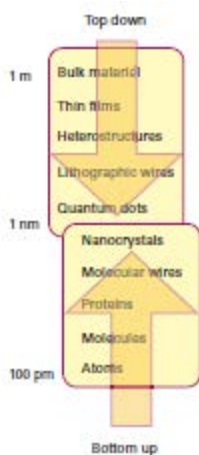
2.7- rasm. Nanolitografning ruchkasini ishlash mohiyati.

Atom-kuchi mikroskopi maxsus uchi organotiollning suv yordamida Au substrati monoqavati shakllaninsi uyzaga keltiradi.

Transmission va nusxa oluvchi electron mikroskoplaroptik mikroskoplarga o'xshash ishlaydi, lekin elektronlardan

foydalanadi.

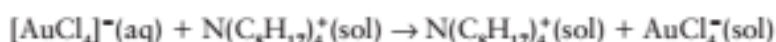
Pastga- tepaga usuli fizik usullar yordamida nanoo'lchamgacha maydalash yoki yiriklashga asoslangan. Pastdan tepaga usulida atom va molekulalardan bo'laklab nanomaterillar yasashdir(2.8-rasm).



2.8- rasm. Nanoo'lchamdagi moddalarning tuzulishiga ko'ra ikki xil usul bor. Kata ob'ektlar maydalansa uyqoridan pastga tushiladi. Pastdan tepaga kichik o,'ektlar nanoo'lchamgacha yiriklashtiriladi.

1857 y. Maykl Faradey AuCl_4 ni P bilan qaytarishda CS_2 eritmasida qizil rangda oltinning nanozarralari hosil bo'lishini ko'rsatdi. S oltin bilan kimyoviy bog' hosil qilgani uchun tiollar barqarorlovchi moddalar hisoblanadi. Hosil bo'lgan nanozarrachalar o'lchami 1,5- 5,2 nm o'lchamda hosil bo'ladi. Brest-Shifrin usulida AuCl_4 suvdan

Transfer:



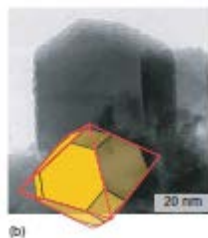
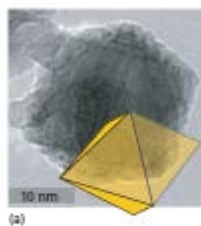
Precipitation (of the $[\text{Au}_m(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH})_n]$ nanoparticle):



Kolloid eritmada metilbenzol zoli hosil bo'ladi. Stabilizatorning $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH})$ metallga nisbati zarrachalar o'lchamini belgilaydi. Bu usul bosha metallarning nanozarralari olishda ham qo'l keladi.

GaN, GaP, GaAs, InP, InAs, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS va CdSe larning nanozarralari, ularning kristallarini o'stirish orqali olinishi mumkin. Masalan CdSe ni olinishi. Trioktilfosfin va selen tutgan manbada dimetilkadmiy eritiladi. Eritma reagent turadigan idishga quyuladi va qattiq chayqatiladi. Xona harorati pasaytirilganda CdSe kvant nuqtalari paydo bo'la boshlaydi. Keyin harorat isitiladi, asta sekin kristal o'sa boshlaydi. Zarrachalar o'lchami 2-12 nm ni tashkil etadi.

CdS kristallarini polifosfatlar ishtirokida pH bilan boshqariladigan o'stirish mumkin. pH 10,3 bo'lganda S manbasi Na_2S qo'shish orqali CdS ni oson cho'ktirish mumkin. SiO_2 , TiO_2 bo'yoqlar, pastalar, yog'li laklar tayyorlashda ishlatiladi. Ularning zarralari o'lchami 1 nm dan 1 mrmgacha boradi.

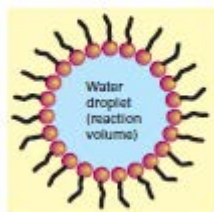


Nano

zarrachalar
qilganda
missellalar
suvli yadrogga ega, shu muhitda reaksiya olib boriladi. Moy va suvdan iborat aralashmaydigan suyqliklarda reaksiya olib borib nanozarrachalar (rasm 2.10), olish mumkin. Shunday usulda Cu, Fe, Au, Co, CdS, CdSe, ZrO_2 va ferritlar olingan.

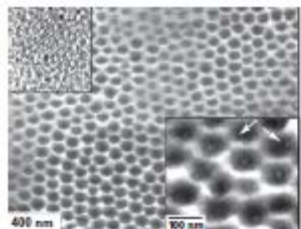
SiO_2 , Si_3N_4 , $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{N}_z$, TiO_2 , TiN , ZrO_2 va ZrN nanozarralari paro fazaviy usulda olinadi. bu usulda plazmali sintez amalga oshiriladi. Qattiq faza plazmaga tushganda u bug'lanadi zaryadli zarrachalarga o'tadi. Plazma ichida harorat 10 kk gacha ko'tariladi. Nkel ferritini hosil bolishi 2.9-rasmda ko'rsatilgan.

2.9-rasm. Bug' faz usulda nikel ferritning plazmada olinishi. Tarkib $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



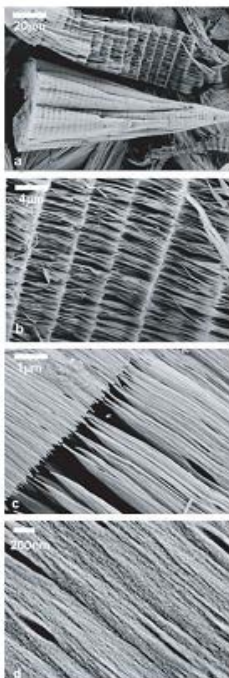
2.10-rasm. Misellalar ichida ham nanozarrachalarni sintez qilish mumkin. o'lchamdagi reaksiya idishlar

Nano o'lchamdagi reaksiya idishlarda ham olish mumkin. Masalan, teskari misellalar hosil idishning hajmi chegaralanadi. Bunday iborat aralashmaydigan suyqliklarda reaksiya olib borib nanozarrachalar (rasm 2.10), olish mumkin. Shunday usulda Cu, Fe, Au, Co, CdS, CdSe, ZrO_2 va ferritlar olingan.



2.11 - rasmda nusxa ko'chiruvchi elektron mikroskop yordamida nano o'lchamdagi o'ralarni ko'rish mumkin.

Bunday o'ralarga CdS kristallarini o'stirib nanozarrachalar olinadi (2.11-rasm). Chuqurdan CdS ni chiqarish Oq strelkalar chuqurni yonlarida kristallar hosil bo'lishini ko'rsatadi. uchun ultratovush bilan ishlov beriladi. (J.E. Barton и T.W. Одом, Nano Lett., 2004, 4, 1525. Nanozarrachalar o'lchami 100 nm dan 400 nm ga yitishi aniqlangan.



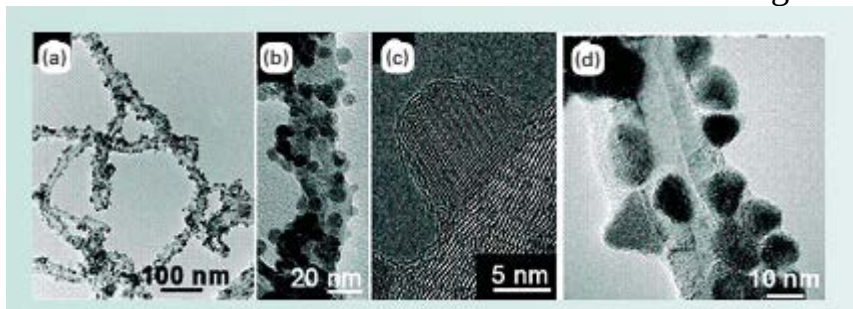
Poliakrilat natriy strukturani boshqaruvchi madda sifatida ishlatilgan. Haroratni, pH va reagentlar konsentrasiyasini o'zgartirish orqali nanozarracha o'lchamlarini o'zgartirish mumkin. Sda BaSO_4 nanozarrachalari olingan. (rasm- 2.12.).

2.12-rasm. BaSO_4 nanozarrachalarining strukturasi.

(Reproduced with permission from S.-H. Yu, et al., Nano Lett., 2003, 3, 379.) $\text{Cu}(\text{Asas})_2$ (asetilaseton) va

elementar oltingugurt ta'sirida (2.13-rasm) nanjzarrachalar hosil bo'ladi.

Zarralar o'lchami $\text{Cu}(\text{Asas})_2$ konsentrasiyasiga bog'liqdir. $\text{Cu}(\text{Asas})_2$ konsentrasiyasi ortishi bilan Nanozarrachalar o'lchami 8 ± 1 nmgacha ortadi.



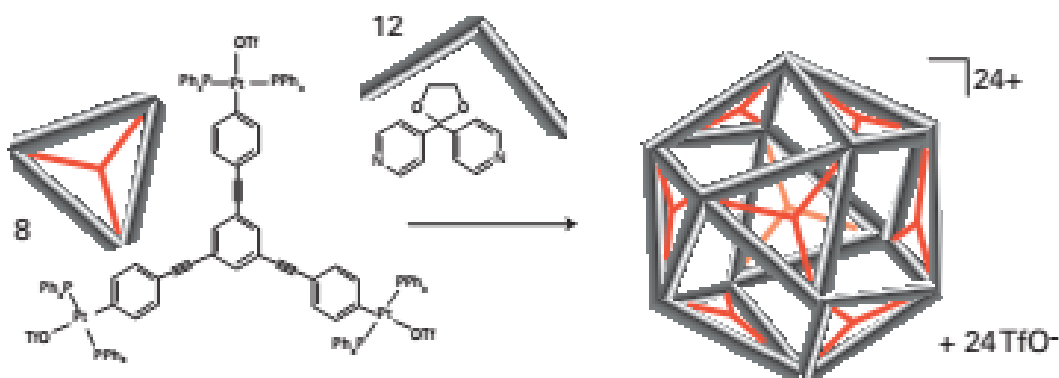
2-13-rasm. Cu_2S (a, b) nanozarrachalarning ko'rinishi. (H. Lee, et al. Nano Lett., 2007, 7, 778.

Shunaqa nanostrukturalar biomolekulalar va fermentlarda electron nashish fuksiyasiga ega bo'lib, ular sensorlar sifatida amaliy ahamiytga ega (2.10-rasm). Cu_2S nanjzarralar elektr o'tkazuvchi ko'priklar bo'lib oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida harakatdagi elektronlarga ega va o'tkazuvchi sifatida ishlatiladi. Amperometrik titrlash orqali glukozaning miqdorini aniqlash mumkin.

Supramolekular kimyo

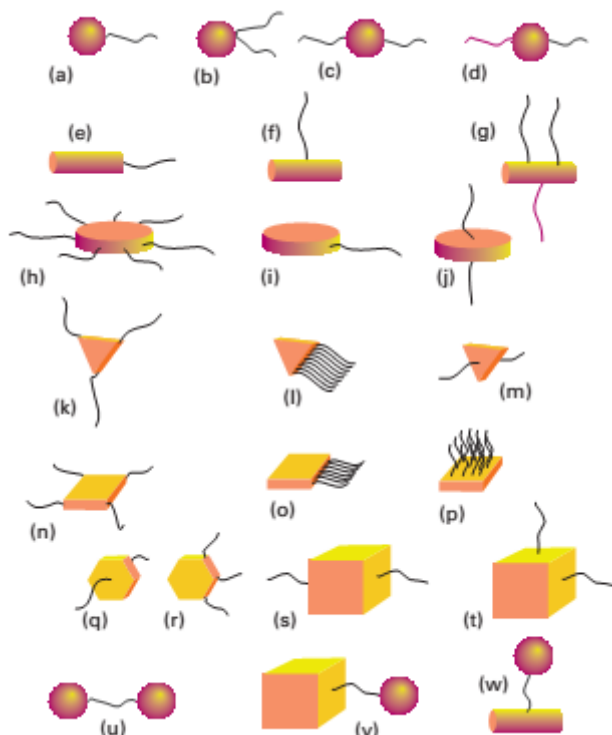
Supramolekular kimyo nanoob'ektlarni loyihalash va yig'ishda kelajagi bor usullardan hisoblanadi. Ko'pdan ko'p biologic sistemalar kuchsiz vodorod bog'lari va vander-vals ta'sir kuchlari asosida hosil bo'lgan. D-metallarning geometrik koordinasiyasi orqali bir-biri bilan donor-akseptor bog'i orqali bog'langan zarrachalar nanozarralar hosil qilishda ishtirok etishi mumkin. Bu usul rubooktaedr hosil qilishda oqilona foydalanilgan.

2.14-rasmda **Supramolekular kimyo mahsulotlaridan nanozarrachalar olish ko'rsatilgan.**



Tayyor supramolekular reaksiya mahsulotlari asosida nanozarrachalar olish. 2.11-rasm. (Adapted from S. Leininger, et al., Chem. Rev., 2000, 100, 853.

Oldindan tayyorlab olingan turli obektlar o'zaro ta'sir tufayli nanjsistemalarni hosil qilishini ko'rish mumkin.



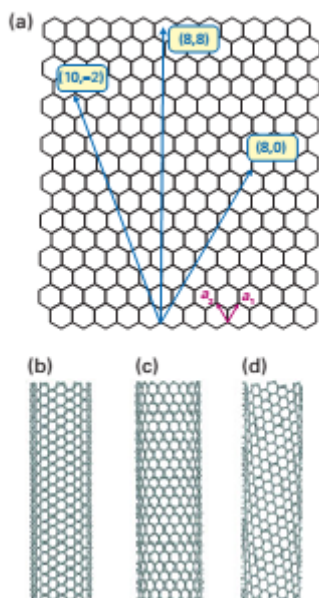
2-14- rasm. Tayor nanozarrachalardan nanoobektlarning yasalihi.
(Adapted from Z. Zhang, et al., Nano Lett., 2003, 3, 1341.)

Ipsimon nanolentalar, nanonaychalar, ipli nanonaylar keng o'rganilgan, ular eng kichik fazoviy strukturalar bo'lib, elektronlarni ko'chirish va optic qo'zgatish uchun ishlatilishi mumkin(2.14-rasm). Bunday zarrachalar oddiy bir sistemalar bo'lib, ular hali to'la o'ganilmagan. Bunday sistemalar molekulyar sistemalariga o'xshash kata masofalarni qamrash hamda elektronning spini va zaryadini taqsimlanish hodisalari kuzatiladi.

Bir o'lchamli nanostrukturalar kuchli va juda qattiq kompozitlar, funksional nanotuzilma materiallar va butunlay yangi nusxa ko'chiruvchi mikroskoplarda o'z o'rnini topishi mumkin.

Bu sinf materillariga tegishli uglerodli nanonaylar ancha keng o'rgailgan. Bunday nanonaylar turli kimyoviy usullar yo'rdamida sintez qilinishi mumkin. Ular juda oddiy kimyoviy tarkibga ega va oddiy yopishtirish usullari ishlatiladi. Lekin bu materiallar hayratli darajadagi turli strukturalar va takrorlanmaydigan fizik xossalarga ega. Bu yangi materiallar kimyoviy sensorlar, yoqilgi elementlar, juda kichik tranzistorlar, elektrik bog'lagichlar va mexanik mustahkamlagichlar tayyorlashda o'z o'rnini topgan. C_{60} tutgan birikmalar nuzulishi va xossalari keng o'rganilgan, ular yangi materiallar yaratish va materialshunoslikda ahamiyatga ega. Uglerod nanonaychalari 1990 y. boshlarida elektron mikroskop yordamida aniqlangan. Uglerod nanonaychalari sharsimon evas, balki nay tuzilishga(2.15-rasm) ega.

2.15-rasm. Oddiy nanonaychalarning tuzilishi. (J. Hu, et al., Acc. Chem. Res., 1999, 32, 435.) (Reproduced with permission from the American Chemical Society.)



Uglerodli nanonaychalar silindrlik qavatga ega bo'lib, naysimon nanoo'lchamdagi C_{60} ni(05 nm) grafen pardalarini nayga o'rab mikrometr o'lcahamgacha olib kelish orqali olingan. Bir qavatli nanonaylarsilindr ichida grafen pardasi yotqizib (2.16-rasm) olinadi, uning diametri va xirallik orqali nanomaterialning fizik xossalarini belgilash mumkin.

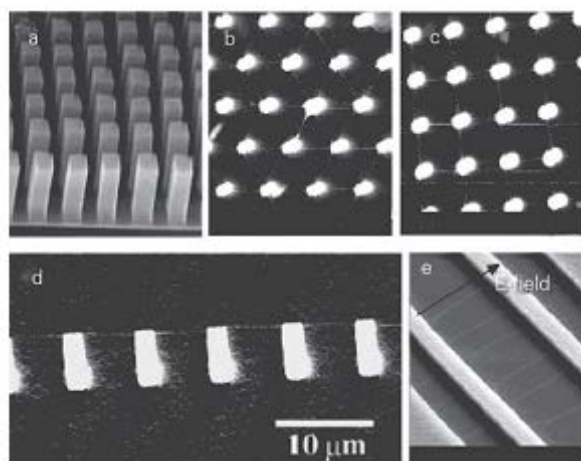
2.16-rasm (a) grafenning uyali tuzilishi. Bir devorli uglerodli nanonaychalar graef listlarini burab nayga

o'tkazish orqali yasaladi, ulardan ikkitasi a1 va a2 ko'rsatilgan. Upqa pardani o'rab (8,8), (8,0), va (10, -2) kreslo (a), zigzag (c), va xiral naylar (d) hosil bo'ladi. H. Dai, *акк. Chem. Res.*, 2002, 35, 1035).

O'z-o'zidan nanostrukturalarni hosil qilish lazer bilan ishlov berish, katalitik o'sishni lazer yordamida jadallashtirish, uglevodorod gazlarni bug' fazadan kimyoviy choktirish, uglerod yoyi asosida hosil qilinadi. Masalan CH_4 ni uyqori haroratda parchalab, uglerodni kondensatsiya qilganda, katalizator Fe ishlatilsa va sirt naydan iborat bo'lganda nanonaylar hosil boladi. Bo jarayon uzluksiz davom etadi va sanoat miqyosida amalga oshiriladi. Bu nay ochiq bo'lgani uchun undan nanonaylar olisda andoza sifatida foydalanish mumkin.

Elektr yoyi razryadi yordamida ikkita uglerod sterjeni bi-biriga tegizilib uyqori harorat hosil qilinadi va plazma yoyi hosil qiladi, uglerod bug'lana boshlaydi. Bunda potentsiallar kichik, tok kuchi uyqori bo'lishi shart.

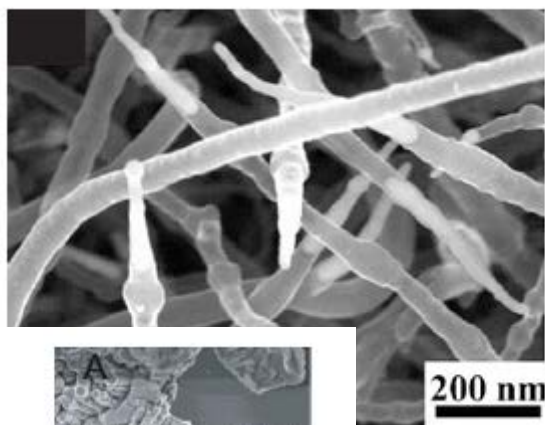
2-17-rasm. Uglerodli nanonaylarning to'g'ridan to'g'ri gaz fazasidan sintez



qilinishi. a- o'zaro-bir-biriga yo'lagan nanonaylar; b) chiziqli kremniy ustiga yo'naltirilgan naylar; c) kvadratga osilgan bir qavatli strukturalar. D) kremniyga osilgan naysimon nanotrubkalar; e) elektrik maydonda to'g'rilangan strukturalar.. (H. Dai, Acc.

Uglerodli nanonaylar integral sxema tayyorlashda kerak bo'ladi. Ular juda yqori issiq o'tkazish xossasiga ega (xuddi olmos va grafitga o'lish).

Ular ikkita muhim vazifani bajaradi : issiqni tarqatish va qayta ishlash tezligini oshirish. Uglerod nanonaylarni ochilishi mikrosxemalarda aniq payvand qilish (tochechnaya svarka) imkoniyatini beradi (2.17- rasm).



2.18-rasm Cu to'ldirilgan uglerodli nanonaylarning tuzilishi.

Har biri o'tkir uchli metall dan iborat ninaga ega. Ularning uzunligi 5 mkm va diametric 40-80 nm. X. Dong, *идр., Nano Lett.*, 2007, 7, 58.)

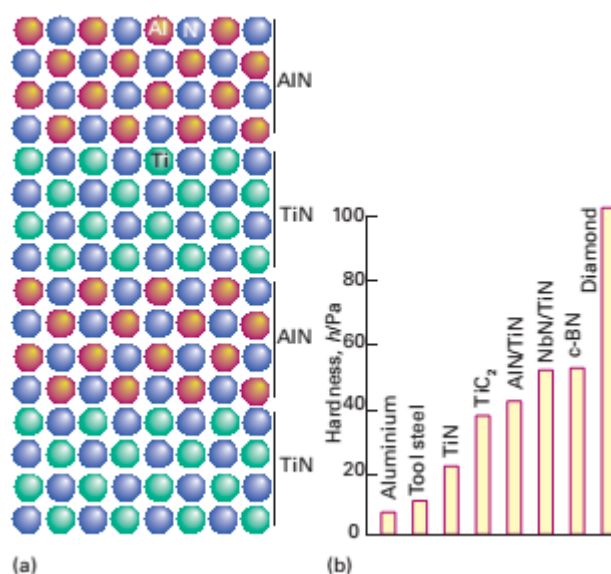
Uglerodli nanonaylardan boshqa yarim o'tkazgich va metal oksidlaridan ham nanonaylar tayyorlangan(2.18-rasm). Ularga BN, ZnO, ZnSe, ZnS, InP, GaAs, InAs va GaN kirib, ular nanonaylarga aylantirilgan. Bu nanozarrachalar

Kichik o'lchamga va yangi elektrik xossalarga ega. Ularni olish usullaridan biri kolloid-kimyoviy bo'lib, unda polielektrolit qavatiga noorgani nanozarracha yotqiziladi. TiO_2 yadrosiga oltin nanosimi o'tkazilgan (2.19- rasm).

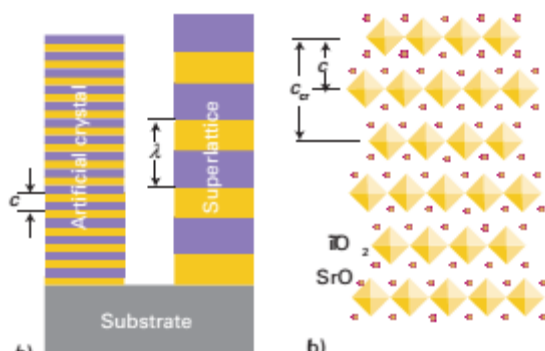
2.19- rasm. (a) $\text{Au}|\text{TiO}_2$ qisqa nanonaylar va uzun nanonaylar(b). (Y.-G. Guo, et al., J. Phys. Chem. B, 2003, 1070

Kvant o'ralar va juda qattiqligi uyqori panjaralar

Kvant o'ralar juda uypqa qavat bolib ikki moddaning orasiga olinganva boshqa materialdan yasalgan. Ularning o'lchami 0,3-2,0 nm arofida bo'lib atomlar qavatuga yaqinlashadi. Bu materiallar qattiq disklarni o'qiydin bosh tayyorlasda ishlatiladi.

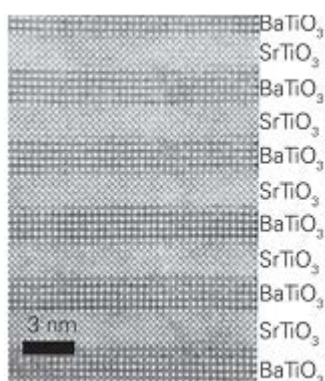


2.20-rasm.(a)Qattiqligi uyqori panjaralarga misol AlN/TiN va (b) qattiqligi uyqori panjaraga misollar. (S.A.Барнетта и А. Мадан, Мир Физики, 1998, 11, 45.)



2.21-rasm. (a) suniy olingan qattiqligi uyqori panjarali kristallar AB va AB ; SrO kristallarning tartibli kelishi. (b)

Sr_2TiO_4 strukturasi qavatli tuzulishga ega oksid. Ko'p qirraning markazida titan turadi.Qattiqligi uyqori nitridlar eng ko'p tarqalgan materiallard(2.20 va 2.21 rasmlar). BaTiO_3 qattiqligi



uyqori kristallarga kirib bu ularning segnetoelektrik, frestik, electron, magnetic, optic va boshqa xossalarnin aniqlaydi. Bu nanostrukturalar turlicha qattiqligi uyqoti juda nozik pardalar SrTiO_3 holatida olingan (2.22-rasm).

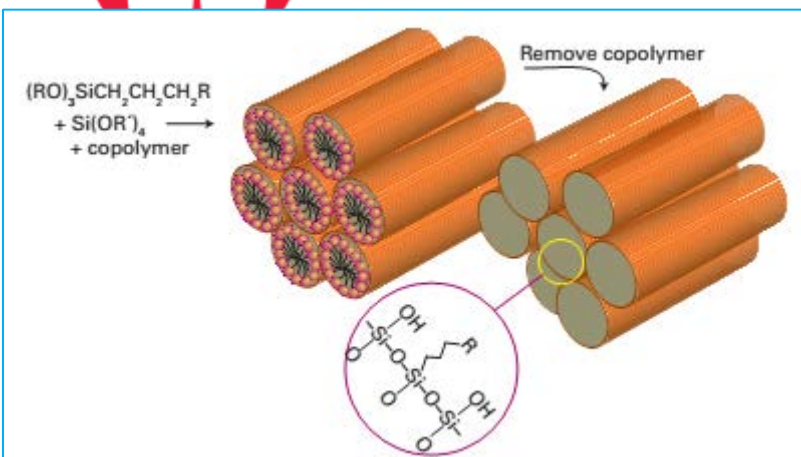
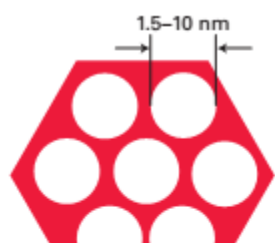
2-22-rasm. Qattiqligi uyqori kristallar SrTiO_3 / BaTiO_3 misolida. (Reprinted from D. G.Schlom,et

al., Oxide nano-engineering using MBE. Mater. Sci. Eng. B, 2001, 87, 282, with permission from Elsevier.)

Mezag'ovakli jismlar getgerogen katalizdan yaxshi ma'lum. Govaklar o'lchami 1,5 nm dan 10 nm ozgartirilsa va sirt-faol moddalar va blok polimerlardan foydalalanib bosqichli sintazda mega givaklar o'z -o'zich' silindgik, sferik, plastinkasimon melikulyar strukturalar hosil qilishi aniqlangan. Noorganik moddalar sifatida kremniy dioksidi va titnan oksidi qo'llaniladi. Avval mavjud struktura atrofida (kremniy dioksidi) 2.22-rasm olti halqali sterjenlar hosil qilinadi. Bunday g'ovakli jismlar kataliz jaraionlari va qo'shib qoladigan moddalar kimyosida ahamiyatga ega bo'ladi.

2.23-rasm. a geksagonal mezag'ovakli jismlar uchun andoza va govaklarni to'lgan nanostrukturalar (b).

Andozani turlicha olinishi va reaksiya sharoiti har xil bo'lishi tufayli keng ko'lamda mezastrukturalar va mezagovakli noorganik moddalar oilasi olingan (2.23-rasm). Misol uchun, Kremniy dioksidi va noorganik aluymosilikatlar ishtirokida geksagonal plastinkasimon (MC50), kubsimon (MC48) va oltiburchakli (MC41) nanostrukturalar olingan. Bu nanostrukturalar 2.23 va 2.24 rasmda ko'rsatilgan.

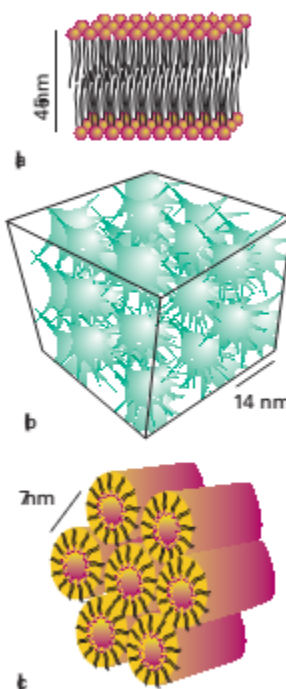


2-24 -rasm. Blok sopolimerlar andozasida olingan kataliz sohasida va qo'shib qoladigan moddalar kimyosida katta ahamiyatga ega nanostrukturalar tuzilishi. (Adapted from M.E. Davis, Chem. Rev., 2002, 102, 3601.)

2.25-

rasm. Mezag'ovakli uch xil turdagi tartibli strukturalari. (a) Lamilyar kubik tuzilishli va (c) geksagonal mezagovakli Kristal nanostrukturalarning hosil bo'lishi from A. Mueller and D.F. O'Brien, 2002, 102, 729.)

Sirt fao-moddalar strukturalarni shakllanishida kata orinni egallaydi. Masalan, setiltrimetilammoniy (C16MAS) shu ishlatilgan. Shunda kemnezem asosida nantola hosil qilingan. Bo tola ortishi, katalitik faollikni uyqori



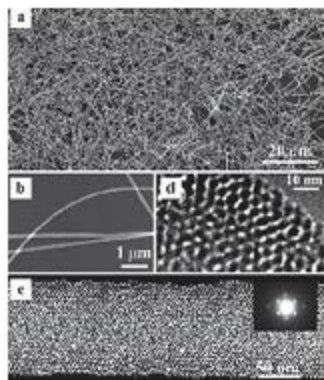
tuzlarning tuzilishli), (b) tuzilishga ega

(Adapted Chem. Rev.,

boshlanib

strukturalarda olti g'ovakli govaklikni bo'lishi

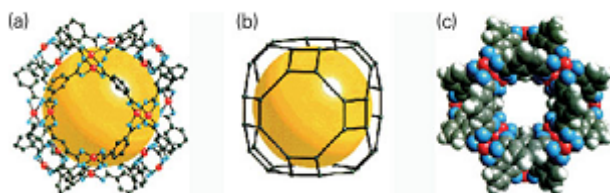
hamda tanlab ta'sir etishda juda muhim omildir. Ko'pdan ko'p mehmon –mezbon taqlid metallokomplekslar ana shu tariqa olingan. Ular optik bo'yoqlar va makromolekulalar sifatida amaliy ahamiyatga ega. 2.25- rasmda kremniy oksidiasosidagi nanotolaning tuzilishi berilgan.



2-26-rasm. (a) SFM ishtirikida olingan nanotolaning tuzilishi. (b) turli olchamlarda. (c) juda kichik o'lchamdagi nanotolalar (J. Wang, et al., Chem. Mater., 2004, 16, 5169.)

Metall organik karkaslar va ko'p qirralar

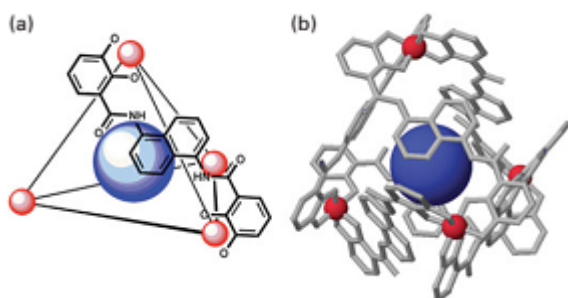
Metall organik karkaslar va ko'p qirralar katalitik sirtlarda uyza chegaralarda ishlatiladi va supramolekulyar kimyoning usullari yordamida yig'iladi. Bu karkaslar metal ionini alohida tanlab, unga mos organic ligandlar topib hamda metal-organik ko'p qirrali strukturani uyzaga keltirish oqibatida yig'iladi. Bu moddalar hozirgi paytda «yangi seolitlar» deyilib, supra molekulyar kimyo asosida govakli jismlar sintezidan foydalaniladi. Nanog'ovakni uyzaga kelishida supramolekulyar kimyo nanog'ovaklikni yig'ladi. G'ovaklik 1nm dan 100 nmgacha bo'lishi mumkin. $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ (1,3 benzoldikarbon kislota)ning (2.26- rasm) oktaedr ichidagi qattia kvadrat molekulaning bog'lanishidan uyzaga kelgan.



2.27.-rasm aCC-1 kristallik tuzilishi CC-1 (koordinat sistemada), (a) 12 tatarafibor tomonlarko'rsatilgan (Cu, qizil; O, ko'k; C, kulrang; metallokompleks

to'qilgan oktaedr (b) unio'lchami 1,5 nmgachaboradi (sariqshar); kulrangsharchalar (uglerodatamlari) ko'p qirrani tashkil etib faqat karboksilationlari bilan bog'langan (M. Eddaoudi, idr., J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 4368)

Bu holatdagi supramolekulyar moddaning umumiy formulasi $\text{Cu}_{25}(\text{M-HMT})_{24}(\text{DMF})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{50}(\text{DMFA})_6(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_6$ va u oddiy qilib CC-1 deb uyritiladi. Bu nanozarraning tuzilishi 2.27-rasmda ko'rsatilgan. Bunday kubkaedrda metal-organik ko'p qirraning ahamiyati 2.28- rasmda metal Fe(III) yoki Ga naftalinning oltita bis-kateholamidi (L_4) qirra tetraedrdan iborat. Bunday strukturalar fermentlarda ko'p uchraydi.

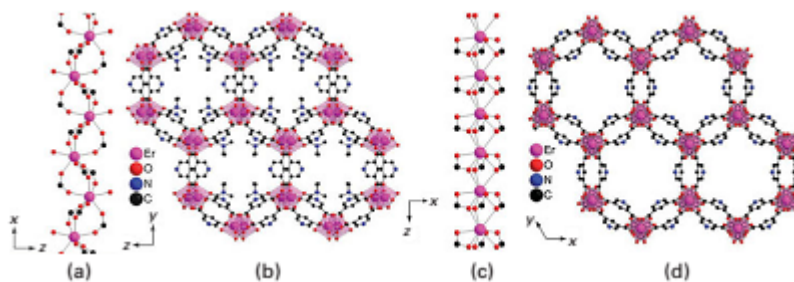


2.28-rasm. (a) M-416 strukturasi yig'ilish sxemasi. Qirralarda metallogrganikaning yigilishi ko'rsatilgan metal mehmon sifatida (b) (D. H. Leung idr., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 2746.)

G'ovaklarning shakli va o'lchamini nazorati mezag'vakli

sistemalarda eng muammoli masalardan biridir. Katalitik faollk mezag'ovakli sistemalarda mehmon strukturaning va asosiy karkas xo'jayinning termik barqarorligiga bog'liqdir. Ko'p hollarda erituvchi molekulasikerakli uch o'lchamli strukturani uyzaga keltirishda muhim erinn egallaydi(2.28-rasm).

$[Ln_2(PDC)_3(DMF)_2]_\infty$ lantanoid katindan va anion ko'prik liganddan iborat(piridin-1,3 dikarbon kislota) dimetilformamidda ta'sir ettirilgan. Ramraga keltirilgan polimer qattiq holatda bolgan. 2.29-rasmda barcha strukturalarning markazida turadi. Govakli holatni uyzaga kelishida bir butun strukturagina ega bo'ladi.



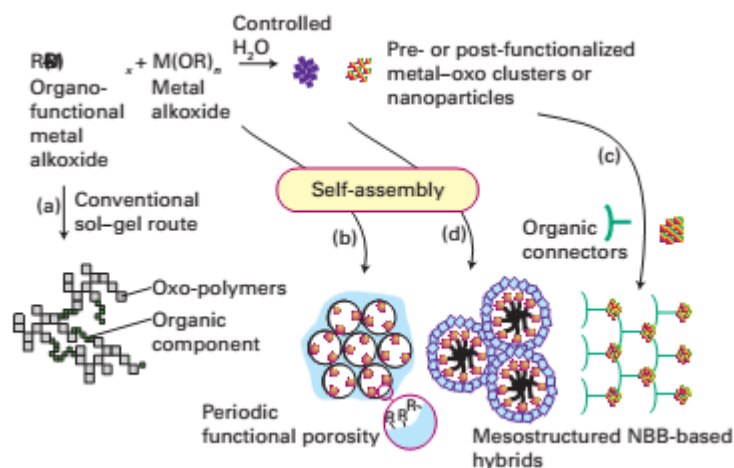
2.29-rasm. Mezag'ovakli strukturalarning sxemasi $[Er_2(PDC)_3(DMF)_2]_\infty$: (a) markazda Erbiy atomlari orasida zig-zagli bog'lanish uyzaga kelgan; (b) Dimetil formamidning rombli kristallar orasida joylashivini ko'rsatilishi.

Erituchi chiqazib uyborilsa Erbiyning bir-biriga bog'lanisi va qayta guruhlanishi (c) : (D) ochiq geksagonal strukturalar (J. Цзя, и др., Inorg. Chem., 2006, 45, 88).

Noorganik-organik nanokompozitlar

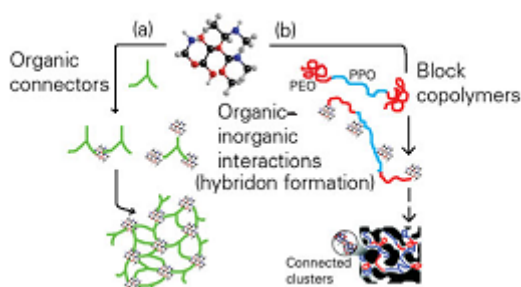
Nanokompozitlar quyoshdan saqllovchi, olovdan saqllovchi, kirdan narida? Termoplastmoddalar, suvuchunfiltrlar, avtomobil qismlari tayyorlashda ahamiyatga ega va shu maqsadlarda qo'llanilmoqda. Masalan, naylon-6 va montmorillint nanokompozitlar televizorekranlari(yig'iladigan) unga indigo bo'yog'Iy otqizilishi mumkin.

Bu modddalar ikki [il bo'ladi: ularda noorganik va organic faza orasida ion va kovalent bog'lar mavjud emas. Komponentlar orasida vodorod bog'lanish, van-der-vaals bog'lari va elektrostatik ta'sir mavjud. Ikkinchi xil birikmalar noorganik va organic modda ozaro kuchli kimyoviy bog'lar bilan bog'langan(kovalent, ion, Luyisning kislota asos bog'i). Bu moddalarga kelish yollari keltirilgan (2.30-rasm).



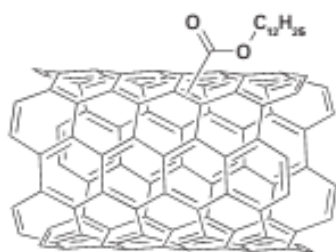
2.30-rasm. Gibrid nanomateriallar olish usullari. (a) zol- gel gibrid nanomateriallar olishning yolidar.(b) va (d)nanmeza strukturalar konstruksiya qilishga asoslangan

Andozada sodir bo'ladigan molekulyar va supramolikulyar reaksiyalar(sitr-faol moddalar, blok sopolimerlar,organiligandlar va b.) bunday xil moddalar olish uchun kerak bo'ladi. 2.31 rasm nanokompozitlar olishning ikki yoli ko'rsatilgan.



2.31-rasm. Nanokompozitlar olishning ikki usuli: a) noorganik va organik moddalarning kovalent boglanishi orqali bog'ning uyzaga kelishi; b) andoza darovalent va Van-der-vaals ta'sir kuchlari uyzaga kelishi u(gidrofob kontaktlar).⁷

Nanonaylarga ba'zi funksional guruhlarni kovalent boglar orqali kiritilishi ularni kimyoviy kirishuvchiligini oshirishda ishlatilgan (2.30-rasm).



2.32-rasm. Dodesil kislotaning nanonayga ulanish sxemasi (SWNT-COO(CH₂)₁₁CH₃, EST-SWNTs). (Based on R. Sen et al., Nano Lett., 2004, 4, 459.

Qiziq misol sifatida Aluyminiy polimetilmetakrilat kompozitlariga nano miqdorda toldiruvchi gilmoya(glinozem) kiritilishi mikrosingan joylarni yo'qotishi, polimer matrisada dispergasiya roy berishi va kompozit xossalarida keskin ozgarish ro'y berishini ko'rsatd(2.32-rasm)i.

Bionoorganik nanomateriallar

Bilologik hodisalar DNK ning kondensatsiyasi,toqimalarning yig'ilishi, to'qimalaro tashilish , nafas olish, fotosintez, ko'payish jarayoni nanoholatlarida amalga oshadi. Nanomateriallarni tushunish uchun olimlar tabiatdagi kerakli

⁷ C. Sanchez, и др., Chem. Mater., 2001, 13, 3061

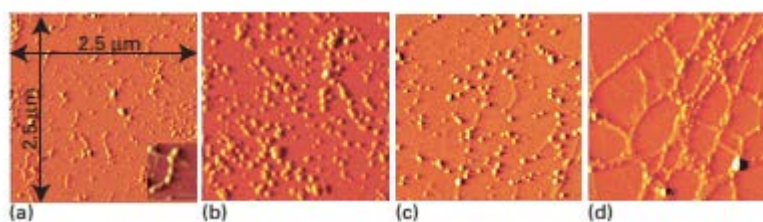
nanozarralardan andoza olishga harakat qiladilar. Bu qarashlar biomimitika asos bo'ldiki, unga ko'ra biologin sistemalardan asos olinadi. Bu sohada qattiq noorganik materiallar va tirik to'qimalar, biologik materiallar kata ahamiyatga ega. Bunday materiallar inson hayotida kata ahamiyatga ega. Ana shu holatlardan dori moddani etkazib berish, medisina jihatidan tahlil qilish, saratonni davolash, atrof muhitning ekologik muammolari, kimyoviy va bilologik datchiklar yasash kabi qo'llanishga ega. Bazi yirik biologic sistemalar, masalan odam, o'z-opidan juda murakkab qurilmadir va uning barcha a'zolari murakkab arxitektura qurulishidir.

DNK va nanozarrachalar

Oltinning va DNK ta'sirida olingan nanozarrachalar biologic sensorlar sifaida ahamiyatga ega. DNK polielektrolit bo'lib manfiy zaryadga ega bo'lgan, o'z-o'zidan hosil bo'luvchi sistemadir. U musbat zaryadli ionlar, molekulalar va modifikatsiyalangan nanozarrachalar bilan ta'sir etib tartibli strukturalar hosil qilishi mumkin va u juda ixchan m shaklda organizmning tuli joylariga etib boradi. Ana shu ixcham struktura kondensat deyiladi va DNK xromatinida genlarning asosiy komponentida kata ahamiyatqilib ga ega.

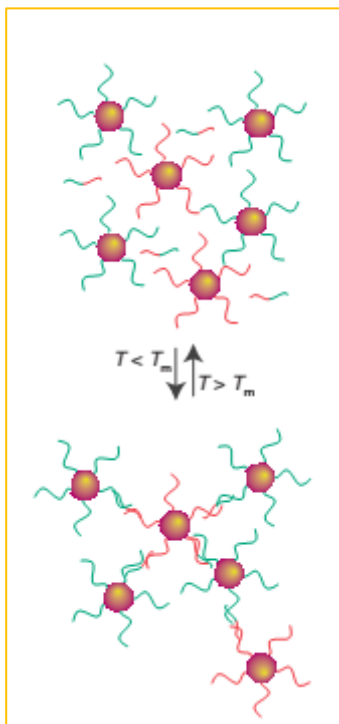
DNK kondansatsiyasini organib yoki kondensatsiya jarayonini boshqarishni bilish uchun saratonni davolash, dori moddalarning joyiga etkazib berishda va biodatchiklar yaratishda ahamiyatga ega. DNK kondensatsiyasini probirkada tekshirish kompleks katinlar ishlatish, masalan geksaammin kobalt yoki poliaminlarni kondensat markazida bolishi yaxshi natijalar beradi. Bunday sistemalarda kompleks hosil qilish tirik toqimalarda zaryadlangan zarrachalar atrofida oqsillarning musbat zaryadlangan gistonlari hosil bo'lishi bilan bunday reaksiyalarning modellashtirish mumkinligini ta'minlaydi. Oltinning nanozarralari DNK ning ntqimalarga kirishini ta'minlovchi agent sifatida naklif etilgan.

Nanozarracha bilan DNK nisbati 10:1 (a), 20:1 (b), 50:1 (c), 100:1 (d) bo'lganida, o'ralgan molekulalar 'rkin nanozarralar bilan birga bo'lib, keyinchalik nisbat ortganda to'rga aylanadi (2.33-rasm).



2.33-rasm. Oltin nanozarrasi lizin –modifikatsiyalangan DNK bilan turli nsbatlarda olinganda ko'rinishi:(a), 10: 1, (б) 20: 1, (в) 50: 1, и (г) 100: 1.

Ushmu materiallar faol nanotuzilmalar yaratishda kerak bo'lishi mumkin. LNK bu holatda, bionanomateriallar yaratishda qo'llanilishi mumkin rasm 2.32).



2.34-rasm. Nanoqurilmalar yaratishda DNK makromolekulalarining qo'llanilishi⁸.(N.L. Rosi and C.A. Mirkin, Chem. Rev., 2005, 105, 1547.)

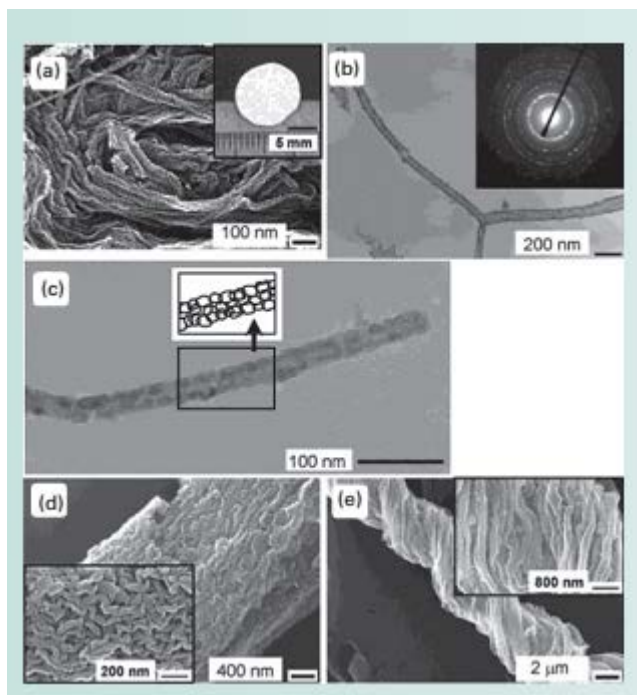
Birinchi dan nanozarralar DNK iplariga bog'langan. DNK ning komplementar zanjiri tahlil qilinadigan modda bilan yoki bioagent bilan bog'lanadi. Shunday o'zgarishlar tsrtibli va tartibsiz harakatlarda optic xossalarning o'zgarishiga va rang o'zgarishiga olib keladi. Ushbu holat murakkab optic biosensorlar yaratishga olib keldi, ular uyqori sezgirlikka va tanlovchanlikka ega bo'lishi topilgan.

Tabiiy va suniy nanomateriallar: biomimetiklar

Biologik materiallar andoza sifatida nanomateriallarni loyihalashda ishlatilishi mumkin. Tabiiy materiallar yog'och va tuxum po'chog'I yirik g'ovakli matrisalar tayorlashda ishlatilgan.

Tabiiy materiallarni ishlatish orqali oqsil injeneriyasi tittan oksidi tutgan suniy qog'oz yaratilgan. Qog'ozga titan oksidi tutgan gel yotqizilgn. Buning uchun odatdagi sotuvda bo'ladigan filtr qog'oziga butilat titan 2 minut filtrlangan. Realsiyaga kirishmagan alkoksi titanni eritish uchun 20 sm³ etanol darhol qo'shilgan. 20 sm³ suvni qo'shilishi TiO₂ hosil qiladi, gidroliz tufayli. Bu qog'oz havoda qurutuladi. Selluloza tolasini usti TiO₂ ning gel qavati bilan qoplangan. Bu qog'oz 723 K da 6 soat qurutilsa, filtr qog'oz yo'qoladi. Shunday filtr qog'oz 2.34- rasmda keltirilgan.

⁸ N.L. Rosi and C.A. Mirkin, Chem. Rev., 2005, 105, 1547.



2.35-rasm. (a) nusxa ko'chiruvch iavto electron emissiyali mikroskopda TiO₂ li qog'ozni ko'rinishi.

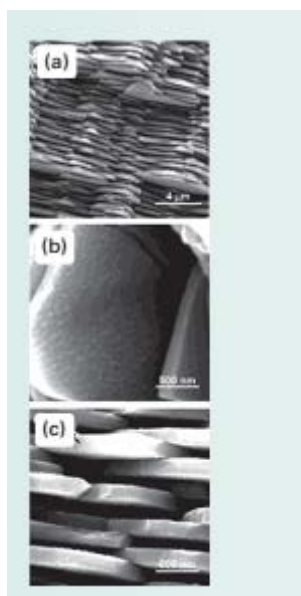
Hozirgi paytda suyaklarni og'ir sinishi va uni almashtirish biomaterialni doimiy korrozivasi, biomateriallarni tez eyilishi, oxirida infeksiyalar tushihiga olib keladi. Bunday suyaklarni almashtitish uchun biomateriallar juda kerak. Ikki xil suyak bor: g'ovaksimon va juda qattiq suyakni tashqi tarafdin qoplash uchun ishlatiladigani bor.

Polipropilen fumarat diakrilat infeksiyon va biologik emiriladigan polimerdir. Bu polimer xossalarni yaxshilash uchun unga kalsiy fosfat qo'shiladi. Polimerning mexanik

xossalarni noorganik modda zarralari qo'shganda xossalari bu zarralarning dispersligi, o'lchami, shakliga bog'liq. Kimoviy modifikatsiya qilingan polimerlar kata amaliy ahamiyatga ega (2.36-rasm).

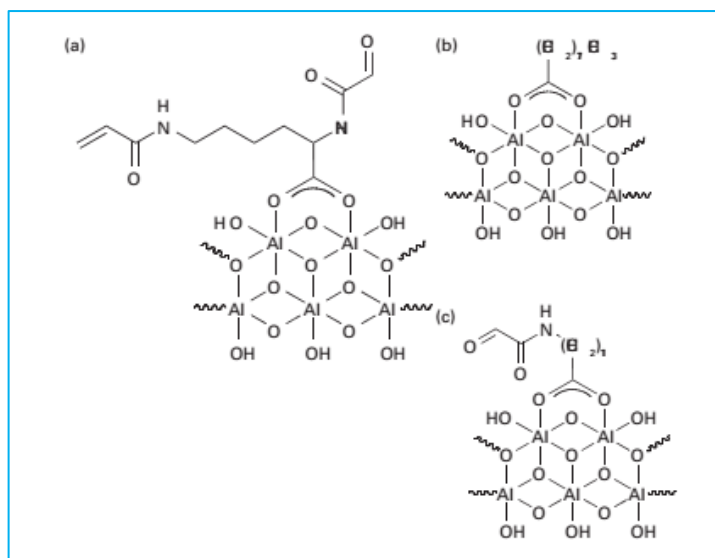
Nyklein kislotalariga nanozarrachalarni biriktirish ancha mufafaqiyatli bo'ldi. Noorganik va biologik materiallarni bog'lash uchun turlich noorganik materiallar, yarim o'tkazgichlar, fullerene, metallar, oksidlar ishlatib ko'rildi. Muhim o'ziga xos qadamlardan biri nanozarrachalar sirtiga polimerlarni molekular biriktirishdir. Bu materiallar biosensorlar, nanozondlar, narkotiklarni chiqaruvchi moddalar va boshqa narsalar yuaratilishiga olib keldi.

Quloq materiali 95 % aragonitdan (polimorfizm CaCO₃) ozgina organik polimer. Tarkibiy qismlarga nisbatan biopolimer juda chiroyli, nanostruktura bilan birga maxanik mustahkamlik ikki baravar ortgan. (2.36-rasm)

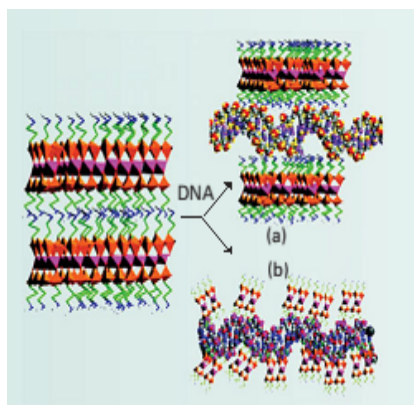


2.36-rasm Bionoorganik polimer togay suyak o'rnida ishlatilishga taklif etilgan⁹.

⁹ X.Li, et al., Nano Lett., 2004, 4, 613.



2-37-rasm. Aluymosiloksanlar bilan modifikasiyalangan polimerler: (a) diacryloyl lysinaluymosiloksan (faollangan), (b) stealinkislota-aluymosiloksan (sirt-faol modda), и (c) akrilolil-undekan kislota aluymosiloksan. (R.A.Horch, и др., Biomacromolecules, 2004, 5, 1990) .



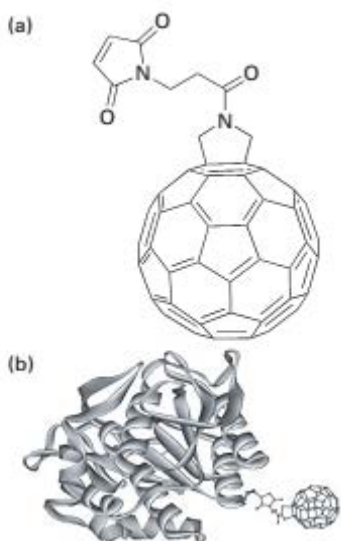
Gilmoya narxi arzon, universal hissalarga ega, keng chegarada hossalarni o'zgartirish mumkin. Gilmoya ikki xil bo'lishi mumkin: kation gilmoya manfiy zaryadlangan anion zaryadlangan aluymosilikarlar bilan birga va anion holatida mavjud.

Organogilmoya quyidagicha tarkibga ega: $[H_2N(CH_3)_2]_8[Si_8Mg_6O_{16}(OH)_4]$, Organogilmoya jqsilning barqarorligunu oshirish uchun ishlatilgan. Nanokompozit tarkibiga kirgan gilmoya DNKning dori moddaning o'z joyiga etib borishiga va gen terapeyaning uyzaga kelishiga sababchi bo'lgan.

Yana muhim misol, oqsilning fullerenlarga bog'lab qo'yilishi. Oqsil va fullerenning kovalent bog'lanishiga misol bo'la oladi. Nanoo'lchamdagi bo'langan fullerenlar VICH proteazasinig ingibitori sifatida kata ahamiyatga ega. Ular asosida fotosezgir zondlar va saratonning fotoddinamikasini kuzatish imkoniyatiga ega boladigan agentlar(2.37-rasm).

2.38-rasm . (a) N-amidopropionil)-3,4-fullero pirrilidin strukturasi; (b)-N-(3- malein imido propionil)-3,4-fullero pirrolidinning oqsil bilan bog'langan strukturasi¹⁰

Suvni tozalash maqsadida zeriyy oksidi asosida nanokompozit tayyorlangan. Buning uchun seriy (III)



¹⁰ П. Nednoor и др., Биокон.Chem., 2004, 15, 12.

xlorid HCl, mochevina, tetrabutylammoniy etiltnglikolda 30 minet davomida 180 oS qizdirilgan. Bunda seriy oksidi hosil bo'la (CeO_2) qoladi. Har xil vaqtda nanokompozitning hosil bo'lishi va uning olchami 2.38- rasmda ko'rsatilgan.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R.To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520b.
5. H.R. To'xtayev, «Anorganik kimyo» ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

3-ma'ruza

3.6.Atom tuzilishi. Atomning yadroviy tuzilishi. Kvant mexanikasining nazariy asoslari. Atom orbitallar. Atomning elektron tuzilishi

Ma'ruzaning maqsadi: talabalarga atom tuzilishi to'g'risida tassavur berish.

Ajratilgan vaqt: 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Atom tuzilishi. Atomning yadro modeli.
2. Izotop, izobar, izotonlar. Nurning kvant nazariyasi.
3. Bor nazariyasi bo'yicha atomdagi elektron qavatlarini tuzilishi.
4. De-broyl tenglamasi. To'lqin tenglamasi.
5. Elektronlarning atomdagi kvant sonlari (n, l, m, s).
6. Pauli prinsipi.
7. Hozirgi zamon atom tuzilishi nuqtai nazaridan D.I.Mendeleyevning davriy sistemasi va davriy qonuni.

Tayanch so'zlar: atom, elektron, proton, neytron, radoaktivlik, yadro, izotop, izoton, izobarlar, kvant mexanikasi, electron orbital, kvant yacheyka, electron tuzilish.



Atom tuzilishi. Atomning yadroviy tuzilishi¹¹

Kimyoda muhim ahamiyatga ega elementar zarrachalar ro'yxati 1.1 jadvalda keltirilgan. Bu zarrachalardan 100 dan ortiq kimyoviy elementlar (hozirgacha 109 ta) hosil bo'lgan. Har bir element o'z nomeriga ega u esa atomning yadro zaryadini va protonlar va elektronlar sonini ko'rsatadi.

6.1-jadval. Kimyodagi elementar zarrachalar

Zarracha	Simvoli	Massa soni	M.a.b.	Zaryad	Spini
Elektron	${}_{-1}^0\text{e}^-$	0	$5,486 \cdot 10^{-4}$	-1	1/2
Proton	${}_{1}^1\text{P}$	1	1,0073	+1	1/2
Neytron	${}_{0}^1\text{n}$	1	1,0087	0	1/2
Foton	γ	0	0	0	1
Neytrino	ν	0	0	0	1/2
pozitron	e^+	4	$5,486 \cdot 10^{-4}$	+1	1/2
α -zarracha	${}_{2}^4\alpha$	0	${}_{2}^4\text{He}^{2+}$ yadrosi	+2	0

¹¹ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P.3-35.

β -zarracha	β	0	e ⁻ yadroda chiqadi yadro tomonidan chiqadigan lektromagnit nurlanish	-1	1/2
γ -zarracha	γ	0		0	1/2

M.a.b. massaning atom birligi;
elektronning zaryadini absolut qiymati $e=1,602 \cdot 10^{-19}$ KJ

Kimyoviy elementlarning kelib chiqishi

Buyk portlashdan 2 soat o'tgandan song temperature ancha tushgan barcha materiy ikki xil element H (89%) va Ge atomlaridan iborat bo'lgan (11%). Shuning uchun ham koinotda eng ko'p tarqalgan elementlar H va Ge hisoblanadi. Yer sharida elementlarning tarqalishi 1.1 rasmda keltirilgan.

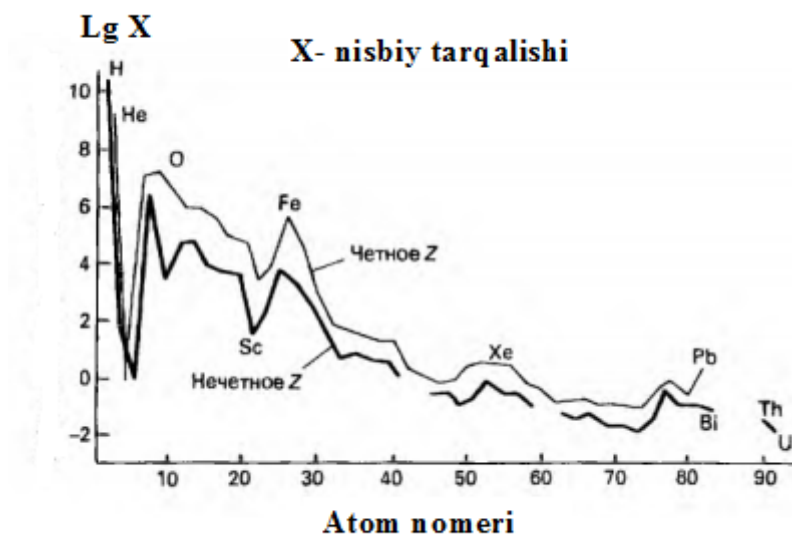


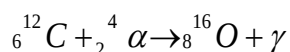
Рис. 6.1. Koinotda kimyoviy elementlarning tarqalishi. O'zkarini juft atom massaga ega qo'shnilariga nisbatan toq atom massaga ega elementlar ancha barqaror bo'ladi. Bu erda elementlar tarqalishi kremniyga nisbatan olingan (har bir atom 10^6 Si ga).

1.1. Engil elementlar yadroviy sintezi

Lastlabki uylduzlarning paydo bo'lishi vodorod va geliy atomlarining «bulutlar» holatida kondensatsiyaga uchrashi hisoblanadi. Gravitatsiya tufayli bu «bulutlar» ning siqilishi temperaturaning ortishi va ichki zichlikniham ortishiga olib keldi, u esa yadrolarni qo'shilishiga olib keldi. Eng dastlabki yadro reaksiyalari hozirgi halqaro boshqariladigan yadro reaksiyalarida o'rganiladigan reaksiyalarga o'xshab ketadi.

Atomning tuzilishi

Engil yadrolarni qo'shilishidan tartib nomeri kata elementlar hoil bo'ladi va energiya ajralib chiqadi. Masalan, α -zarrachalar (geliy adrolri ikkita proton va ikkita neytrondan iborat) va uglerod-12 yadrosi ta'siridan kislorod-16 yadrosi va γ -kvant hosil bo'ladi.



Bunda 7,12 MeV energiya ajraladi. Yadro reaksiyalarida kimyoviy reaksiyalarga qaraganda ancha ko'p energiya ejraladi, chunki yadro ta'sirlari

elektron va protonlarni ushlab turadigan odatdagi kuchlarga nisbeten juda kuchli bo'ladi. Odatdagi kimyoviy reaksiyalarda 10^3 kJ/mol issiqlik chiqishi mumkin. Yadro reaksiyalarida 10^9 kJ/mol issiqlik chiqadi, bu esa odatdagi kimyoviy reaksiyalardan million marta ko'pdir.

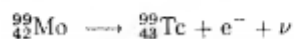
Atom massasi 26 gacha bo'lgan elementlaryulduzlarning ichida sintezga uchragan.

1.2. Og'ir elementlar yadro sintezi

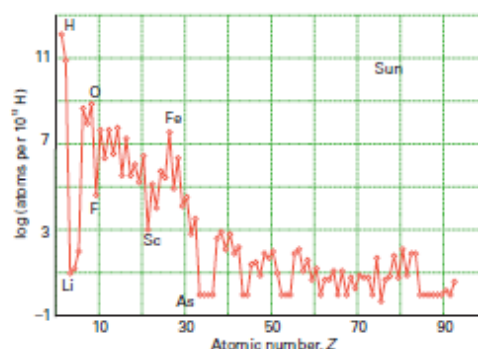
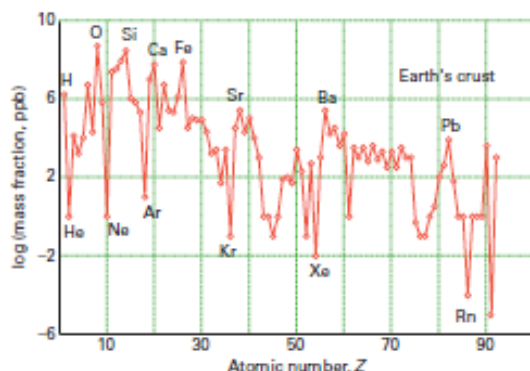
Temir va tartib nomeri unga yaqin elementlar ancha barqaror bo'lgani uchun og'ir yadrolar energiya ajralishi bilan borishi kerak. Bu jarayonlar erkin neytronlarning ushlab qolinishi hisobiga amalga oshiribuylduzlarning dastlabki evoluyasida sodir bo'lgan:



Yangi portlagan uylduzda juda kuchli neytronlar oqimi uyzaga keladi va yadrolar uni ushlashi og'ir yadrolar sinteziga olib keladi



Borgan sari og'ir elementlar hosil bo'la boshlaydi. Og'ir elementlar neytronni ushlab qolish prosessida hosil bo'ladi va atrofga β -zarrachalar tarqaladi(6.2-rasm).



6.2-rasm. Elementlarning massa % va atomlar soni jihatidan tarqalishi.

Vodorodsimon atomlarning tuzilishi

Barcha elementlar metallar va metallmaslar deb, ularning fizik va kimyoviy xossalari asosida, ikkiga bo'linishi mumkin.D.I. Mendeleev birinchi marta elementlarni sistematik guruhlariga bo'lishini taklif etdi va hozirgi zamon davriy jadvalga mos keladi.

1.8. Atomning asosiy tavsiflari

Atomning nomeri o'zgarishi bilan uning elektron berishi va olishiga bog'liq ravishda atomning asosiy xossalari, ayniqsa uning o'lchami, energiyasi davriy o'zgara boradi. Elementlarning kimyoviy xossalarini o'rganishda bu xossalar juda muhim.Bu xossalar to'g'risidagi bilimlar kimyogarga jadvallardan foydalanmasdan har qanday elementning kimyoviy xossalari strukturaviy o'ziga xoslikni bashorat qilish imkoniyatini beradi.

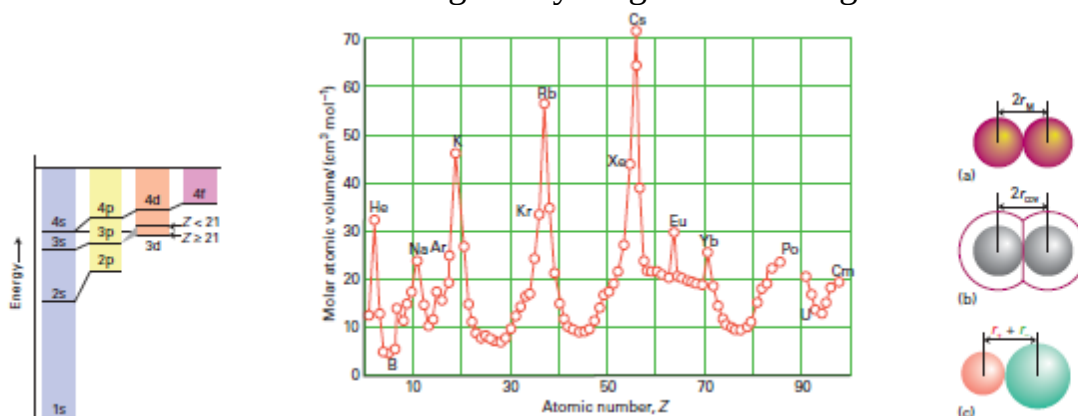
a)atom va ionlarning radiusi

Element atominig eng ko'p ishlatiladigan xossalaridan biri unning atomi va ioninig radiusidir.

Qattiq moddalar va alohida molekullarning tuzilishi bayon etishda geometrik yondoshish, shuningdek elektronning yadrogacha bo'lgan masofasi ion hosil bo'lish uchun sarflangan energiya bilan korresalyangan b'ladi.

Atom tuzilishining kvant nazariyasi atom va ionlar radiusi to'g'risida aniq qiymatlar bermaydi, sababi katta masofalarda yadrodan uzoqlasgan sari elektronning to'liq funksiyasi eksponensial kamayadi. Albatta bir nechta elektronga ega atomdan ko'ra ko'p miqdordagi elektronlarga ega atomning radiusi katta bo'lishi kutiladigan holat. Shu nuqtai nazardan kimyogarlarga empirik ma'lumotlar asosida atom radiusini o'lchashi bir qancha usullari taklif etiladi.

Metall radiusi ikkita yadro orasidagi qattiq metallardagi (1) qo'shni atomlarning masofasini yarmi orqali aniqlanadi. Kovalent radius bo'lsa metallmas elementning yadrolar orasidagi masofani ikkiga bo'lish orqali (2) aniqlanadi. Qo'sh bog'lar oddiy bog'larga qaraganda qisqa bo'ladi. 6.3-6.5-rasmda davriy jadvalda metallik va kovalent radiusning davriy o'zgarishi keltirilgan.



6.3-rasm. Atomlar radiusining atom nomerga qarab o'zgarishi.

6.4-rasm. Metallar uchun metallik radiusi, metallmaslar uchun kovalentlik radiusi ishlatilgan.

6.5-rasm. Atom radiuslarni aniqlash sxemasi.

Endi metallik va kovalent radiuslarni, oddiy qilib atom radiuslar deymiz. Elementning ion radiusi qo'shni kation va anion yadrosi orasidagi masofani o'lchash orqali aniqlanadi (3). Bu erda ozgina aniqsizlik bor, bu ikkita ion orasidagi radius, ya'ni kation va anionlar orasidagi masofani qanday aniqlash kerak. Odatda ion radiusi O^{2-} 1,40 Å deb olinadi. Masalan, Mg^{2+} Ioni radiusi Mg^{2+} va O^{2-} ionlarining yadrolararo masofasidan 1,40 Å olib tashlab hisoblasa bo'ladi. Ba'zi ionlarning radiuslari 1.5 jadvalda keltirilgan.

1.4 jadvaldan ko'rinib turibdiki, guruh ichida atom radiusi uyqoridan pastga qarab ortadi. Shuningdek, atom radius s- va p- blok elementlar uchun chapdan o'ngga qarab kamayadi.

1.4 jadval. Elementlar atom radiusi (Å larda)

Li	Be												B	C	N	O	F
1,57	1,12												0,88	0,77	0,74	0,66	0,64
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
1,91	1,60												1,43	1,18	1,10	1,04	0,99
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
2,35	1,97	1,64	1,47	1,35	1,29	1,37	1,26	1,25	1,25	1,28	1,37	1,53	1,22	1,21	1,04	1,14	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
2,50	2,15	1,82	1,60	1,47	1,40	1,35	1,34	1,34	1,37	1,44	1,52	1,67	1,58	1,41	1,37	1,33	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
2,72	2,24	1,72	1,59	1,47	1,41	1,37	1,35	1,36	1,39	1,44	1,55	1,71	1,75	1,82			

1.5. Jadval. Ionlar radiusi (A larda)

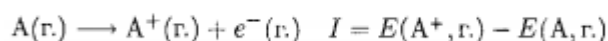
Таблица 1.5. Ионные радиусы (в Å)^{а)}

Li⁺ 0,59 (4) 0,76 (6)	Be²⁺ 0,27 (4)	B³⁺ 0,12 (4)		N³⁻ 1,71	O²⁻ 1,35 (2) 1,38 (4) 1,40 (6) 1,42 (8)	F⁻ 1,28 (2) 1,31 (4) 1,33 (6)
Na⁺ 0,99 (4) 1,02 (6) 1,16 (8)	Mg²⁺ 0,49 (4) 0,72 (6) 0,89 (8)	Al³⁺ 0,39 (4) 0,53 (6)		P³⁻ 2,12	S²⁻ 1,84 (6)	Cl⁻ 1,67 (6)
K⁺ 1,38 (6) 1,51 (8) 1,59 (10) 1,60 (12)	Ca²⁺ 1,00 (6) 1,12 (8) 1,28 (10) 1,35 (12)	Ga³⁺ 0,62 (6)		As³⁻ 2,22	Se²⁻ 1,98 (6)	Br⁻ 1,96 (6)
Rb⁺ 1,49 (6) 1,60 (8) 1,73 (12)	Sr²⁺ 1,16 (6) 1,25 (8) 1,44 (12)	In³⁺ 0,79 (6) 0,92 (8)	Sn²⁺ 1,22 (8)	Sn⁴⁺ 0,69 (6)	Te²⁻ 2,21 (6)	I⁻ 20,6 (6)
Cs⁺ 1,67 (6) 1,74 (8) 1,88 (12)	Ba²⁺ 1,49 (6) 1,56 (8) 1,75 (12)	Tl³⁺ 0,88 (6)				

Atomlar radiusi guruh bo'yicha uyqoridan pastga qarab kamayadi va s- va p- blok elementlarida O'ngdan chapga qarab kamayadi. f-blok elementlarida lantanoidlarga xos siqilish hisobiga kamayadi. Anionlar doim katoionlardan ko'ra katta o'lchamga ega.

B) ionlanish energiyasi

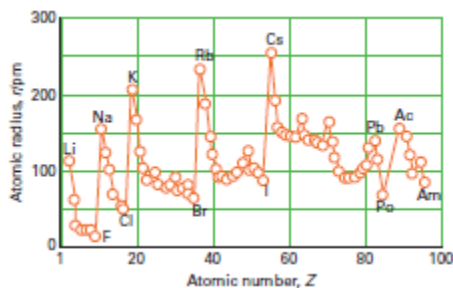
Atomdan elektronning chiqib ketishi ionlanish energiyasi bilan aniqlanadi, atomdan gazsimon holatda elektron uzib chiqarish uchun kerak bo'ladigan minimal energiyaga ionlanish energiyasi deyiladi.



I_1 neytral atomdan bo'sh bog'langan elektronni uzib chiqarish uchun kerak bo'ladigan energiya, I_2 olingan kationdan elektron uzib chiqarish uchun kerak bo'ladigan energiyadir. Ionlanish energiyasi elektronvoltlarda o'lchanadi (eV). 1 eV energiyaga ega elektron 1 Vv potentsiallar farqiga teng maydonda harakat qiladi. 1 eV elektronning energiyasi 96,485 kJ/mol ga teng. Ba'zi elementlarning ionlanish energiyalari 1.6 jadvalda va 6.6-rasmda berilgan.

1.6. jadval. Elementlarning 1 va 2 (ba'zan yana ham uyqori) ionlanish energiyasi (eV)qiymatlari

He 13,60							He 24,59 54,51
Li 5,32 75,63 122,40	Be 9,32 18,21 153,85	B 8,30 25,15 37,93 259,30	C 11,26 24,38 47,88	N 14,53 29,60 47,44	O 13,62 35,11 54,93	F 17,42 34,97 62,70	Ne 21,56 40,96 63,45
Na 5,14 47,28 71,63	Mg 7,64 15,03 80,14	Al 5,98 18,83 28,44 119,96	Si 8,15 16,34 33,49	P 10,48 19,72 30,18	S 10,36 23,33 34,83	Cl 12,97 23,80 39,65	Ar 15,76 27,62 40,71
K 4,34 31,62 45,71	Ca 6,11 11,87 50,89	Ga 6,00 20,51 30,71	Ge 7,90 15,93 34,22	As 9,81 18,63 28,34	Se 9,75 21,18 30,82	Br 11,81 21,80 36,27	Kr 14,00 24,35 36,95
Rb 4,18 27,28 40,42	Sr 5,69 11,03 43,63	In 5,79 18,87 28,02	Sn 7,34 14,63 30,50	Sb 8,64 18,59 25,32	Te 9,01 18,60 27,96	I 10,45 19,13 33,16	Xe 12,13 21,20 32,10
Cs 3,89 25,08 35,24	Ba 5,21 10,00 37,51	Tl 6,11 20,43 29,83	Pb 7,42 15,03 31,94	Bi 7,29 16,69 25,56	Po 8,42 18,66 27,98	At 9,64 16,58 30,06	Rn 10,74
	Ra 5,28 10,15 34,20						

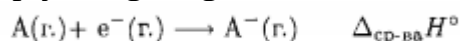


6.6- rasm. Element atom nomeriga mos ravishda birinchi ionlanish energiyasining o'zgarishi.

b) elektronga moyillik energiyasi

Atomga elektron biriktirganda ajraladigan energiya elektronga moyillik energiyasi deyiladi.

Elektronning birikish entalpiyasi gaz fazasida 1 ta elektron birikkanda standart molyar entalpiyaning o'zgarishidir



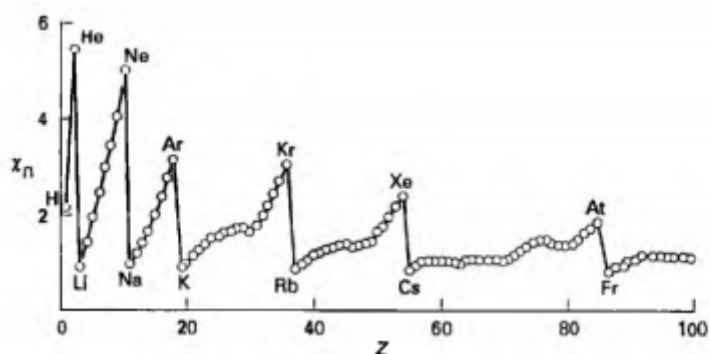
Elektron birikishi ekzotermik yoki endotermik bo'lishi mumkin. Davriy jadvalda ftor bilan yonma-yon turgan elementlar uchun ularning atomlari eng uyori elektronga moyillik energiyasiga ega.

1.7 jadval. Asosiy guruh elementlarida elektronga moyillik energiyasining o'zgarishi(eV larda)

H 0,754							He -0,5
Li 0,618	Be ≤ 0	B 0,277	C 1,263	N -0,07	O 1,461 -8,75	F 3,399	Ne -1,2
Na 0,548	Mg ≤ 0	Al 0,441	Si 1,385	P 0,747	S 2,077 -5,51	Cl 3,617	Ar -1,0
K 0,502	Ca +0,02	Ga 0,30	Ge 1,2	As 0,81	Se 2,021	Br 3,365	Kr -1,0
Rb 0,486	Sr +0,05	In 0,3	Sn 1,2	Sb 1,07	Te 1,971	I 3,059	Xe -0,8

g) elektromanfiylik

Kimyoviy birikma tarkibiga kirganda element atomining o'ziga elektron tortish xususiyati elektromanfiylik deyiladi. Agar element o'ziga elektron tortsa u elektromanfiy deyiladi(masalan ftor atomi). Agar atom elektron bersa, u elektromusbat (masalan ishqoriy metallar) deyiladi. Poling bo'yicha elektromanfiylikni ozgarishi 6.7 rasmda keltirilgan.



6.7-rasm. Poling bo'yicha element atom nomeriga bog'liq ravishda elektromanfiylikni o'zgarishi.

Elementning elektromanfiyligi - kimyoviy birikmalarda atomning o'ziga elektron tortish xususiyatidir. Malliken ta'rifiga ko'ra elektromanfiylik ionlanish energiyasi va elektronga moyillik energiyalarining o'rtachaarifmetik qiymatidir.

d) qutblanuvchanlik

Atomlarning qo'shni ionlarning elektrik maydoni t'sirida egilishi qutblanuvchanlikdir(α).

1.8 jadval. Poling (X_p) va Malliken bo'yicha elektromanfiylikni o'zgarishi (X_M)

H 2,20 3,06							He 5,5
Li 0,98 1,28	Be 1,57 1,99	B 2,04 1,83	C 2,55 2,67	N 3,04 3,08	O 3,44 3,22	F 3,98 4,43	Ne 4,60
Na 0,93 1,21	Mg 1,31 1,63	Al 1,61 1,37	Si 1,90 2,03	P 2,19 2,39	S 2,58 2,65	Cl 3,16 3,54	Ar 3,36
K 0,82 1,03	Ca 1,00 1,30	Ga 1,81 1,34	Ge 2,01 1,95	As 2,18 2,26	Se 2,55 2,51	Br 2,96 3,24	Kr 3,0 2,98
Rb 0,82 0,99	Sr 0,95 1,21	In 1,78 1,30	Sn 1,96 1,83	Sb 2,05 2,06	Te 2,10 2,34	I 2,66 2,88	Xe 2,6 2,59
Cs 0,79	Ba 0,89	Tl 2,04	Pb 2,33	Bi 2,02			

Kursiv yozuvlarda Malliken bo'yicha o'zgarishlar berilgan. Atom yoki ion (ko'pincha anion) agar uni buluti oson deformasiyalansa u uyqori qutblanuvchanlikka ega, shunaqa holat erkin orbitallar uyqori to'ldirilgan orbitallarga yaqin turganida amalga oshadi. Og'ir ishqoriy metallar va galoganlar uyqori polyarizasiyalanish xossaiga ega.

Atom tuzilishi¹²

Fanga uzoq vaqt atomlar bo'linmasdir degan fikr uzoq vaqt hukm surgan. Atomlar mayda qismlarga bo'linmaydi deb hisoblangan. Ayni element boshqa elementlarga aylanmaydi deb qaralgan.

Lekin XIX asr boshlarida ingliz fizigi Dj. Tomson atomning eng kichik bo'lagi elektronni topdi. Elektron atomning eng kichik zarrachasi bo'lib u manfiy zaryadga ega. uning massasi $9,1095 \cdot 10^{-28}$ g ga teng. Uning atom massasi vodorod atomining massasidan 1843 marta kichik. Elektronning zaryadi -1.

Elektronlar manfiy zaryadlangan atomlar esa elektroneytral. Demak atomlarda musbat zaryadlangan zarrachalar ham bor. Atomlar yana ham kichik zarrachalardan iborat ekanligi radioaktivlik hodisasi ochilgandan so'ng aniqlandi/ Radioaktivlik hodisasi 1896 y. Fransus olimi Anri Bekkerel tomonidan ochildi. U uran va uning birikmalarini ko'zga ko'rinmas nurlar tarqatishini aniqladi.

Hozirgi paytda uch xil radioaktiv nurlar borligi aniqlangan. Bular α , β va γ nurlardir. bu nurlar magnit maydoni ta'sirida 3 qismga ajraladi.

α - nurlar magnit maydonida manfiy plastinkaga qarab og'adi, demak ular musbat zaryadlangan. Har qausi α - zarracha gelyi atomlaridan 2 ta elektron yoqolishidan hosil bo'lishi aniqlangan. Shuning uchun ularning zaryadi +2 atom massa gelyning atom massasiga tengdir.

¹² H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir", 2011.520 b.

α –zarrachalar havodagi elektronlarni biriktirib geliy atomlariga aylanadi. β - nurlar elektronlar oqimidan iboratdir. Ular magnit maydonida musbat qutbga qarab og'adi.ularning harakat tezligi 200000 km| sek/ni tashkil etadi.

γ - nurlar qisqa elektromagnit to'lqinlaridan iborat.Ular zaryadga ega emas.Radioaktiv bo'linish o'z o'zidan katta miqdorda energiya chiqishi bilan boradi.

Atomning yadroviy tuzilishi

Birinchi atom tuzilishi to'g'risidagi nazariya 1903 y. ingliz olimi Tomson tomonidan yaratildi.Bu nazariya ion-elektron yoki statik nazariya deyiladi.Tomson nazariyasiga ko'ra atom musbat zaryadlangan doira bo'lib, bu zaryadni ichida doimo elektronlar tebranib turadi.Ana shu atomning musbat zaryadlangan qismi atomning butun qismini egallab turadi.

Lekin 1911 yilda ingliz fizigi Ernest Rezerford dinamik yoki atom tuzilishini yadroviy nazariyasini yaratdi.

Rezerford yupqa metall plastinkadan α - zarrachalarni o'tishini o'rgandi, bunda α -zarrachalarni bir qismini o'z-o'zidan ma'lum burchakka og'ishini topdi.Bu hodisa α - zarrachalarni tarqalishi hodisasi sifatida dunyoga mashhur.Bunday jarayonni Tomson nazariyasi yordamida tushuntirib bo'lmaydi.Chunki o'rtada musbat zaryadni toplanishi musbat zarrachalarni yo'nalishini o'zgartirishga qodir emas.Shu tufayli Tomson nazariyasidan voz kechishga to'g'ri keldi.

E.Rezerford α - zarrachalarni og'ishini tushuntirish uchun atomning planetar modelini yaratdi.Bu nazariyaga ko'ra atom juda kichik o'lchamga ega bo'lgan yadroga ega.Yadroda atomning butun massasi toplanagan.Yadro atrofida manfiy zaryadlangan elektronlar aylanadi.Markazdan qochma kuchlar elektronlarning yadroga tortilishiga qarshilik ko'rsatadi.

Atomning o'lchami 10^{-11} m, yadroning o'lchami bo'lsa 10^{-16} m atrofida.Ko'rinib turibdiki yadro atomga nisbatan 100000 marta kichik.Shuning uchun ham α -zarrachalar yupqa metall plastinkadagi yadrolar orasidagi masofadan o'tib ketadi va u o'z yo'nalishini o'zgartirmaydi.Agar α -zarrachalar yadrolarni yaqinidan o'tsa ular og'adi. α -zarrachalar yadrolar mavjudligini isbot etmay ularning zaryadini aniqlashga imkon beradi. Elementlarning davriy jadvaldagi tartib nomeri yadrodagi protonlar sonini hamda yadro atrofida aylanuvchi elektronlar sonini ko'rsatadi.

1913 y. Rezerfordning o'quvchisi ingliz olimi Mozli rentgen nurlarining spektrini tekshirib,element tartib nomeri bilan rentgen nurlarini to'lqin uzunliklari orasida bo'g'lanish borligini aniqladi:

$$\nu = A(z-b)$$

Bu yerda z elementning tartib nomeri; A , b o'zgarmas sonlar; ν - rentgen nurining to'lqin uzunligi.

Mozli formulasi asosida rentgen nurining to'lqin uzunligini o'lchab elementning tartib nomerini topish mumkin.

Mozli qonuni D.I.Mendeleev elementlarni davriy jadvalga to'g'ri joylashtirganini ko'rsatadi.

Rentgen nurlari spektrini o'rganish asosida $z=72$ Re elementi ochilgan.

Mozli qonuniga ko'ra elementning tartib nomeri bu oddiy nomerlash emas balki atomning musbat zaryadini qiymatini ko'rsatar ekan, atomning asosiy xossalari uning yadro zaryadiga bo'g'liqdir.

Masalan, ${}_{11}\text{Na}^{23}$ natriy atomida elektronlar 11 va protonlar 11. Protonlar va neytronlar bir zarracha nuklonlarning ikki holatini ko'rsatadi.

Protonning massasi 1,0073 u.b. ga teng bo'lib, uning zaryadi +1 ga teng. Neytronning massasi 1,0087 u.b.ga teng, uning zaryadi nolga teng.

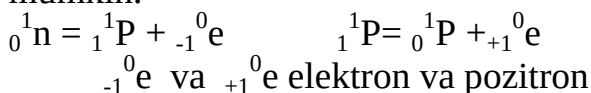
Neytron ochilgandan so'ng 1932 y. sovet olimlari Gapon va Ivanchenko yadro tuzilishini proton-neutron nazariyasini yaratdilar. Bu nazariyaga ko'ra yadroda protonlar va neytronlar turadi.

$$N = A - Z$$

N- atomdagi neytronlar soni. A-elementning atom massasi. Z-elementning tartib nomeri.

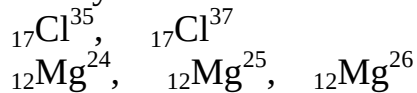
Yadroda protonlar va neytronlarni ushlab turuvchi kuchlar yadro kuchlari deyiladi. Ular juda qisqa masofada tasir etadi (10^{-16} m).

Yadroga protonlar neytronlarga yoki teskari jarayon sodir bo'lishi mumkin.

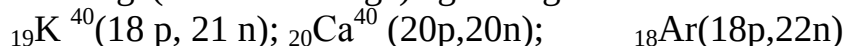


Izotoplar, izobarlar va izotonlar

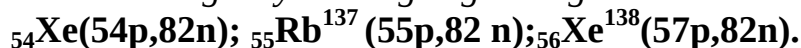
Yadro zaryadi bir xil lekin atom massasi turlicha bo'lgan atomlar to'plami izotoplar deyiladi. Bu zarrachalar tarkibida neytronlar soni har xil bo'ladi.



Har xil sondagi protonlar va neytronlarga, lekin bir xil sondagi nuklonlarga (atom massasiga) ega bo'lgan zarrachalar izobarlar deyiladi.



Bir xil sondagi neytronlarga ega bo'lgan zarrachalar izotonlar deyiladi.



Atomlar spektri

Atomning yadroviy tuzilishi modda tuzilishini bilishda muhim qadam hisoblanadi. Rezerford nazariyasi ikki qarama-qarshilikka ega:

- bu nazariya atomning barqarorligini tushuntura olmadi. Musbat zaryadlangan yadro atrofida aylanayotgan elektron elektromagnit to'lqinlari tarqata borib o'z energiyasini yo'qota borishi buning natijasida elektron borgan sari yadroga yaqinlasha boradi. U hamma energiyani yo'qotgandan so'ng yadroga qulashi kerak. Ammo atomlar cheksiz uzoq vaqt barqaror va buzilmasdan tura oladi.
- atomni Rezerford bo'yicha tuzilishi atom spektrlari to'g'risida noto'g'ri xulosalar chiqarishga olib keladi. Yadro atrofida aylanayotgan elektron yadroga yaqinlashib o'zining harakat tezligini doim o'zgartirib borishi kerak. Elektron tarqatayotgan nurning to'lqin chastotasi uning aylanish chastotasiga bog'liq va uzluksiz o'zgarib

borishi kerak. Demak, atomlar tomonidan tarqatilayotgan nur uzluksiz spektrga ega bo'ladi.

Shunday qilib, Rezerford nazariyasi atomlarning barqarorligi va atomlar spektrini uzlukli tabiatini tushuntirib bera olmadi.

Ma'lumki qattiq modda yoki suyuqlik tomonidan tarqatilgan nur uzluksiz tabiatga ega. Cho'g'lantirilgan gazlar va bug'larning spektri aniq to'lqin uzunligiga ega bo'ladi, bular qora chiziqli bilan bir-biridan ajralgan bo'ladi. Masalan kaliyning atom spektrida uchta chiziqli bor: 2 qizil va 1 binafsha. Bunday spektrlar chiziqli spektrlar deyiladi va ular har bir element uchun xarakterli bo'ladi.

Nurning kvant nazariyasi

Nemis fizigi Maks Plank 1920 y. da qizdirilgan moddaning nur chiqarish xossasini, moddalar tomonidan nur chiqarilishi va yutilishi uzun – uzun, y'ani diskret holda sodir bo'ladi deb baholadi.

Bunday holda nur energiyasi (E) nur chastotasi (ν) bilan quyidagicha bog'langan:

$$E = h \cdot \nu$$

Bu formula Plank formulasi deyiladi. h -proporsionallik koeffisienti yoki Plank doimiysi uning qiymati $6,626 \cdot 10^{-34}$ J/Sek.

1905 y. da Albert Eynshteyn fotoelektrik effektini o'rganish jarayonida elektromagnit to'lqinlari (nuri) kvantlar holida, nurlanish bu fotonlar holatida tarqalishini aniqladi. Bundan yorug'lik to'lqinlari zarrachalar oqimi ekan degan muhim xulosaga keldi. Fotonlarning energiyasi Plank formulasi orqali aniqlanadi. Nurning kvant nazariyasidan fotonlar bo'linmaydi degan xulosa chiqadi. Ular fotografik qog'ozda iz qoldiradi va zarra xossasini namoyon etadi. Foton korpuskulyar va to'lqin xossasiga ega bo'lib bu holat yorug'lik nurining interferensiyalanishi va difraksiyalanishida o'z aksini topadi. Demak, fotonga ham korpuskulyar ham to'lqin xossasi tegishlidir.

Elektron qavatlarining Bor nazariyasi bo'yicha tuzilishi

Daniyalik fizik Nils Bor o'z nazariyasida atomning yadro modelidan, nurlanishning kvant nazariyasi va nurlanishning uzluksizlik tabiatini hisobga olgan holda quyidagi xulosani chiqardi.

Atomdagi elektronlarning energiyasi uzluksiz o'zgarishi mumkin emas, ularning energiyasi uzlukli o'zgaradi. Shuning uchun atomda har qanday energetik holatlarda elektronlar bo'lmasdan, faqat "ruxsat etilgan" energetik holatlarda bo'ladi. Atomdagi elektronlarning energetik holatlari kvantlangan. Bir "ruxsat etilgan" orbitaldan ikkinchisiga sakrash bilan o'tiladi.

Bor nazariyasi quyidagi postulatlardan iborat:

1. Elektronlar yadro atrofida har qanday orbitalar bilan emas, ma'lum aylanma orbitalar bilan aylanadi. Bu orbitalar "ruxsat etilgan" orbitalar deyiladi.
2. "Ruxsat etilgan" orbitalar bo'yicha harakatlanishda elektronlar nur tarqatmaydi.
3. Elektronlar bir "ruxsat etilgan" orbitaldan ikkinchisiga o'tishda nur tarqatadi. Bu elektromagnit kvanti energiyasi atomning oxirgi holatdan boshlang'ich holatga o'tgandagi energiyalari farqidan topiladi.

$$h\nu = E_2 - E_1$$

E_2 va E_1 atomdagi turli energetik holatlardagi energiyalar farqi.

Bor nazariyasini ko'p yutiqlari bilan bir qatorda o'ziga xos kamchiliklari ham bor edi. Masalan bir "ruxsat etilgan" orbitaldan ikkinchisiga o'tishda qayerda bo'ladi. Shuningdek, Bor nazariyasi hatto vodorod spektrini ravshanlik sababini tushuntirib bera olmadi.

Kvant mexanikasining nazariy asoslari

1924 y.da fransuz fizigi de- Broyl korpuskulyar to'liq dualizmi nafaqat fotonlar uchun, balki elektron uchun ham o'rinli degan fikrni ilgari surdi. Ma'lum massa va tezlikka ega elektron uchun u quyidagi formulani taklif etdi.

$$\lambda = h/m \cdot v$$

m –elektronning massasi va v - harakat tezligi.

Mikrojislarning ikki yoqlama xossalarini 1927 y.da Verner Geyzenberg tomonidan ta'riflangan noaniqsizlik prinsipi tushuntiradi.

Mikrojislarning tezligi (yoki impulsi $p=m \cdot v$) va fazoviy holatini (koordinatlarini) bir paytni o'zida aniqlash mumkin emas. Bu noaniqsizlik prinsipi quyidagicha formulaga ega:

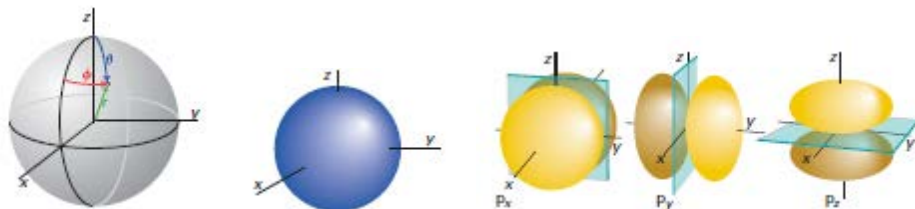
$$\Delta q \Delta v \geq h/m$$

Holat noaniqsizligi (Δq) va tezlik noaniqsizligi ko'paytmasi h/m dan kichik bo'lishi mumkin emas. Noaniqsizlik prinsipi mikrojislarning uchun butunlay boshqacha qonunlar qo'llanishini ko'rsatadi.

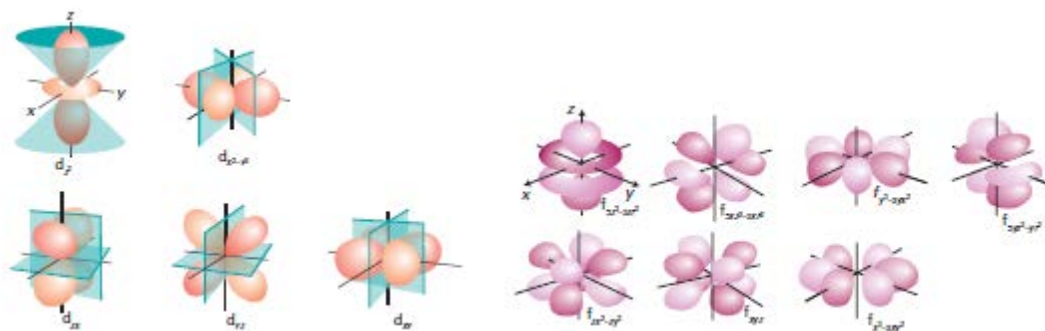
Elektron bulut

Kvant mexanikasida elektronning atomdagi holati elektron bulut orqali ko'rsatiladi. Bunday bulut yadro atrofidagi elektron bulut zichligiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Atomdagi elektronning harakati to'liq tabiatiga ega bo'lgani uchun, kvant mexanikasida u to'liq funksiyasi bilan tasniflanadi. Bu to'liq funksiyasi elektronga tegishli fazoviy koordinatlarini ko'rsatadi. To'liq funksiyasini qiymati $\psi=f(x,y,z)$ ga teng, bu yerda x,y,z koordinata nuqtalari.

To'liq funksiyasini kvadrati (ψ^2) atomlararo fazoda elektronning bo'lish ehtimolligini ko'rsatadi. Yadro atrofida 90% elektronning bo'lish ehtimoli bo'lgan fazo orbital deyiladi. Atomdagi elektronnin bo'lish ehtimolligini hisoblash va uni energiyasi bilan bog'lanishni topish ancha murakkab vazifa bo'lib u Shredinger tenglamasi orqali yechiladi. Elektron bulutlarning shakllari 6.9-6.10 rasmlarda keltirilgan.



6.9- rasm. S- va p- orbitallarning chegara sirti.



6.10-rasm. d- va f-orbitallarning chegara sirtlarini ko'rinishi.

Shredinger tenglamasi

1926 y.da Ervin Shredinger kvant mexanikasida katta ahamiyatga ega bo'lgan tenglamani yaratdi. Tenglama to'liq funksiyasi bilan elektronning fazoviy koordinatalari ,potensial energiyasi va umumiy energiya orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. E. Sredinger tenglamasi quyidagicha:

$$\nabla^2 \psi + 8\pi^2 m/h^2 (E-U) \psi = 0$$

Bu yerda $\nabla^2 \psi = \partial^2 \psi / \partial x^2 + \partial^2 \psi / \partial y^2 + \partial^2 \psi / \partial z^2$ to'liq funksiyasini x,y,z koordinatalar bo'yicha ikkinchi tartibli hosilasi. m-elektronning massasi; E- umumiy energiya zahirasi; h-Plank doimiysi.

Kvant sonlar

Atom orbitalarni to'la tasniflash uchun kvant sonlar to'plami qabul qilingan. Kvant sonlarga: **n** –bosh kvant son; **l**-orbital kvant son;

m_l -magnit kvant son: **S**- spin kvant son kiradi.

1. Bosh kvant son (n) harfi bilan belgilanadi. elektronning umumiy energiya zahirasi va energetik pog'onaning nomerini ko'rsatadi. Odatda bosh kvant son butun sonlar to'plamidan iborat. Haqiqatda bosh kvant son 1 dan 7 gacha bo'lgan sonlar to'plamidan iborat. Bosh kvant son qiymati ortgan sari elektronning umumiy energiya zahirasi ortib boradi.

2. Orbital kvant son l harfi bilan belgilanadi. Orbital kvant sonining qiymati 0 dan boshlanib bosh kvant sonidan bir qiymat kam qabul qiladi. $l = n-1$

n 1 2 3 4 5 6

l 0 1 2 3 4 5

Belgisi **s p d f g h**

Orbital kvant soni elektron bulut shaklini elektron bulut o'lchamini ko'rsatadi. n=1 va l=0 yozuv elektron bulut shakli shar holatda ekanligini va elektron pog'onalar soni 1 tengligini ko'rsatadi.

3. Magnit kvant soni m harfi bilan belgilanadi. Elektron bulutlarni fazodagi vaziyatini ko'rsatadi. Magnit kvant soni qiymati orbital kvant soniga bog'liq. $m = 2l+1$

Elektronlar	Orbital Kvant Soni	Magnit kvant soni	Orbitallar Soni(ayni uchun) <i>l</i>
s	0	0	1

p	1	+1,0,-1	3
d	2	+2,+1,0,-1,-2,	5
f	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3	7

Magnit kvant soni qiymati 0 ni qabul qilgan holda butun sonlar to'plamidan iborat. Uni qiymati $\pm$ qiymatlar to'plamidan iborat bo'ladi ($m=0,\pm 1,\pm 2,\pm 3,\pm \dots$).

4. Spin kvant soni s harfi bilan belgilanadi (spin- urchug'). Elektronning o'z o'qi atrofida aylanish yo'nalishini tasniflaydi. Uni qabul qiladigan qiymatlari ikkita $+\frac{1}{2}$ va $-\frac{1}{2}$.

Pauli prinsipi

Atomdagi elektronlarni holati ana shu 4 la kvant son bilan tasniflanadi. Wolfgang Pauli (1925 y.) prinsipiga ko'ra to'rttala kvant soni bir xil bo'lgan ikkita elektron bo'lishi mumkin emas.

Atomdagi elektronlarning holati to'rttala kvant soni bilan tasniflanishi mumkin (s, p, d, f). Ular elektronning spini, energiyasi, fazodagi elektron bulutning hajmi va shakli hamda yadro atrofida bo'lish ehtimolligini ko'rsatadi.

Atomning bir kvant holatdan ikkinchisiga o'tishida kvant son o'zgarib, elektron bulut o'z tuzilishini o'zgartiradi. Bunda atom energiya kvantlarini yutadi yoki chiqaradi.

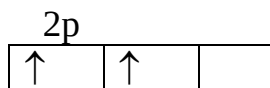
Masalan, birinchi energetik pog'onadagi vodorod atomida mavjud elektronlarning kvant sonlarini topamiz. Birinchi pog'onada eng ko'pi bilan 2 ta elektron bo'lishi mumkin. Bu holat uchun bosh kvant son $n=1$, $l=0$, $m=0$ va spin kvant soni $s=+\frac{1}{2}$ ga teng.

Shuning uchun ham vodorod atomi elektron formulasi $1s^1$.

Geliy atomi uchun yadro atrofida ikkita elektron aylanadi. $n=1$, $l=0$, $m=0$ elektrolardan biri uchun spin kvant soni $+\frac{1}{2}$ ga va ikkinchisi uchun $-\frac{1}{2}$ ga teng. Geliyning elektron formulasi $1s^2$.

Ikkinchi davr elementlari uchun bosh kvant son qiymati 2 ga teng. Bu davrda elementlar litiydan boshlanib neongacha davom etadi. Litiy uchun elektron formula $1s^2 2s^1$. Bu elementdagi tashqi qavatdagi elektron uchun $n=2$, $l=0$, $m=0$, $s=+\frac{1}{2}$ ga teng.

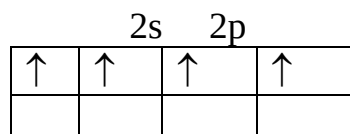
Berilliyning elektron formulasi $1s^2 2s^2$. Bor p-elementlar qatoriga kirgani uchun uning elektron formulasi $1s^2 2s^2 p^1$. Tashqi qavatdagi p-elektron uchun $n=2$, $l=1$, $m=0$, $s=+\frac{1}{2}$ ga teng. Uglerodning elektron formulasi $1s^2 2s^2 2p^2$. Uglerodning p-pog'nachasidagi elektronlar 2 ta:



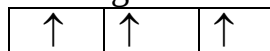
Bu elektronlar uchun $n=2$, $l=1$, $m=0$ yoki $m=-1$ va $s=+\frac{1}{2}$. Uglerodning toq elektronlari soni 2 ta. Shuning uchun ham uning valentligi 2ga teng.

Gund qoidasi. Yadro zaryadi ortishi bilan elektronlarning kvant yacheykalarga to'ldirish spin kvant sonining qiymati maksimal bo'lish tartibida amalga oshiriladi. Shu qoida 2p holatda elektronlarning joylanishida o'z aksini topgan.

Uglerodga ma'lum energiya berilsa u qo'zg'algan holatga o'tib uning valentligi 4 ga teng bo'ladi.

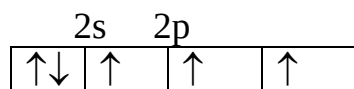


Azotning elektron formulasiga ko'ra $1s^2 2s^2 2p^3$.

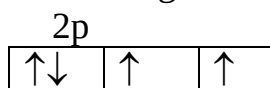


Tashqi qavatdagi elektronlar uchun $n=2$, $l=1$, $m=0, -1, +1$ uchta qiymatga ega. Gund qoidasiga ko'ra uchala elektron uchun ham $S = +1/2$. Chunki elektron bulutlarning fazoviy holatlari uchta.

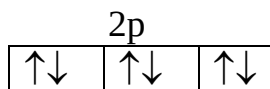
Azotdagi toq elektronlar soni 3 ta. Agar 2s va 2p –pog'onachalar hisobga olinsa eng ko'p valentlik imkoniyati 4 ga teng bo'ladi. Shuning uchun azotning valentligi 5 bo'lishi mumkin emas.



Kislorod quyidagicha elektron formulaga ega bo'lib $1s^2 2s^2 2p^4$. Kisloroddagi to'rtinchi elektron faqat spin kvant soni bilan farq qiladi. Kislorodda toq elektronlar soni ikkita, shuning uchun uning valentligi doimiy bo'lib ukkiga teng.



Ftorning elektron formulasi $1s^2 2s^2 2p^5$. Ftor atomining tashqi pog'onasidagi toq elektronlar soni bitta. Ftor doimiy 1 valentli. Ikkinchi davrning oxirgi elementi neon. Uning elektron formulasi $1s^2 2s^2 2p^6$.



2 davrda 8 ta element bor. Ulardan 2 tasi s- element. 5 –element B dan 10- element Ne gacha p-pog'onacha to'lgani uchun ular p-elementlar qatoriga kiradi.

Atomning elektron pog'onasida joylashgan elektronlar soni quyidagicha topilishi mumkin:

$$N_n = 2 \cdot n^2$$

Birinchi energetik pog'onada $N_n = 2 \cdot 1^2 = 2$ 2 ta elektron bor. Ikkinchi energetik pog'onada elektronlar soni 8 ta, ulardan 2 tasi s elektronlar 6 tasi p elektronlarga tegishli bo'ladi.

$$N_2 = 8 = 2 \cdot 2^2 = 8$$

3-energetik pog'onada $n=3$, $l=0,1,2$ $m = -3,-2,-1,0,+1,+2,+3$ bo'lgan holatda va $s = +1/2$ yoki $-1/2$ bo'lgan 18 ta elektron bor. Jami elektronlar soni :

$$N_3 = 2 \cdot 3^2 = 2 \cdot 9 = 18$$

$$N_4 = 2 \cdot 4^2 = 2 \cdot 16 = 32$$

Bir pog'onachada joylashgan elektronlar soni:

$$N_l = 2(2l+1)$$

s	2
p	6
d	10

f 14

1- pog'onachada $n=1$ $l=0$ shuning uchun va hokazo:

s- pog'onachada $N_0=2(2\cdot 0+1) = 2$

p- pog'onachada $N_1=2(2\cdot 1+1) = 6$

d- pog'onachada $N_2=2(2\cdot 2+1) = 10$

f- pog'onachada $N_3=2(2\cdot 3+1) = 14$

uchinchi davr Na ($z=11$) boshlanadi. Na va Mg($z=12$) s-elementlar.

$_{11}\text{Na } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

$_{12}\text{Mg } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Al dan boshlab p-pog'onacha to'la boshlaydi.

p-pog'onachaning to'lishi inert gaz Ar(18) gacha davom etadi.

$_{13}\text{Al } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$

$_{18}\text{Ar } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

Agar 2 va 3 davr elementlarining bir xil guruh elementlari solishtirilsa ularning elektron tuzilishlari o'xshash bo'ladi. Demak, elementlarning davriy jadvalda joylanishi ularning atomlarini elektron tuzilishiga mos keladi.

Argonda 3s va 3p energetik pog'onalar elektronlarga to'lgan, lekin 3d pog'ona bo'sh. To'rtinchi davr elementlari argondan keyin keladigan $_{19}\text{K}$ va $_{20}\text{Ca}$ da 3 energetik pog'onaning to'lishi vaqtinchalik to'xtaydi. d pog'onacha o'rniga 4s qavatcha to'la boshlaydi.

$_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$

$_{20}\text{Ca } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

4s pog'onadagi elektronlar 3d pog'onadagiga qaraganda kamroq energiya zahirasi ega. Shuning uchun ham K va Ca da tashqi elektron qavatlarining to'lishi atomning barqaror holatiga mos keladi.

4s pog'onadaga elektronlarni to'ldirish V.M.Klechkovskiy(1900-1972) qoidasiga asoslanib amalga oshirilishi mumkin. Bunda eng asosiy ko'rsatkich bosh(n) va orbital(l) kvant son hisobga olinadi.

Klechkovskiyning I qoidasi. Atomning yadro zaryadi ortishi bilan elektronlarni pog'onachalarga to'ldirish ketma-ketligi bosh va orbital kvant sonlar yig'indisi ($n+l$) ortib borish tartibida amalga oshiriladi. Masalan, kaliy uchun 3d 4s 4p holatlar uchun shu qoida hisobga olinsa 3d holat uchun $n=3$ $l=2$ $n+l=5$. Agar 4s holat amalga oshirilsa $n=4$ $l=0$ $n+l=4$.

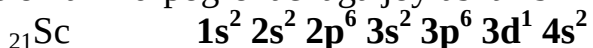
Agar 4p holat to'ldirilsa edi $n=4$ $l=1$ $n+l=5$. Klechkovskiy qoidasiga ko'ra 4s holat uchun $n+l$ qiymati eng kichikligi ko'rinib turibdi.

21 element Scandiy atomining tuzilishi qaralsa, bunda 3d4s4p pog'onachalar to'ldirilishi hisobga olinsa 3d uchun $n=3$ $l=2$ $n+l=5$. 4s po'g'onachaning to'lishi hisobga olindi. 4p pog'onachada bo'lsa $n=4$ $l=1$ $n+l=5$. Demak, $n+l$ 3d holatda ham va 4p holatda ham bir xil qiymatga ega bo'lib qoldi.

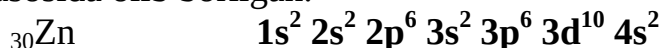
Elektron orbitalarda n qiymati qancha katta bo'lsa elektronning energiyasi shuncha yuqori bo'ladi. Kvant yacheykalarni elektronlar bilan to'ldirish Klechkovckiyi ikkinchi qoidasiga ko'ra olib boriladi.

Klechkovckiyi II qoidasi. Atomning yadro zaryadi ortishi bilan bosh va orbital kvant sonlari bir xil bo'lganda ($n+l$) elektronlarni

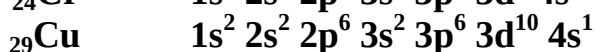
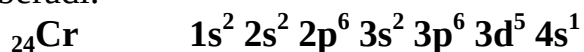
pog'onachalarga to'ldirish bosh kvant sonining qiymati ortib borish tartibida amalga oshiriladi. Sc atomida shu qoida amalga oshirilgan va elektronlarni d-pog'onachaga joylashtirish kerak.



Keyingi keladigan elementlarda elektronlarni to'ldirish yuqoridagi qoida asosida olib borilgan.

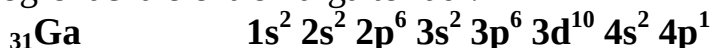


Sc-Zn orasida keladigan elementlar d-elementlar jumlasiga kirib, ularda elektronlarni to'lishi tashqaridan ikkinchi qobiqni joylanishi bilan amalga oshadi. Lekin 24 element Cr va 29 element Cu da bu qoidadan chetlanish ro'y beradi. Xrom va mis atomlarida elektronlarning 4s holatdan 3d holatga sakrashi ro'y beradi.

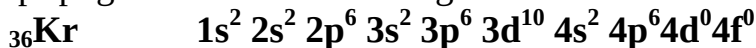


Xrom va misning bunday holati pog'onachalardagi elektronlarning s-dan d-ga o'tishida yuqori energetik barqaror holatga o'tishi bilan tushuntiriladi. Atomning ayni holatga o'tishida kamroq energiyali holatga o'tish kuzatiladi.

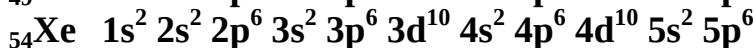
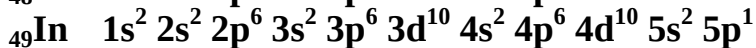
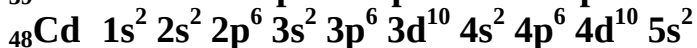
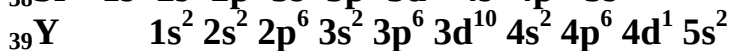
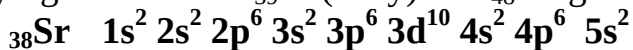
31 element Galliy p-elementlar qatoriga kiradi. Shu tufayli galliyda p-pog'onacha elektronlarga to'ladi:



p- pog'onachani to'lishi Kr gacha davom etadi.



Beshinchi davr elementlari ${}_{37}\text{Rb}$ va ${}_{38}\text{Sr}$ s-elementlar qatoriga kiradi. Ularning atomlari quyidagi tashqi elektron konfiguratsiyaga ega: $5s^1$ va $5s^2$. Keyingi elementlar ${}_{39}\text{Y}$ (ittriy) dan ${}_{48}\text{Cd}$ gacha davom etadi.

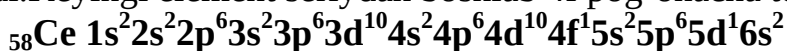


Oltinchi davr elementlari Cs va Bariydan boshlanib ular s-elementlarga kiradi.

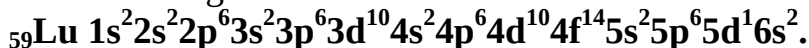
6 davr elementlari $2s^1$ (Cs, Ba) boshlanadi. Bularda orbitallar $n+1$ ortib borish tartibida to'lib boradi. Bu elementlar tashqi elektron konfiguratsiyasi: $6s^1$ va $6s^2$. 6 davrning 3 guruh elementi qatoriga La kiradi. Bu element lantanoidlar qatorini hosil qiladi.



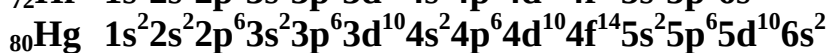
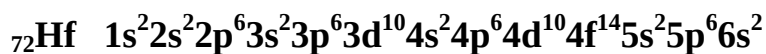
Lantanda 4f pog'onacha to'lishi kerak edi. Bu chetlanish vaqtinchalik sodir bo'ladi. Keyingi element seriydan boshlab 4f pog'onacha to'la boshlaydi:



Ushbu tartib Lu gacha davom etadi:

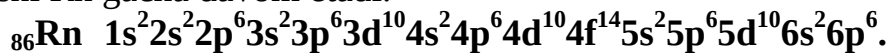


72 element Gafniy d-element qatoriga kiradi. Hf dan Hg gacha d-pog'onani elektronlarga to'lishi amalga oshadi:

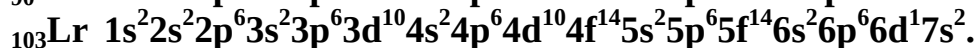
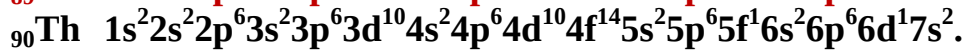
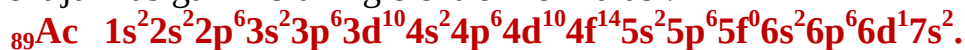


Tl dan boshlab 6p-pog'onani elektronlarga to'lishi ro'y beradi.

${}_{81}\text{Tl} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$ Bu pog'onachani to'lishi Rn gacha davom etadi.



Yettinchi davr elementlari Fr va Ra s-elementlar hisoblanadi. Bu elementlar eng tashqi elektron konfiguratsiyalari $7s^1$ va $7s^2$. 89 element Ac da lantanga o'xshash vaqtinchalik d- pog'onachani elektronlarga to'lishi sodir bo'ladi. Toriy f- element jumlasiga kirib uning elektron formulasi:



Shunday qilib 10 ta elementda elektronlar ko'chishi kuzatiladi (${}_{24}\text{Cr}$, ${}_{29}\text{Cu}$, ${}_{41}\text{Nb}$, ${}_{42}\text{Mo}$, ${}_{45}\text{Rh}$, ${}_{47}\text{Ag}$, ${}_{78}\text{Pt}$, ${}_{79}\text{Au}$), 1 ta elementning tashqi qavatida elektron qolmagan (${}_{46}\text{Pd}$). 104 elementdan 109 elementgacha hozirgi paytda o'rganilgan. Ular d-elementlar qatoriga kirib radioaktiv elementlardir.

Atomlar davriy xossalari

Elektronlar ham to'liq ham zarra xossaga ega bo'lgani uchun atomning aniq o'lchamini topish qiyin. Atomning absolyut chegarasini topib bo'lmaydi. Hisoblarda effektiv yoki ayni lahzadagi o'zgaruvchi atom radiusidan foydalaniladi. Atomning radiusi eng muhim kattaliklardan biridir. Atomning radiusi qancha katta bo'lsa uning tashqi elektroni shuncha bo'sh bog'langan. Davrda atomning radiusi chapdan o'ngga qarab kamayadi. Guruhlarda bo'lsa yuqoridan pastga qarab ortadi.

Ionlanish energiyasi(I). Atomdan 1 ta elektron uzib chiqarish uchun kerak bo'ladigan energiyaga ionlanish energiasi deyiladi. Davrda ionlanish energiasi chapdan o'ngga qarab ortib boradi. Guruhda yuqoridan pastga qarab ionlanish energiyasi kamayadi.

Elektonga moyillik energiyasi(E). Atomga 1 ta elektron biriktirganda ajraladigan energiyaga aytiladi. Elektonga moyillik energiyasining qiymati ionlanish energiyasiga o'xshash bo'ladi.

Elektromanfiylik(X=I+E). L. Poling taklifiga ko'ra atomning o'ziga elektron tortish xususiyatiga elektromanfiylik deyiladi. Li ning elektromanfiyligi 1 deb qabul qilingan. Ftorning nisbiy elektromanfiyligi 4,1 ga teng. Bu nisbiy elektromanfiylikni ko'rsatadi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaqov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "Ozbekiston", 2002.
5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб. для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
10. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar:

- 1.Atom tuzilishi.Atomning yadro modeli.
- 2.Izotop,izobar, izotonlar. Nurning kvant nazariyasi.
- 3.Bor nazariyasi bo'yicha atomdagi elektron qavatlarini tuzilishi.
4. De-broyl tenglamasi.to'lqin tenglamasi.
5. Elektronlarning atomdagi kvant sonlari(n, l, m, s).
- 6.Pauli prinsipi.
- 7.Hozirgi zamon atom tuzilishi nuqtai nazaridan D.I.Mendeleyevning davriy sistemasi va davriy qonuni.

4- ma'ruza

3.7. Molekula tuzilishi va kimyoviy bog'lanish. Valent boglanishlar usuli. Molekulyar orbitallar nazariyasi. Molekulalar simmetriyasi to'g'risida tushuncha

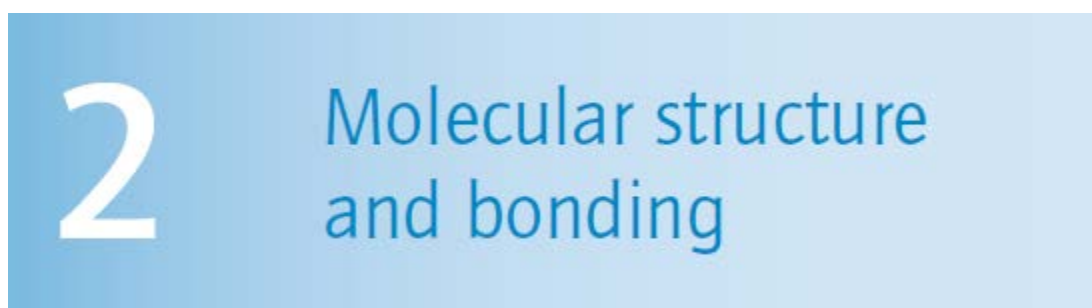
Ma'ruzaning maqsadi: Kimyoviy bog'lanish kimyo fanining nazariy asoslarini tashkil etadi. Shuning uchun ham kimyoviy bog'lanishni bilish mutaxassislik bo'yicha fanlarni puxta egallashga yordam beradi. Ayniqsa dori moddalarning ta'sir qilish mexanizmini tushunish uchun molekuladagi atomlarning bog'lanish tartibini yaxshi tushunish kerak.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Kimyoviy bog'lanish tabiati.
2. Kovalent bog'lanish. kovalent bog'lanish hosil qilish usullari.
3. Bog'ning yo'naluvchanligi va to'yinuvchanligi.
4. Gibridlanish nazariyasi.
5. Markaziy atomdagi bo'linmagan elektronlar juftining molekula tuzilishiga ta'siri.
6. Molekulyar orbitallar usuli.
7. Ikki atomli gomoyadroli birikmalar.
8. Ikki atomli geteroyadroli birikmalar.
9. Ion bog'lanish. Vodorod bog'lanish. Metall bog'lanish.
10. Molekuladagi o'zaro ta'sirlar.

Tayanch so'zlar: kimyoviy bog', valent bog'lanishlar usuli, molekulyar orbitallar usuli, ion bog'lanish, metal bog'lanish, molekularo ta'sirlar.



Molekula tuzilishi va kimyoviy bog'lanish. Valent boglanishlar usuli. Molekulyar orbitallar nazariyasi. Molekulalar simmetriyasi to'g'risida tushuncha¹³

¹³ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 34-57.

Kimyoviy birikmalar elektron tuzilishi va ularning kimyoviy xossalari orasidagi boglanishni bilish noorganik kiyoning ko'pdan ko'p muammolarini echishga yordam beradi. Kovalent bog' ning bo'lingan elektron juftlar bilan bog'lanishi 1916 y. G.N. Luyis tomonidan bayon etilgan.

Hozirgi paytda kimyoviy bog'lanish mohiyati ancha chuqurlashdi (nazariy va amaliy jihatdan), ayniqsa molekulyar orbitallar usulini keng tarqalishi oqibatida kimyoviy bog' yanada keng ishlatila boshlandi.

Luyis strukturalari **Lewis structures**

Luyis taxminicha kovalent bog'ikki atom electron juft hosil bo'lganida ular orasida bog' hosil bo'ladi. Bir juft elektron umumalshsa $A-B$, qo'sh bog'da ikki juft electron umulshsa $A=B$

va uch juft elektrondan $A\equiv B$ hosil bo'ladi. Bog' hosil qilishda qatnashmagan elektronlar bo'limagan yoki erkin elektronlar deyiladi, Bo'linmagan elektronlar jufti atomlar bog'lanishida ishtirok etmasa ham molekulaning shakli va uning kimyoviy xossalari kuchli ta'sir etadi.

7.1. Oktet qoidasi **The octet rule**

Turli tuman molekulalarning hosil bo'lishini oktetlar qoidasi asosida tushuntirishni Luyis aniqladi. Har bir atom qo'shni atom bilan 8 elektronli valent qavat hosil qilishga intiladi.

Bu holat inert gazlar uchun yopiq electron qavat s- va p-orbitallar hisobiga inert gaz konfiguratsiyasiga yetishga asoslanadi. Faqat bitta vodorod atomida s- qavatcha to'lishi uchun 2 ta elektron talab qilinadi.

Oktetlar qoidasi Luyis strukturasi tuzishni eng oddiy usulini ifodalaydi, bunda bog'larning joylanishi va bo'linmagan elektronlar juftini aniq ko'rsatadi. Ko'p holatlarda Luyis strukturalari uch bosqichda yasalanadi:

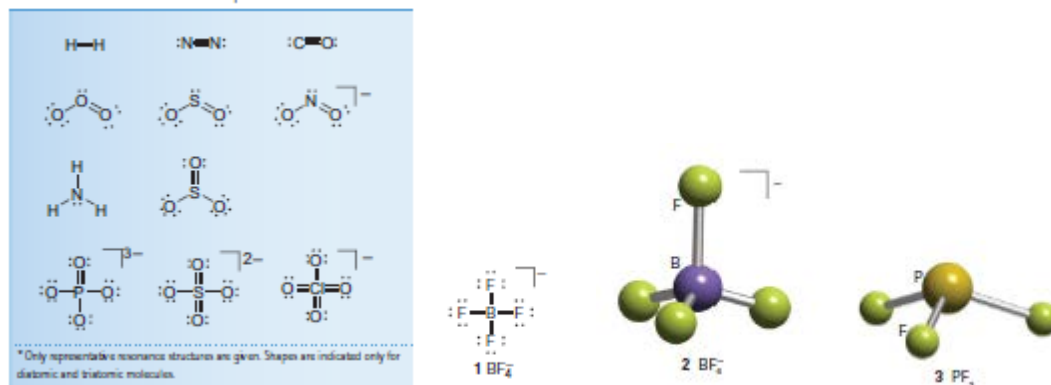
1. Atom tomonidan beriladigan barcha elektronlar qo'shiladi. Har bir atom bog' hosil qilishda o'zining hamma elektronlarini beradi. (masalan. H- 1 ta electron beradi va kislorod bo'lsa $[\text{He}]2s^2 2p^4$ — konfiguratsiya bo'yicha 6 ta electron beradi). Ionning manfiy zaryadi undagi ortiqcha elektronni, har bir musbat zaryad I taga elektronlar kamayishiga mos keladi.
2. Kimyoviy simvollar shunday yozilishi kerakki, ularning joylanishi kimyoviy bog' hosil bo'lganlagani ko'rsatsin. Elektromanfiyligi kam atom molekulada markaziy atom bo'ladi lekin ((masalan, CO_2 yoki SO_4^{2-}), yaxshi ma'lum istisnalar ham bor (ularni ichida H_2O va NH_3).
3. Elektron juftlarni shunday taqsimlash kerakki, atomlar orasida I juft elektron bo'lsin, keyin electron juftlarni qo'shishni davom ettiriladi, agar bo'linmagan elektronlar jufti yoki karrali bog'lar bo'lsa, toki bunda oktet valent elektronlar hosil bo'lgunicha davom ettiriladi. Har bir electron juftni 1 ta bog'ga almashtirish mumkin.

BF_3 elektron tuzulishi(2) va PF_3 uchun Luyis strukturasi keltirilgan



7.1. jadval. Ba'zi oddiy molekullarning Luyis strukturalari

Table 2.1 Lewis structures of some simple molecules*

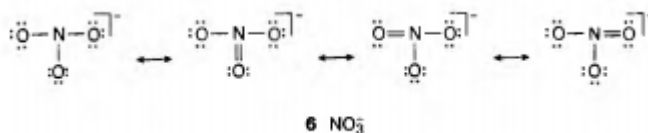


Oktetlar qoidasi 2 va 3 atomli molekullarning tuzilishini to'g'ri ko'rsatadi. Molekulaning geometric shaklini ko'rsata olmaydi. Masalan, BF_4^- ioni haqiqatda tetraedr (2), tekis kvadrat emas, PF_3 molekulasida trigonal piramida shaklda (2).

Kovalent bog' bo'lingan elektronlar jufti hisobiga hosil bo'ladi; atomlar valent qavatni oktetga to'lgunicha davom ettiradi.

NO_3^- ionining rezonans strukturalari (6) da keltirilgan.

Luyis strukturalari orasidagi rezonans molekulaning hisoblangan energiyasini kamayishga olib keladi va bog'larni xarakterini modellaydi hamda bog'ning molekula ichida taqsimlanishiga olib keladi. Bir xil energiyaga ega bo'lgan luyis strukturalari eng kata baqaror rezonans strukturani namoyon etadi.



7.2 Valent qavatchada elektron juftlarning itarilish modeli (VQEJIM) **Valence shell electron pair repulsion (VSEPR) model**

Valent qavatchada elektron juftlarning itarilish modeli (VQEJIM) yoki Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО)] — Luyis fikrlarini kengaytirilgan shaklidir va u ko'p atomli molekullar tuzilishini baholasda juda kerakli bo'lib chiqdi. Bunay qarash 1940 y. N. Sidjbik va G. Payll tomonidan ishlab chiqilgan hamda keyinchalik R. Gillepsi va R. Nayxolm tomonidan hozirgi bosqichga ko'tarilgan.

a) Assosiy shakllar

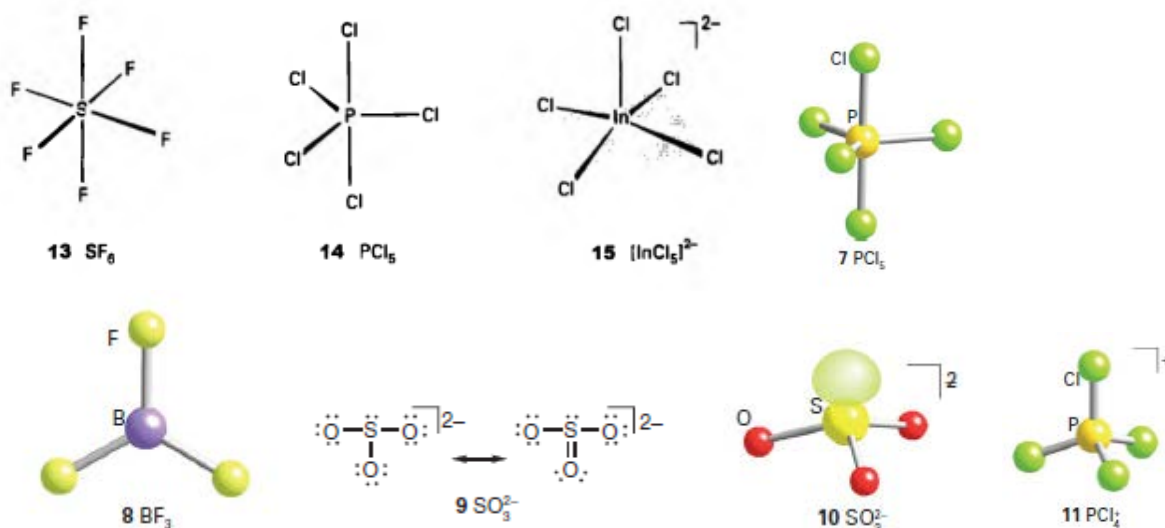
Birinchi taxmin sifatida VQEJIM modelida elektron bulutlarning zichlangan sohada bo'lingan, bo'linmagan, karrali bog'lar bir-biridan ancha uzoqda turib, ularning o'zaro itarilishi juda kam bo'lishi kerak. Misol uchun, 4 ta shunday bulut to'g'ri tetraedrning qirralarida joylashgan, yoki 5 elektron bulut trigonal bipiramida qirralarini egallaaydi (3.6 jadval). Xullas, SF_6 molekulasida markaziy

atom S oltita oddiy bog'ga ega, markaziy atom taxminan (haqiqatda ham) oktaedr shakliga ega (13), PCl_5 melrkulasi bo'lsa 5 ta oddiy bog bilan trigonal bipiramida hosil qilib bog'langan(14)^{14, 15}.

7.2 - jadval. Elektron juftlarning VQEJIM modeli asosida joylanish geomenrik shakli

Elektron juftlar soni	Geometrik shakl
2	Chiziqli
3	Tekis uchburchak
4	Tetraedr
5	Trigonal bipiramida
6	Oktaedr

Elektron bulutlarning uyqori zichlikka ega sohasi(bo'linga va bo'linmagan elektronlar ham) molekulaning shaklini uyzaga kelishida muhim rol o'ynasa ham bunday shakllarning nomi atomlarning joylanish tartibi bilan aniqlanadi.(3.7-jadval).Masalan, NH_3 molekulasito'rtta elektron juftga ega , lekin ulardan bittasi bo'linmagan elektronlar jufti, molekulaning o'zi bo'lsa trigonal piramida shakliga ega. N atomi qirralaridan birida bo'linmagan elektronlar jufti joylashgan. Xuddi shunday suv molekulasi ham elektron juftlarning tetraedrik joylashuviga ega, lekin markaziy atom ikki juft elektronga ega bo'lgani uchun joylashuv burchakli bo'lib qolgan.



VQEJIM modeliga ko'ra karrali bog'lar juda oddiy elektron zichlik uyqori bo'lgan soha deb qaraladi. Ana shu tufayli, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ molekulasi chiziqli tuzilishga

¹⁴ Гиллеспи Р., Харгиттай И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. Пер. с англ.— М.: Мир, 1992

¹⁵ Bader R. F. ИЛ, Gillespie R. J., MacDougall P. J., J. Am. Chem. Soc., 110, 7329 (1998)

ega, chunki uglerod atomlari chiqli joylashgan ikki joyda electron zichligi uyqori bo'lgan sohaga ega. Bunday yondoshuv rezonans nazariyasi duch keladigan qiyinchiliklardan xolidir. SO_4^{2-} ga to'g'ri keladigan ikkita luyis kislotolari (S atomi octet elektronlarga ega va $\text{S}=\text{O}$ da ikkita qo'sh bog' va ikkita oddiy bog' mavjud) taxminan tetraedrik shaklda bo'ladi.

VQEJIM modelida aks etgan holatlar muvaffaqiyat bilan ishlatilsa ham, elektron juftlarning ana shunday joylanishi to'g'risida aniq isbotlar mavjud emas. Buning ustiga asosiy molekulalarning geometrik shakllaridagi holatlar bir munch kam itarilishga ega, atom va molekulalarning umumiy energiyaning kamayishiga olib keladigan boshqacha muqobil holatlari ham mavjud. Misol uchun, kvadrat-piramidal joylashuv trigonal-bipiramidal joylashuvdan ancha kattaroq energiyaga egaligini e'tiborga olamiz (15).

Uyqori elektron zichligini asosiy shaklini to'g'ri oldindan aytish juda oson emas, chunki juda ko'p konformasion holatlar energiyalari bir-biriga yaqin energiyaga ega bolladi. Agar p-blok og'ir elementlai olinsa, bo'linmagan elektronlar jufti mokekulaning shakli kamroq ta'sir etadi. Masalan, SeF_6^{2-} va TeF_6^{2-} ionlari Se va Te ham bo'linmagan elektronlar jufti bo'lishiga qaramasdan oktaedrik tuzilishga ega. Molekulaning geometric shakliga ta'sir etmaydigan bolinmagan elektronlar jufti steoxeometrik inert deb uyritiladi.

VQEJIM modeli elektron bulutlarning uyqori zichlikka ega bo'lgan sohasi bir-biridan imkoni boricha uzoqroq joylanishga intilishni taxminlaydi, molekulalarning geometrik shakli bo'lsa olingan strukturada atomlarning joylanish tartibi bilan belgilanadi.

7.3. Valent bog'lanishlar usuli

Valence bond theory

Valent bog'lanishlar usuli (VBU) Luyis nazariyasini to'lqin mexanikasiga oid holatda qo'llangan birinchi bog'ning kvant-mexanik nazariya edi. Komputlar texnologiyasini rivojlanishi uni molekulyar orbitallar usuli bilan siqib chiqarilishiga olib keldi, lekin VBU terminlari, usulning mohiyati hali ham ishlatiladi.

Vodorod molekulas

Izolirlangan ikkita vodorod atomi uchun ikki elektronli to'lqin funksiyasi quyidagicha yoziladi:

$$\psi = \psi_A(1)\psi_B(2),$$

Bu yerda ψ — ls orbital bo'lib, H atomi uchun J tang. Atomlar biriga yaqilashsa elektron qaysi atomga tegishli bilib bo'lmaydi. Bunda mana bu holat ham o'rinli:

$$\psi = \phi_A(2)\phi_B(1),$$

$\psi = \phi_A(2)\phi_B(1)$, ikkinchi elektron A atomda, birinchi elektron B atomda bo'ladi.

Kvant mexanikasida ikkita to'lqin funksiyasi teng ehtimollikka ega

$$\psi = \phi_A(1)\phi_B(2) + \phi_A(2)\phi_B(1)$$

VBU lida elektron juftning to'lqin funksiyasi molekula alohida fragmentlari tolqin funksiyalarining yig'indisiga teng. Molekulaning potensial energiyasi

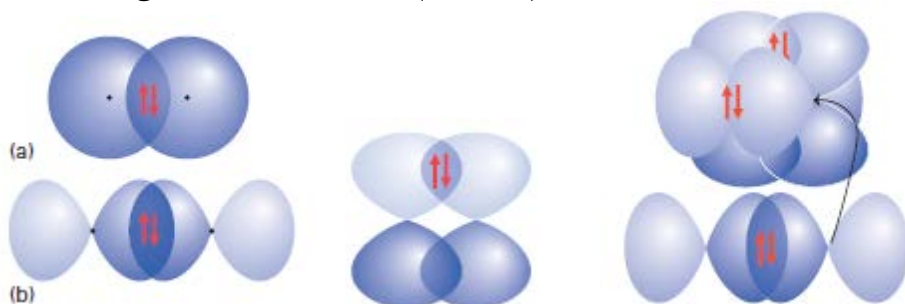
yadrolar aro masofaga bo'liq ravishda molekulyar energiyaning o/zgarishini ko'rsatadi.

7.3. jadval. Molekulaning geometriyasini bayoni

Molekulaning shakli	Molekulalar	Zarrachalar
Chiziqli		HCN, CO ₂
Burchakli		H ₂ O, O ₃ , NO ₂ ⁻
Trigonal bipiramida		BF ₃ , SO ₃ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻
Tekis uchburchak		NH ₃ , SO ₃ ²⁻
Trigonal piramida		
Tetraedr		CH ₄ , SO ₄ ²⁻ , NSF ₂ ^{a)}
Tekis kvadrat		XeF ₄
Kvadrat piramida		Sb(Ph) ₅
		PCl ₅ (r.), SOF ₄ ^{a)}
Oktaedr		SF ₆ , PCl ₆ ⁻ , IO(OH) ₅ ^{a)}

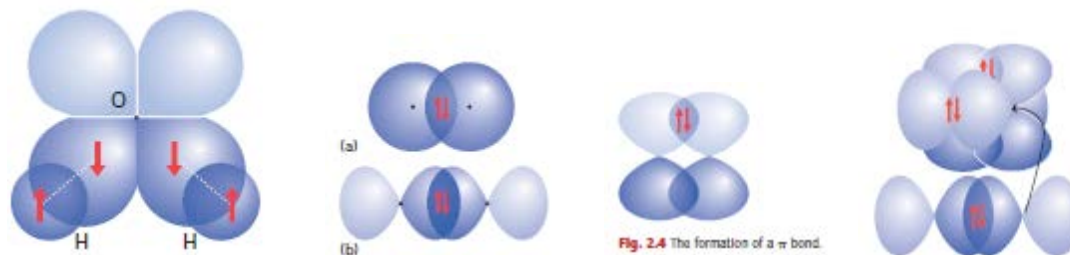
Bir xil yadroli ikki atomli molekullar

Azot molekulasinig tuzilishi har bir atomning electron konfiguratsiyasi sosida qarab chiqiladi. Azot atomi electron konfiguratsiyasi : N 2s²2p_x2p_y2p_z. Bunda σ- va π- bog'lar hosil bo'ladi (3.4-3.5).



7.1- rasm. σ -bog' hosil bolishida ikkita p-orbitalning qoplanishi.

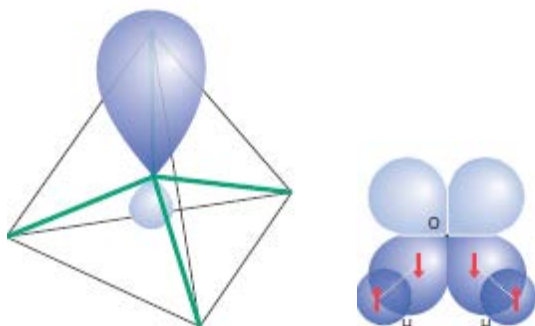
7.2- rasm π -bog'ning VBU hosil bo'lishida ikkita toq elektronlarning bir-birini qoplashi.



7.3- rasm. Azot molekulasining hosil bo'lishini valent bog'lanishlar usuli biln bayon etish: ikkita electron σ - bog' va ikki juft elektron bog' hosil qilgan. Chiziqli molekulalarda x va y ma'lum yo'nalishga ega emas, π bog' silindrik simmetriyaga ega bo'ladi.

a) gibridlanish (c) Hybridization

14(IV) guruh elementlarida AB_4 molekulasida uchta σ -bog' bir xil bo'lib(ular ψ_B u ψ_A $2p$ orbitallardan hosil bo'lgan va 4 σ -bog' boshqacha xarakterga ega. Eksperimental natijalar 4 la bog' bir xil qiymatga egaligini ko'rsatadi(3.4 rasm).

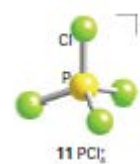
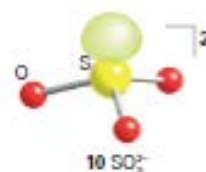
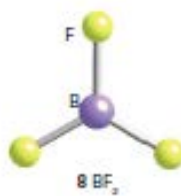
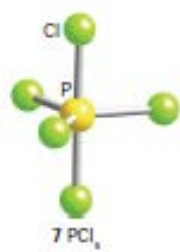


7.4-rasm. To'rtta sp^3 gibrid orbitallarning ko'rinishi. Bog'larning har biri tetraedr qirralariga yo'nalgan.

7.5.Koordinasion songa bog'liq holatda gibridlanish turlari

Table 2.4 Some hybridization schemes

Coordination number	Arrangement	Composition
2	Linear	sp, pd, sd
	Angular	sd
3	Trigonal planar	sp ² , p ² d
	Unsymmetrical planar	spd
	Trigonal pyramidal	pd ²
	Tetrahedral	sp ³ , sd ³
4	Irregular tetrahedral	sp ² d ² , p ³ d, pd ³
	Square planar	p ² d ² , sp ² d
	Trigonal bipyramidal	sp ³ d, spd ³
5	Tetragonal pyramidal	sp ² d ² , sd ⁴ , pd ⁴ , p ³ d ²
	Pentagonal planar	p ³ d ³
	Octahedral	sp ³ d ²
6	Trigonal prismatic	spd ⁴ , pd ⁵
	Trigonal antiprismatic	p ⁴ d ³



7.4. Molekulyar orbitallar usuli **Molecular orbital theory**

H₂ ning molekulyar orbitallari 1 s orbitallardan hosil bo'lgan:

$$\psi_+ = \phi_A + \phi_B$$

Ikkita 1 s orbitallarning hissalariteng bo'lib ($C_A^2 = C_B^2$), lekin koeffisientlar har xil ishoraga ega. ($C_A = 1$, $C_B = -1$):

$$\psi_- = \phi_A - \phi_B$$

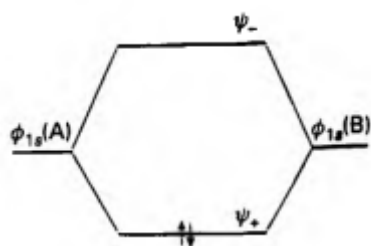
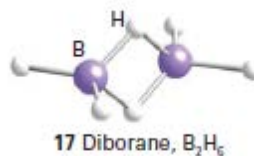
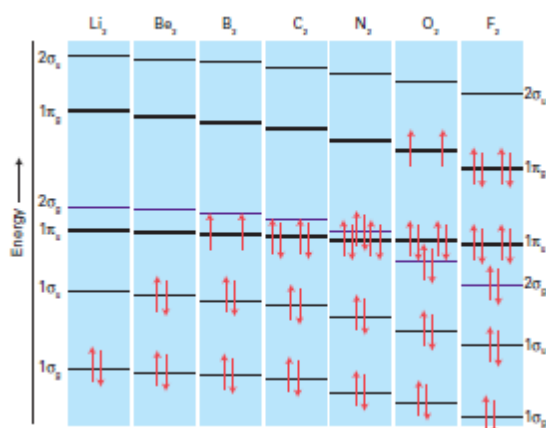
6) bog'lovchi va bo'shashtiruvchi orbitallar

ψ_+ — orbital bog'lovchi orbitaldir. Bu orbital elektronlar bilan band bo'lsa, molekulaning energiyasi izolirlangan atomlardan kichik bo'ladi.

ψ_- — orbital bo'shashtiruvchi orbitaldir (3-11-3.13 rasmlar). Bu orbital elektronlar bilan band bo'lganida molekulaning energiyasi alohida atomlarga nisbatan ancha uyqori bo'ladi.

Pauli prinsipiga ko'ra har qanday molekulyar orbitallarda elektronlar ikkita va ular juftlashgan.

(11). Vodorod molekulasida kichik energiyaga ega, chunki ikkita elektron ψ_+ bog'lovchi orbitallarga joylasgan (3.11 rasm).



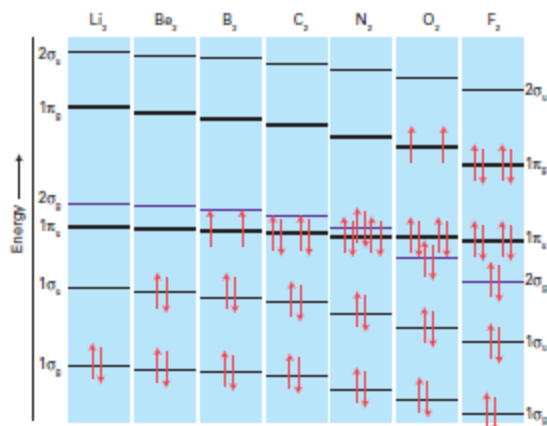
7.5-rasm. Vodorod molekulasining va boshqa o'xshash molekulalarning energetik pog'onalari

7.6-rasm. Bog'lovchi orbitallarning to'lqin funksiyalarini nqo'shilishi.

7.7-rasm. Bo'shashtiruvchi orbitallarning to'lqin funksiyalarini ayrilishi.

3.8. Gomoyadroli ikki atomli molekulalar

Fotoelektron spektroskopiya va kompyuterdagi hisoblar asosida Li_2 dan azotgacha molekulalarinig tuzilishi ko'rsatilgan (7.8- rasm).



7.8- rasm. Li dan azotgacha hisoblash asosida tuzilgan molekulyar orbitallar.

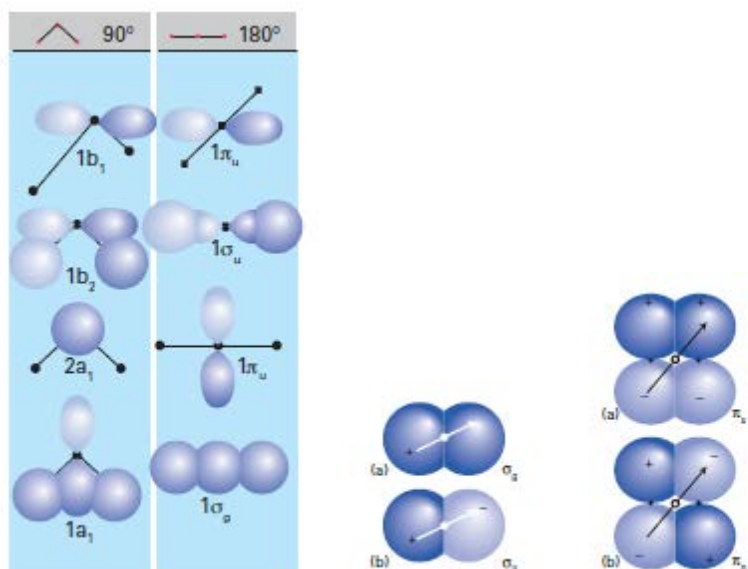
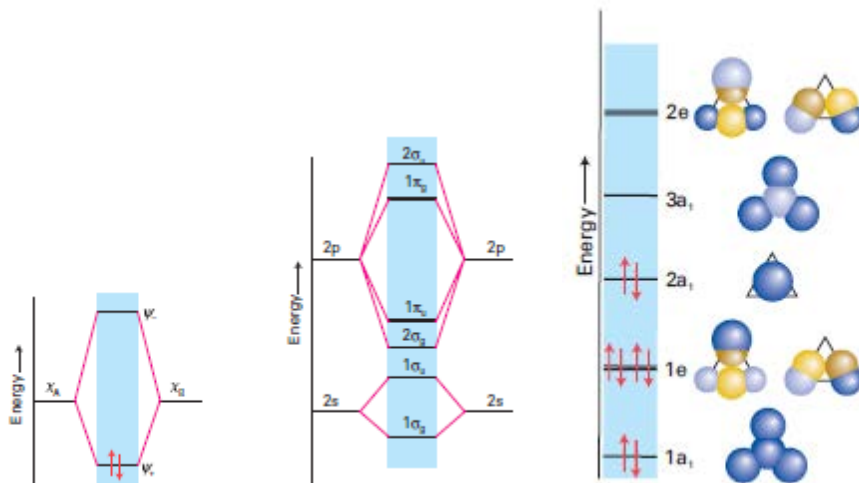


Рис. 7.9. Ikkinchi davr eelementlari uchun gomoyadroli ikki atomli molekulalar uchun MO da elektronlarning taqsimlanishi.



Rasm 7.10. NH_3 molekulasi uchun molekulyar orbitallarda energetik pog'onalarining taqsimlanish diagrammasi

Rasm 7.11. SF_6 uchun energetik pog'onalarda molekulyar orbitallarning ko'rinishi.

7.6-jadval. Bog'lar entalpiyasi qiymatlari

Table 2.8 Mean bond enthalpies, $B/(\text{kJ mol}^{-1})^*$

	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (1) 612 (2) 837 (3) 518 (a)									
N	388	305 (1) 613 (2) 890 (3)	163 (1) 409 (2) 946 (3)								
O	463	360 (1) 743 (2)	157	146 (1) 497 (2)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259	464	523	343	250	212		264		
P	322 (1)									201 480 (3)	
Si	318			466							226

* Values are for single bonds except where otherwise stated (in parentheses); (a) denotes aromatic.

7.5. Molekulalarning simmetriyasi¹⁶

Simmetriya nazariyasi noorganik kimyoda juda katta rol o'ynaydi. Simmetriya molekulaning fizik xossalarini aniqlashga imkon beradi va reaksiyaning mexanizmi to'g'risida xulosa chiqarish imkonini beradi. Simmetriyaning sistematik tahlili guruhlar nazariyasiga asoslangan.

Simmetriya nazariyasi asosida molekula o'zi amalga oshiradigan(masalan ma'lum burchakka burilish) qanaqadir harakat tushuniladi. Bunga suv molekulasini HOH burchagi bissaktrissasi atrofida 180 °S burchakka burilish operatsiyasini olish mumkin . Har bir simmetriya operatsiyasi bilan simmetriya elementi bog'langan- nuqta, chiziqli, tekislik va shularga nisbatan simmetriya operatsiyasi amalga oshiriladi. Eng muhim simmetriya operatsiyalari va ularga mos keluvchi elementlar 4.1 jadvalda keltirilgan. Bu operatsiyada molekulada hech bo'lmasa bitta nuqta o'zgarmay qolishi kerak, shuningdek molekulaning markazi ham o'zgarmay qolishi kerak, shuning uchun ham bu operatsiyalar nuqtalar guruhi simmetriyasi deyiladi.

Birlamchi simmetriya operatsiyasidabutun molekula o'zgarmay qoladi. Har bir molekula hech bo'lmasa shu simmetriyaga ega bo'ladi(ba'zilar faqat shunga ega boladi), shuning uchun hamma molekulalarning simmetriya bo'yicha tasniflash kerak. Suv molekulasining 180 °S burchak bilan bissektressa burchagi HOH bo'yicha burilish o'q bo'yicha ikkinchi tartibli simmetriya C_2 (7.7-jadval). Umuman olganda , aylanish simmetriya operatsiyasi hisoblanib, 360 ° burilganida molekula o' holatiga kelishi kerak.

¹⁶ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

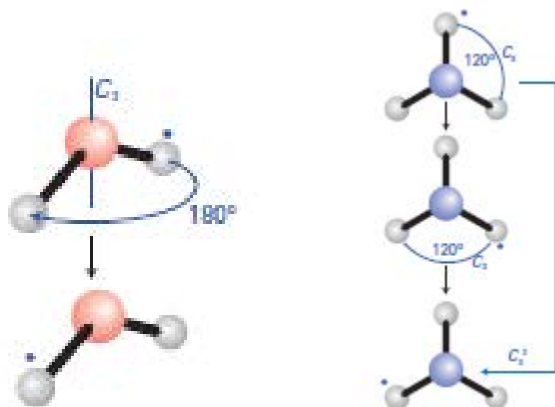
7.7- jadval. Ba'zi bipr operatsiya simmetriyalari va ularga mos keluchi simmetriya elementlari

Simmetriya elementlari	Simmetriya operatsiyalari	Simvol
n-tartibli aylanadigan simmetriya o'qi	Birlamchu operatsiya	E
Oynada aks etuvchi tekislik	Aylanish $2\pi/n$	C_n
Inversiya markazi	Aks etish	σ
Oynada aylanma o'q	Inversiya	i
n-tartibli simmetriya	Aylanish $2\pi/n$	S_n
	Aylanish oqiga perpendikulyar keyin aks etish bilan	

Simmetriya elementi fazo bir butun olinishi mumkin.

$S_1 = \sigma$, $S_2 = i$

Mos ravishda simmetriya elementi, C_n n-tartibli bo'lib, o'z atrofida burulishi mumkin. Trigonal piramida turdagi molekulaga ega bo'lgan NH_3 uchunchi tartibli simmetriyaga ega, bu simmetriya elementi bilan ikkita operatsiya bog'langan 120° soat strelkasi boyicha aylanishs va soat strelkasiga teskari aylanish (4.2 rasm).

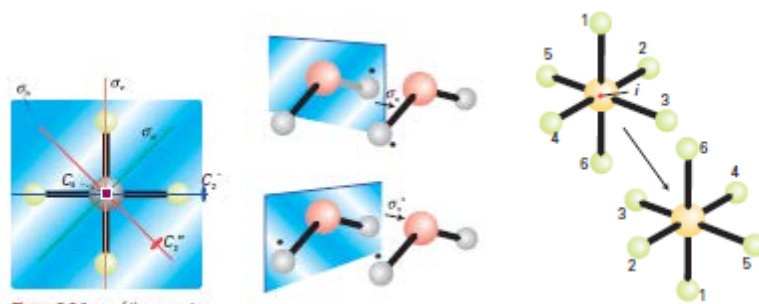


7.12-rasm. H_2O molekulasini HOH bissektressasi asosida har qanday burchakka burish mumkin, lekin 180° S (C_2) burilsa u o'zi bilan qo'shilib ketadi.

7.13- rasm. NH_3 molekulasida aylanish o'qi 3- tartibli va unga mos keladigan element simmetriyalari. Bu o'q bilan ikkita simmetriya operatsiyasi bo'langan: 120° oS ga burish (C_3^+) va -120° oS ga burish (C_3^-).

Bu ikki operatsiya C_3^+ va C_3^- deb belgilanadi. C_2^+ va C_2^- bir xil, shuning uchun oq/simmetriyasi C_2 faqat bitta simmetriya operatsiyasi uyzaga keladi (H_2O ga o'xshash). 7.13-rasmda ko'rinib turibdiki, ikkita tekislikda suv molekyulasining ko'rinishi bu simmetriya operatsiyasidir, unga mos keladigan simmetriya elementi-tekislikning oynadagi aksidir- σ . Suv molekulasi ikkita oynadagi aksiga ega, ya'ni burulish o'qiga yonma-yon, ular indekslar bilan belgilanadi σ_v va $-\sigma_v'$.

Benzol molekulasi C_6H_6 tekislikda simmetriyaga ega σ_{h1} u molekulaning tekisligida yotadi. Agar tekislik gorizontol holatda joylashgan bo'lsa h indeksi qo'uyladi, molekulaning eng asosiy burulish o'qiunga perpendikulyar bo'ladi. Bu molekulaning ikki xil oynada uch turdagi tekisligida aks etadigan aksi bor, u 6 tartibli oq bilan kesishadi (4.4 rasm).

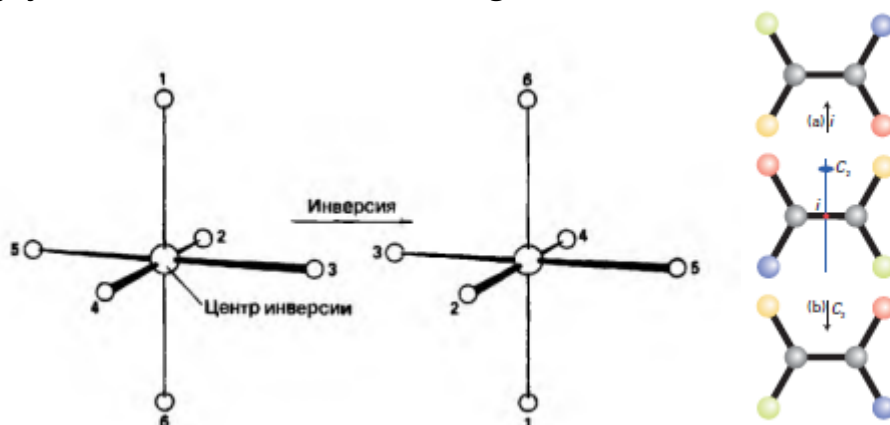


7.14-rasm. Suv molekulasidagi ilkkita vertikal tekislikda oyna aksi σ_v va σ_v' va unga mos keladigan simmetriya operatsiyalari. Ikkala tekislik ham C_2 o'qidan o'tadi.

7.15-rasm. Benzol halqasining ba'zi br simmetriya elementlari. Bu erda bitta gorizontall tekislik simmetriyasi mavjud σ_h va ikkita oynali vertikal tekislikdagi aksiga ega (σ_v va σ_d); Har bir toplamdan bittadan misol keltirilgan.

Benzol halqasidagi C atomlari turgan tekislik(va ularga mos simmetriya operatsiyalari) σ_v deb belgilanadi, C₂– σ_d atomlari orasidagi tekislik bissektressalari o'tadi. Indeks d-«dihedral» va bu tekislik ikki o'q C_2 (C-H bog'lar oqi) orasidagi burchakni teng ikkiga bolinishini ko'rsatadi. Inversiya operatsiyasi bu nuqtani aks etishidir. Agar har bir atom va shu nuqta orqali to'g'ri chiziq otqazilsa, unda aks ettirilgan atomlar dastlabki atomlar turgan o'sha chiziqlarda va o'sha masofalarda yotadi, faqat markaziy atomning boshqa tomonida joylashgan bo'ladi (7.15-rasm).

CO₂ molekulasida bu nuqta C_2 atomda joylashgan, inversiya operatsiyasida o'z joyini ikkita kilorod atomlari o'zgartiradi.



7.16- rasm. SF₆ molekulasida uchun inversiya operatsiyasi va inversiya markazi.

7.17- rasm. Inversiya operatsiyasi (a) va ikkinchi tartibli o'q atrofida aylanishi (b) bir-biridan ajratish kerak, ba'zan bu ikki operatsiya bir xil natijaga olib kelishi mumkin.

Oktaedrik molekula (masalan, SF₆), bu nuqta molekulaning o'rtasida yotadi (S atomlarida), inversiya bo'lganida qarama-qarshi turgan fluor atomlari o'z joylarini o'zgartiradi.

Simmetriya elementi nuqta u orqali to'g'ri chiziqlar o'tkaziladi, ana su bo'lsa inversiya markazi (yoki simmetriya markazi) deyiladi.

CO_2 molekulasida uchun inversiya markazi uglerod atomida yotadi, SF_6 bo'lsa S atomida joylashgan. Lekin simmetriya markazi bir atomda joylanishi shart emas, u N_2 ikkala atomning o'rtasida joylashgan. H_2O molekulasida simmetriya markaziga ega emas. Tetraedrik molekula AB_4 , masalan $\text{Ni}(\text{CO})_4$, inversiya markaziga ega emas.

Ba'zan inversiya va 180° ga burilish ikkinchi tartibli o'q asosidagi simmetriya bir xil natjaga olib kelsa ham (4.6 rasm) bu ikki operatsiya bir-biridan farq qilishi kerak.

Aks etish bilan burilish – bu murakkab operatsiya (molekulaning identifikatsiya qiladigan qiyin usullardan biridir). Bu jarayon molekulaning ma'lum bir burchakka burilishi va aks etishi

sodir bo'lib u o'qqa perpendikulyar bo'ladi (4.7).

Har qanday aylanish real fazoda amalga oshadi; oynali aylanish operatsiyasi (yoki aks etish bilan aylanish) real fazoda amalga oshirish mumkin emas, bunda «chap» ob'ekt (masalan o'ng qo'l) «chap» ob'ekt (o'ng qo'lga aylanadi). 4.7 rasmda 4 –darajali oynali o'qda aylanishda tetraedrik metan molekulasining holati ko'rsatilgan. 4.2 jadvalda eng ko'p tarqalgan simmetriya guruhlarini nuqtasi keltirilgan. 7.8-jadvalda suv, ammiak, tetraedrik, oktaedrik va to'g'ri iksoedrning ko'rinishlari ko'rsatilgan. Asosiy simmetriya o'qlaridagi o'zgarishlar 7.18-7.21 rasmlarda keltirilgan.

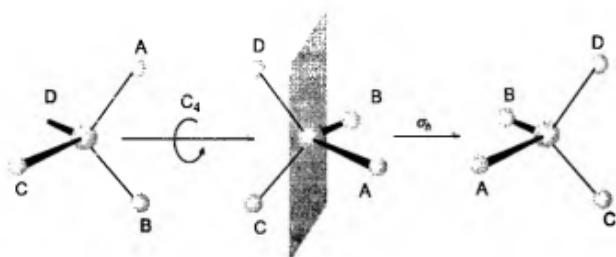
7.8- jadval. Eng ko'p tarqalgan simmetriya guruhlarini nuqtasi

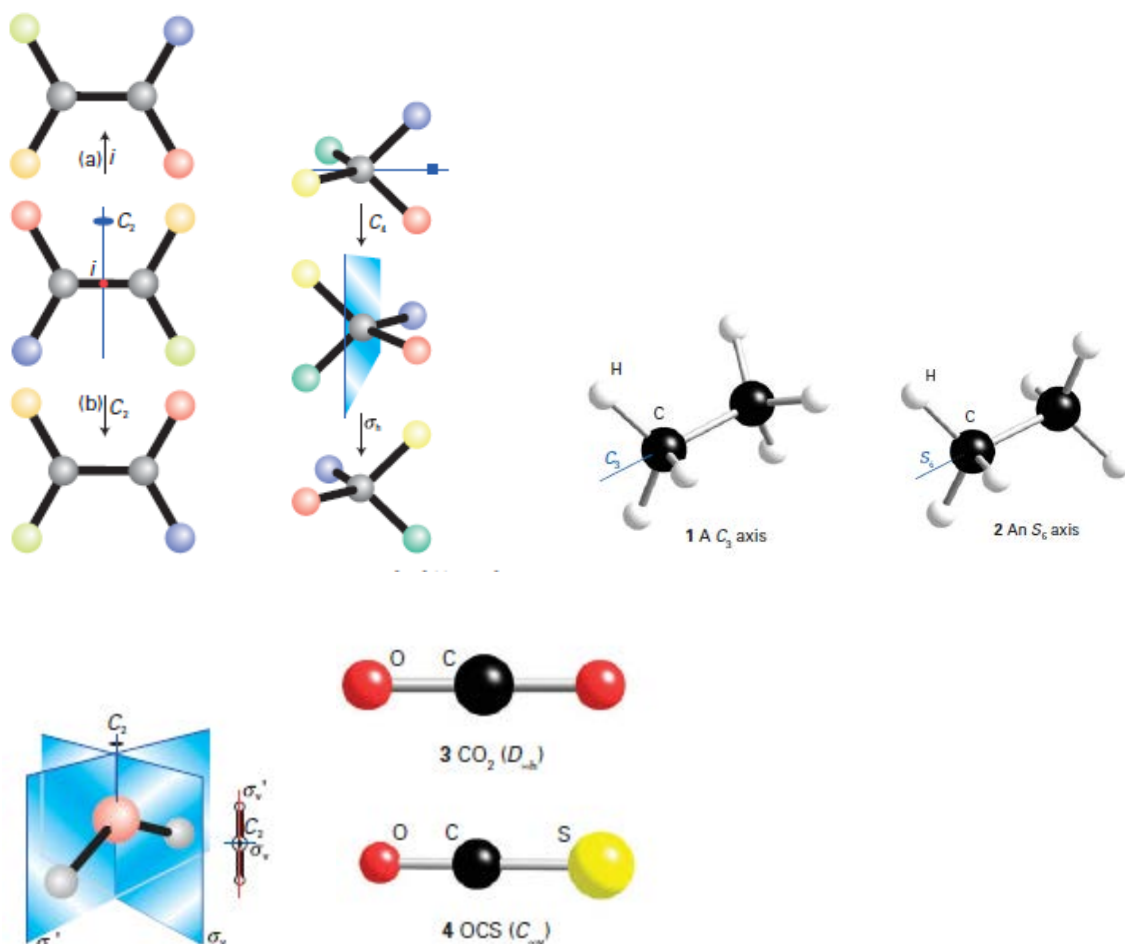
Nuqtali guruhlar	Simmetriya elementlari	Geometrik shakli	Misollar
------------------	------------------------	------------------	----------

Table 6.2 The composition of some common groups

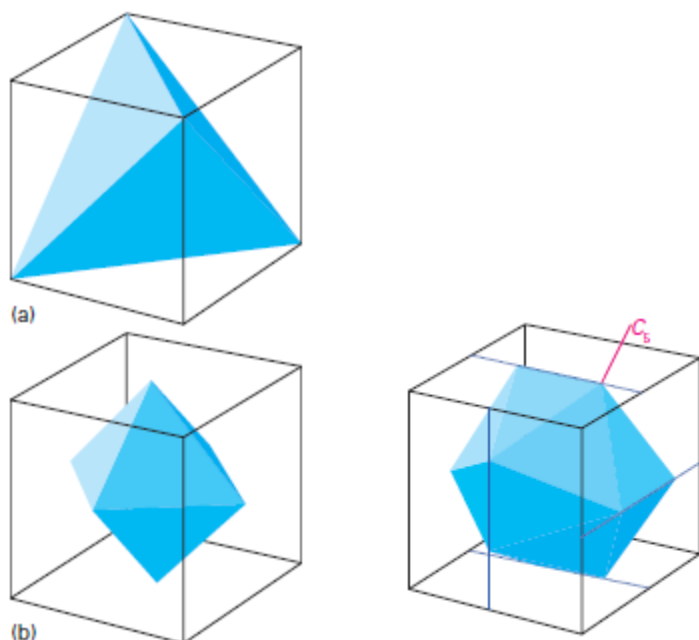
Point group	Symmetry elements	Shape	Examples
C_1	E		SiHClBrF
C_2	E, C_2		H_2O_2
C_s	E, σ		NHF_2
C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$		$\text{SO}_2\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$
C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$		$\text{NH}_3, \text{PCl}_3, \text{POCl}_3$
$C_{\infty v}$	$E, C_2, 2C_{\infty}, \infty\sigma_v$		$\text{OCS}, \text{CO}, \text{HCl}$
D_{2h}	$E, 3C_2, i, 3\sigma$		$\text{N}_2\text{O}_4, \text{B}_2\text{H}_6$
D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_6, 3\sigma_v$		$\text{BF}_3, \text{PCl}_5$
D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$		$\text{XeF}_4, \text{trans}[\text{MA}_4\text{B}_2]$
$D_{\infty h}$	$E, \infty C_2, 2C_{\infty}, i, \infty\sigma_v, 2S_{\infty}$		$\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_2$
T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_6, 6\sigma_d$		$\text{CH}_4, \text{SiCl}_4$
O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2, i, 6S_6, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$		SF_6

7.18-rasm. 4-darajali oyna burama simmetriyasi S_n ning metan molekulasidagi holati.





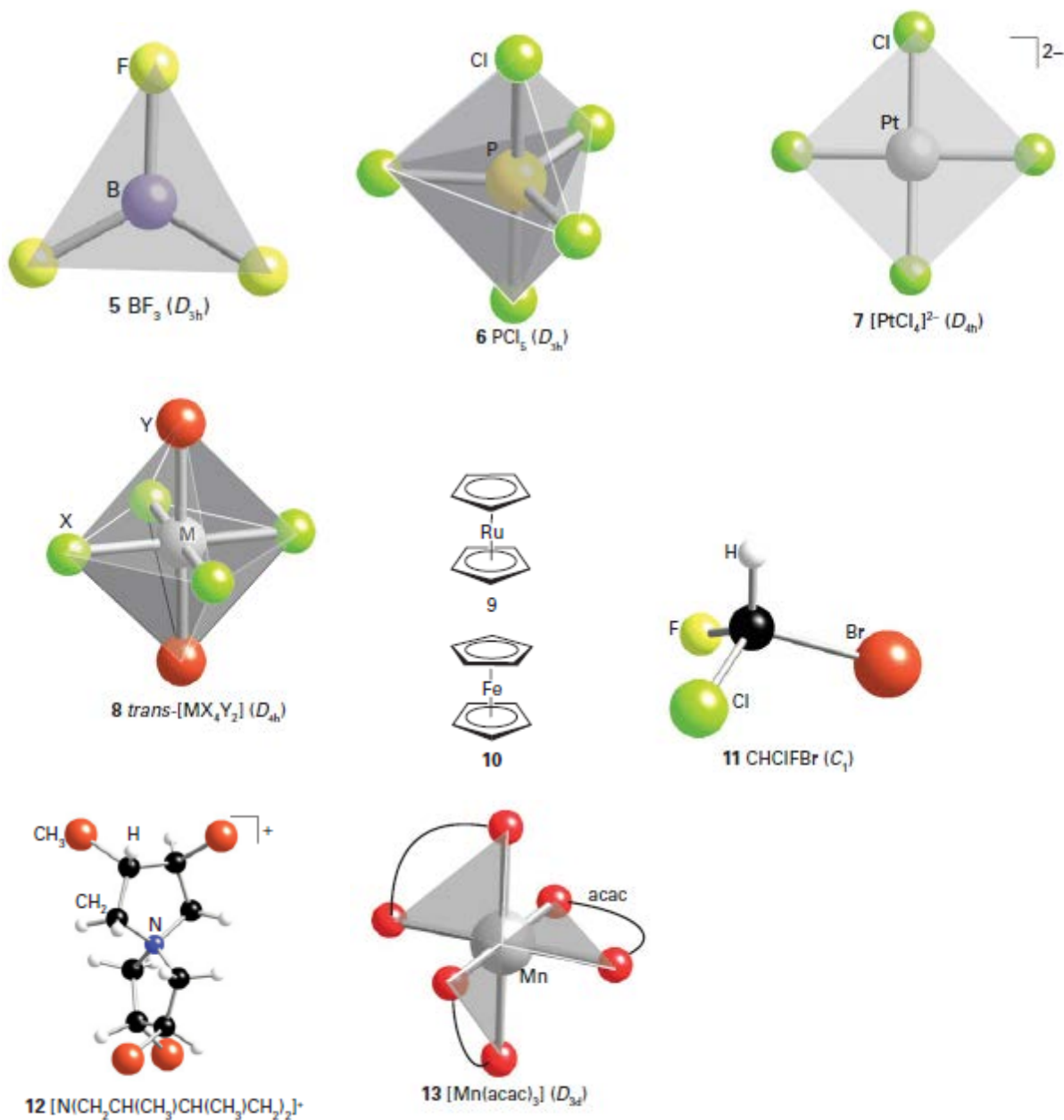
7-19-rasm. Suv(a) va ammiak(b) molekulasi ning simmetriya elementlari O'ng rtarafda chap tarafdagi sxemaning uyqoridan ko'rinishi ko'rsatilgan.



7.20- rasm. Tetraedrik simmetriyaga tegishli T_d va oktaedrning simmetriya figuralari. Ikkala guruh ham kub simmetriyaning hoslisidir.

7.21- To'ri iksoaedr I_h nuqtalar guruhi simmetriysi va uni kubga nisbati.

Har bir simmetriya operatsiyasiga simmetriya elementi mos keladi; simmetriya elementlari aylanish o'qlari, teislikda oynali aks etish, inversiya markazi va oynali –aylanish o'qlariga ega bo'ladi (5-11,12,13).



KIMYOVIY BOG'LANISHNING TABIATI VA KIMYOVIY BIRIKMALARNING TUZILISHI¹⁷

Kimyoviy bog'lanish haqidagi ta'limot hozirgi zamon kimyosining asosidir. Bu ta'limotsiz kimyoviy birikmalarning xossalarini va ularning reaksiyaga kirishish qobiliyatlarini tushunish mumkin emas.

Kimyoviy bog'lanishning uchta asosiy tipi ma'lum: kovalent, ion va metall bog'lanish.

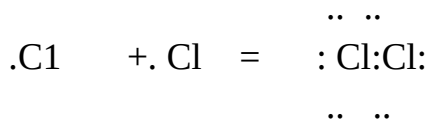
Kovalent bog'lanish. O'zaro ta'sir etuvchi atomlar elektron bulutlarining umumlashuvi hisobiga vujudga keladigan bog'lanish kovalent bog'lanish deyiladi. Kovalent boglanishni tushuntirishning 2 ta usuli bor. Ular: valent bog'lanish usuli (VBU), molekulyar orbitallar usuli (MOU).

Bu boglanish VBUIDa quyidagicha tushuntiriladi:

1) kimyoviy birikma ikkita atomdagi qarama-qarshi spinli elektronlarning o'zaro juftlashuvi hisobiga vujudga keladi:

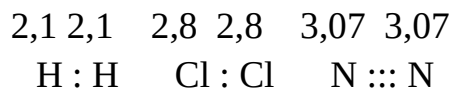


2) kimyoviy birikmada elektron bulutlar bir-birini qanchalik ko'p qoplasa, bog' shunchalik mustahkam bo'ladi.

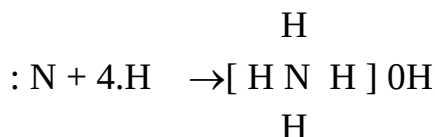


Kimyoviy birikma 2 xil bo'ladi: 1) qutbli va 2) qutbsiz.

Qutbsiz kovalent bog'lanish bir xil atomlar orasida vujudga keladi. H_2 , O_2 , Cl_2 , N_2 , F_2 , Br_2 , I_2 va hokazolar kabi birikmalarda qutbsiz kovalent bog'lanish bo'ladi.



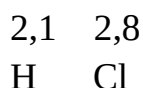
Qutbli kovalent bog'lanish. Bunda umumlashgan elektron jufti hechqaysi atom tomon siljimagan bo'ladi, chunki har ikkala atomning o'ziga elektronni tortish qobiliyati, ya'ni elektromanfiyligi bir xil



Qutbli kovalent bog'lanishda elektron jufti (elektron buluti) elektromanfiyligi katta atom tomon siljigan bo'ladi. Boglovchi elektron juftining siljishi polyarizatsiya (qutblanish) deyiladi. HCl molekulasida bir

¹⁷ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.194-222 b.

taraf lama qutblanish bo'lgani uchun xlor yadrosi yaqinidagi elektron bulut zichligi katta. (+) va (-) elektrik markazlari molekulada bitta nuqtaga tushmaydi. Ular bir-biridan qan-daydir 1 masofada bo'ladi. Molekula kichik elektrik dipolga aylanadi. Natijada molekulaning bir qismi (+) musbat, ikkinchi qismi (-) zaryadlangan bo'ladi. Molekuladagi bunday bog'lanishlar polyar yoki geteropolyar bog'lanishlar deyiladi. H 42 OO, H 42 OS, HCl, NH 43 O, HF va boshqalarda qutbli kovalent bog'lanish kuzatiladi. Suv molekulasida elektron juftlar kislorod atomiga, vodorod ftorid molekulasida ftor atomiga yaqinroq joylashgan. Ular nosimmetrik molekulalardir.



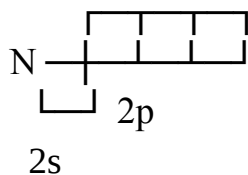
Molekulaning qutblanish darajasi dipol momenti (m*l) bilan o'lchanadi.

Dipol momenti debaylarda o'lchanadi (golland fizigi Debay sharafiga).

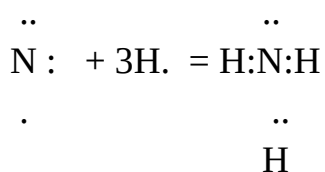
$1D = 10^{-18}$ elektrostatik zaryad birligiga yoki $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ kulon . metr ga teng

KOVALENT BOG'LANISH HOSIL QILISH USLUBI

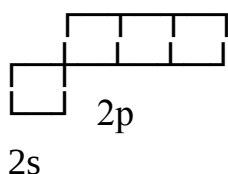
Kovalent bog'lanish juftlashmagan elektronlar hisobiga hosil bo'ladi. Qo'zg'alman azot atomida 3 ta toq elektron bor.



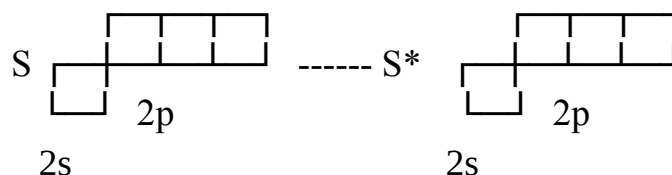
Demak, atomdagi juftlashmagan elektronlar hisobiga 3ta kovalent bog' hosil bo'ladi. N₂ va NH₃ molekulalarida azotning kovalentligi 3 ga teng.



Qo'zg'alman uglerod atomida 2ta juftlashmagan elektron bo'lganligi uchun 2ta kovalent bog' hosil qiladi.

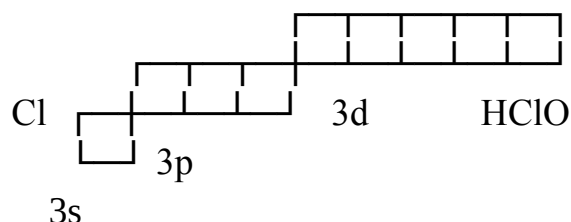


CO₂ va CH₄ larda uglerod atomi qo'zg'olgan holatga o'tganligi uchun 4ta kovalent bog' hosil qiladi. Bunda bog' hosil bo'lish jarayoni ko'p energiya ajralib chiqishi bilan boradi.

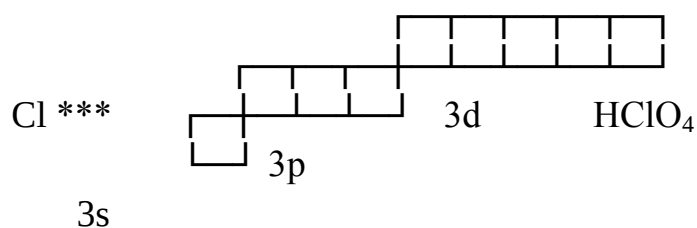
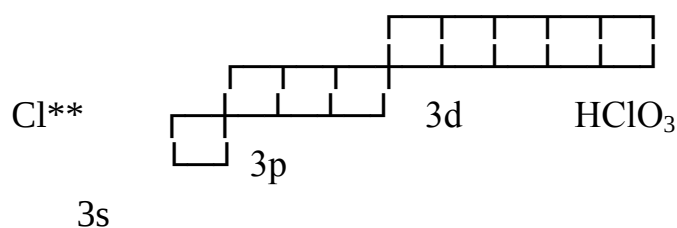
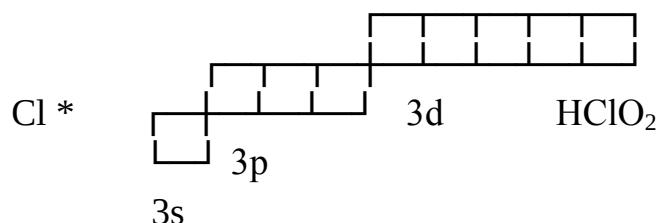


Kislorod va ftor atomlari bo'sh orbitallarga ega emas. Bunda juftlashmagan elektronlar sonini oshirish uchun elektronlar 3s orbitalga o'tish kerak, lekin bunda juda ko'p energiya sarflanishi kerak, u yangi bog' hosil bo'lishini qoplamaydi va shuning uchun yangi bog' hosil bo'lmaydi. Shuning uchun kislorod atomida faqat 2ta, ftor atomida bitta juftlashmagan elektron bor. Bu elementlar uchun doimiy valentlik xarakterli bo'lib, kislorod 2 va ftor 1 valentli.

III va boshqa davr elementlari d pog'onachadagi elektronlarni qo'zg'olgan holatda keyingi pog'onaning s va p pog'onachalariga o'tkazishi mumkin. Bunda juftlashmagan elektronlar soni ortadi. Masalan: Cl ning qo'zg'olmagan holatda 1 ta juftlashmagan elektroni bor.

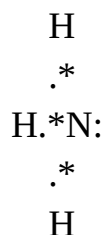


Xlorning 3ta qo'zg'olgan holati ma'lum.



Shuning uchun ftor atomidan farq qilib, xlor 1, 3, 5, 7 valentli bo'lishi mumkin. Oltinugurt atomida 3d pogonacha ham bor va u 4, 6 valentliklarni ham namoyon qiladi - SO_2 , SCl_4 , SF_6 .

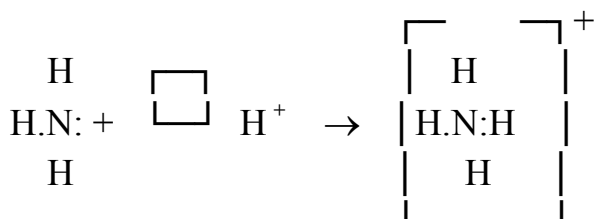
Ko'pchilik holatlarda kovalent boglanishlar elektronlarning juftlashishlari tufayli sodir bo'ladi.



Bu yerda nuqtalar bilan avval azotga tegishli, * bilan avval vodorodga tegishli bo'lgan elektronlar ko'rsatilgan. 8 ta elektron dan 6 tasi 3 ta kovalent bog' hosil qilishda ishtirok etadi. Lekin 2ta elektron faqat azotga tegishli va bo'linmagan elektronlar juftini hosil qiladi. Bu elektronlar jufti bo'sh orbitali bor bo'lgan boshqa atom bilan kovalent bog'lanish hosil qiladi. Bo'sh 1s orbital vodorod ionida bor.

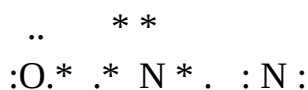


Masalan: ammiakning vodorod ionini bilan ta'sirlashuvi natijasida kovalent bog' hosil bo'ladi. Azotning bo'linmagan elektron jufti ikkala atom uchun umumiy bo'lib qoladi va NH_4^+ ionini hosil bo'ladi:



Bunda kovalent bog'lanish oldin azot (donor)ga tegishli elektronlar hisobiga vodorod atomi (akseptor)dan orbital berilishi hisobiga hosil bo'ladi. Shuning uchun bunday bog'lanish donor-akseptor bog'lanish deyiladi.

Tajribalar natijasida to'rttala N-H bog'lari ham bir xilligi topilgan. Bundan donor-akseptor bog'lanish tufayli hosil bo'lgan boglar juftlashgan elektronlar hisobiga hosil bo'lgan boglardan farq qilmaydi degan xulosa kelib chiqadi. Donor-akseptor bog'ga yana bir misol- N_2O . Uning struktura tuzilishi $\text{O}=\text{N}=\text{O}$. Bundan markaziy azot atomi boshqa atomlar bilan 5 orbital, ya'ni 10 ta umumiy elektron soniga ega fikr chiqadi. Shuning uchun bu formula noto'g'ri hisoblanadi. Azot (I) oksidni struktura formulasini ko'rib, har bir atomga tegishli elektronlarni 5 . 0 va * bilan belgilaymiz:



Markaziy azot atomida juftlashmagan elektron hisobiga, 2 chisi kovalent bog'lanish hosil qiladi.

Shunday qilib, kislorod atomidagi elektron qavatlar to'ldirilgan, ularda 8 ta elektron barqaror qavat hosil qilgan. Lekin eng chetdagi azot atomida 6 ta elektron bor, demak oxirgi azot elektronlar aktseptori bo'lishi mumkin. Uning yonidagi markaziy atom bo'lsa bo'linmagan elektron juftiga ega, va u donor bo'lishi mumkin. Bu azot atomlari orasida donor aktseptor bog'lanish hosil bo'lishiga olib kelib, yana bitta kovalent bog' hosil qiladi.

Demak, N_2O ni tarkibidagi har bir atom 8 ta dan elektroni bor barqaror qavatni hosil qiladi. Agar donor-aktseptor bog'lanish tufayli hosil bo'lgan bog'ni struktura formulasi:



Markazdagi azot atomining kovalentligi 4ga chetdagi azotning kovalentligi 1ga teng. Yuqorida keltirilgan misollar atomlar kovalent bog'lanishni har xil holatlarda hosil qilishini ko'rsatadi. Kovalent bog'lar:

- 1) qo'zg'olmagan atomdagi juftlashmagan elektronlar;
- 2) qo'zg'olgan atomdagi elektronlar juftining yakkalanishi va
- 3) donor-aktseptor usulida hosil bo'lishi mumkin.

Lekin ayni atomning kovalent bog'lari soni chegaralangan. U valent orbitallar soni bilan aniqlanadi, bu orbitallar soni kovalent bog' hosil qilishdagi energetik jihatdan qulay holatlar sonidir. Kvant-mexanik hisoblashlar bunday orbitallarga tashqi s, p va tashqaridan 2d orbitallar kirishini ko'rsatadi. Xlor va oltingugurt misolida d orbitallar ham ishtirok etishini ko'rdik.

2-davr elementlarining eng chetki elektron qavatida 4 ta orbital bor. Demak, ularning valent orbitallariga 8 ta elektron joylashtirish mumkin. Bu davr elementlarining maksimal kovalentliklari 4 ga teng.

3- va keyingi davr elementlarida kovalent bog' hosil qilishda s, p hamda d orbitallar ishtirok etadi. d elementlarning shunday birikmalari borki, bunda kovalent bog hosil qilishda s, p (4ta) va d (5ta) orbitallar ishtirok etadi va maksimal valentligi 9 ga teng bo'ladi. Atomning ma'lum bir kovalent bog'lar hosil qilish qobiliyati kovalent bog'ning to'yinganligi deyiladi.

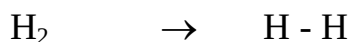
BOG'NING YO'NALUVCHANLIGI

Elektron bulutlarning shakli har xil bo'lgani uchun ularning bir-birini qoplashi ham har xil usullarda bo'ladi. Elektron bulutlarning qoplanishi va simmetriyasiga qarab bog'lar - sigma (s-s), pi (-p) va delta (d-d) bog'larga bo'linadi.

s - s bog'lanish o'zaro birikuvchi atomlar orasida birgina valent chiziq bilan tasvirlanadigan yakka bog'lanish hosil bo'lganda s elektron bulutlarning o'zaro qoplanish fazosi atom markazlarini tutashtiruvchi chiziqda yotsa hosil bo'ladi.

p - p bog'lanishda elektron bulutlarning qoplanish fazosi atom markazlarini tutashtiruvchi chiziqni ikki tarafidan yotadi .

d - d bog'lanishda to'rttala elektron bulutlarning qoplanishidan hosil bo'ladi. s -orbitallarning elektronlari sigma bog'lanishda ishtirok etadi.



Sigma bog'lanishda p- elektronlar ham ishtirok etadi. HF molekulasida vodorodning bitta s elektroni va ftorning p-elektroni bitta sigma bog' hosil qiladi. F₂ molekulasida 2ta p-elektron sigma bog' hosil qilib 2 ta atomni bog'laydi.

d-elektronlar sigma va pi bog'lar hosil qilishda qatnashadi.

Azot molekulasining hosil bo'lishini ko'rib chiqamiz. Har bir azot atomi 3tadan p-elektronlarga ega. Elektron bulutlar o'zaro perpendikulyar 3 xil yo'nalishda bir-birini qoplagan. Bu boglar bir xil emas: bittasi sigma ikkitasi pi bog. D- elektronlar sigma, pi va delta bog' hosil qilishda qatnashadi.

GIBRIDLANISH NAZARIYASI

Atomlar orasidagi boglanish odatda har xil energetik holatlarda bo'lgan elektronlar orasida boradi. Atom orbitallarning gibridlanishi quyidagi xulosaga asoslanadi, bunda atomdagi s, p, d elektron bulutlar bir xilda molekula hosil qilganda siljiydi, shuning uchun bu atomlar elektron buluti bir-birini yaxshi qoplaydi. Valent elektronlar buluti bir-birini yaxshi qoplashi kimyoviy bog'ning mustahkam bo'lishiga va atomda qo'shimcha energiya zahirasi yuzaga kelishiga sabab bo'ladi.

Masalan , BeF₂ molekulasini olsak. Har bir ftor atomi bittadan juftlashmagan elektronlarga ega. Bu elektron kovalent bog' hosil qilishda ishtirok etadi. Berilliy atomi qo'zg'almagan holatda juftlashmagan elektronlarga ega emas. Berilliy atomi qo'zg'algan holatga o'tganda 2s holatda 1 elektronga va 2p holatda 1 elektronga ega bo'lib bu elektron bulutlarning qo'shilishidan sp gibridlanish yuzaga keladi. Shunday qilib, berilliy xlorid molekulasida chiziqli tuzilishga ega. Valent bog'lar orasidagi burchak 180° .

Bor ftorid molekulasida esa 1s va 2p orbitaldan uchta yangi sp² gibrid orbitallar hosil bo'ladi. Bu erda bog'lar orasida hosil bo'ladigan burchak 120° bo'ladi. Agar gibridlanish 1s va 3p orbitallar orasida hosil bo'lsa, bunday gibridlanish sp³ gibridlanish deyiladi.

Metan va uglerod(IV) xlorid molekulalari ana shunday tuzilishga ega.

MARKAZIY ATOMDAGI BOG'LANMAGAN ELEKTRONLAR JUFTNING MOLEKULA TUZILISHIGA TA'SIRI

Metan, suv, va ammiak molekulalari valent burchaklar qiymati metanda 109,28° , ammiakda 107,5° va suvda 104,5° . Valent bog'lanishlar nazariyasiga

ko'ra buning sababi, markaziy atomdagi bo'linmagan elektron juftlarning ta'siridir. Metan, ammiak va suv qatorida bo'linmagan elektronlar jufti 2 tadan to 4 gacha ortadi. Ana shu tufayli valent burchaklarda qisqarish kuzatiladi.

MOLEKULYAR ORBITALLAR USULI

Valent bog'lanishlar usuli, elektron orbitallarning gibridlanish usuli bilan uyg'unlashgan holda turli tuman moddalarning tuzilishi, molekuladagi valent bog'larning yo'nalishi, molekulalarning geometriyasini juda ko'p moddalar uchun to'g'ri tushuntiradi.

Ba'zi moddalarda elektron juftlar yordamisiz boglanish yuzaga kelib chiqadi. Masalan, XIX asrning oxirida Tomson molekulyar vodorod ionini vodorod (H_2^+) molekulasini elektronlar bilan bombardimon qilib oldi.

Bunga asoslanib 2 yadro bir-biri bilan birgina elektron yordamida boglana oladi degan xulosa kelib chiqadi.

Tarkibida toq elektronlar bo'lgan moddalargina magnitga tortiladi. Kislorodni valent bog'lanishlar usuliga asoslanib unda toq elektronlar borligini ko'rsata olmaymiz. Lekin kislorod qattiq holda magnitga tortiladi. Buni valent bog'lanishlar usuli tushuntirib bera olmaydi.

Erkin radikallar tarkibida ham juftlanmagan elektronlar bo'ladi.

Benzolga o'xshash aromatik uglevodorodlarning tuzilishini valent bog'lanishlar tushuntirib bera olmaydi. Molekula hosil bo'lishida toq elektronlarning rolini ko'rsatadigan nazariya 1932 yilda Xund va Malliken tomonidan yaratilgan bo'lib, bu nazariya molekulyar orbitallar nazariyasi nomini oldi.

Molekulyar orbitallar nazariyasini yaratishda atom orbitallarning tuzilishi haqidagi kvant-mexanik tasavvurlarni molekula tuzilishi uchun qo'llash mumkin deb hisoblandi.

Farqi shundaki, atom bir markazli (bir yadroli) sistema bo'lsa, molekula ko'p markazli sistemadir. Bu nazariyaga ko'ra, har qaysi elektron molekuladagi barcha yadro va ko'p markazli orbitallar ta'sirida bo'lishi e'tiborga olinadi.

Molekulyar orbitallar (MO) usulining bir necha variantlari bor. Atom orbitallarining chiziqli kombinatsiya usuli (LKAO yoki AOCHK) eng ko'p qo'llaniladigan variant. Bu usulda elektronning molekulyar to'lqin funktsiyasi, o'sha molekulani tashkil etgan barcha atomlardagi elektronlarning to'lqin funktsiyalaridan kelib chiqadigan chiziqli kombinatsiya, ya'ni molekulyar orbitallarni tasvirlovchi funktsiyalarni molekulani tashkil etgan atomning funktsiyalarini bir-biriga qo'shish va bir-biridan ayirish natijasida topiladi.

Agar biz tarkibida 1ta elektron va 2 yadro bo'lgan molekulani nazarda tutsak, ayni sistemada elektron harakatini 2 ta funktsiya bilan izohlash mumkin.

Birinchisi $\psi_1 = C_1 \varphi_1 + C_2 \varphi_2$

Ikkinchisi $\omega_2 = C_1 \varphi_1 - C_2 \varphi_2$

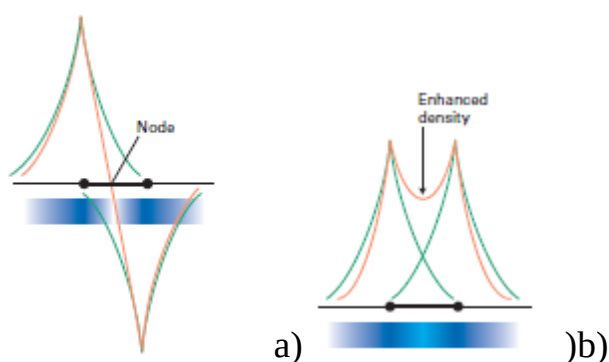
C_1, C_2 - koeffitsientlar

$\omega_1 \varphi_1$ - ayni elektronning I va II yadroga oid funksiyalari

φ_1 - simmetrik funksiya

φ_2 - antisimmetrik funksiya

Agar elektron bog'lanayotgan atomlar yadrolaridan tashqarida joylashgan bo'lsa,, elektron bulut yadrolar orasida zichlana olmaydi, binobarin yadrolar bir-biridan uzoqlashadi. Elektronning bunday holatiga bo'shashtiruvchi orbital mos keladi. Bunday molekulyar orbitalda 2 ta yadro oralig'ida elektronlarning zichligi juda kichik bo'ladi. Bunday orbital molekulaning turgunligini kamaytiradi.



Agar elektronning harakati simmetrik funksiya bilan ifodalansa, elektron buluti yadrolar orasida juda zich holatni egallaydi, buning natijasida yadrolar bir-biriga tortiladi va ular o'zaro birikadi. Bu orbital bog'lovchi orbital deb atalib, bir xil zaryadga ega bo'lgan zarrachalar - yadrolarni bir-biridan itarilishini kuchsizlantirib, kimyoviy bog'lanishni kuchaytiradi.

Molekulaning barqaror yoki barqaror emasligi uning tarkibidagi bog'lovchi va bo'shashtiruvchi elektron orbitallarning nisbiy miqdoriga bog'liq bo'ladi. Agar sistemada 1 ta bo'shashtiruvchi orbital hosil bo'lsa, u 1 ta bog'lovchi orbitalning ta'sirini yo'q qiladi.

Molekulyar orbitallar usulida molekula tarkibidagi elektronlarning o'zaro ta'siri e'tiborga olinmaydi. Atomda har qaysi elektron orbital **s**, **p**, **d**, **f** harflar bilan ifodalangani kabi, molekulyar orbitallar ham σ, π, λ va σ harflari bilan belgilanadi.

Atom orbitaldagi elektronning energiyasi bosh va orbital kvant sonlarga bog'liq bo'lib, magnit kvant songa bog'liq emas. Molekulyar orbitaldagi elektronning energiyasi ayni orbitalning yo'nalishiga, ya'ni magnit kvant songa ham bog'liq, chunki molekulada yadrolarni bir-biriga bog'lab turgan yo'nalish boshqa yo'nalishlardan farq qiladi.

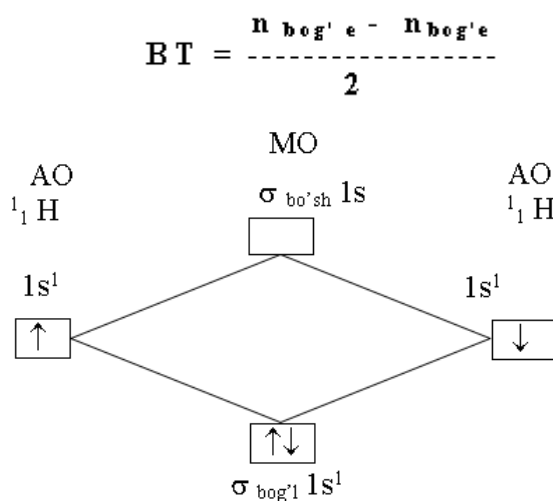
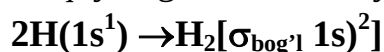
Molekulada elektronning harakat momenti proektsiyasini atom yadrolarini bo'shashtiruvchi o'qqa nisbatan kattaligini xarakterlash uchun magnit kvant soni

m ga o'xshash molekulyar kvant son - λ kiritilgan.

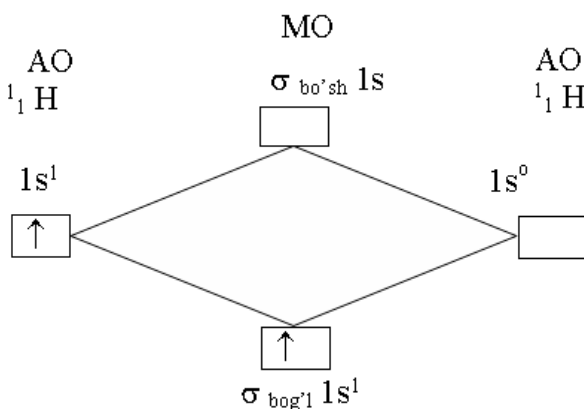
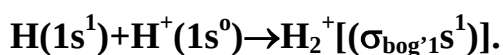
$\lambda = 0$, bunday holat σ holat deyiladi, bu holatni qabul qiladigan lektronlarning maksimal soni 2ga teng.

$\lambda = \pm 1$ bo'lsa, π holat deyiladi. Bu holatda eng ko'pi bilan 4ta elektron bo'lishi mumkin.

Molekulyar orbitallarning elektronlar bilan to'lib borishi ham xuddi atom orbitallardagi kabi Pauli printsipiga va Xund qoidasiga bo'ysunadi. MO usulida bog'lovchi orbitallardagi elektronlar soni bo'shashtiruvchi orbitallardagi elektronlar sonidan ko'p bo'lsa, kimyoviy bog' hosil bo'ladi. Kimyoviy bog'lar sonini quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi.

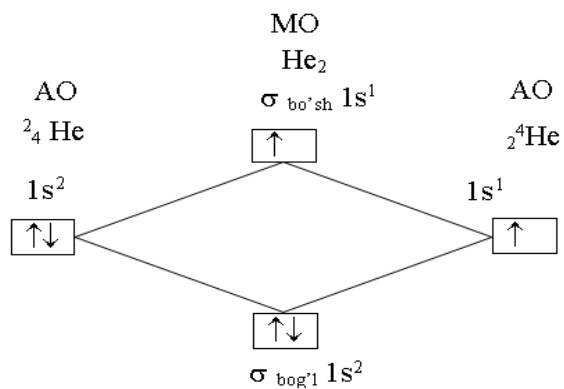


$$b.t. = \frac{2-0}{2} = 1,0$$

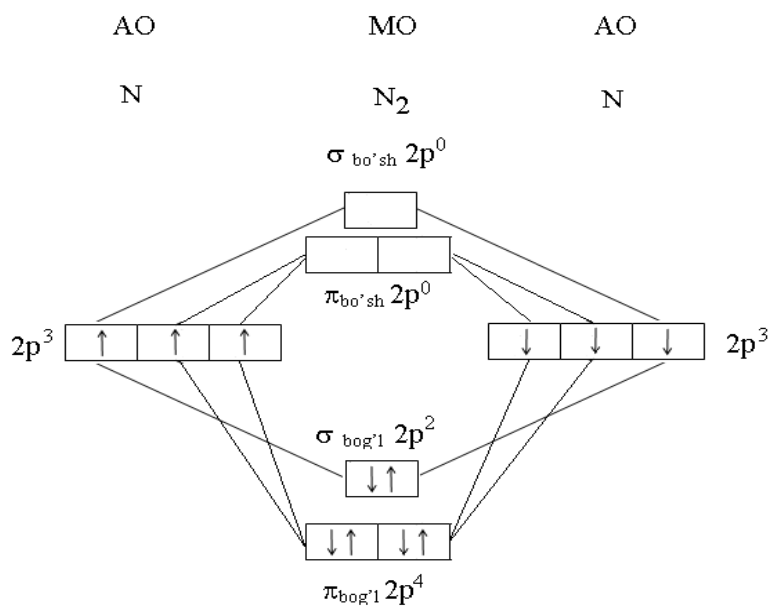
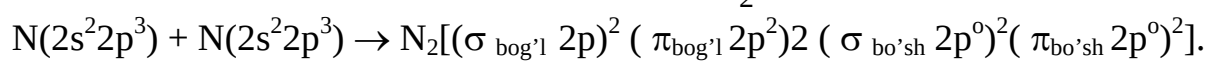


$$b.t. = \frac{1-0}{2} = 0,5$$

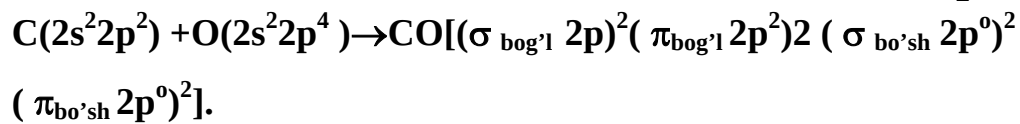


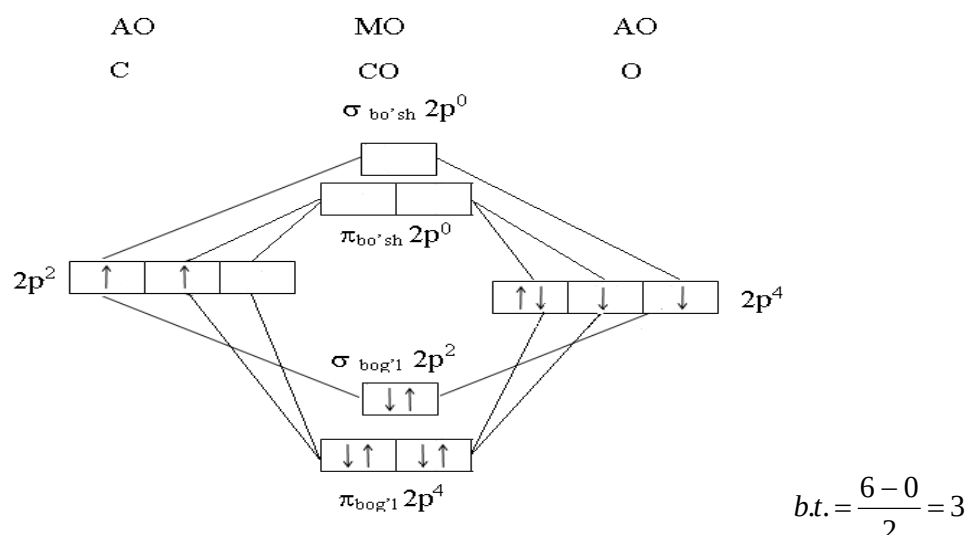


$$b.t. = \frac{2-1}{2} = 0,5$$



$$b.t. = \frac{6-0}{2} = 3$$





Molekular orbitallarning afzalliklari. Valent bog'lanishlar usulidan molekular orbitallar usuli bir qancha afzalliklarga ega:

-bu usul har qanday yadrolar sistemasi va elektronlar barqarorligini tushuntira oladi;

-molekular orbitallar usuli molekularlarning va kompleks birikmalarning magnit va optik xossalarini to'g'ri tushunturadi;

-molekuladagi har bir elektronning holatini baholash imkoniyatini beradi.

MOLEKULARARO TA'SIRLAR

Molekulalar orasida orientatsion, induksion va dispersion ta'sirlar mavjud. Ular 3 ga bo'linadi: orientatsion, induksion va orientatsion.

Dispersion- molekular orasida bir lahzada yuzaga keladigan mikrodipollar hosil bo'lishiga asoslangan. Molekulalar yaqinlashganda mikrodipollar paydo bo'ladi, bunda molekular tortiladi. Agar ikki molekulada mikrodipollar baravariga paydo bo'lmasa ular bir-biridan uzoqlashadi.

Orientatsion ta'sirlar- qutblangan molekular orasida yuzaga keladi. Molekulalarning tartibsiz issiqlik harakati tufayli bir xil zaryadlangan dipollarning uchlari bir-biridan uzoqlashadi, qarama-qarshi zaryadlangan uchlari esa bir-biriga tortiladi.

Molekulalar qanchalik qutblangan bo'lsa ular bir-biriga shunchalik kuchli tortiladi.

Induksion ta'sir - molekularlarda yuzaga keladigan induktsiyalangan dipollar hisobiga sodir bo'ladi. Faraz qilaylik, qutblangan va qutblanmagan molekularlarning uchlari uchrashdi. Qutblangan molekular ta'sirida qutblanmagan molekular egiladi va unda qoldiq (induktsiyalangan) dipol paydo bo'ladi. Induktsiyalangan dipol o'z navbatida polyar molekulaning elektrik dipol momentini kuchaytiradi. Ko'rib chiqilgan molekularo ta'sir 2 ta narsaga bo'qiliq. 1) molekulaning qutblanganligiga 2) molekulaning deformatsiyalanishiga.

Agar qutblanganlik ko'p bo'lsa orientatsion ta'sir ustun bo'ladi.

Agar deformatsiyalanish ko'p bo'lsa dispersion ta'sir ustun bo'ladi. Induksion ta'sir ikkala holatga ham bog'liq.

Elektron berilmasdan yuzaga keladigan ta'sirlar Van-der-vaals ta'sir kuchlari deyiladi.

Molekulalaro elektrik o'zaro ta'sir kuchlarini o'rganish gaz, suyuq va qattiq moddalarning xossalari va tuzilishini tushuntirish uchun katta ahamiyatga ega.

Van-der-vaals kuchlari molekulalarning tortilishi va agregatsiyalanishida, gaz moddalaraning suqlikka va qattiq moddalarga aylanishiga sababchi bo'ladi.

Kovalent bog'lanishga nisbatan van-der-vaals ta'sir kuchlari juda bo'sh bo'ladi. Masalan, xlor molekulasining atomlarga ajralish energiyasining qiymati 243 kJ/mol, xlor kristallarining gazga aylanish energiyasi 25 kJ/mol.

Kimyoviy boglanishni yaxshi bilish dorivor moddalarning eritmalardagi ta'sir mexanizmini to'g'ri anglashda katta ahamiyatga ega bo'ladi.

Asosiy adabiyotlar ro'yxati:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, N. Rahimov, A. G. Muftaqov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "Ozbekiston", 2002.
5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб. для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
10. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika in스티tuti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirh uchun savollar

1. Kimyoviy bog'lanish tabiati.
2. Kovalent bog'lanish.kovalent bog'lanish hosil qilish usullari.
3. Bog'ning yo'naluvchanligi va to'yinuvchanligi.
4. Gibridlanish nazariyasi.Markaziy atomdagi bo'linmagan elektronlar juftining molekula tuzilishiga ta'siri.
5. Molekulyar orbitallar usuli. Ikki atomli gomoyadroli birikmalar.. Ikki atomli geteroyadroli birikmalar.
6. Ion bog'lanish.Vodorod bog'lanish.Metall bog'lanish.
7. Molekuladagi o'zaro ta'sirlar.

5 ma'ruza

The structures of simple solids

3

3.4. Oddiy qattiq moddalarning tuzilishi¹. Sharsimon joylanish.

Metallar va qotishmalarning tuzilishi. Ion birikmalarning asosiy turlari

Ma'ruzaning maqsadi: Talabalarni oddiy qattiq moddalarning, metallar va qotishmalarning hamda ion birikmalarning tuzilishi bilan tanishtirish.

Ajratilgan vaqt: 2 soat

Ma'ruzaning rejasi:

1. Oddiy qattiq moddalarning tuzilishi;
2. Sharsimon joylashuvlar;
3. Kristall sistemalarning holatlari;
4. Oktaedrik va tetraedrik bo'shliqlar;
5. Metall va qotishmalarning strukturas;
6. Ion tuzilishli birikmalarning kristall strukturas.

Tayanch iboralar: kristallar, kristallokomyo, sharsimon joylasuvlar, metallarning kristall panjarasi, ion kristalar.

Oddiy qattiq moddalarning tuzilishi¹⁸

Kimyoviy boglar ichida eng oddiysi metal boglanish bo'lib, uni hosil bo'lishida element atomi umumiy foydalanish uchun elektronlar beradi (bir yoki bir nechta). Bog'ning barqarorligi qolgan kationlar va elektronlarning o'zaro ta'siriga bog'liq. Metallardagi plastiklik, quyish mumkinligi elektronlarning kationdan oson ajralishiga bog'liq, metallga xos yaltiroqlik elektronlarning kationdan oson ajralishiga va elektromagnit tolqinlarga sezgirligi va unga javob berishiga bog'liq.

Metall bog'lanishda elektronlarning umumiy foqdalanish uchun o'tib qolishi s-,d- va ba'zan p- elementlarga mansub va ular kichik ionlanish energiyasiga ega elementlardir.

Metall bog'lanishdan murakkab bo'lmagan ikkinchi xil bog'lanish bu ion bog'lanishdir, bunda ion karkas va simmetriya qarama-qarshi zaryadli ionlar

¹⁸ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 65-104.

orasida uyzaga keladi. Ion bog'ning hosil bo'lishi ham elektronlarning yo'qotilishiga bog'liq bo'lib, asosan bu bog' metallar bilan elektromanfiyligi uyqori elementlar orasida uyzaga keladi. Lekin, ko/p chetlanishlar ham mavjud: hamma metallarning birikmalar ionli emas va metallmaslarning ham ionli birikmalari(masalan ammoniy nitrat) bor.

Sharsimon joylashuvlar

Metall va ionli birikmalarning eng muhim joyi atom va ionlarning kristall hosil qilishida joylashuvidir. Oddiy strukturalarda atom va ionlarning kristallda joylashuv strukturasi har xil strukturasi qattiq sharlar vositasida ko'rsatish hisoblanadi. Metallik strukturalarda sharlar neytrall atomlar bo'lib, haqiqatda har bir kation atrofida etarli qoshimcha elektronlar mavjud. Ionli strukturalarda sharlar kation va anionlardan iborat bo'lib, bu holatlarda elektronlarning bir atomdan ikkinchisiga o'tishi kuzatiladi.

2.1. Elementar yacheykalar va kristallik strukturani tuzilishi

Kimyoviy elementning kristalli (oddiy modda) yoki uning birikmasi doimiy takrorlanadigan atomlar, ionlar va molekulalarning assimetrik to'plamlaridan iborat bo'ladi. Fazoviy panjara shu struktura elementlarini nuqtalar bilan joyini ko'rsatadigan nuqtalar bilan ko'rsatadigan ob'ektdir. Rasmiy jihatdan hajmiy pangara kristallik struktura poydevorini ko'rsatadigan uch o'lchamli cheksiz nuqtalarning joylashuv o'rni hisoblanadi. Ba'zan assimetrik qismlar kristall panjaraning tugunlarida yotadi va doim ham shunaqa emas. Panjara tugunlari bir xil struktura birliklari bilan to'ldirilganda, har bir panjara tugun assimetrik qismdan iborat bo'lganida kristall struktura hosil bo'ladi. Kristallning elementar yacheykasi bu faraz qilinadigan paralliliped bo'lib undan parallel o'tkazish yo'li bilan kristallning hamma qismlarini qurib chiqish mumkin (rasm 2.1).

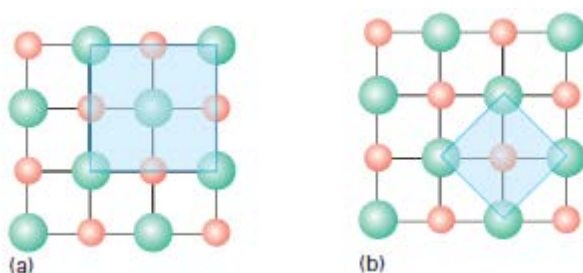


Fig. 3.1 A two-dimensional solid and two choices of a unit cell. The entire crystal is reproduced by translational displacements of either unit cell, but (b) is generally preferred to (a) because it is smaller.

Rasm. 4.1. Elementar yacheykanin ikki o'lchamli tuzilishi va ikki variantda elementar yacheyka tanlash.

Butun kristallyacheykalardan birortasini parallel ko'chirib hosil qilinishi mumkin, lekin variant (a) imtiyozga ega, chunki unda maksimal simmetriya kuzatiladi, ayni paytda variant b) bo'lmaydi.

Elementar yacheykalar tanlashning keng imkoniyatlari mavjud. Misol sifatida ikki o'lchamli struktura olingan. Bunda kam o'lchamli va eng uyqori simmetriyaga ega bo'lgan elementar yacheykalar bo'lgani ma'qul. 4.1 a rasmdagi elementar yacheyka 2.1 b dan ko'ra n ma'qul hisoblanadi. Qog'oz varag'ida ikki o'lchamli hajmda uch o'lchamli strukturani tasvirlash anchagina mushkul, lekin kristallik modellar fazoviy tuzilishni tasvir qilishga imkon beradi.

Uch o'lchamli fazoviy strukturalarni tassavur etishda animatsiya yordam beradi. Odatdagi elementar yacheykada panjara tugunlari faqat qirralarda joylashgan. Ko'pgina ion va metallik birikmalar zarrachalardan (atomlar, ionlar) qattiq doirachalar kabi yasab chiqilishi mumkin. Agar kovalent bog'ning yo'nalishi bo'lmasa elektrik neytral atomlar fazoda erkin joylashadi va juda zich joylashgan struktura hosil qilinadi, bunda to'ldirilmagan fazo imkoni boricha kam bo'lishi kerak.

Zich joylashgan bir xil sharlardan har birining 12 ta qo'shnisi bo'lishi kerak, bu geometrik jihatdan eng bo'lishi mumkin eng katta sonidir., ayni paytda to'ldirilmadgdn fazoning hajmi 26 % ni tashkil etadi. Agar kovalent bog'da yo'nalish ahamiyatga ega bo'lsa struktura zich joylashmagan, atomning koordinatsion soni 12 dan kichik. Ion zaryadlangan sferik zarrachalar orasidagi itarilish va tortilish kuchlari, ion modelni tushuntirishda zich joylanish yoki boshqachaligini ahamiyati bor.

Elementar yacheyka – kristallning qismi bo'lib, uni aylantirishsiz va nusxa ko'chirishsiz butun kristallni hosil qilish mumkin bo'ladi. Qattiq moddalarning strukturasi qattiq sharlarning joylanishi bo'lib ionlar va atomlarning joylanishini o'z ichiga oladi. Zich joylashuvlarda to'ldirilmagan hajmning miqdori eng kam boladi.

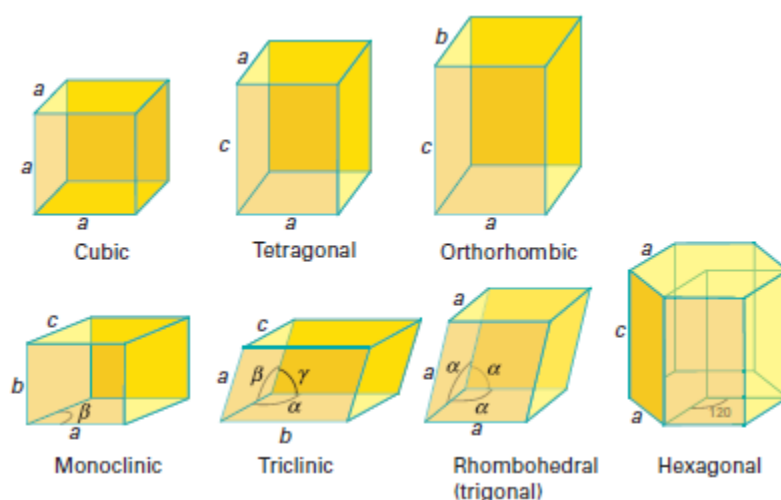


Fig. 3.2 The seven crystal systems.

4.2-rasm.Kristall sistemaning 7 xil holati

2.2. Zich sharlarning joylashuvi

Bir xil zich joylasgan bir xil sharlarni birini ustiga ikkinchi qavat qo'yilgan sharchalar qatlami deb qarash mumkin. Birinchi qavat sharlarning uchburchakda biriga tegib joylanishidan hosil boladi (1). Uzoqroq qavatlar sharlarning ichlarida joylashgan qavatlarining ichida shakllanadi. To'la zich joylasgan qavat tekislikda 6 ta qo'shni sharlarga tegib turishidan uyzaga keladi (2.2 rasm).



1 zich joylanish

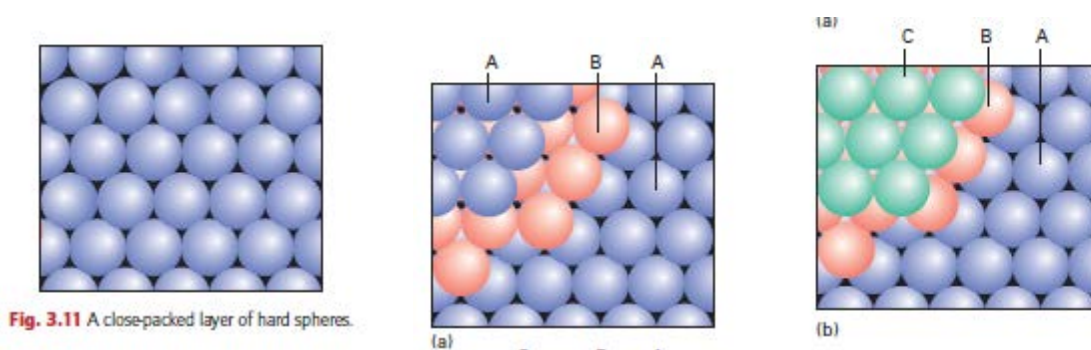
Rasmda bu qora kul rang sharlar bilan ko'rsatilgan. Ikkinchi qavat (kul rang) birinchi qavatning chuqurlariga sharlarning joylanishidan hosil bo'ladi. Uchinchi qavat (och-kul rang) ikki xil usulda joylanishi mumkin. Ula bir xil politiplardan iborat(tekislikda) , kekin uchunchi o'zgarish har xil. Bir politipda uchunchi qavat sharlari birinchi qavatning tagida yotadi. Bu qavatlarining takrorlaishi A B A B(bu erda A A qavatning shakllangan sharlari bo'lib B qavat ham shu taqlid sharlarning joylanib takrorlanisgiga sabab bo'ladi.) geksagonal elementar yacheykalarining strukturasi hosil bo'ladi, bunday politip geksagonal zich joylanish deyiladi.(гексогональная плотнейшая упаковка -ГПУ) рис. 2.3 b.

Ikkinchi politipda uchunchi qavatning sharlari birinchi qavatning chuqurlari tagida yotadi. Ikkinchi qavatning sharlari birinchi qavatdagi chuqurlarning yarmini egallaydi, uchunchi qavatdagi sharlar chuqurlar tagida qoladi. Bunday takrorlanish ABSABS..... joylanishga olib keladi, bu yerda C A va B bilan qavatlarda takrorlanishi bir xil emas, lekin aniq holatda C ning kelishini takrorlaydi. Bunday holat (rasm 2.3.b) kubsimon elektron yacheykaga mos keladi va kubsimon zich joylanish yoki yoqlari markazlashgan kub joylanish deyiladi (КПУ) yoki (ГЦК).

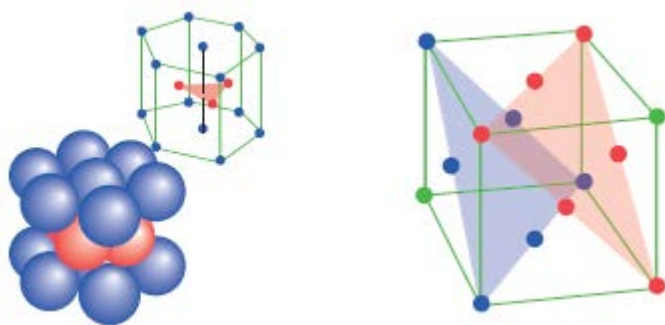
Bir xil sharlarning zich joylanishi har xil politiplar hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin, ulardan geksagonal va kubsimon zich joylanish keng tarqalgan.

2.3. Zich joylanishdagi bo'shliqlar

Yuqorida ko'rilgan modellar oddiy metallardan boshqa murakkab strukturalarni zich joylanishi borligini, bo'sh, band qilinmagam fazoni ikki xil bo'shliqlarni mavjudligini bayon etishda ishlatilishi mumkin. Zich joylasgan sharsimon joylanishlar barcha strukturalar hajmini band qilinmagan hajmi 26% ni tashkil etadi.



4.2. rasm. Zich joylanishning ikki xil politiplarining hosil bo'lishi: a — uchunchi qavat birinchi qavatning hosil bo'lishini takrorlaydi va ABA tuzilish uyzaga keladi.b) uchunchi qavat bo'shliqlari birinchi qavat boshliqlari ostida yotadi ABS strukturalar hosil bo'ladi.



4.3 rasm. Yachykalarning geksagonal zichlanishi(ГПЧ) A B A B ... (a) и гексagonal куб zichlanish (ГЦК) politplarning kelish ketmaketligi ABC A BC ... (б).

Bu qiymatlar kubsimon zich joylanish yacheykalarni ko'rishda r sharning radiusi uchun olingan. Bunday yacheyka tomoni $8^{1/2}r$, uni hajmi esa $8^{3/2} r^3$ teng bo'ladi. Elementar yacheyka 4 ta doirani o'z ichiga oladi, uni hajmi $4(4/3 \pi r^3)$. Mos ravishda to'lgan qism $16 \pi / 8^{3/2} \cdot 3$, yoki butau hajmni 0,74 qismini tashkil etadi.

Bo'shliqlarni turi va joylanish holati juda muhim, juda ko'p moddalar turli xil ion birikmalar va shuningdek metallar ham kengaygan zich joylashuvlar deb qaralsa, atom va ionlar hamma bo'shliqlarni yoki uni bir qismini egallaydi.

Oktaedrik bo'shliqlar bir-biriga nisbatan burilgan uchburchaklarni orasida qoshni sharlar orasida yotadi. Agar N sondagi atomlar zich joylashuvni hosil qilsa, bunda N sondagi oktaedrik boshliqlar hosil bo'ladi. 4.4 rasmda bu bo'shliqlarni geksagonal kub zichlanish uchun ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, barcha bo'shliqlar oktaedrik simmetriyaga ega va 6 ta yaqin sferik zarrachalarni hosil qilgan. Ularning markazlari iktaedr qirralarida joylashgan.

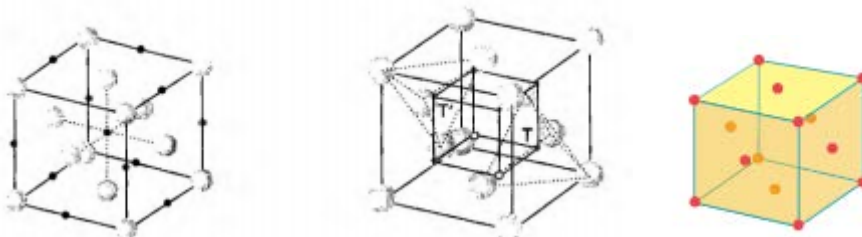
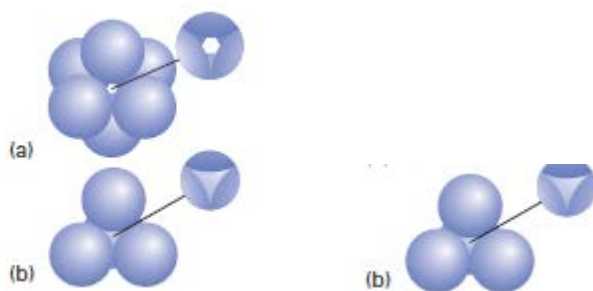


Рис. 4.4. Oktaedrik boshliqlarning geksagonal kub zichlanishda joylashivi sxemasi. Panjara tugunlariga nisbatan joylashgan oktaedrik boshliqlarni nomlashda panjara tugunlariga qaratiladi.

Рис. 4.5. Geksagonal kub zichlanishda tetraedrik bo'shliqlarni atomlarga nisbatan joylasuvi. Ikki xil holatda tetraedrning ikki xil orientatsiyasi krsatilgan.

Haqiqiy strukturalarda bo'shliqlar haqiqatan bo'sh emas, chunki electron bulut zichligi birdan nol bo'lib qolmaydi. Agar har bir sfera r radiusga ega bo'lsa oktaedrik bo'shliq radiusi $0,414 r$ ortiq radius bilan band bo'lishi mumkin emas.



2 Oktaedrik bo'shliqlar

Tetredrik bo'shliqlar T 5 bir-biriga tegib turga ntekis uchburvhakdan hosil bo'lgan va o'zi hosil qilgan chuqurlikda yotadi. Har qanday zichlanishda ikki xil tetraedrik bo'shliqlar bor. Ularning birida tetraedr uyqoriga yo'nalgan, boshqa birida pastga yo'nalgan.

Zich joylashgan r radiusli doirada N ta tetraedrik bo'shliqlar bo'lsa, ularda $2N$ tetraedrik boshliqlarga ega va har bir bo'shliq $0,225 r$ radiusli doiralarni sig'dirishi mumkin. Tetraedrik bo'shliqlarni kubsimon gesksagonal zichlanish strukturada mavjud bo'lishi 2.5 rasmda berilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, har bir bo'shliq 4 doira qo'shniga ega, ular qirralarda joylashgan. Dastlabki struktura ancha qattiq bo'lsa, kata o'lchamli doiralalar bo'shliqda joylashadi.

Ko'pgina qattiq moddalarnin strukturasi taxminan bir xil turdagi atomlarning zich joylanishi tipidabayon etilishi mumkin, bunda okaedrik va tetraedrik boshliqlar boshqa atomlar bilan band etilgan bo'ladi. Okraedrik bo'shliqlar $0,414 r$ radiusli doiralarni joylashtirishi, tetraedrik bo'shliqlar bo'lsa har qanday $0,225 r$ radiusli doiralarni joylashtirishi muki.

Metallarning strukturasi

Ko'p metallar zich joylasuvga ega ekaligi rentgenografik usullarda o'rganilgan, bunda metall atomlarining yo'nalgan kovalent bog' hosil qilish qobiliyati bosh ekanligini ko'rsatadi (2.1 jadval). Zich joylanis oqibatlaridan biri metallarning zichligi uyqori ekanligidir, chunki kichik hajmda kata massa to'plangan. Haqiqatda d-metallarinig o'rta qismida joylashgan elementlar (iridiy va osmiy yonidagilar) odatdagi holatda eng zichligi katta qattiq moddalardir. Geksagonal zich joylasuvga ega elementlar uchun ideal zich joylasuvdan chetlanish odatiy holat va ko'p holatlarda qavatlar orasidagi masofalar nazariy ko'zda tutilganidan ancha katta bo'ladi.

2.1 jadval. 25 °S 101,3 kPa(1 bar) bosimda ba'zi metallarning strukturasi

Kristallik struktura	Elementlar
Zich geksogonal joylashuv (ΓIIY)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
Kubsimon zich joylashuv (KIIY, ΓIIK)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pb, Pt
Kubsimon hajmi markazlshgan joylasuv (OIJK)	Ba, Cr, Fe, W, ishqoriq metallar
Kubsimon (kub P)	Po

2.4. Politipiya

Metall ega bolgan strukturalar turlari (zich geksagonal joylasuv ΓIIY yoki kubsimon zich joylashuv ΓIIK), uning elektron tuzilishiga bog'liqd, atomlar

orasidagi ikkinchi qavatdagi o'zaro ta'sirga va bog'larnin qoldiq effektiga bog'liq bo'ladi. Aslida zich joylashuv ikkita odatdagi politiplardan biriga A BAB.... yoki ABCABC... Zich joylashuvlar qavati yanada murakkab shaklda bir-biri bilan bog'lanishi va cheksiz sondagi joylashuvlar mavjud bo'lishi mumkin.

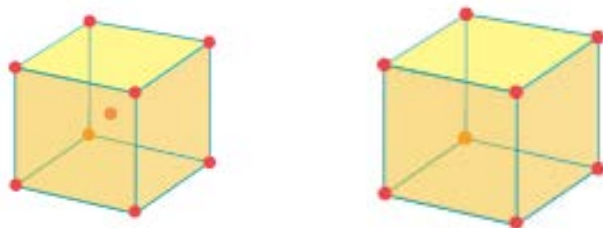
Kobalt ana shunday murakkab politipiyaga misol bo'la oladi. 500K da u kubsimon zich joylashuvga ega, lekin sovutilganda fazalar o'zgarishi amalga oshadi. Olingan struktura tasodofiy bog'langan (ABACBABABC....) zich joylasuv qavatlaridan iborat. Kobaltning ba'zi namunalarida (shunngrek SiC da ham) politipiya tasodifiy emas, ketma-ketlik bir necha yuz qavatdan song takrorlanadi. Bu hodisani valent kuchlar ta'sirida tushuntirish qiyin. Uzoq davrli takrorlanish sababi kristallarning spiralsimon o'sishi oqibatida uyzaga kelishi mumkin, spiralning bir necha uyz aylanishi ketma-ket takrorlanadi. Zich joylashgan strukturalarda ham poitipiya hodisasi ba'zan kuzatiladi.

2.5. Zich joylashuv kuzatilmaydigan strukturalar¹⁹

Hamma metallar ham zich joylasuvga ega bo'lavermaydi, boshqacha joylasuv usullari ham bor, ularda ham fazo xuddi shunday samarali ishlatiladi. Zich joqlashuvga ega metallar ham qizdirilganda fazaviy o'zgarishlarga uchrabzichligi kam joylashuvga o'tib atomlarning issiqlik tebranish amplitudalari ortib boradi.

Eng keng tarqalgan strukturalardan biri hajmi markazlashgan kub strukturadir(kub-1 yoki HMK), unda doiralar qirrada va kub qmarkazida joylashgan (rasm 4.6). Shunday strukturaga ega bo'lgan metall atomlari coordination soni 8 ga teng. Hajmi markazlashgan kub strukturalarda geksoqonal zich joylasuv (GKS) va kubsimon zich joylasuvga (KZS) (ularda koordinatsion son 12 ga teng) kora joylasuvi zich bo'lmasa ham, farqi juda kata emas. HMK strukturada markaziy atom ikkinchi koordinatsion sferada 6 ta qo'shniga ega bo'lib, eng yaqin qoshnilardan bor yo'g'i 15 % uzoqlikka ega. Zich joylashuvlarda to'ld'rilmagan bo'shliq 26% bo'lgan holda bu joylanish 32 % to'ldirilmagan bo'shliqqa egaligi aniqlangan.

Metallarning ichida kam uchraydigani primitive kub struktura bo'lib (kub -P), ularda doiralar faqat kub qirralarida joylshgan (rasm 4.7). Kub-P strukturada koordinatsion son 6 ga teng. Polloniy shakl o'zgarishlaridan biri(o-Po) normal sharoitda shunday strukturada uchraydigan elementlarga birdan-bir misoldir. Qattiq simob ham shunaqa o'xshash strukturaga ega:u oddiy doiralarni kubga terish orqali hosil qilinadi va kubni hajmiy diagonal bo'yicha tortoiladi.



¹⁹ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

Рис. 4.6. Hajmi markazlashgan yacheyka-HMY (OЦK) (a) va uni panjarasi (б).

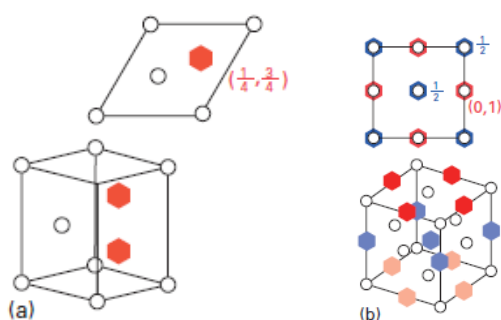


Рис. 4.7. Primitiv kub yacheykasi -kub -P (a) va uni panjarasi (б).

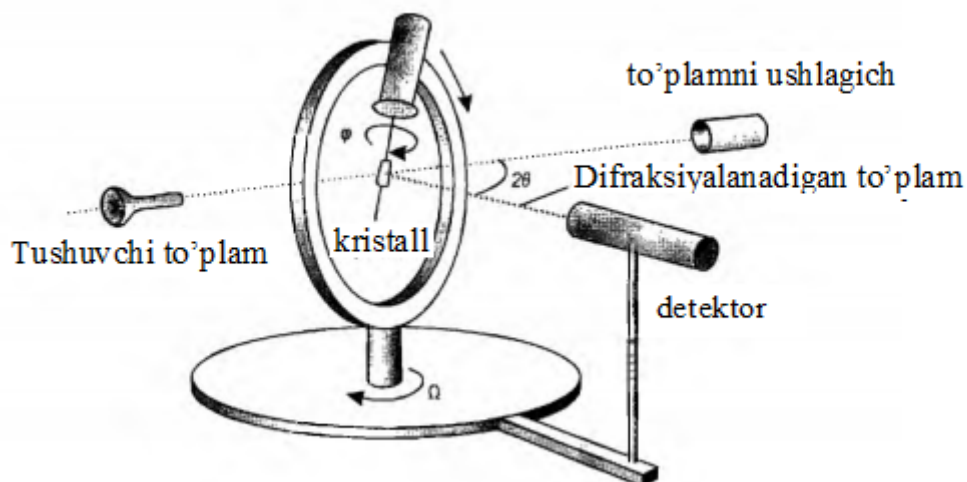
Vismut odatdagi sharoitda qavasimon tuzulishga ega bo'lsa ham, bosimni ko'tarilishi bilan avval primitive kubsimon va keyin hajmi markazlashgan kub strukturaga o'tadi. Uyqorida keltirilgan strukturalardan merakkabroq tuzilishga ega bo'lgan metallarda oddiy strukturalarning buzilgan variant ko'rsatilgan bo'ladi.

Ruz va kadmiy, masalan deyarli geksagonal zich joylasuvga ega, atomlarning zich joylashgan qatlamlari ideal geksagonal zich joylasuvdan anchagina kattaroq masofada joylashgan bo'ladi. Bu farq qatlamlardagi atomlarning o'zaro ta'siri tekislikda ancha kuchli ekanligidan dalolat beradi, bu esa atomlarni yaqinlashtirib, qoshni atomlarni chiqarib uyborishga intiladi.

Zich joylashuvlarga kirmaydigan va eng ko'p tarqalgan strukturalardan biri hajmi markazlashgan kub struktura; primitive kub struktura kamdan-kam uchraydi. Uyqorida ko'rsatilgan strukturalardan metallarning murakkab strukturalari oddiy strukturalarning buzilgan variantlaridir.

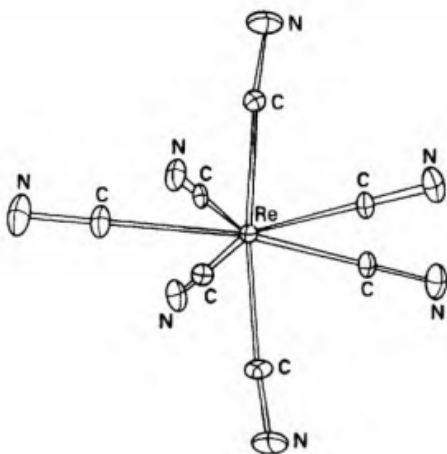
2.1. Rengenostrukturaviy analiz

Qattiq jismlar va molekualarda atomlarning joylashgan joyini aniq ko'rsatadigan eng tarqalgan va aniqligi uyqori bo'lgan usullardan biri bu rengenostrukturaviy usuldir. Noorganik kimyoda rentgenostrukturaviy usul organik kimyodan ham ahamiyati kata, chunki noorganik moddalar molekulari va qattiq jismlarning strukturalari juda xilma xildir. Organik modda molekularining taxmin qilingan struturasi spektroskopik usullar bilan aniqlanishi mumkin, lekin noorganik moddalarda bu usullarni yaroqligi kam. Buni ustiga noorganik modda molekularida bog'lar ancha ko'p e'tiborga olinadi va noorganik kimyogarlar kimyoviy bog'tabiatini baholashda bog' uzunligi va valent burchaklar to'g'risidagi ma'lumotlarga tayanadilar.



4.8- rasm. Rentgen difraktometrining sxemasi.

Odatda monokristalli rentgen difraktometri (4.1-rasm) aniq to'lqin uzunligiga ega bo'lgan Rentgn nurlanishi manba'sidan, monokristallni ushlagichdan va detektordan iborat. Detektor va kristallning holati, u odatda anchagina kichik o'lchamga ega (tomonlari 0,2 mm dan) , u kompyuter tomonidan nazorat qilinadi. Kristallning aniq yoylanishida rentgen nurlari oqimi ma'lum burchak ostida difraksiyalanadi va uni intensivligi signallari difraksiyalangan oqim yo'nalaishida detektor yordamida o'lchanadi. Kompyuter nazoratida detektor har bir nurlanish, qaytish va ravshanliklar o'zgarishini nusxasini oladi. Odatda 1000 dan ortiq reflekslar holati va intensivligi ro'yxatga olinadi va ravshanligi yoziladi, shunda har bir struktura parametri uchun 10 dan ortiq kuzatiladigan parametrlar olinib (atomlarning holati va issiqlik parametrlar, atomlarning issilik harakati kuzatiladigan fazonong aniqlanish sohalari,- ellipsoid issiqlik tebranishlari).



4.2- rasm. Rentgenostrukturaviy tahlil asosida $K_4 [Re(CN)_7] \cdot 2H_2O$ tarkibidagi $[Re(CN)_7]^{4-}$ ioning tuzilishi.

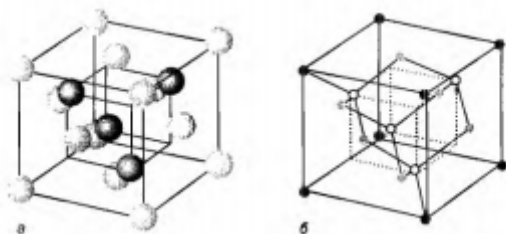
Ayni strukturani biror modeli talanib yoki tanlash «to'g'ri usul» yoki difraksiyon qo'shilish usullari bilan atomlarning qanday joylanish imkoniyatlari borligi tanlanadi. Ushbu struktura modeli atomlar holatlarini sistematik siljishi hisoblanadigan va tajribalarda aniqlangan reflekslar ravshanligini solishtirib

aniqlanadi. 4.2-rasm rentgenostrukturaviy tahlilning grafik taqdim etilgan natijalarini namoyish etadi.

Bunday diagrammalarda qattiq jism molekulasi tarkibidagi bog' uzunligi, valent burchaklar ko'rsatiladi. Buni ustiga atomlar ellipsoidlar bilan belgilanib, atomlarning issiqlik tebranish amplitudalari va yo'nalishlari mos kelishi e'tiborga olinadi²⁰.

2.6. Metallarning polimorfizimi

Polimorfizmning keng tarqalishiga sabab metal atomlari hosil qiladigan bog'larning yo'nalishi ozligi hisoblanib u har xil sharoitda (bosim va haroratda) turlicha kristallik shakllar uyzaga kelishini ko'rsatadi. Masalan, temir qiziridirilganda atomlar har xil zich joylasuvni hosil qilib bir necha qattiq fazali otishga uchraydi. Polimorf metallar odatda (har doim ham emas) α, β, γ ... holatlarda harorat ortishi bilan belgilanadi. Ba'zi bir metallar o'zlarining past temperaturali shakllariga uyqori haroratda ham qaytadilar.



4.3. Rasm. α -Sn tuzilishining ikkita usuli.

Ularning geksagonal kub zichlanish bilan bir xil ekanligini aytib o'tamiz(4.3 rasm), bunda qo'shimcha qalay atomlari tetraedrik bo'shliqlarning yarmini egallagan. Xuddi shunday struktura olmos, kremniy va germaniyda uchraydi.

Temir masalan, quyidagi polimorf shakl o'zgarishga ega: α -Fe u hajmi markazlashgan kub kristall panjaragali yacheykaga ega u 906 °S gacha mavjud bo'ladi, γ Fe geksagonal kub kristall panjarali holatda u 1401 °S gacha saqlanadi. Keyin α -Fe yana paydo boladi va suyqlanish harorati 1530 oS gacha saqlanadi. β -Fe geksagonal zich joylashuvga ega uyqori bosimda hosil bo'ladi. Juda uyqori bosimlarda zichligi katta fazaning erkin Gibbs energiyasi uyqori zichlikka ega bo'lgan fazadan uyqori bo'ladi, ana shu tufayli zichligi kata fazaga o'z-o'zidan o'tish amalga oshadi.

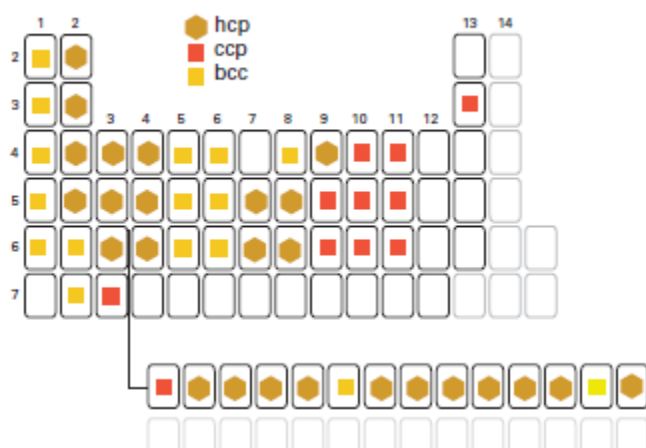
Xona sharoitida qalay oq qalay holatida bo'ladi (β -Sn) 14,2 °S haroratda u kul rang qalayga (α -Sn) o'tadi, lekin o'tish past haroratda metallni ancha uzoq vaqt ushlab turgandagina amalga oshadi. Kul rang qalay olmosga o'xshash tuzilishga ega (rasm 2.8). Oq qalayning tuzilishi juda boshqacha. Undagi har bir atom 4 ta eng yaqin qo'shniga ega bo'lib, ular kul rang qalayga nisbatan anchagina kattaroq masofada, ya'ni uyqori haroratli shakl o'zgarishga nisbatan kutilgan holatda joylashgan. Lekin oq qalay ancha cezilarli zichlikka ega(7,1 gr/sm³ kul rang qalay 5,75 gr/sm³). Bu holat oq qalaydagi ikkinchi koordinatsion sferadagi

²⁰ Stout G.H., Jensen L. X-ray structure determination: a practical guide. Wiley, New York, 1989.

doiralarning joylanishi kul rang qalayga nisbatan ancha yaqin masofada ekanligini ko'rsatadi, ushbu holat atomlarning ancha zich joylashganligini bildiradi.

Shuning uchun ham qalayning konsentrlangan xlorod kilotada erishida oq qalay SnCl_2 va kul rang qalay SnCl_4 hosil qilishi strukturaning kimyoviy xossalarga ta'sirini ko'rsatadigan juda qiziq faktlardan biri hisoblanadi. Bu xulosa $dG_m = V_m dp$ termodinamik munosabatdan kelib chiqadi va unga ko'ra Gibbs energiyasining molyar miqdori molyar hajm kata bo'lganida bosimga kuchli bog'langanligini ko'rsatadi.

Hajmi markazlashgan kub strukturani past haroratda zich joylasuvlar hosil qiladigan metallar uyqori haroratda hosil qiladi, chunki ular issiqlik tebranma amplitudalarini ortishi uyqori haroratli shakllarda zichligi kam holatlarni talab qiladi. Ko'p metallarda (masalan, Ca, Ti va Mn) fazalar o'tish harorati xona haroratidan uyqori ; ayni paytda boshqa metallarda (masalan Li, Na) xona haroratidan pastda. Empirik jihatdan hajmi markazlashgan kub struktura valent elektronlari soni kam bo'lgan atomlar uchun xos ekanligi aniqlangan. Ana shu nuqtai nazardan aytish mumkinki, kationlarni zich joylasuvga yig'ish uchun ularning elektron zichligi katta bo'lishi kerak, ishqoriy metallar bo'lsa buning uchun etarli elektronlarga ega emaslar.



Polimorfizm metallik bog'larning bo'sh yo'nalganligidan kelib chiqqan holatdir. Hajmi markazlashgan kub struktura past haroratlarda zich strukturalarga ega metallar uchun odatiy holat bo'lib, atomlarning tebranma amplitudalarini ortishi zich joylashuvi kam bo'lgan strukturalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Table 3.2 The crystal structures adopted by metals under normal conditions

Crystal structure	Element
Hexagonal close packed (hcp)	Be, Ca, Co, Mg, Ti, Zn
Cubic close-packed (ccp)	Ag, Al, Au, Cd, Cu, Ni, Pb, Pt
Body-centred cubic (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, alkali metals
Primitive cubic (cubic-P)	Po

2.8. Qotishmalar

Qotishmalar – suyqlantirilgan metallarning aralashtirishdan tayyorlangan, so'ngra aralashmani sovutib olingan bir jinsli tizimlardir. Ular bir metallning atomi boshqasida taqsimlangan, ma'lum aniq tarkibga ega birikmalar va ichki strukturali ega bo'lgan bir jinsli qattiq eritmalar hisoblanadi.

Qattiq eritmalar ikkiga : qattiq «mehmon» eritmalarga va qattiq almashingan eritmalarga bo'linadi. Metall erituvchining joylaridagi ma'lum holatlar erigan metal atomlarinig almashinuvi natijasida qattiq eritmalar hosil qiladi(rasm 2.9 a). qattiq «mehmon» eritmalarda metal erituvchining panjarasidagi tugunlar orasidagi bo'shliqlar erigan metallning atomlarini mehmon bo'lib kirib borishi natijasida qattiq eritmalar hosil bo'ladi(4.4- rasm). Lekin bunday bo'linish doim ham to'g'ri kelavermaydi , ba'zan qattiq «mehmon» eritmalar boshqa strukturalardagi atomlarni ba'zi qismlarining almashinuvi deb ham qaraladi.

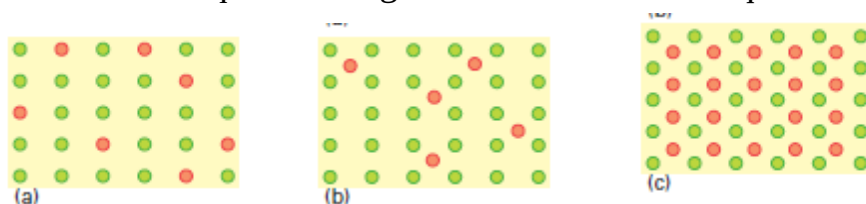
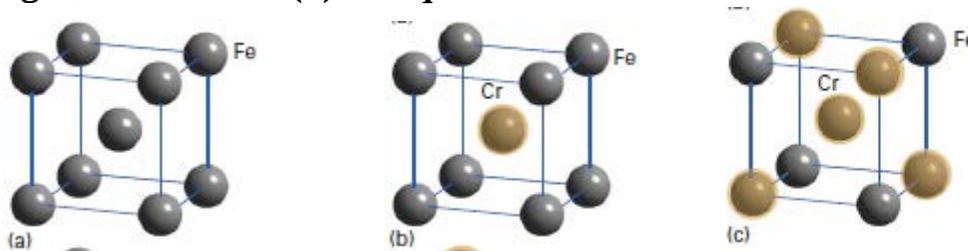


Fig. 3.26 (a) Substitutional and (b) interstitial alloys. (c) In some cases, an interstitial alloy may be regarded as a substitutional alloy derived from another lattice.

4.4 rasm. Almashingan (a) va «mehmon» qotishmalar (b). Ba'zi holatlarda qattiq eritmaga atomlarning boshqa strukturasiga atomlar qismlari kirib qolgan mahsulotlar (b) deb qaralishu mumkin.



4.6-rasm. Fe va [rom qotishmalarini kristall panjarasi.

Yaxshisi qattiq eritma – bu yangi modda uni strukturasini dastlabki metal strukturasini bilan bog'laishi tasodifiy tavsifga ega. Juda yaxshi misol sifatida latunni olsa bo'ladi(misdagi 40 % rux bo'lishi), bronza(boshqa metallning misda erishi, quyilgan bronza (10 % qalay va 5 % qo'rg'oshin) va zanglamaydigan po'lat (temir tarkibida 12 % xrom).

a) Qattiq almashingan eritmalar

Qattiq almashingan eritmalar quyidagi 3 holatda hosil bo'ladi:

- 1 . Elementlarning atom radiuslari bir-biridan hech bo'lmasa 15 % ga farq qiladi.
2. Toza holatlarda metallarning kristall strukturalari bir xil; bu metallarning ikki turi bir-biriga kirishish qobiliyatiga ega orasidagi o'zaro ta'sir yo'nalgan hisoblanadi.
3. Komponentlarning elektromusbat xarakteri bir-biriga yaqin, aks holda birikma hosil bo'lish ehtimolligi katta bo'lar edi.

Zero, natriy va kaliy kimyoviy juda o'xshash elementlar bo'lib, ular hajmi markazlashgan strukturaga ega, natriyning atom radiusi (1,91 A) kaliyning atom

radiusidan 19 % ga kam(2,35 A)va ikkala metal qattiq eritma hosil qiladi.Boshqa tarafdin, qo'shni d-blok elementlari bo'lgan mis va nikel bir xil geksagonal kub kristal zichlanishga ega bo'lgan holda , ularning atom radiuslari (Ni ,25 A, Cu 1,28 A farq bor yo'g'i 2,3 %) va ular toza nikeldan toza misgacha bo'lgan uzluksiz qattiq eritmalar qatorini hosil qiladi. Misning IV davrdagi boshqa qo'shnisi rux ham yaqin atom radiusiga ega (1,37 A 7% ga farq qiladi), lekin ruxning strukturasi geksagonal zich joylasuvga ega element. Shuning uchun bu elementlar faqat qisman aralashadi va qattiq eritmalar chegaralangan konsentratsiyalar oralig'idagina hosil bo'ladi.

Qattiq almashungan eritmalar agar uyqoridagi shartlar bajarilsa hosil boladi.

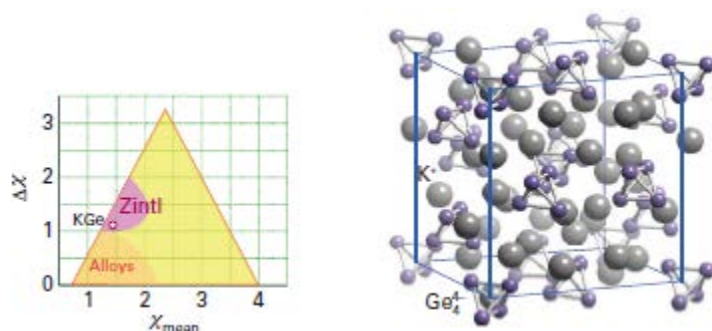
6) Metallmaslarning qattiq «mehmon» eritmaları

Metallmaslarning qattiq «mehmon» eritmaları metallmaslar ishtirokida hosil bo'ladi (masalan bor va uglerodda), bu holatlarda ularning atomlari erituvchining chuqurlariga kirishi mumkin bo'lar dajada kichik bo'lishi kerak. Kichik atomlar «mezbon» metallning dastlabki panjara strukturasi saqlashi kerak. Bunda metal atomlarining soni bilan «mehmon» atomlari orasida eng oddiy nisbat (Fe_3C), ya'ni metallarning bo'shliqlarida kichik atomlarning joylanishi tartibsiz taqsimlanishi kerak bo'ladi. Birinchiholatda kimyoviy birikma hosil bo'ladi va kkinchi holatda qattiq eritma hosil bo'ladi. Atomlarning o'lchamini tahlil etish qattiq eritma hosil bo'ladimi yoki yo'qmi hal etishga yordam beradi. Xullas, eng katta «mehmon» atomlarning o'lchami ham zich joylanishni buzmasdan qabul qilinishi va ayni paytda oktaedrik bo'shliqlar o'lchamiga ham mos bo'lishi , yani 0,414 r radiusga (agar struktura qattiqqlarga mos kelsa) yaqin bo'lishi kerak. H,B,C va N «mezbon» metallning strukturasi «mehmon» bo'lishi uchun metall «mezbon»ning atom radiusi 0,90 A, 1,95 A,1,88 A va 1,80 A mos ravishda kichik bo'lishi kerak. IV davr metalli nikel (atomning radiusi 1,3 A) keng chegarada «mehmon» bor, uglerod va azot bilan «mezbon» qattiq eritmalarining hosil «mehmon» atomlar xo'jayin bilan oziga xos bog'lanishlar borligini ko'rstadi.

«Mehmon» va «mezbon» turidagi qattiq eritmalar metallmas atomlarining dastlabki metallda bo'sh chuqurlardan ancha kichik bo'lgan holatlarda uyzaga keladi.

В) Intermetallidlar

Qattiq holatdagi metal va metallmaslarning mehmon-mezbon eritmalaridan tashqari qattiq eritmalar sinfi borki, ularni yaxshisi elektromanfiyligi yaqinligiga qaramasdan ikki metalldan hosil bo'lgan kimyoviy birikmalar deb qarash kerak. Masalan, metallarning suyq aralashmasi sovutilganda ma'lum strukturaga ega bo'lgan va dastlabki strukturaga hech qanaqa aloqasi bo'lmagan yangi fazali strukturalar paydo bo'ladi. Bu fazalar intermetallidlar deyiladi. Ularga



4.7-rasm. Intermetallidlarining kristall tuzilishi.

misol qilib, β - latunni (CuZn) olsa bo'lad va tarkiblari MgZr_2 , Cu_3Au va Na_5Zr_2 ni olish nmumkin. Bu kimyoviy formulalar fazalar diagrammasidagi chegara tarkiblarni ko'rsatib odatdagi kimyoviy birikmalarga kirmaydi.

Intermetallidlar ikki metallardan hosil qilingan birikmalardir.

Ionli birikmalar

Ion birikmalar , masalan. Natriy xlorid kaliy nitrat, mo'rtligidan bilinadi, bu esa o'z navbatida kation hosil bo'lganidan so'ng bo'shagan elektronlar, qo'shni anionga harakat qiladi, ammo elektron gaz hosil bo'lmaydi. Ular qoidaga ko'ra uyqori suyqlanish haroratiga ega , ko'plari polyar erituvchilar, albatta suvda eriydi. Ammo, istisnolar ham bor, kasiy ftorid- uyqoro suyqlanish haroratiga ega modda, lekin suvda erimaydi. Ammoniy nitrati ion birikma, lekin suyqlanish harorati 170°S (juda beqaror). MgO va NH_4NO_3 dagi anomaliya ion bog' ta'rifini ancha aniqlshtirishni talab qiladi.

Ion birikmalar

Ion birikmalarning rentgenografiyasi ionli kristall strukturalarda koordinasion son kichik ekanligini ko'rsatadi. Bu kichik son ionli birikmalarning kichik zichligiga mos keladi. Shunga qaramay koordinatsion son metal bog'ning ion bog'dan farqlshga imkon beradi, ayni paytda kovalent strukturalarda ham kichik koordinatson son kuzatiladi (masalan olmos uchun koordinatsion son 4 ga teng), ana shu tufayli ham koordinatsion son juda aniq o'lchov bo'la olmaydi. Ion bog'ning ta'rifi uning xossalari ion modeldan kekib chiqadigan qattiq jismmda jamlangan qarama-qarshi zaryadli ionlarning jamlanishidan keib chiqadigan elektrostatik tortishuviga bog'langan (bir paytni o'zida elektron qavati tugallangan ionlar orasidagi itarilish kuchlari e'tiborga olingan). Qattiq moddaning termodinamik xossalari nazariy ion model asosida uyaga keladigan xossalarga tajrba natijalari mos kelganda ion bog' deb qabul qilinadi.

Ion model ta'rifiga ko'ra elektrostatik ta'sir kuchlari asosida qarama – qarshi zaryadlangan doiralar jamlamasidir. Bu model asosida qattiq moddaning tajribadagi termodinamik xossalari ion model asosida hisoblangan quymatlarga mos kelsa bu qattiq moddani ion birikma deb hisoblash mumkin.

2.9. Ion birikmalar turlarining asosiy strukturalari

Bu yerda tavsif etilgan ion strukturalar k'opdan qattiq moddalarning tuzilishiini bayon etishda andoza sifatida kerak bo'ladi. Misol sifatida, osh tuzi NaCl ko'pgina qattiq moddalarda ham uchraydi (2.3 jadval).

2.3 jadval. Moddalarni struktura tiplari bo'yicha taqsimlanishi

Kristall struktura	Moddalarga misollar
Antifluyorit	K_2O , K_2S , Li_2O , Na_2O , Na_2Se , Na_2S
Seziy xloridi	CsCl, CsS, TlSb, CsCN, CuZn
Fluyorit	CaF_2 , UO_2 , $BaCl_2$, HgF_2 , PbO_2
Nikel ersenidi	NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS
Perovskit	$CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$
Tosh tuz	NaCl, LiCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Rutil	TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2
Sfalerit (aldama rux)	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Vuyrtsit	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI ⁶ , AlN, SiC, NH_4F

¹qora chiziqli bilan belgilangan birikmaning nomi shu struktura tipiga berilgan.

2 kumush iodid tuzulishi sfalerit strukturasiga ega, lekin bu birikma metastabil holatda bo'ladi.

Ko'p moddalar strukturasini zich joylanishlar hosilasi deb qaralishi kerak, bunda anionlar (ba'zan kationlar) geksagonal kristall panjara yoki geksagonal kub kristall panjara hosil qilishi va eng asosiysi qarshi ionlarni panjaradagi oktaedrik yoki tetraedrik bo'shliqlarni egallashi e'tiborga olinadi.

a) Osh tuzining strukturasini

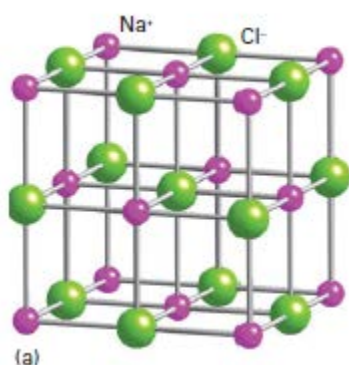
O'sh tuzining strukturasini geksagonal kub struktura bo'lib tugunlarda anionlar turadi va kationlar bo'lsa oktaedrik bo'shliqlarni egallaydi (2.10 rasm). Har bir ion 6 ta qarshi ion boglangan bo'lib, ular oktaedr qirralariga joylasgan. Har turdagi ionning koordinatsion soni 6 ga teng va bunda (6,6) koordinatsiya deyiladi. Bu yozivda birinchi son kationning koordinatsion soni, ikkinchi son bo'lsa anionning koordinatsion soni belgilangan.

Table 3.4 The crystal structures of compounds

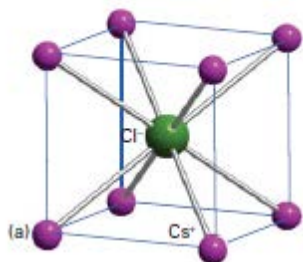
Crystal structure	Example*
Antifluorite	K_2O , K_2S , Li_2O , Na_2O , Na_2Se , Na_2S
Caesium chloride	CsCl, TlI, CsAu, CsCN, CuZn, NbO
Fluorite	CaF_2 , UO_2 , HgF_2 , LaH_3 , PbO_2
Nickel arsenide	NiAs, NiS, FeS, PtSn, CoS
Perovskite	$CaTiO_3$ (distorted), $SrTiO_3$, $PbZrO_3$, $LaFeO_3$, $LiSrH_2$, $KMnF_3$
Rock salt	NaCl, KBr, RbI, AgCl, AgBr, MgO, CaO, TiO, FeO, NiO, SnAs, UC, ScN
Rutile	TiO_2 , MnO_2 , SnO_2 , WO_2 , MgF_2 , NiF_2
Sphalerite (zinc blende)	ZnS, CuCl, CdS, HgS, GaP, InAs
Spinel	$MgAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$, $ZnCr_2S_4$
Wurtzite	ZnS, ZnO, BeO, MnS, AgI, AlN, SiC, NH_4F

*The substance in bold type is the one that gives its name to the structure.

Osh tuzi ion strukturasi likan qurshovini tassavur etish uchun markaziy ionning yacheykadagi 6 ta eng yaqin qo'shnilari (4.10 rasm) kub qirralarida yotib, markaziy ion atrofida oktaedr hosil qiladi. Barcha qo'shnilar markaziy ionga teskari ishoraga ega. Ikkinchi koordinatsiyani hosil qiladigan 12 ta ion anchagina uzoqroq masofada elementar yacheyka qirralarini egallaydi va markaziy ion bilan bir xil zaryadga ega bo'ladi. Yacheyka qirralarida joylasgan uchinchi koordinatsion sferaga ega 8 ta ion markaziy ionga qarama-qarshi zaryadlangan. Elementar yacheykaga kiradigan har turdai ion sonini aniqlash uchun, shuni hisobga olish kerakki, yacheyka ichiga to'la kirmagan hamma ionlar, nafaqat yacheykaga, balki u bilan chegaradosh qo'shni ionlarga ham tegishli bo'ladi:



Rasm. 4.8. Osh tuzining strukturasi. E'tibor beramiz geksagonal kub struktura 4.4 rasmdagigi har bir oktaedrik boshliqlardagi anionlar strukturasi o'xshaydi. Boshqa tarafdin geksagonal kub panjara zich joylashgan anionlarning kationlar bilan oktaedrik boshliqlarda joylashganini ko'rsatadi.



Rasm 4.9. Seziy xlorid strukturasi.

E'tibor beramiz (4.9-rasm), cho'qqilardagi ionlar 8 ta yacheykaga tegishli va 8 ta qo'shni bilan o'ralgan. Kationlar bo'lsa kub bo'shliqlarni egallaydi.

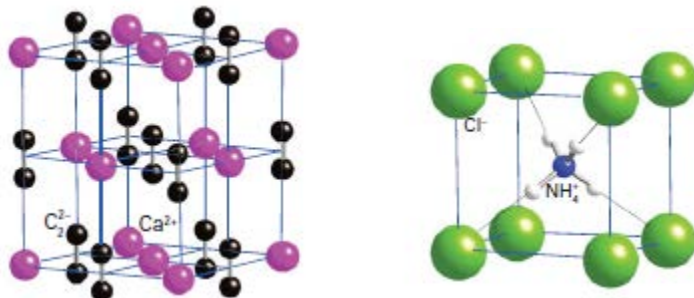
1. Elementar yacheykadagi ion o'ziga tegishli uni hissasi 1 ga teng.
2. Chegaradagi ionlar ikkita yacheykaga tegishli uni bizni qiziqtiruvchi yacheykaga ta'siri $1/2$ ga teng.
3. Qirralardagi ionlar 4 ta yacheykaga tegishli bo'ladi va mos ravishda uni hissasi $1/4$ ga teng.
4. Tugunlardagi ion 8 ta bir biri bilan uchrasadiga cho'qqilar yacheykasiga tegishli va uning hissasi $1/8$.

Elementar yacheykada (4.10 rasm) 4 ta natriy ioni 4 xlor ioni turadi va har bir elementar yacheyka to'rtta NaCl birliklari saqlaydi.

Osh tuzi geksagonal kub strukturali anionlardan tashkil topgani va ularda oktaedrik bo'shliqlarda kationlar turadi (yoki teskarisi).

6) seziy xloridning strukturasida

Seziy xlorid (4.9 rasm) osh tuzi strukturasiga nisbatan kam tarqalgan. Shunaqa kristallanish CsCl , CsBr va CsI hamda ion radiuslari yaqin bo'lgan boshqa birikmalar (masalan NH_4Cl) 2.3 jadval. Seziy xlorid kub elementar yacheykaga ega, unda cho'qqilarda anion turadi, kationlar bo'lsa yacheyka markazida kub bo'shliqlarda turadi. Har bir ionning koordinatsion soni 8 ga teng. Ayni ionlar bir-biriga juda yaqin radiuslar, bu holda (8,8) struktura o'rinli bo'lib va boshqa qarshi ionlar uchun ham tegishli bo'ladi.

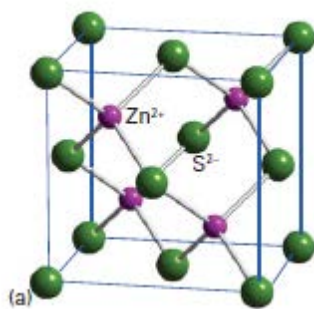


4.10- rasm. Kalsiy karbid va ammoniy xloridning kristall panjarasi.

Seziy xlorid kub elementar yacheykaga ega, uni har bir cho'qqisi anion bilan band, kationlar bo'lsa kub markazida turadi(yoki teskarisi).

8) sfarelit strukturasida

Sfarelit strukturasida (4.11 rasm) aldama rux nomi bilan mashhur u ZnS mineralining nomidan kelib chiqadi. U kengaygan geksagonal kub panjaragada anion turadi, kationlar bo'lsa tetraedrik bo'shliqlarni egallaydi. Har bir ion 4 qo'shni ion bilan bog'langan, shuning uchun bu yerda (4,4) koordinatsiya mavjud.



4.11-rasm. Sfalerit kristall strukturasida.

Sfarelit anionlarning kengaygan geksagonal kub kristall panjara boli'b, kationlar tetraedrik bo'shliqlarni egallagan.

9) Fluyorit va antiflyorit strukturalari

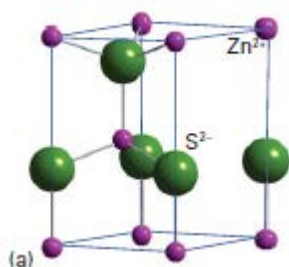
Fluorit strukturasida fluyorit minerali CaF_2 nomidan kelib chiqqan. Bu mineralda Ca^{2+} kationi kengaytirilgan geksagonal kub kristall panjara hosil qiladi, unda F^- anioni ikki xil turdagi tetraedrik boshliqlarni band etgan (4.12 rasm).

Antifluorit strukturasida bu fluyorit panjarasiga teskari bo'lgan holda u yuzaga kelib, ularda anion va kation turgan joylari almashtiriladi. Bunday struktura ishqoriy metallar oksidlari uchun o'rinlidir, masalan K_2O . Ularda kationlar

anionlarga nisbatan ikki marta katta bo'lib, ular geksagonal kub panjaradagi anionlarning barcha tetraedrik bo'shliqlarni egallagan.

Fluyorit strukturasidagi anionlar o'zlarinig tetraedrik turgan joylarida 4 ta eng yaqin qo'shniga ega. Kationlar bo'lsa kub qurshovga ega bo'lib 8 ta anion bilan o'rab olingan. Boshqacha qarashlarda anionning kum primitive panjarasida kationlar keb bo'shliqlarni yarmisini egallagan.

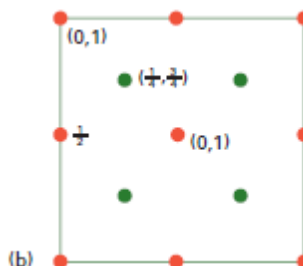
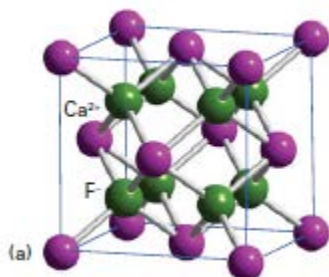
Fluyorit¹ deyilishining sababi u oson suyqlanadi va suyqlantiruvchi gorelka bilan qizdirilganda bug'lanib ketadi va shu tufayli uni qimmatbaho toshlardan farqlash mumkin. Ta'kidlaymiz², N atomlardan tashkil topgan panjara ikki baravar ko'p 2 N tetraedrik bo'shliqlarga ega.,



Rasm . 4.12. Sfaleritning (aldama rux) ikki xil usuldagi strukturası.

Uni 4.5 rasmdagi geksagonal kub kristall panjaraga o'xshashligini ta'kidlaymiz, uni tetraedrik bo'shliqlarini yarmi Zn^{2+} ionlari bilan band etilgan.

Rasm 4.13. Fluyorit strukturası (ikki xil usulda). Bu struktura kationlarning geksagonal kub panjaragasi bo'lib unda anionlar barcha bo'shliqlarni egallagan.



Boshqa tarafdin bu struktura kationlarning primitiv kub panjarasi bo'lib ularda anionlar kub bo'shliqlarni yarmini egallagan.

Ayni paytda bu struktura seziy xlorid bilan o'xshash bunda kub bo'shliqlarni barchasi band etilgan. Bu struktura (8,4) koordinasiyaga ega bo'lib, unda anionlar kationlarga nisbatan ikki baravar ko'p. Antifluyoritda bo'lsa teskari koordinasiya, yani (4,8).

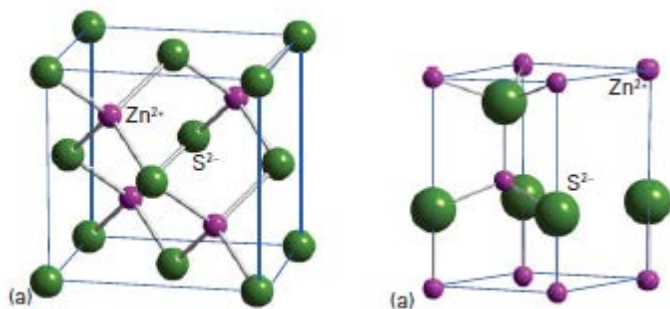
Fluyorit strukturasida anionlarning primitive kub panjarasida kationlar kub bo'shliqlarni yarmini egallaydi. Boshqachasiga kationlarning kengaygan geksagonal kub panjaradasida anionlar tetraedrik bo'shliqlarning barchasini egallagan. Antifluyoritning strukturasida kation va anionlar o'z joylarini almashtiradi.

д) Vuyrtsit strukturası

Vuyrtsit strukturası oz nomini (4.14 -rasm) nruks sulfidining polimorf shakl o'zgarishidan olgan. Bu struktura sfalerit strukturasidan farqi geksagonal kub kristall panjaraning xususiy holi bo'lib, unda ham sfaleritga o'xshash kationlar

faqat bir xil tetraedrik bo'shliqlarni egallaydi. Vuyrtsit strukturasi (4,4) koordinasiyaga ega, bolib ZnO, AgI va SiC ning polimorf shakl o'zgarishlarida uchraydi (2.3- jadval). Sfarelit va vuyrtsit kation va anionlarining eng yaqin qurshov simmetriyasi bir xil, lekin ikkinchi koordinasiya farq qiladi.

Vuyrtsit strukturasi anionlarning kengaygan geksagonal zich joylanish holatining hosilasi bo'lib, rftionlar bir xil tetraedrik bo'shliqlarni egallagan.

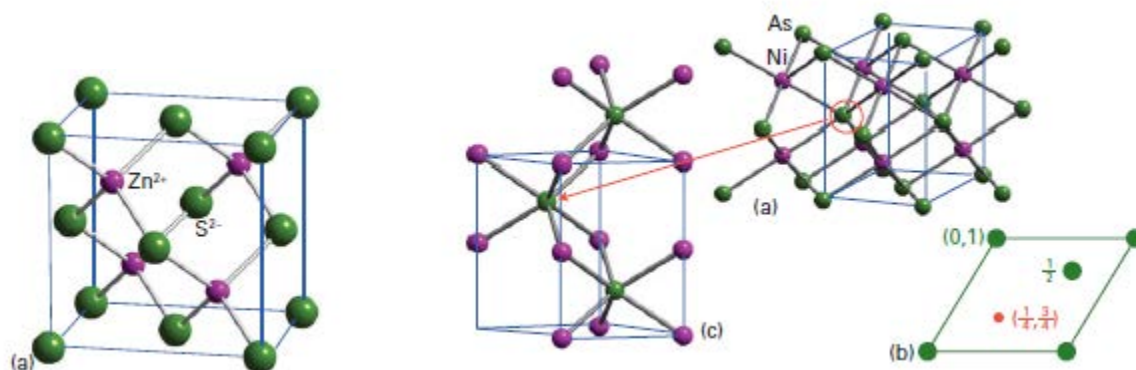


4.14-Vyursit kristall strukturasi

e) Nikel arsenidining tuzilishi

Nikel arsenidining NiAs (4.15 rasm) strukturasi ham anionlarning kengaygan va buzilgan geksagonal zich joylanishiga (ГПГ) asoslangan, bunda Ni atomlari oktaedrik bo'shliqlarni egallagan, ayni paytda As atomlarishu atomlardan tashkil topgan trigonal prizma markazida turadi. NiS, FeS va boshqa ko'p sulfidlar shu tariqa kristallanadi. Nikel sulfidining strukturadiMX turdagi tarkibida qutblashadigan kationlar va qutblashadigan anionlar tutgan birikmalarga xarakterli bo'libularda bog'ning bu moddalarda kovalent tabiati ustunligi to'g'risida taxmin qilish mumkin bo'ladi. Shuni ta'kidlash kerakki,kristallanadigan strukturalarda to'la geksagonal zich joylanish hosil qiladigan birikmalar yo'q, chunki qavatlar bir-biriga metal-metal ta'sit tufayli yaqinlasgan.

Nikel arsenidining tuzilishi anionlarning kengayib buzilgan geksagonal kristall panjarasiga asoslangan, unda kationlar okaedrik bo'shliqlarni egallagan.



4.14 rasm. Vuyrtsit strukturasi u geksagonal panjaraning xususiy holatidir (2.3 b rasm).

4.15 rasm. Nikel arsenidining strukturasi u geksagonal panjaraning xususiy holati bo'lib (2.3 b rasm). As va Ni atomlarining prizmatik va trigonal antiprizmatik lokal koordinasiasini etibotga olish zarur.

ж) Rutil strukturasi

Rutil strukturasi (4.16 rasm) o'z nomini rutil minerali TiO_2 olgan. Bu anionlarning geksagonal zich joylasuviga misol bo'lib kationlar oktaedrik bo'shliqlarning yarmini egallagan.

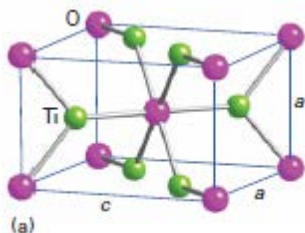
Bunday joylanish titan atomlarining oktaedrik qurshovda bo'lishga intilishiga olib keladi.

Har bir titan atomi 6 ta kislorod atomi bilan o'ralgan, har bir kislorod bo'lsa ucha titan atomi bilan o'ralgan, lemak, rutil strukturasi (6,3) koordinasiyaga ega. Ana shunday kristallanishga qalayning eng asosiy rudasi kassiterit ega, va qator ftoridlar (2.3 jadval) shunday kristallanadi.

Rutil strukturasi anionlarning geksagonal zich joylashiviga ega, unda kationlar oktaedrik bo'shliqlarning yarmini egallaydi.

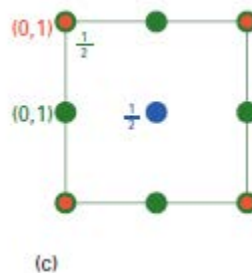
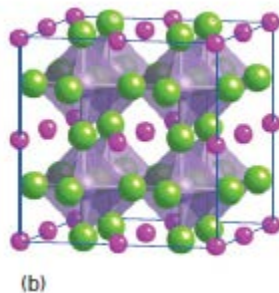
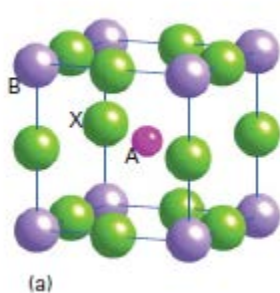
3) Perovskit strukturasi

Mineral perovskit CaTiO_3 strukturasi ko'pdan ko'p birikmalar ABX_3 strukturasi andozasi boladi (2.3 jadval). Idial perovskit strukturasi (4.17 rasm) kubdagi A atomlarning 12 ta X atomlarni va B atomlari o'ralishidan hosil bo'lgan va ular yana 6 X atomi bilan o'ralgan. A va B kationlari zaryadining summasi 6 ga teng bo'lishi kerak, bu bir necha xil usulda amalga oshadi (ularni ichida $\text{A}^{2+} \text{B}^{4+}$ va $\text{A}^{3+} \text{B}^{3+}$), shuningdek aralash oksidli formulalar hosil bo'lishini ham e'tiborga olish kerak $\text{A}(\text{B}_{0,5}\text{B}'_{0,5})\text{O}_3$, shuningdek $\text{La}(\text{Ni}_{0,5}\text{Ir}_{0,5})\text{O}_3$. Perovskit strukturalari juda qiziq elektrik xossalarga ega materiallar: p'ezoelektriklar, ferroelektriklar, va uyqori haroratdagi o'ta kuchli o'tkazgichlarga tegishli.



4.16 rasm. Rutil strukturasi TiO_2 polimof shakl o'zgarishiga tegishli

4.17 rasm. Perovskit strukturasi ABX_3 turi mineral CaTiO_3 .



4.18 rasm. Titan atomining perovskitdagi local koordinasion o'ralishi.

4.19 rasm. Shpinellar strukturasi AB_2O_4 panjarada O^{2-} geksagonal kub zich joylanishga ega. Ularda A kation tetraedrik bo'shliqlarni $1/8$ qismini egallagan va B bo'lsa oktaedrik bo'shliqlarni yarmini egallaydi.

Perovskit strukturasi (ABX_3)- kubda A atomi 12 ta X atomlari va B atomi qurshovida ular esa 6 ta X bilan o'ralgan.

i) Shpinellar

Mineral shpinell formulasi — $MgAl_2O_4$, umuman shpinellar AB_2O_4 formulaga ega. Shpinellar strukturasi O^{2-} geksagonal kub panjarasidan iborat, ularda A kation tetraedrik bo'shliqlarni $1/8$ qismini, B katin bo'lsa yarmini egallaydi (4.19 -rasm). Ba'zan shpinellar formulasini $A[B_2]O_4$ holatida yoziladi, kvadrat qavsda oktaedrik koordinasiyadagi kationlar yozilgan. Shpinell tipida d-blokning bir qancha oddiy oksidlari masalan Fe_3O_4 , Co_3O_4 va Mn_3O_4 lar kristallanadi. Bunda A va B kationlar bir xil elementlardir. Ba'zan o'zgargan shpinellar uchraydi, ularda kationlar qayta taqsimlanishi amalga oshgan va formula $B[AB]O_4$ holatga o'tadi.

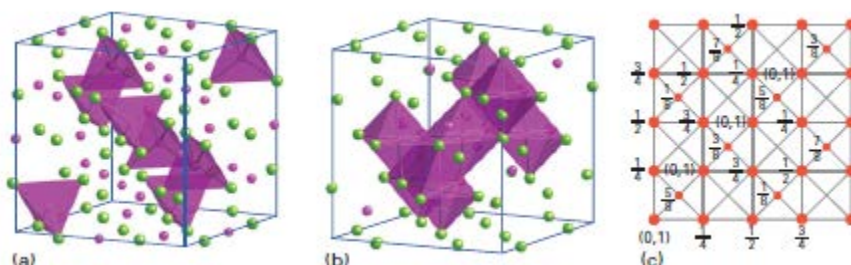
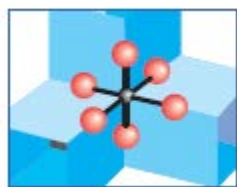
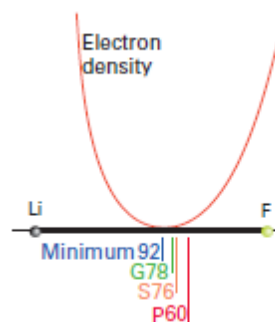
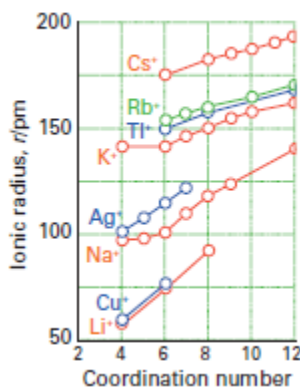


Fig. 3.44 (a) The spinel structure showing the tetrahedral oxygen environment around the B cations, (b) showing the octahedral oxygen environment around the A cations, and (c) its projection representation with only the cation locations specified.

Shpinellar strukturasi AB_2O_4 O^{2-} anionlarining geksagonal kub zich joylashuviga ega, bu erda A kationlar tetraedrik bo'shliqlarni $1/8$ qismini, B kation bo'lsa oktaedrik bo'shliqlarni yarmini egallaydi.



a) Ion radiuslar



4.20-rasm. Koordinatsion songa bogliq bo'lgan holda ion radiusini o'zgarishi.

4.21-rasm. Elektron zichlikni o'zgarishi Li-F dan LiF gacha.

Ion raduyslar uchun quyidagi umumiy qonuniyatlar kuzatiladi va ular atom raduysga ham tegishli bo'ladi:

- 1. Ion raduyslar gerehda uyqoridan pastga qarab ortib boradi. Faqat lantanidlarda 5-d elementlarda ortish cheklanadi n sabbab lantanidlardagi siqilish e'tiborga olinishi kerak.**
- 2. Davr bo'y labbir xil zaryadli ionlar uchun ionlar raduysi kamayib boradi.**
- 3. Agar ion har xil koordinasion qurshovda bo'lsa koordinasion son ortishi bilan ion raduysi ortib boradi.**
- 4. Agar element xar xil zaryadli kationlar hosil qilsa, zaryad ortishi bilan kamayadi.**
- 5. Odatda atom nomeri yaqin elementlarda kationlar anionlarga nisbatan kichik bo'lib, bu musbat zaryadlangan ionlar hosil bo'lishida elektron berilishi bilan amalga oshadi.**

Uyori oksidlanish darajasiga kationlar katta anionlar bilan barqarorlanadi. Katta kationlar kata anionlarni barqarorlaydi. Termik beqaror birikmalar barqarorligi kation radiuysi ortishi bilan ortib boradi. Reaksiyaning entalpiyasi uyqori bo'lsa parchalanish harorati ham uyqori boladi (4-20-4.21 –rasmlar).

Har xil raduysdagi ionlar tutgan birikmalar qoidaga ko'ra suvda eriydi. Va teskarisi suvda kam eriydigan birikmalar ion raduysi bir-biriga yaqin boladi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" –5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir", 2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T., 2016.-512 b.

Blis so'rov uchun savollar:

- 1. Kristallar hosil bo'lish usullari;**
- 2. Oddiy qattiq moddalarning tuzilishi;**
- 3. Metallarning asosiy struktura turlari;**
- 4. Ionli birikmalarning tuzulishi;**
- 5. Ionli birikmalarning eng asosiy struktura turlari;**
- 6. Qattiq eirmalar.**

6-ma'ruza

3.3. Eritmalar kimyosi. Kislotalar va asoslar. Brensted kislotalari. Brensted bo'yicha asoslarning tavsiflanishi. Lyuis kislotalari. Lyuis kislota va asoslarining xossalari va reaksiyalari

Reja:

- 1) Eritmalar
- 2) Kontsentrasiyani ifodalash usullari
- 3) Gidratlar va kristallogidratlar
- 4) Qattiq, suyuq va gaz moddalarning eruvchanligi
- 5) Osmos hodisasi va osmotik bosim
- 6) Raul qonunlari
- 7) Kislota va asoslar to'g'risidagi zamonaviy tassavurlar.
- 8) Kislota va asoslar to'g'risidagi Brensted-Louri nazariyasi.
- 9) kislota va asoslar to'g'risidagi lyuis nazariyasi.
- 10) Akva va gidroksiionlar.

Ajratilgan vaqt: 2 soat.

Tayanch so'zlar: erituvchi, erigan modda, eritma, eruvchanlik, ritmalar kontsentratsiyasi. Molyar, normal, foiz, molyal kontsentratsiya. Molyar qism. Qattiq, gaz, suyuqliklarning erishi. Gidratatsiya, kristallogidratlar, Genri, Dalton, sechenev qonunlari. Lyuis kislotalari va asoslari. Oddiy oksikislotalar. Suvsiz oksidlar. Polioksi birikmalarining hosil bo'lishi.

Acids and bases

4

Inson o'zini tanigandan beri kislotalar nordon ta'mga, asoslar qo'lga ushlaganda sonli xossaga ega deb kelinadi. Keyinchalik Arrenius ishlariga ko'ra kislotalar tarkibida vodorod ionlari tutadigan moddalar deb qabul qilindi.

Bryonsted-Louri nazariyasi protonning ko'chishiga asoslansa, luyisning konsepsiyasi esa elektron juft akseptori va donori orasidagi ta'sirga asoslanadi.

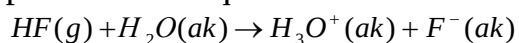
Bryonsted bo'yicha kislotalik²¹

Daniyalik fiziko-kimyogar Ioxan Bryonsted va ingliz kimyogari Tomas Louri bir-biridan bexabar holatda kislota –asos reaksiyasining eng asosiy farqi zarrachalarning biridan biriga proton o'tishi amalga oshadi. Bryonsted-Louri ta'rifiga ko'ra proton bu vodorod ion. Ular protonlar donori vazifasini bajaruvchi har qanday moddani kislota deb, protonni biriktiradigan har qanday moddani asos deb atashni taklif qildilar. O'zini shunday tutgan kislota va asoslar **Bryonsted kislota va asoslari deb aytiladi.**

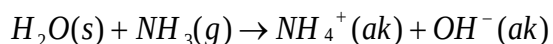
²¹ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P.111-145.

Bu ta'riflarda proton ko'chishi sodir bo'ladigan muhit tushunchasi hech qachon ishlatilmaydi, shunday qilib proton ko'chishi har qanday erituvchida va hatto erituvchisiz sharoitda ham amalga oshaveradi.

Bryonsted kislotasiga misol qilib HF olinishi mumkin, erish jarayonida u protonni boshqa molekula masalan suvga berishi mumkin :



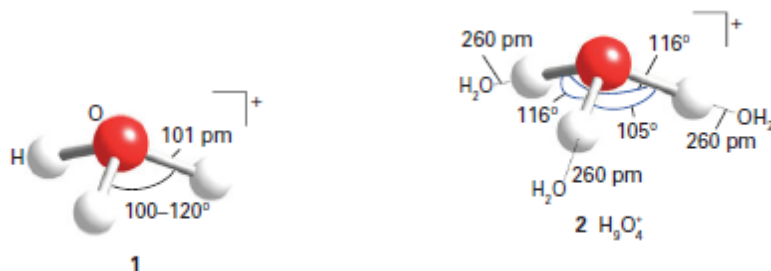
Bryonsted asos sifatida – NH_3 ammiak olinishi mumkin, u protonni donordan oladi:



Bu tenglamalar reaksiyada suv amfoter modda ekanligini ko'rsatmoqda. Bunday moddalar Bryonsted bo'yicha ham asos va ham kislota rolini bajarishini korsatadi.

Kislota pritonini suvga berganda u gidroksoniy ioniga aylanadi. Gidroksoniy ioning valent burchaklari va atomlari masofasi $H_3O^+ClO_4^-$ ni strukturasi asosida olingan. Agr eng oddiy formula kerak bo'lsa gidroksoniy ionini quyidagicha tassavur etish kerak $H_9O_4^+(2)$.

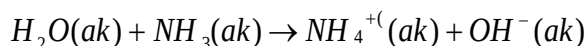
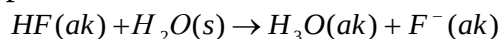
Gaz fazadagi suvning klasterlarini o'rganish va uni masspekttri, H_3O^+ atrofida 20 ta suv molekulasini kondensatsiyalangan pentagonal dekaedr hosil bo'lganini ko'rsatadi. Shu tufayli $H^+(H_2O)_{21}$ hosil bo'ladi. Natijalar u yoki bu modelni proton ishtirokida suvda hosil bo'lishi tajriba sharoitiga bog'liq ekan.



Bryonsted kislota protonlarning donori, Bryonsted asoslari protonlar akseptoridir. Eng oddiy holat suvdagi gidroksoniy ioni H_3O^+ orqali tushuniladi.

Suvdagi kislota asos muvozanati

Kislota va asos orasida protonning ko'chishi ikkala yo'nalishda ham bir pasda sodir bo'lib dinamik muvozanatga o'tadi



Bu reaksiyalar kislota HF va asos NH_3 ning o'zini suvdagi holatini to'laroq bayon etadi.

Bryonsted kislota va asosining o'zga xos tarafi proton ko'chishining tezda muvozanatga etishidir.

a) Tutash kislota va asoslar

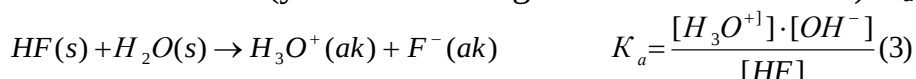
Bryonstedning umumiy muvozanat tenglamasi kislotadan asosga proton o'tishi kuzatilib quyidagi to'g'ri va teskari reaksiya tenglamasi bilan ifodalanadi:



Asos 1 kislota 1 ga tutash hisoblanadi, kislota 2 asos 2 ga tutash bo'ladi. Kislota ga tutash bo'lgan asos, shunday zarrachaki, u kislota ning proron yo'qotishi natijasida hosil bo'ladi. Asos bilan tutash bo'lgan kislota esa o'ziga proton biriktirganda hosil bo'lgan zarrachadir. Masalan, F^- ioni asos u HF bilan tutash, H_3O^+ -kislota va u H_2O bilan tutash hisoblanadi. Umuman tutash kislota va asoslarning deyarli prinsipial farqi yo'q, chunki tutash kislota yana bitta kislota va tutash asos yana bitta asosdir. Eritmada tutash kislota va asoslar orasida muvozanat ro'y beradi.

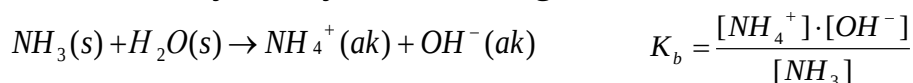
6) Bryonsted kislotalarinig kuchi

Bryonsted kislota sinig kuchi , masalan HF uchun kislotalik konstantasi bilan ifodalanadi (yoki kislota ning ionlanish konstantasi) K_a :



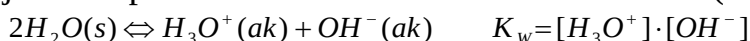
Bu formulada $[X]$ molyar konsentratsiyaning raqamiy ifodasini ko'rsatadi, zarrachalar X (agar , HF ning molyar konsentratsiyasi 0,001 bo'lsa , unda HF molekularining konsentratsiyasi $[HF] = 0,001$)¹. Bunda qiymat $K_a < 1$ va kislota protonni mahkam ushlaydi. Tajribalar asosida HFning K_a normal sharoitdagi qiymati $3,5 \cdot 10^{-4}$, tengligi aniqlangan. Demak HF ning suvda uncha ko'p bo'lmagan molekulari deprotonlangan va bunday hisoblar K_a qiymati bilankimyo kurslarida beriladi.

Shunday fikr uyritib, asosning asoslik konstantasini aniqlash mumkin K_b :

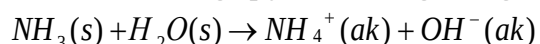


Agar $K_b < 1$, asos protonlarning kuchsiz akseptori hisoblanadi va unga tutash kislota eritmada kichik konsentratsiyada mavjud bo'ladi. Ammiak uchun tajribada o'lchangan K_b ning qiymati $K_b = 5,6 \cdot 10^{-10}$ ga teng. Normal sharoitda NH_3 ning kam sondagi molekulari protonlashgan bo'ladi. Protonlashgan molekularlarning son qiymati K_b asosida oson aniqlanadi.

Suv amfolit elektrolit bo'lgani uchun pritonning o'tishi begona kislota yoki asos bo'lmasa hammuvozanat holati ro'y beradi. Protonng bir suv molekulasidan boshqasiga o'tishi avtoprotoliz deyiladi(yoki avtoionlanish). Avtoionlanish darajasi avtoprotoliz konstantasi bilan tavfsiflanadi (suvning ion ko'paytmasi) K_w .



Tajribada aniqlangan K_w ning qiymati 25°S da $K = 1 \cdot 10^{-14}$ ga teng. Toza suvda arzmagan sondagi ionlar mavjud. Erituvchining avtoprotoliz konstantasini bilish asosning kuchini unga tutash bo'lgan kislota orqali baholashga imkon beradi. K_b ning qiymati K_a ga bog'langan.



Bu tenglamadan:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (6)$$

Bu formulani kislotalik konstantasi NH_4^+ va asoslik konstantalarini NH_3 bir-biriga bog'liqlikdan foydalanib topish mumkin. (6) tenglama K_b qancha kata bo'lsa K_a shuncha kichik bo'ladi, asos qancha kuchli bo'lsa unga tutash kislota shuncha

kuchsiz bo'lar ekan. (6) tenglamaning ma'nosi asosning kuchini, unga tutash bo'lgan kislotalarning kislotalik konstantasi orqali baholash mumkin.

Kislotalarning molyarligi va kislotalik konstantasi keskin farq qilgani uchun, ularni o'nli logarifmlar orqali ifodalash juda qulay:

$$pH = -\lg[H_3O^+] \quad pK = -\lg K \quad (7)$$

K uyqorida keltirilgan kislotalardan birining konstantasi. Masalan, 25 °S $pK_w=14,00$. Bundan quyidagi kelib chiqadi:

$$pK_a + pK_b = pK_w \quad (8)$$

Shunday ifodalar tutash kislota va asoslarning har qanday erituvchidagi kuchini baholash uchun ishlatish mumkin. Faqat bunda pK_w orniga har bir erituvchu uchun avoprotoliz konstantasi pK_{sol} olinishi kerak.

Bryonsted kislotalarining kuchi kislotalik konstantasi va Bryonsted asosligini kuchi asoslik konstantasi orqali ifodalanadi. Asos qanchalik kuchli bo'lsa unga tutash kislota kuchsiz bo'ladi.

b) kuchli va kuchsiz kislotalar

5.1. jadvalda ko'p uchraydigan kislotalarning kislotalik konstantasi keltirilgan. Birikma kuchli kislota bo'lishi uchun kislota asos eritmasidagi muvozanat protonning suv molekulasiga o'tishi tarafiga surilgan bo'lishi kerak.

Shunday qilib birikmada $pK_a < 0$ ($K_a > 1$ qiymatga ega bo'ladi. Agar $K_a \gg 1$) kuchli kislota bo'adi. Bunday kislotalar eritmada to'la protonidan ajralgan bo'ladi. Bunday bo'linish shartli albatta. Masalan, xlorid kislota eritmada gidroksoniy ioni va xlorid ioni bo'ladi. Ayni eritmada HCl molekullari konsentratsiyasi eritmada juda kam bo'ladi. Agar eritmada $pK_a > 0$ (bunda $K_a < 1$) kislota kuchsiz hisoblanadi. Bu eritmada zarrachalar orasidagi kislota asos munosabati ionlashmagan nmolekullar tarafa qarab surilgan. Vodorod ftorid suvda kuchsiz kislota. U eritmada gidroksoniy ion va ftorid ioni tutadi. eritmada ko'plab zarrachalar HF molekullari hisoblanadi.

3.1. jadval. Kislotalarning kislotalik konstantasi

Table 4.1 Acidity constants for species in aqueous solution at 25 °C

Acid	HA	A ⁻	K _a	pK _a	Acid	HA	A ⁻	K _a	pK _a
Hydriodic	HI	I ⁻	10 ¹¹	-11	Ethanoic	CH ₃ COOH	CH ₃ CO ₂ ⁻	1.74 × 10 ⁻⁵	4.76
Perchloric	HClO ₄	ClO ₄ ⁻	10 ¹⁰	-10	Pyridinium ion	HC ₅ H ₅ N ⁺	C ₅ H ₅ N	5.6 × 10 ⁻⁶	5.25
Hydrobromic	HBr	Br ⁻	10 ⁹	-9	Carbonic	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	4.3 × 10 ⁻⁷	6.37
Hydrochloric	HCl	Cl ⁻	10 ⁷	-7	Hydrogen sulfide	H ₂ S	HS ⁻	9.1 × 10 ⁻⁸	7.04
Sulfuric	H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	10 ²	-2	Boric acid*	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻	7.2 × 10 ⁻¹⁰	9.14
Nitric	HNO ₃	NO ₃ ⁻	10 ²	-2	Ammonium ion	NH ₄ ⁺	NH ₃	5.6 × 10 ⁻¹⁰	9.25
Hydronium ion	H ₃ O ⁺	H ₂ O	1	0.0	Hydrocyanic	HCN	CN ⁻	4.9 × 10 ⁻¹⁰	9.31
Chloric	HClO ₃	ClO ₃ ⁻	10 ⁻¹	1	Hydrogencarbonate ion	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	4.8 × 10 ⁻¹¹	10.32
Sulfurous	H ₂ SO ₃	HSO ₃ ⁻	1.5 × 10 ⁻²	1.81	Hydrogenarsenate ion	HAso ₄ ²⁻	AsO ₄ ³⁻	3.0 × 10 ⁻¹²	11.53
Hydrogensulfate ion	HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	1.2 × 10 ⁻²	1.92	Hydrogensulfide ion	HS ⁻	S ²⁻	1.1 × 10 ⁻¹⁹	19
Phosphoric	H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	7.5 × 10 ⁻³	2.12	Hydrogenphosphate ion	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	2.2 × 10 ⁻¹³	12.67
Hydrofluoric	HF	F ⁻	3.5 × 10 ⁻⁴	3.45	Dihydrogenphosphate ion	H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻	6.2 × 10 ⁻⁸	7.21
Formic	HCOOH	HCO ₂ ⁻	1.8 × 10 ⁻⁴	3.75					

* The proton transfer equilibrium is B(OH)₃(aq) + 2H₂O(l) ⇌ H₃O⁺(aq) + B(OH)₄⁻(aq).

Kuchli asos amaliy jihatdan suvdagi eritmada to'la protonlashgan bo'ladi. Masalan, O^{2-} ioni suvda darhol OH^- ioniga aylanadi. Kuchsiz asos qisman protonlashgan bo'ladi. Masalan, ammiak eritmada tola NH_3 molekulalari holatida bo'ladi va juda kam NH_4^+ ionlari saqlaydi.

Kuchli kislota bilan tutash bo'lgan asoslar kuchsiz asos bo'lib, uning uchun proton biriktirish termodinamik jihatdan va'qul emas.

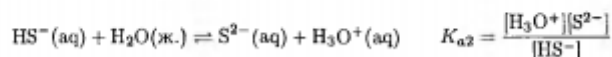
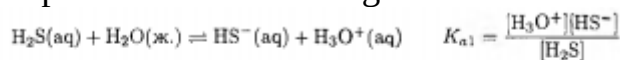
Conjugate acid	Base	$A_p/kJ\ mol^{-1}$	$A_p^*/kJ\ mol^{-1}$
HF	F^-	1553	1150
HCl	Cl^-	1393	1090
HBr	Br^-	1353	1079
HI	I^-	1314	1068
H_2O	OH^-	1643	1188
HCN	CN^-	1476	1183
H_3O^+	H_2O	723	1130
NH_4^+	NH_3	865	1182

* A_p is the gas phase proton affinity, A_p^* is the effective proton affinity for the base in water.

Kislota yoki asosning kuchli yoki kuchsiz bo'lishi uning kislotalik konstantasiga bog'liq. Tutash kislota va asoslarning kuchi bir-biriga bog'liq.

б) Ko'p kislotali asoslar

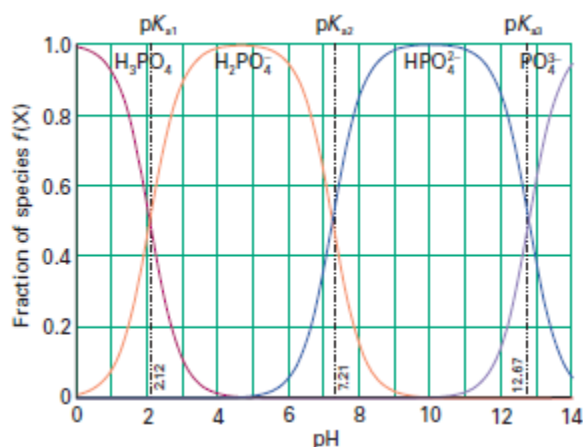
O'zidan bittadan ortiq proton beradigan kislotalarni ko'p asosli kislotalar deyiladi. Misol sifatida ko'p asosli kislota sifatida H_2S olinishi mumkin. Bu kislota ikkita proton beradi va uning uchun



3.1. jadvalga ko'ra $K_{a1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ ($pK_{a1} = 7,04$) и $K_{a2} = 10^{-14}$ ($pK_{a2} = 14$). Odatda ikkinchi dissotsilanish konstantasi K_{a2} doim K_{a1} dan kichik boladi (pK_{a2} bo'lsa pK_{a1} dan katta). Keyingi bosqichda + zaryadlangan protonni chiqarish anchagina elektrostatik ish bajarishga tog'ri keladi.

Ko'p asosli kislota kislota asos eritmasidagi konsentratsiyasini belgilashda taqsimlanish diagrammasi aniq ko'rsatadi. Bu diagrammada X zarrachalar bilan ularning turi va pH hamda ularning qismlari orasidagi bog'lanishni grafigi chiziladi. uch asosli kislota H_3PO_4 uchta proton ajratganda turli ionlar : $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} hosil bo'ladi. Bu ionlarni pH funksiyasi deb qaralsa(5.1 rasm). H_3PO_4 molekulalarining qismi quyidgicha topiladi:

$$\alpha(H_3PO_4) = \frac{[H_3PO_4]}{[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]}$$



Rasm. 5.1. Ortofosfat kislota eritmasida hosil bo'ladigan turli zarrachalarning taqsimlanish diagrammasi (eritma tarkibi pH funksiyasi sifatida)

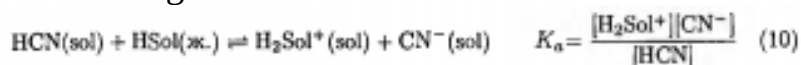
pH va a orasidagi bog'lanish har bir kislotaning va u bilan tutash asosning pH qo'shadigan hissasini ko'rsatib beradi. Diagramma shuningdek qaysi pH qiymatida u yoki bu zarrachalar ta'siri ustunligi to'g'risida ma'lumot beradi. Masalan, $\text{pH} > \text{pKa}_3$ tengsizlik gidroksil ionlarining eng kichik konsentratsiyasini ko'rsatadi, bunda PO_4^{3-} to'la protonlar ajratgan holatda mavjud bo'ladi. Oraliq holatlardagi zarrachalar mos pKa qiymatiga kora joylashgan bo'ladi.

Ko'p asosli kislota o'z protonlarini ketma-ket ajratadi, har bir proton ajratish jarayoni qiyinroq amalga oshadi; eritmada mavjud zarrachalarning konsentratsiyasining pH ga bog'liqligini diagramma ko'rsatib beradi.

Erituvchining ta'sir effekti

Kislota (yoki asosning) kuchi qanday bo'lishi kerakligi ayni erituvchining avtoprotolitik konstantasi qiymati bilan belgilanadi. Har qanday suvdan ko'ra kuchli kislota suvga proton berib H_3O^+ hosil qiladi. H_3O^+ dan boshqa kislota suvda protonlangan holda qolishi mumkin emas.

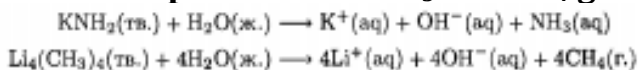
Kislotalar uchun ta'sir effekti pKa orqali ifodalash mumkin. HCN uchun, agar u HSol erituvchida erigan bo'lsa va $\text{pK}_a < 0$, bo'lganda ayni HSol erituvchidagi kislotalik konstantasi:



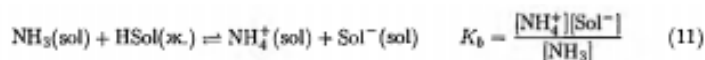
Bu tenglamaga ko'ra $\text{pK}_a < 0$ barcha kislotalar uchun HSol erituvchida ($K_a > 1$) kislotalikni H_2Sol^+ ko'rsatadi.

Shunaqa holat asoslarning suvdagi eritmasida amalga oshadi. Har qanday asos, u ancha kuchli bo'lsa har bir asos molekulasiga OH^- ionini hosil qiladi. Demak, OH^- eng kuchli asos ekan.

Ana shu holat tufayli NH_2^- va CH_3^- ionlarini suvda eritib amid va metilidlar hosil qilishini o'rganish mumkin emas, chunki ikkala ion ham suvda tola protonlanib NH_3 va CH_4 ga aylanib OH^- ionini hosil qiladi:



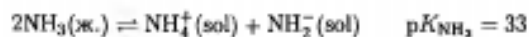
Erituvchi effektini ta'siri asoslar uchun pK_b orqali ifodalash mumkin, agar HSol da erigan asos kuchli bo'lsa $pK_b < 0$, erituvchi HSol da erigan asosning pK_b qiymati:



Demak, barcha $pK_b < 0$ asoslar ($K_b > 1$ bo'ladi) HSol erituvchida ionlar sifatida Sol^- mavjud bo'ladi.

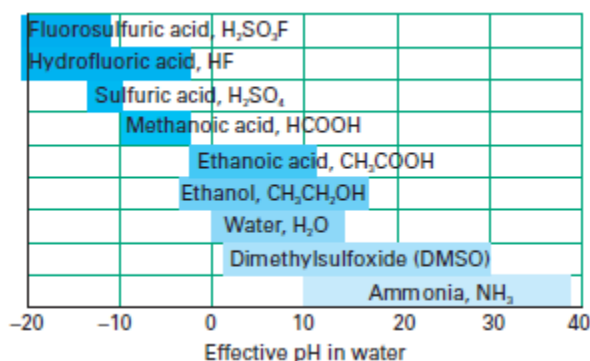
Erituvchi HSol erigan kislota va asoslar ta'sir effektiga ega emas, agar kislotalik konstantasi qiymati **$pK_a = 0$ u pK_{sol}** orasidagi qiymatga ega bo'lsa. Har qanday kislota erituvchida ta'sir effektiga ega, agar ayni erituvchi HSol da $pK_a < 0$, bo'lsa erituvchi ta'sir effektiga ega bo'ladi. Har qanday asos erituvchida ta'sir effektiga ega agar **$pK_a > pK_{sol}$** holat uchun. Suv uchun $pK_w = 14$.

Suyq ammiak uchun avtoprotoliz muvozanati quyidagicha:



Sol ayni holatda suyq ammiak eritmasini anglatadi. Qiymatlar kislota va asoslarning ammiak eritmasida suvga nisbatan kam farqlanishini ko'rsatadi. Kislota va asoslarning kuchi diapazoni qiymatlari 5.2. rasmda keltirilgan.

Bu qiymatlar dimetilsulfoksidda (DMSO, $(CH_3)_2SO$) ancha keng va $pK_{DMSO}=37$



DMSO kislotalarning keng spektrida o'rgansa bo'ladi (H_2SO_4 dan PH_3 gacha). Bularni ichida suv eng kichik diapazonga ega erituvchi hisoblanadi. Buni sababi suvning dielektrik doimiyligi uyqoriligi hisoblanadi (81), shuning uchun suvda H_3O^+ u OH^- oson hosil bo'ladi.

Avtoprotoliz konstantasi uyqori bo'lgan erituvchini kislota va asoslarning kuchi bo'yicha farqlashda foydalanish qulay hisoblanadi.

Bryonsted kislotaligining o'zgarish qonunlari

Characteristics of Brønsted acids

Bryonstedning kislota va asosligi suvli eritmalarida ko'riladi. Eng keng tarqalgan kislotalar sinfi molekulada markaziy atom bilan bog'langan OH^- guruhdan proton ajratadigan moddalardir. Bunday proton kislota molekulasida mavjud bo'lib, qolgan barcha protonlardan farq qilishi uchun nordon proton ham deyiladi.(masalan CH_3COOH molekulasidagi metil guruhining protonlari).

Uch xil turdagi kislotalar qatorini ajratish mumkin:

1. Markaziy iondagi metallga koordinatsiyalangan suv molekulasida tarkibidagi proton nordon proton deb uyritiladi:

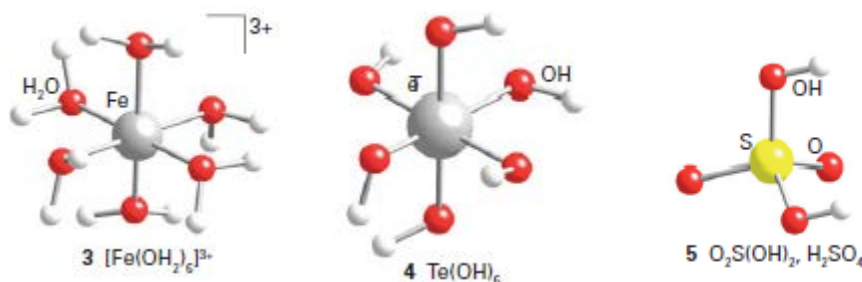


masalan:



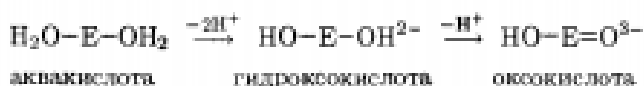
(3) sxemada akvakislota hisoblangan geksakvatemir(III) ioning strukturasi ko'rsatilgan.

2. Hidroksokislotalar, nordon proton gidroksil guruhga tegishli bo'lib, molekulada =O guruh mavjud emas. Shunday kislotalar minerallar hosil bo'lishida muhim ahamiyatga ega bo'lgan $Si(OH)_4$ (4) ni olish mumkin.

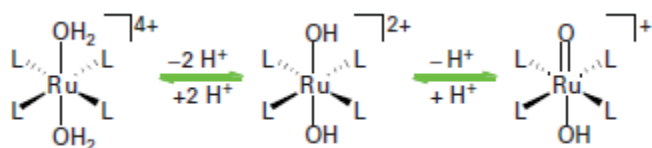


3. Oksokislotalar, ularning molekulasida oksoguruh mavjud, ayni paytda gidroksil guruhi ham shu atom bilan bog'langan. Masalan, sulfat kislota H_2SO_4 (4) va $(O_2S(OH)_2)$ (5).

Uchala oksikislotalarni ham akvakislotalarning ketma-ket protonajratishidan jarayon amalga oshadi deyish mumkin:



Bu holatlarni amalga oshishiga misol qilib Ru(IV) oraliq oksidlanish darajasiga ega bo'lgan d-metallar akvaionlarini ketma-ket hosil bo'lishini misol qilib olish mumkin:



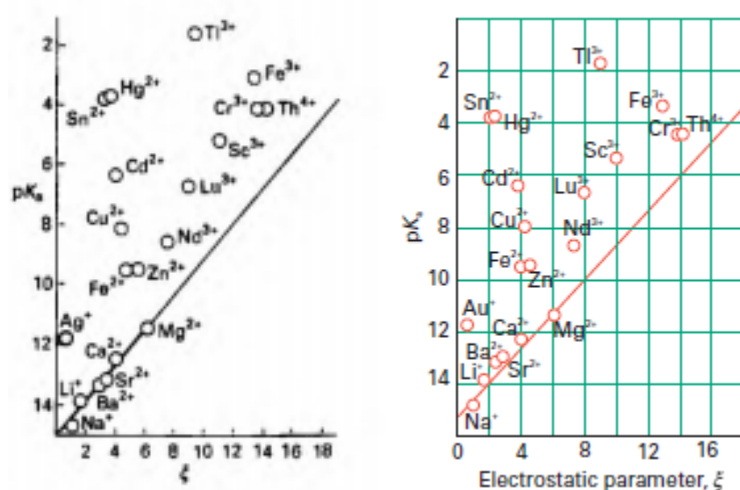
Akvakislotalar markaziy atomi s- va d- elementlar davriy jadvalning chap tarafida joylashgan p- bloki elementlari uchun xos hisoblanadi. Oksokislotalar uyqoti oksidlanish darajasiga ega elementlar orasida ko'proq uchraydi. p-blok elementlar uchun oraliq oksidlanish darajasida ham oksikislotalar hosil qiladi (masalan $HClO_2$).

Akvakislotalar, gidroksokislotalar va oksikislotalar davriy jadvalning turli qismlarida joylashgan elementlar uchun uchraydi.

Akvakislotalarning kuchi o'zgarishi qonuniyatlari

Akvakislotalarning kuchi, qoidaga ko'ra markaziy atomning oksidlanish darajasi ortishi va ayni ionning radiusi kamayishi bilan ortadi. Bu holatni ion

modeli nuqtai nazardan tushuntirish mumkin, bunda metal ioni zaryadi z ion esa sferik deb qaraladi. r_+ ion radiusiga ega va suvning diametri d bo'lsa pK_a gaz fazada bir nuqtadan elektronni chiqarish uchun kerak bo'ladigan ishga proporsional bo'ladi. Proton yonida kationlar borligi va ularning zaryadi katta hamda ion radiusi kichikligi va uni yoqotish osonligi tufayli ion model asosida z ortishi va r_+ kamayishi bilan kislotalik ortadi. Elektrostatik parametrlarning o'zgarishi $\xi = z^2 / (r_+ + d)$ kislotalikka mos keladi. Ushbu modeldagi gazlar uchun ishlab chiqilgan qonuniyatlar solvatsiya bir xil bo'lganida eritmalarga ham qo'llanilishi mumkin.



Rasm. 3.3. Elektrostatik parametr ξ bilan akvaionlarning kislotalik konstantasi orasidagi bog'lanish egriligi. Kichik zaryadli qattiq ionlar uchunchiziqli boglanish kuzatilib qolgan ionlar ancha kuchli kislotalikni namoyish etadi.

Kislotalarning ion kuchini baholashda ion model to'g'riligini 3.3. rasmdan baholash mumkin. Ion birikmalar hosil qiladigan (bular odatda s-elementlar) ion model pK_a bilan elektrostatik parametri mos kelgan. Ba'zi d-elementlarda (Fe^{2+} va Cr^{3+}) 3.3. rasmdagi to'g'ri chiziqqa yaqin boradi. Lekin ko'pchilik ionlar (kislotalar kuchi katta bo'lib ularda pK_a qiymati kichik) to'g'ri chiziqdan ancha chetlanadi. Bu shuni ko'rsatadiki, metal ionlari ion model ko'zda tutganidan protonni kuchliroq itaradi. Kationning $+$ zaryadi markaziy ion bilan to'la lokallashmagan, lekin ligandlar bilan qisman lokallashgan va kation nordon protonga yaqinroq joylashgan.

Delokalizasiya tufayli M-O bog' qisman kovalent xarakterga ega. To'g'ri chiziqdan ko'proq chetlanish kovalent bog' hosil qiladigan ionlarda kuzatiladi. O'tish elementlarida d- elementlar oxiridan va p- metallarda (Cu^{2+} va Sn^{2+}) akva kislotalarning kuchi ion model ko'zda tutilganidan kora kuchliroqdir. Bu zarrachalar uchun ion model ishlamaydi, lekin kovalent bog' ancha moyilroq. Metall va kislorodning orbitallarini qoplanishi chapdan o'ngga qarab ortadi. Guruhlarda bo'lsa pastga qarab ortadi, shuning uchun og'ir d- elementlar ionlariga o'tganda akvakislotalarning kuchi ortadi.

Akvakislotalarning kuchi metal ionining musbat zaryadi ortishi va ion radiusi kamayishi bilan ortadi. Bu holatdan chetlanish, qoidaga ko'ra, kovalent bog'ning hissasi ortgan holatlarda kuzatiladi.

Oddiy oksokislotalar Simple oxoacids

Monoydroli oddiy oksokislotalar o'z tarkibida faqat bitta element tutadi. Bularga H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 va H_2SO_4 . Ular davriy jadvaldagi uyqori o'ngda turgan elektromanfiy va uyqori oksidlanish darajasiga ega elementlardan hosil bo'lgan. (jadval 5.2). Jadvaldan ko'rinib turibdiki, $\text{B}(\text{OH})_3$, H_2CO_3 va HNO_3 molekulari yassi tuzilishga ega, ayni paytda ularning keying davrdagi analoglari boshqacha tuzilishni namoyon etadi.

2 davr elementlari uchun π -bog' hosil qilish o'ziga xos xususiyat, shuhg uchun molekularlarga tekis holat afzalroq.

5.2-jadval. Oksokislotalarning strukturasi va pKa qiymati.

Table 4.3 The structure and pK_a values of oxoacids*

p = 0	p = 1	p = 2	p = 3
$\text{HO}-\text{Cl}$ 7.2	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 3.6	$\text{O}=\text{N}(\text{OH})-\text{OH}$ -1.4	
$\text{HO}-\text{Si}(\text{OH})_3$ 10	$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 2.1, 7.4, 12.7	$\text{O}=\text{C}(\text{OH})-\text{OH}$ 2.0	$\text{O}=\text{S}(=\text{O})(\text{OH})_2$ -1.9
$\text{HO}-\text{Te}(\text{OH})_4$ 7.8, 11.2	$\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_3$ 1.6, 7.0	$\text{O}=\text{C}(\text{OH})-\text{H}$ 1.8, 6.6	$\text{O}=\text{C}(=\text{O})(\text{OH})_2$ -10
$\text{HO}-\text{B}(\text{OH})_2$ 9.1*	$\text{HO}-\text{B}(\text{OH})_3$ 2.3, 6.9, 11.5	$\text{O}=\text{B}(\text{OH})_2$ 2.6, 8.0	

* p is the number of nonprotonated O atoms.
 † Boric acid is a special case; see Section 13.5.

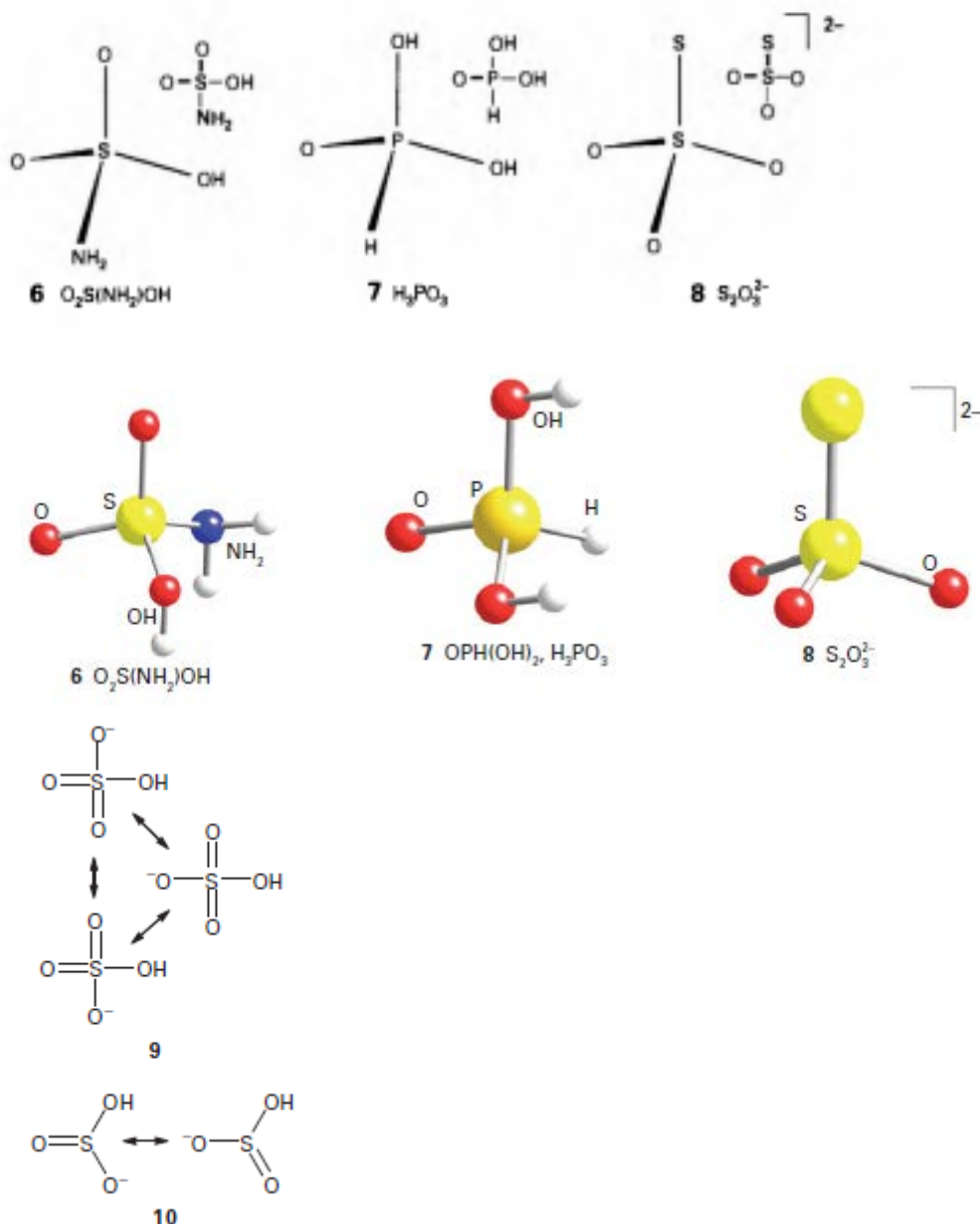
p —vodorod bilan bog'lanmagan kislrod atomlarining soni.

a) almashingan oksikislotalar

Bunday kislotalar oksokislotalar qatoridagi bir yoki bir necha OH –guruhni boshqa o'rinbosarlarga almashtirib olinadi. Ularning ichida ftorsulfon kislota O_2SFOH va aminosulfon kislota $\text{O}_2\text{S}(\text{NH}_2)\text{OH}$ (6) olish mumkin.

Ftor eng elektromanfiy element bo'lgani uchun u oltingugurt atomidan elektronlarni tortadi va uni musbat zaryadini ortishiga sababchi bo'ladi. Natijada almashingan kislota $\text{O}_2\text{S}(\text{OH})_2$ nisbatan kuchli bo'lib qoladi. Triftormetansulfon kislota $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ tarkibidagi CF_3 elektron akseptor o'rinbosar hisoblanadi (yoki

$O_2S(CF_3)(OH)$. Agar elektron juftga ega NH_2 olinsa, teskarisi π -bog' hosil bo'lishi tufayli elektron bulut oltingugurt atomiga qarab surulishi mumkin. Bu holatda kislota kuchi kamayib, markaziy atomning musbat zaryadi kamayadi.



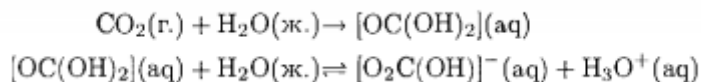
Hamma oksi kislotalarda ham markaziy atom kislorod va gidroksil guruh bilan o'ralgan dastlabki struktura modeli saqlanavermaydi. Ba'zan markaziy atom vodorod bilan boglangan, misol uchun, fosfit kislota, u ikki asosli kislota bo'lib, proton nordon emas ($P-H$ bog'idagi). $OPH(OH)_2$ formula YAMR va tebranma spektroskopiya usullarida tasdiqlangan. Ba'zan oksoguruhda ham o'zgarishlar ro'y beradi. Bunga yaqqol misol tiosulfat ion $S_2O_3^{2-}$ (8), markaziy ionda O o'rniga S atomi kirgan.

Elektroakseptor o'rin bosar kuchiga qarab oksikislotalarning kuchi o'zgarishi mumkin, agar oksikislota markaziy atom bilan to'g'ridan to'g'ri H birikkan bo'lsa u kislotalik xossalarni namyon etmaydi.

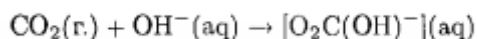
Suvsiz oksidlar

a) Kislotali va asosli oksidlar

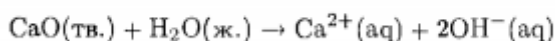
Kislotali oksid deb shunday oksidga aytiladiki, u suvda eriganda suvni biriktirib protonini erituvchiga beradi:



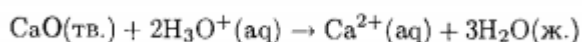
Kislotali oksid- bu shunday oksidki, asosning suvdagi eritmasi bilan ta'sir etadi (ishqor bilan):



Asosli oksid bo'lsa suvda eriganida proton biriktiradi



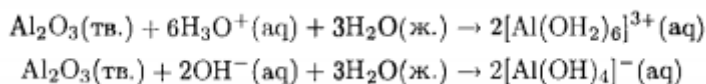
Boshqachasiga asosli oksid kislota bilan ta'sir etadiga iksiddir:



Metallar odatda asosli oksid hosil qiladi va metallmaslar kislotali oksidlar hosil qiladi.

б) Amfoterlik

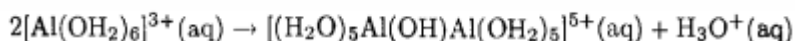
Amfoter oksidlar kislotalar bilan ham va ham ishqorlar bilan ta'sir etadi (grekchasiga bu «ikkala» ma'nonin beradi. Aluyminiy oksid kislota bilan ham asos bilan ham ta'sir etadi:



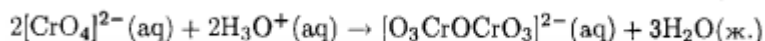
Amfoterlik engil 2 guruh elementlarida va 13(III) guruh elementlarida kuzatiladi (BeO , Al_2O_3 va Ga_2O_3). Shuningdek d- guruh elementlarida ham uyqori oksidlanish darajasida (TiO_2 va V_2O_5) va ba'zi bir 14/IV va 15/V (SnO_2 va Sb_2O_5) kabi oksidlar ham amfoter hisoblanadi. da k. 14(и некоторых тяжелых элементов групп 14/IV и 15/V (SnO_2 и Sb_2O_5).

5.6. Polioksobirikmalarning hosil bolishi

Kislotalarning reaksiyon qobiliyatini baholashda eng muhimi $-\text{OH}$ guruhlarning kondensatsiyalanib polimerlar hosil qilishidir. Polikationning hosil bo'lishi kationning odatdagi gidratlanishi tufayli H_3O^{+} ni yo'qotadi:



Polianionlar hosil bo'lishida oksianionlardan kislorod atomining protonlanishi tufayli H_2O molekulalarining chiqib ketishi amalga oshadi:



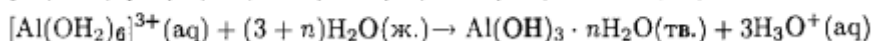
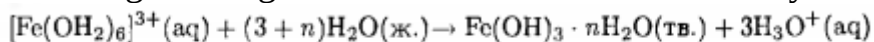
Polioksianionlar er po'stlog'i tarkibiga kirib silikatli minerallar tarkibiga kiradi. Ular shuningdek tirik to'qimalarning energiya manba'si bo'lgan fosfatli polimerlar(ATF) ni hosil qiladi.

a) Akvaionlarning polimerlanib polikationlarga aylanishi

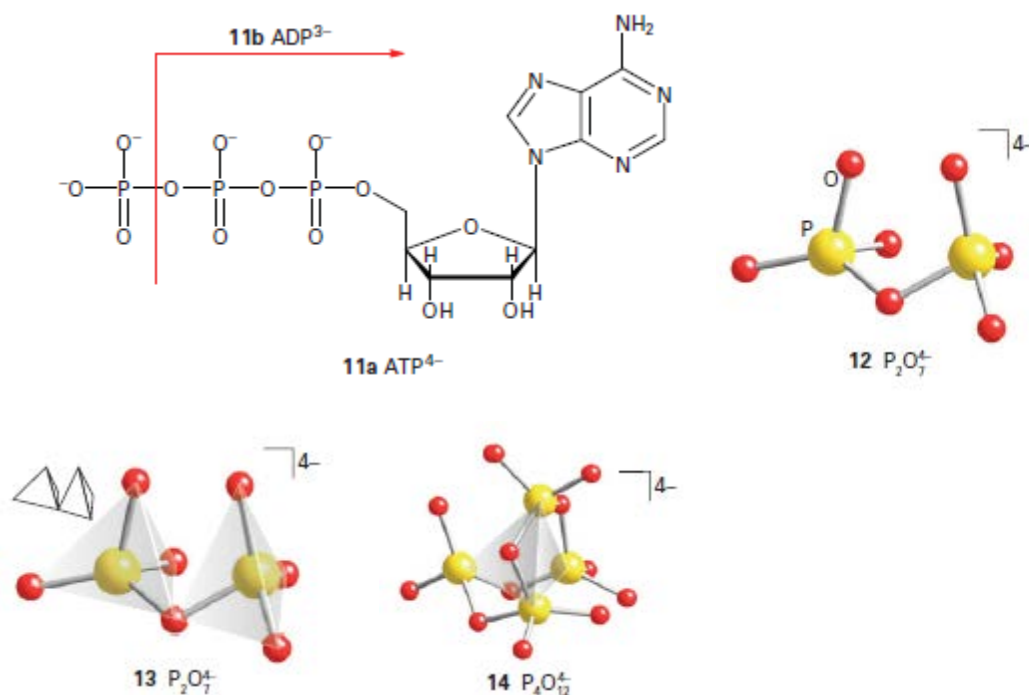
Polyoxo compound formation

Eritma pH ortganda asosli va amfoter xarakterli metallarning akva ionlari polimerlanadi va cho'kmaga tushadi. Bu xossadan ma'lum pH da miqdoriy chokish uyzaga kelganidan metal ionlarini ajratish uchun ishlatiladi.

Davriy jadvalning 1 va 2 guruhi metalari (Be^{2+} dan tashqari) akva ionlar holatida uchraydi. Amfoter elementlar suvdagi eritmalarining tarkibi ancha murakkab. Yer po'stlog'ida eng ko'p tarqalganl Fe(III) va Al(III) polimerlaridir. Kislotali muhitda ular geksakvaion hosil qiladi $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ va $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. pH 4 da ular gidratlangan oksidlar holatida cho'ka boshlaydi.



Qoidaga ko'ra polimerlar kolloid holatda cho'kadi, songra kristallanib barqaror mineral shaklga o'tadi. Oraliq pH larda, gidratlangan ion va cho'kma tushish orasida aluyminiy vat emir o'zini har xil tutadi. Tarkibida Fe tutuvchi tarkiblar kam o'rganilgan. Ular ikkita monomer (9) va (10) hamda dimer (11) 90 temir atomi tutadigan polimerdan iborat. Al (III) bo'lsa qator polimer kationlaridan iborat, monomer birligi bo'lsa ion Al 34 tetraedrik o'ralgan 4 ta kislorod atomlaridan iborat (12). Eng « oddiy » polimer kation $[\text{AlO}_4(\text{Al}(\text{OH})_2)_{12}]^{7+}$, tarkibga ega va har bir Al atomiga taxminan +0,54 zaryad to'g'ri keladi. Bu kationning strukturasi 5.6 rasmda berilgan.



Al polimerlari uzun to'rsimon strukturalar hosil qiladi, joylanish uch o'lchamli strukturalardir. Uning analogi Fe ioni chiziqli polimerlar hosil qiladi. Al polikationlari anionlarni (masalan F⁻) cho'ktirish uchun ishlatiladi va oqava suvlarnu tozalashda qo'llaniladi.

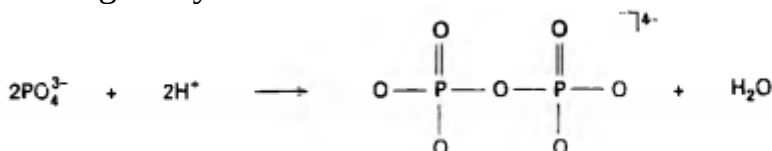
6) Polioksoanionlar

Polioksianionlar o'tish elementlarining uyqori oksidlanish darajasida (ularning oksidlarini) kislotalar ta'siridan hosil bo'ladi. Kimyo uchun shu taqlid

polimerizatsiya katta ahamiyatga ega (V(V), Mo(VI), W (VI) va Nb(V), Ta(V), Cr(VI)).

Amfoter oksid V_2O_5 ni uyqori pHda erishidan rangsiz tetraedrik ion $[VO_4]^{3-}$ (rangsiz PO_4^{3-} ga o'xshash). Agar pH kamaytirilib kislota qo'shilsa rang paydo bo'ladi va asta-sekin zarg'aldoqdan sariqqa o'tiladi. Bu ketma-ket boradigan kondansatsiya va gidroliz reaksiyalariga bog'liq bo'lib, ular $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ va $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$ hosil bo'lishiga olib keladi. Kuchli kislotali muhitda gidratlangan ion $[VO_2]^+$ (13) hosil bo'ladi va rang och sariq rangga bo'yaladi.

Eng oddiy ortofosfat ionini:



Reaksiya paytida suvning hosil bo'lishi protonlar konsentratsiyasini pasaytirib -2 ga kamaytiradi. Pirofosfat ion $[P_2O_7]^{4-}$ (14) tetraedr qirralarida kislorod atomi struktura hosil qiladi (15). Fosfat kislota fosfor (V) oksidini gidrolizidan olinadi $[P_4O_{10}]^{4-}$.

I bosqichda ozroq suv ishlatilsa metafosfat ion hosil bo'ladi va $[P_4O_{12}]^{4-}$ (16) olinadi. pH qiymati biologik bo'lganida (7,4 atrofida) $O=P-O$ bog'i gidrolizga barqaror bo'ladi. Energetik almashinuvda adenozintrifosfatning (17) adenozin difosfatga (18) gidrolizlanishi muhim ahamiyatga ega.



Luyis bo'yicha kislotalik²²

Bryonsted-Lourining kislota-asos nazariyasida asosiy e'tibor zarrachalar orasida proton ko'chishiga qaratilgan. Ushbu qarash juda umumiy bo'lsa ham zarrachalar orasida proton ko'chishi sorir bo'lmaydigan reaksiyalarni tushuntira olmaydi. Bryonsted-Louri nazariyasi taklif etilgan 1923 yildayoq, nazariyaning bu kamchiligi G.N.Luyis tomonidan ishlab chiqilgan va umumiy kislotalik nazariyasi deb uyritiladi. Luyisning qarashlari faqat 1930 yilga kebgina ommalashdi.

Luyis bo'yicha kislota- elektron juftning akseptoridir. Luyis bo'yicha asos tlektron huftning donoridir. Luyis kislotasi A harfi bilan, Luyis asosi bo'lsa :B harfi bilan belgilanadi, zarrachalardagi erkin(bog'lanmagan elektronlar) ko'rsatilmaydi. Kislota va asos orasidagi ozaro ta'sir kompleks hosil bo'lishi bilan amalga oshib A-B bilan umumiy elektronlar (A:B) vositasida bog'lanib qoladi.

Luyisning kislota va asoslariga misollr

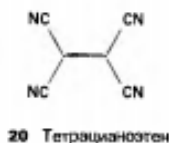
Luyis bo'yicha proton kislota hisoblanadi, chunki u elektron jufti bor modda, masalan ammiakka birikishi NH_3 dan NH_4^+ hosil qilishi mumkin. Bundan har qanday protonlar manba'si Bryonsted bo'yicha kislota va u Luyis bo'yicha kislota xossasiga ega. Barcha Bryonstad bo'yicha asos hisoblangan moddalar bir

²² Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

paytni o'zida Luyis bo'yicha ham asoslardir, chunki protonlar akseptori ayni paytda elektronlar donori hisoblanadi, masalan Luyis bo'yicha asos va Bryonsted bo'yicha ham asosdir. Lekin, Luyis bo'yicha kislotalar va asoslar anchagina kengroq sinf birikmalari kiradi, Luyis boyixcha protonng mavjud bo'lishi eng asosiy narsa emas. Luyis bo'yicha kislotalik va asoslikni belgilashda quyidagilarga e'tibor berish kerak:

1 . Koordinatsion birikmalarda metal ioni asos tomonidan berilgan elektron juftni bog'lashi mumkin. Bunga misol, H_2O molekularini erkin elektronlarini qabul qilibmgitratlangan Co^{2+} ioni j olish mumkin $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Shunday qilib kationlar Luyis kislotalaridir. Kumush ioni Ag^+ benzol bilan hosil qilgan kompleksda kation (kislota)asosning π -elektronlari bilan ta'sir etib olinadigan moddaga alohida e'tibor berish kerak (19).

2 . To'la bo'lmagan oktet elektronlarga ega molekular elektron juft qabul qilish hisobiga elektronlarni to'ldirish mumkin. Luyisning kislota va asoslari muvozanatdagi jarayonlarni muhokama qilishda ishlatiladi.Realksiya tezligini baholashda electron juft nukleofil, elektronlar akseptori elektrofil deyiladi. Shuni ta'kidlash kerekki, Bryonsted kilotasi HA kompleks hisoblanib, u Luyis kislotasi H^+ va Luyis asosi A^- ta'siridan hosil bo'lgan. Shuning uchun ham Bryonsted kislotasi Luyisning kislotalik xossasini korsatadi, lekin Luyis kislotasi bo'laolmaydi



Misol, $B(CH_3)_3$, NH_3 va boshqa donordlardan erkin elektron juftlarni qabul qilishi mumkin:



Demak, $B(CH_3)_3$ —Luyisning kislotasi hisoblanadi.

3. To'la oktetli elektronlarga ega molekula va ion uchun valent elektronlarning qayta tuzulishi amalga oshishi mumkin. Misol, uchun HCO_3^- hosil bo'lishida CO_2 molekulasini OH^- ionidan elektron juft qabul qilib Luyis kislotasi vazifasini bajaradi:



Molekula yoki ion o'zining valent elektron qavatchalarini kengaytirib, yana 1 juft elektron qabul qilishi mumkin.Bunga misol SiF_4 (kislota) o'ziga F^- (Luyis kislotasi) ionini biriktirib $[SiF_6]^{2-}$ ga aylanadi.



Bunaqa kislotalik og'ir p-elementlar galogenidlari uchun xarakterlidir, masalan, SiX_4 , AsX_3 va PX_5 (bu erda X- galogen).

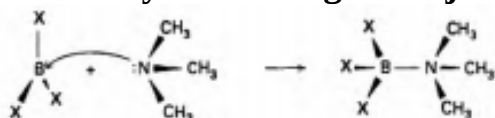
5. Elektron qavati to'lgan molekulalarda ekelektron juft bo'shashtiruvchi electron orbitallarga elektron juld joylanishi amalga oshishi mumkin.

Misol sifatida tetrasianoetenni olish mumkin (20) u bo'shashtiruvchi π -orbitallarga elektron qabul qilib kislota vazifasini bajaradi.

Luyis kislotalari elektronlar akseptori Luyis asoslari elektronlar akseptori hisoblanadi.

Bor va uglerod guruhi elementlari kislotalari

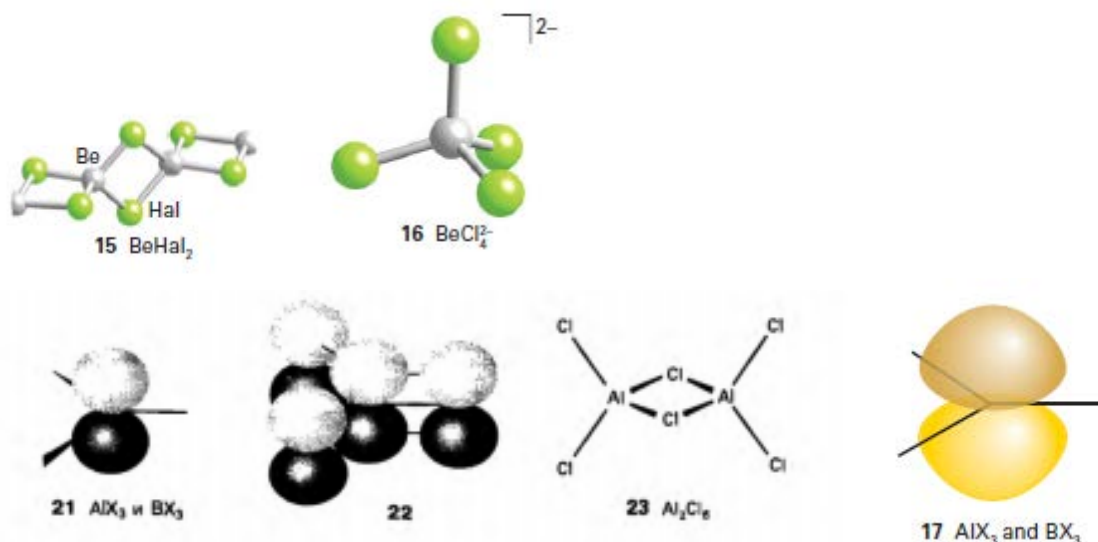
Yassi molekulalar BX_3 va AlX_3 tugallanmagan oktet va vakant p-orbitallarga ega, ular molekulaning tekisligiga perpendikulyar joylashgan(21) hamda Luyis asosining erkin juftini qabul qilishi:



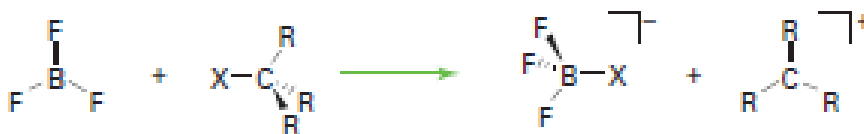
Kompleks hosil qilgan kislota pyramidal shaklga ega boladi va B-X bog'i o'z yangi qo'shnilaridan qochadi.

a) Bor galogenidlari

Komplekslarning termodinamik barqarorligi: $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ dan BX_3 tarafga qarab quyidagicha o'zgaradi: $\text{BF}_3 < \text{BCl}_3 < \text{BBr}_3$. Elektromanfiylik ortib borishiga bu qator teskariga bog'langan. Eng kuchli bog' BF_3 da bo'lishi kerak edi, chunki F atomi B ning + zaryadini jshirishi kerak edi. BX_3 molekulasidagi galogen atomlari 2p orbital hisobiga π -bog' hosil qilishi mumkin, bu bog'ni buzilsa,akseptorning orbitalidan qutulish mumkin bo'ladi. Kichik ftor atomi 2 p orbital hisobiga mustahkam π -bog' hosil qiladi:



Borning trifloridi sanoatda katalizator sifatida ishlatiladi. Uning roli uglerod atomi bilan bog'langanasosni tortib olish uchun karb kationni uyzaga keltirishdir:



Bor triflorid gaz modda , shuning uchun uni dietilefirdagi eritmasi ishlatiladi. Erish jarayoni ham Luyisning kislotalik xossasini bir ko'rinishidir, chunki erishda kislorod va erituvchi atomi bilan :O kompleks hosil bo'ladi.

Luyis kislotaligi borning trigalogenidlari qatorida ushbu qatorda ortib boradi:

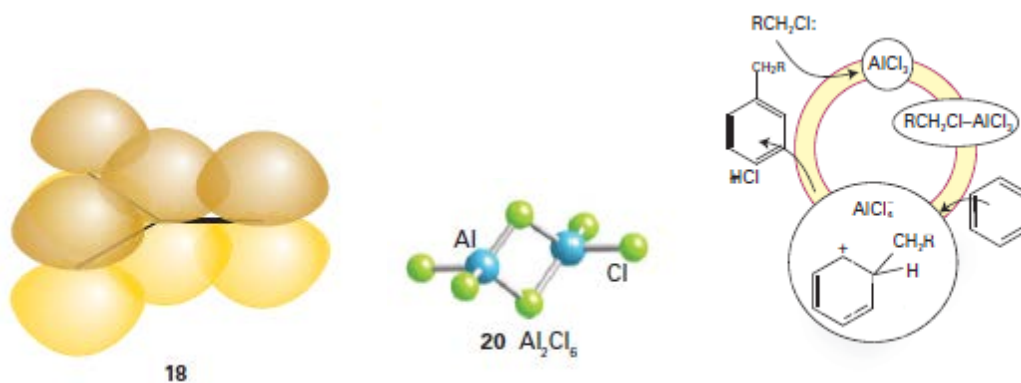


6) Aluyminiyning galogenidlari

Gaz fazasida aluymimiy galogenidlari dimer holatda bo'ladi quyidagi molekulyar formulaga ega Al_2Cl_6 (23). Har bir aluymimiy atomi Cl atomiga nisbatan kislota rolini bajaradi.

Aluymimiy xlorod organik reaksiyalarda luyis kislotasi sifatida katalizator bo'ladi. Klassik misol, Fredil-Krafts alkylash (R^+ aromatik halqaga birikishi) va asillsh reaksiyalari(RCO^+ birikishi) keltirish mumkin. Katalitik sikl 5.9 rasmda keltirilgan

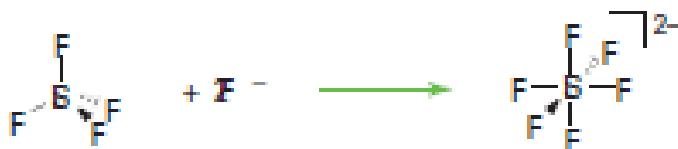
Aluyminiy galogenidlari gaz fazada dimer bo'lib, ularning eritmalari katalizator sifatida ishlatiladi.



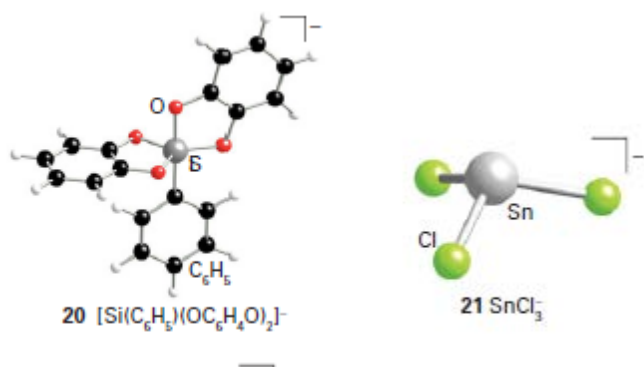
Rasm. 3.9. Fredil-Krafts alkylash reaksiyalarida katalitik halqada aluyminiy xloridni rolini ko'rsatadigan sxema.

б) kremniy va qalay kislotalari

Ugleroddan farq qilib kremniy atomi o'zining valent elektronlarini kengaytiradi (u anchagina kata o'lchamga ega bo'la oladi) va gipervalent holatga o'tadi:



Shunaqa holatlar germaniyning reaksiyalarida ham kuzatiladi. Proton ishtirokida Luyis asosi F^- O^{2-} ni Si dan ajratib olgani uchun plavik kislota shishani eya oladi (SiO_2). SiX_4 kislota xossasini uzgarish qonuniyati quyidagicha: $SH_4 < SiBr_4 < SiCl_4 < SiF_4$. Bu erda I dan F ga qarab galogenning elektron tortish xususiyati ortib boradi. Bu qonuniyat BX_3 birikmalaridagi holatni teskarisidir. Si atomining koordinasion soni 4 va 6 bo'lishi mumkin, masalan $[SiF_6]^{2-}$ ionida. Ba'zan u trigonal bipiramida koordinatsion son 5 hosil qiladi (24).

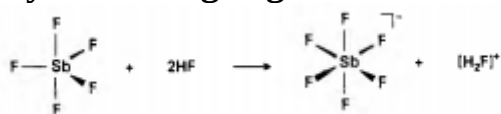


Qalay (II) xlorid Luyis bo'yicha ham kislota yoki ham asos bo'lishi mumkin. Kislota sifatida u Cl^- ioni bilan ta'sir etadi va kompleks $[SnCl_3]^-$ ni hosil qiladi (21). Bu kompleksda erkin electron saqlanadi va uni $:SnCl_3$ yozish to'g'riroq bo'ladi. $[(CO)_5Mn-SnCl_3]$ (26) u asos rolini o'ynab metal-metal bog'ini hosil qiladi. Hozirgi paytda metal-metal bog'larini hosil qiladigan birikmalar noorganik kimyoda katta ahamiyatga ega.

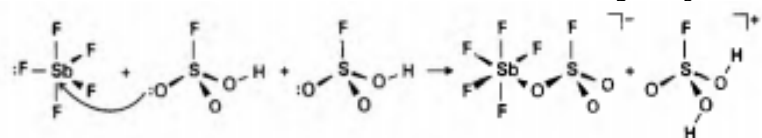
Germaniy va kremniy galogenidlari Luyis kislotalari va ular 5 yoki 6 koordinatsiyali bo'ladi, qalay (II) xloridi Luyis bo'yicha ham kislota va ham asosdir.

Azot va kislrod guruhi elementlarining kislotalari

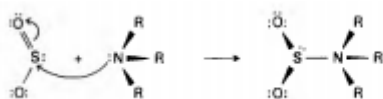
Azot guruhi ogir elementlari (15/V guruh) Luyisning muhim kislotalarini hosil qiladi, ulardan SbF_5 , eng yaxshi o'rganilganidir. Bu kislota Bryonstedning eng kuchli kislotasini olishda ishlatish mumkin:



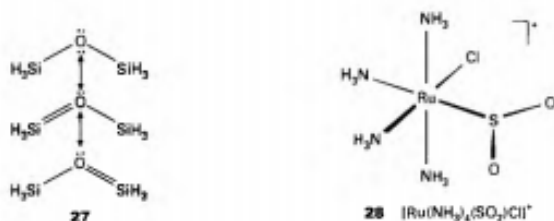
Bu aralashma juda uyqori kislota u deyarli har qanday organik kislotalarni protonlashi mumkin, ulardan biri SbF_5 ni HSO_3F va SO_3 aralashmasida eritib olish mumkin. Bu jarayon uchun eng oddiy reaksiya:



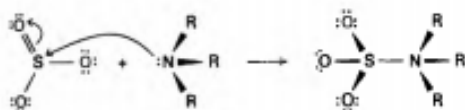
Ikki marta protonlangan ftorsulfat kislota Bryonstedning eng kuchli kislotasi hisoblanadi. Oltinugurt (IV) oksidi Luyisning ham kislotasi va ham asosidir. Uning Luyis bo'yicha kislotaligi asos bilan hosil qilgan kompleksidir:



Luyisning asosi bo'lib SO_2 molekulasi o'z lektron juftini O ga yani Luyis kislotasiga beradi. SO_2 dagi kisloto atomi electron juftlar donori bo'ladi. Bunda kislota SbF_5 Agar kislota Ru(II) bo'lsa, Donor S atomi bo'ladi (28).

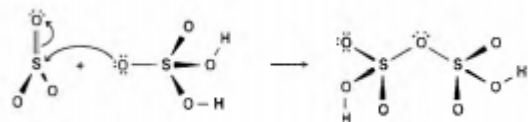


Oltinugurt (VI) oksidi juda kuchli kislota, lekin kuchsiz Luyis asosdir (donor kislorod) . Uning kislotalik xossasini quyidagi reaksiya ko'rsatadi:



SO_3 ni kislotalik xossasi suv bilan uyzaga keladigan juda kuchli ekzotermik reaksiyadir. Natijada sulfar kislota ishlab chiqarishda reaktordan issiqlikni olib turish kerak.

Bu shart sulfat angidridni suvda emas oleum eritmasida eritish orqali amalga oshiriladi. Bu reksiya haqiqatda Luyisning kislota asos tasiriga yaqqol misoldir.



Oligan $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ gidrolizlash paytida juda katta issiqlik chiqmaydi:



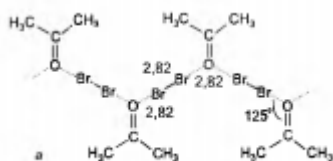
15 V guruh oksidlari va galogenidlari Luyisning kislotalari sifatida ta'sir etadi. Sulfit va sulfat angidridlar Luyisning ham kislota va ham asosidir.

Triiodid ion kislota (I_2) va asos (I^-) orasida kompleks hosil bo'lishiga misol bo'ladi. Bu kompleksning hosil bo'lishi iodning eritmaga o'tishiga va titrant sifatida ishlatishga imkon beradi:



Triiodid ion shunga o'xshash poligalogenidlar kata sinfining vakilidir.

Brom va iod Luyisning kuchsiz kislotalari qatoridan o'rin olgan.



Luyisning kislota va asoslarini sinflanishi

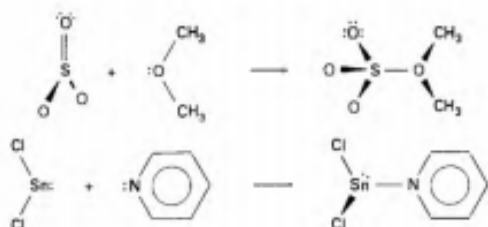
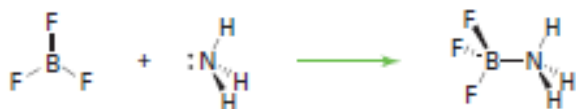
Luyisning kislota va asoslari orasida ko'pgina reaksiyalar amalga oshadi. Bu erda shu reaksiyalar keltirilgan va Luyis kislota asoslarinig kuchini navsivlash mumkinligi bayon etilgan.

Reaksiyalarning asosiy turlari

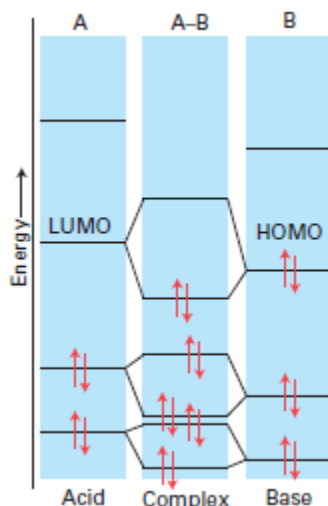
Gazlar muhitida va koordinatsiyalamaydigan erituvchilarda Luyisning kislota va asoslari orasida kompleks hosil bo'lishi amalga oshadi:



--- Quyida uchta misol berilgan:



Uchala reaksiyada ishtirok etayotgan Luyisning kislota va asoslari gazlar muhitida ham va erituvchi muhitida ham barqaror bo'lib muhit bilan komplekslar hosil qilmaydi. Demak, tajribalarda alohida zarrachalar(shuningdek komplekslar ham) o'rganilishi mumkin.



Rasm 3.11. Luyis kislotasi A va Luyis asosi B orasida kompleks hosil bo'lishida chegara orbitallarda lokallashgan molekulyar orbitallarning ko'rinishi

3.11 rasmda Luyis kompleksi bog'lari hosil bo'lishi uchun javobgar orbitallarning ra'siri keltirilgan .Kompleks hosil bo'lishining ekzotermik tabiati, yangi orbitallarning asos tomonidan taqdim etilgan ikkita elektron bilan band

qilinganligi, ayni paytda yangi bo'shashtiruvchi orbitallarning bo'shligi ko'rinib turibdi. Shuning uchun ham bog' hosil bo'lishida sistemaning umumiy energiya zapasi kamayadi.

3.12 rasmda galogenid ionlar asos sifatida kompleks hosil qilinganda K_f ning o'zgarish qonuniyatlari berilgan. Kislota Hg^{2+} ishtirokida F^- dan I^- ga o'tgan sari natijalar Hg^{2+} ning kislota kuchi keskin ortib uymshoq kislotaligi ma'lum bo'ladi. Ayni holat Pb^{2+} juda yaqqol bo'lmasa ham qaytariladi. Shunga ko'ra Pb^{2+} qattiq va uymshoq kislotalar chegarasida joylashgan. Kislota Zn^{2+} da bo'lsa teskari qonuniyat kuzatiladi. Bu ion qattiq va uymshoq kislotalar chegarasida lekin qattiq kislotalar tomonida joylashgan. Al^{3+} ionning manfiy og'ishi uni qattiq kislotaligini ko'rsatadi.

a) O'rin olish reaksiyalari

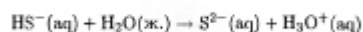
Luyis asosining biri ikkinchisiga almashinuvi quyidagicha amalga oshadi:



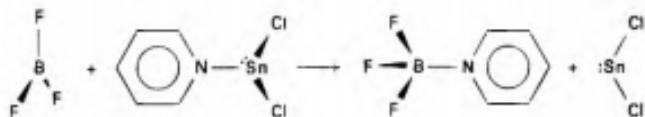
Masalan:



Bryonsted bo'yicha protonning ko'chish reaksiyasi ham shu taqlid reaksiyalarga kiradi:



Bu reaksiyada Luyis asosi H_2O boshqa Luyis asosi S^{2-} ga almashadi. Shuningdek, bir kislota boshqasiga almashinish ehtimoli mavjud, masalan:

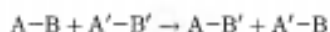


d-metallarning komplekslarida bu reaksiya bir ligandning ikkinchisini siqib chiqarishiga olib keladi.

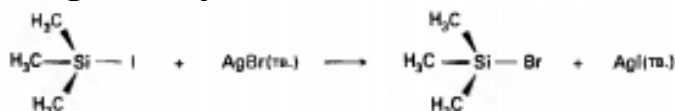
O'rin olsh reaksiyalarida Luyis kompleksida kislota yoki asos boshqa kislota yoki asosni siqib chiqaradi.

6) almasinish reaksiyalari

Almashinish reaksiyalari o'rindoshlar o'zgarishidir:



:B' asosning :B asosga almashinuvi A' kislota orqali amalga oshadi. Masalan, quyidagi reaksiya



Bu reaksiyada I^- Br^- ioniga almashyapti, bu holatga mos Ag^+ ion panjara hosil bo'ladi.

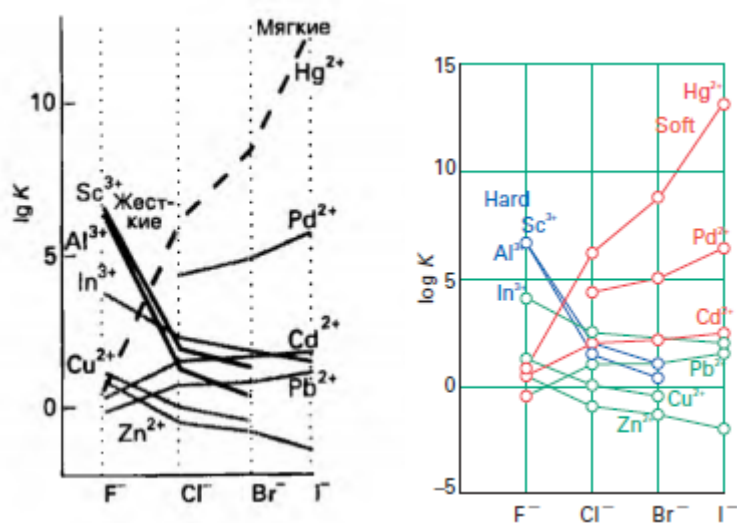
Almashinuv reaksiyasi – bu boshqa kompleks hosil bo'lishiga olib keadigan reaksiyadir.

Luyisning kislota va asoslarining sinflanishi

a) kislota va asoslarning sinflanishi

Luyisning kislota va asoslarini o'zaro ta'sirini o'rganish davriy jadvalning turli qismlari elementlari uchun ikkita asosiy sinfga bo'lish muhimligini ko'rsatdi. Moddalarni «uymshoq» va «qattiq» kislota va asoslarga bo'lish R.G. Pirson tomonidan kiritilgan.

Birikmani u yoki bu sinfga tegishli ekanligi tajribalar asosida ligand sifatida galogenid ionlari olinib kompleksning muvozanat konstantasi K_f aniqlanadi



Rasm. 3.12. Komplekslarning barqarorlik konstantasini o'zgarishi va kationlarning qattiq, chegaradagi va uymshoq kislotalarga bo'linishi. Chegara chiziqlardagi ionlar uymshoq va qattiq kislotalar sohasida joylanishi mumkin.

[Burgess J., Metal ions in solution, Ellis Horwood, Chichester, 1988]; Diagrammadan qarab qattiqlik va uymshoqlik darajasi har xilligi to'g'risida xulosa chiqarish mumkin.

- **qattiq kislotalarning komplekslarini barqarorligi o'zgarish tartibi:**



- **uymshoq kislotalarning komplekslarini o'zgarish tartibi:**



Jadval 5.3. Luyisning kislota va asoslarini sinflanishi

	Qattiq	Chegarada	Uymshoq
Kislotalar	$H^+, Li^+, Na^+, K^+,$ $Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+},$ $Cr^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+},$ SO_3, BF_3	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+},$ $Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+},$ SO_2, BBr_3	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+,$ $Pd^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+},$ BH_3
asoslar	$F^-, OH^-, H_2O, NH_3,$ $CO_3^{2-}, NO_3^-, O^{2-},$ $SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-$	$NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-,$ $N_3^-, N_2,$ C_6H_5N, SCN^-	$H^-, R^-, CN^-, CO, I^-,$ $SCN^-, R_3P, C_6H_6,$ R_2S

Kislota-asos ta'sirda ishtirok etadigan element tagiga chizib qo'yilgan.

Al^{3+} ioni uchun bog' mustahkamligi anionning elektrostatik parametri $\chi = z^2/r$ ortib borishi bilan bogning ion modeliga mos keladi. Hg^{2+} uchun esa anionning polyarlanishi ortishi bilan bog'lanish kuchi ortadi. Bu ikkala holat, qattiq kislotalar ion o'zaro ta'sir tufyili komplekslar hosil qilishi va 'lektrostatik o'zaro ta'sirning ustun kelishidan, uymshoq kislotalarda bo'lsa, hosil bo'lgan komplekslarda kovalent boglanish uzaga kelishi ustunligi ko'rinib turibdi.

Shunday sinflash neytral kislota va asoslar uchun ham o'rinlidir. Masalan Luyis kislotalari fenol $(C_2H_5)_2O$: bilan barqaror komplekslar hosil qilgani holda $(C_2H_5)_2S$: bilan komplekslar hosil qilmaydi. Bunday holat Al^{3+} ionida ham F^- da va Cl^- ionida kuzatiladi.

Luyis kislotalari I_2 teskarisi $(C_2H_5)_2S$: barqaror kompleks hosil qiladi. Demak, fenol qattiq kislota, I_2 bo'lsa uymshoq kislota.

Umumiy holatda hosil bo'ladigan komplekslarning termodinamik barqarorligi jihatidan galogenid komplekslariga o'xshash uymshoq va qattiq kislotalarga bo'linadi. Boshqa komplekslar uchun agar zarrachalar sifatida olinsa quyidagi qoidalar kuzatiladi:

•**qattiq kislotalar uchun komplekslar barqarorligi ortadi:**



•**uymshoq kislotalar uchun komplekslarning barqarorligi ortadi:**



Qattiqlik ta'rifi asosida:

•**Qattiq kislotalar qattiq asoslar bilan bog' hosil qilishga moyil.**

•**Uymshoq kislotalar uymshoq asoslar bilan bog' hosil qilishga moyil.**

Erituvchilar kislota va asoslar sifatida

Ko'p erituvchilar elektron juftning akseptori yoki donoridir, mos ravishda ular Luyisning yoki kislotalari yoki asosi hisoblanadi. Erituvchining kislotaligi yoki asosligi kata ahamiyatga ega, chunki ular suvli va suvsiz erituvchilardagi reaksiyalarni farqlash imkoniyatini beradi. Modda erituvchida eriganida orin olish reaksiyalari ketadi yoki almashinish ham borishi mumkin. Masalan, surma (V) ftorid brom trifloridi orasida o'rin olish reaksiyasi amalga oshadi:

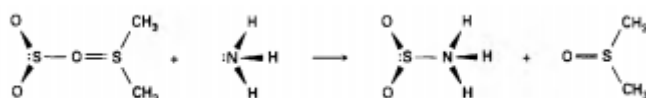


Bu reaksiyada SbF_5 kuchli Luyis kislotalari bo'lib, u F^- ionini BrF_3^- mekulasidan dan tortib oladi. Bryonsted boyicha reaksiyada erituvchining roli

ancha keng tushuniladi. Bunda $[H^+]$ doim erituvchi bilan kompleks hosil qilishi qaraladi, yani H_3O^+ ioni hosil bo'lib erituvchi rovida suv keladi. Eritmadagi reaksiya protonning ko'chishi bilan amalga oshadi, yani proton erituvchidan-asosdan boshqa asosga o'tadi. Odatdagi erituvchilardan faqat to'yingan uglevodorodlarga aniq ifodalangan Luyisning kislotalik xossasiga ega emas.

a) Asos xossasiga ega erituvchilar

Luyisning asos xossalariga ega erituvchilari ancha ko'p uchraydi. Ularning ko'pi keng tarqalgan polyar erituvchilar, suv ham ular jumlasidan. Shuningdek, spirtlar, 'firlar, aminlar, dimetilsulfoksid (DMSO, $(CH_3)_2SO$), dimetil formamid, диметилформамид (DMFA, $(CH_3)_2NCHO$) va asetonitril (CH_3CN), Luyisning qattiq kislotalari qatoriga kiradi. Dimetisulfooksid juda qiziq misol, u bir paytni o'zida ham qattiq asos (donor O atomi) uymshoq asos (agar donor S atomi). Bu erituvchilarda kislota asos ta'siri asosan o'rin olish hisoblanadi:

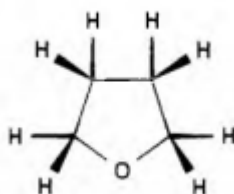


Asos xossasini namoyon etadigan erituvchilar keng tarqalgan, ular erigan modda bilan komplekslar hosil qiladi va o'rin olish reaksiyalarida ishtirok etadi.

Juda muhim suvsiz erituvchilar

Tetragidrofuran (TGF) 66° s da qaynaydigan siklik, polyar bo'lmagan erituvchi. U juda yaxshi suvsiz erituvchidir. U kuchsiz qattiq asos xossasini namoyon etadi.

Bundan tashqari metilsianid (CH_3CN) va dimetilsulfoksid ham ko'p ishlatiladi.



D-1 Tetragidrifuran

Ammiak ham juda kuchli qattiq asos hisoblanadi. Juda ko'p suyq HF ham ishlatiladi.

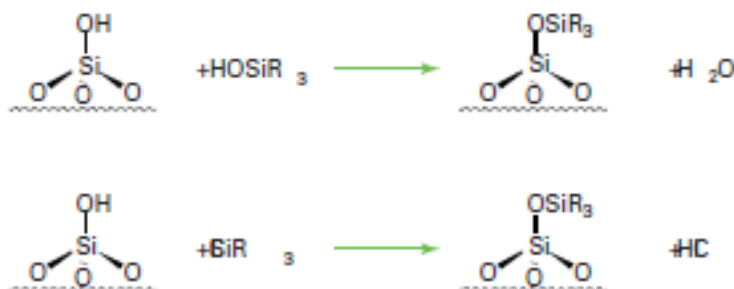
Geterogen kislota -asos reaksiyalari

Juda ko'p Luyis va Bryonsted kislotaligiga ega noorganik moddalar ishtirokidagi reaksiyalar qattiq modda sathida amalga oshadi. Neft-kimyoviy ishlab chiqarishda ishlatiladigan uglevodorodlar konversiyasida qo'llaniladigan katalizatorlar qattiq moddalar bo'lib, ular kata sathga ega va luyisning kislotalik aktiv markazi mavjud bo'ladi.

Tuproq va suv kimyosida muhim o'rin tutadigan ko'p materiallar oz sathida Bryonsted va Luyisning kislotalari guruhlarini tutadi.

Qumtuproq tarkibida Luyisning kislotalik markazlari hosil bolishi qiyin, chunki OH^- guruhlar SiO_2 sirti bilan ancha qattiq bog'langan. Shu tufayli Bryonsted bo'yicha kislotalik bu moddalarda ustun bo'ladi. O'z-o'zidan qumtuproq sirtida

Bryonsted bo'yicha kislotalik ham juda uyqori emas(sirka kislotasi darajasida). Lekin uni tarkibidagi aluymosilikatlar Luyis bo'yicha kislotaligi ancha kuchli ifodalangan. Silikagel tarkibidagi sirtidagi ishtirok etaligan Bryonsted aktiv markazlari juda uypqa organic qavatlar hosil qilishda ishlatiladi. Bunda sirtning modofikasiyalanish reaksiyasi amalga oshadi:



Shunday qilib, silikagellar malum sinfdagi moddalarga .tish qoboliyatini oshirish uchun ularning sirti o'zgartiriladi. Bu usul xramotografiyada ko'p ishlatiladigan harakatlanmaydigan fazaning sonini oshirish maqsadida amalga oshiriladi. Shisha tarkibidagi OH- guruhi protonlarga sezgir bo'lgan shisha tayyorlashda shisha idishning sathiga ishlov beriladi.

Ko'p katalizator va minerallar sathida Bryonsted va Louri kislotalari bo'lgan aktiv markazlar mavjud.

Organik kimyoda Bryonsted kislotaligi to'g'risidagi ma'lumotlar quyidagi adabiyotlarda berilgan:

Eritmalar²³

Ikki va undan ortiq komponentlardan va ularning o'zaro ta'sir mahsulotlaridan tashkil topgan gomogen sistemaga eritma deyiladi. Eritmalar tirik organizmlar hayotida muhim ahamiyatga ega. Masalan qon, limfa, va so'lak suyuqliklari eritmalaridir. Eritmalar kimyoviy birikmalar va oddiy mexanik aralashmalar o'rtasida oraliq holatni egallaydilar.

Eritmalar kimyoviy birikmalarga o'xshash bir jinsli ya'ni gomogen bo'ladi.

Erish jarayoni kimyoviy reaksiyaga o'xshash issiqlik yutilishi yoki chiqishi bilan ro'y beradi. Eritmalar kimyoviy birikmalardan farq qilib tarkibi o'zgaruvchan bo'lib, ham erituvchi ham erigan modda xossalarini namoyon qiladi. Erigan moddani erituvchidan fizikaviy usulda ajratib olish mumkin. Bu xossalari bilan eritma mexanik aralashmaga o'xshaydi.

Eritmaning yoki erituvchining hajm yoki massa birligida erigan modda miqdoriga konsentratsiya deyiladi.

²³ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov.

Anorganik kimyo ("Farmasiya " -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.- T."Nohsir",2011.520 b.

Eritmada erigan modda miqdori ko'p bo'lsa, bunday eritma kontsentrlangan, oz bo'lsa, suyultirilgan eritma deyiladi. Kontsentrsiyani ifodalashning bir necha usullari mavjud.

1. **Erigan modda massasining eritmaning umumiy massasiga nisbati erigan moddaning massa ulushi deyiladi.**

$$w = \frac{m_1}{m_2} \quad w \% = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$$

$$m_2 = m_1 + m_0$$

w - erigan modda massa ulushi

m_1 - erigan modda massasi, g

m_2 - eritmaning massasi, g

m_0 - erituvchining massasi, g.

2. Bir litr eritmada erigan modda miqdoriga molyar kontsentrsiya deyiladi.

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{yoki} \quad C = \frac{m}{M V}$$

C - molyar kontsentrsiya,

m - erigan modda massasi, g

M - erigan modda molyar massasi, g/mol

n - erigan modda miqdori, mol.

0,5 M NaOH – bu ifoda molyar kontsentratsiyasi 0,5 mol/l bo'lgan natriy gidroksid eritmasi ekanligini bildiradi.

4. Bir kilogramm erituvchida erigan modda miqdoriga molyal kontsentrsiya deyiladi.

$$C_m = \frac{n}{m_0} \quad C_m = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot q}$$

C_m - molyal kontsentrsiya, mol/kg

m_0 - erituvchi massasi, kg

m - erigan modda massasi, g

M - erigan modda molyar massasi, g/mol

q - erituvchi massasi, g

n - erigan modda miqdori, mol.

4. **Bir litr eritmada erigan modda ekvivalent miqdoriga normal (ekvivalentning molyar) kontsentrsiya deyiladi.**

$$C_n = \frac{m}{E V} \quad E - \text{erigan moddaning ekvivalent massasi, g/mol.}$$

0,5n H₂SO₄ - bu ibora bir litrda 0,5 ekvivalent miqdor (24,5g) H₂SO₄ bo'lgan eritmani ifodalaydi

5. Ergan moddaning molyar ulushi deb, erigan modda miqdorining eritmadagi barcha moddalar miqdorlari yig'indisiga nisbatiga aytiladi.

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_0} \quad N_0 = \frac{n_0}{n_1 + n_0}$$

N₁ - erigan modda molyar ulushi,

N₀ - erituvchining molyar ulushi,

n₁ - erigan modda miqdori, mol,

n₀ - erituvchi miqdori, mol.

6. Bir millilitr eritmada erigan modda grammlar soniga titr deyiladi.

$$T = \frac{C_n E}{1000} \quad \text{yoki} \quad T = \frac{C_m M}{1000}$$

Eritmaning hajmi, zichligi va massasi quyidagicha o'zaro bog'liq:

$$m = \delta \cdot V$$

m - eritma massasi, g

V - eritma hajmi, ml

δ - eritma zichligi, g/ml.

Agar eritmaning zichligi, massa ulushi ma'lum bo'lsa, uning konsentratsiyalarini quyidagi formulalar yordamida aniqlash mumkin.

$$C_m = \frac{w \% \delta 10}{M} \quad C_n = \frac{w \% \delta 10}{E}$$

$$C_m = \frac{w \% \delta 1000}{M (100 - w \%)}$$

Dorixonalarda massa ulushlari ma'lum bo'lgan ikkita eritmada ma'lum miqdor uchinchi massa ulushli eritmani tayyorlash uchun aralashtirish qoidasi ishlatiladi. Bu qoidaga binoan birinchi ustunga mavjud ikkita eritmaning massa ulushlari yoziladi. Tayyorlashimiz lozim bo'lgan uchinchi eritmaning massa ulushi mavjud eritmalar massa ulushlari qiymatlari orasida bo'lishi shart, ya'ni $w_1 > w_2 > w_3$. 2-ustunga tayyorlanishi kerak bolgan eritmaning massa ulushi (w_2) yoziladi.

3-ustunga esa, diagonal bo'yicha massa ulushlari orasigi farq yoziladi. Ho'sil bo'lgan sonlar 1- va 2- eritmalarni qanday nisbatda aralashtirganda 3- eritma hosil bo'lishini ko'rsatadi.

$$W_1 \quad W_3 - W_2$$

$$W_2$$

$$W_3 \quad W_1 - W_2$$

Misol: 360g 5%-li natriy xlorid eritmasini tayyorlash uchun 20%li va 2%li eritmalaridan necha grammdan olish kerak?

$$\text{Echish: } 20 \quad 5-2=3 \quad 3x (20\%) \quad 18x = 360g.$$

$$5$$

$$2 \quad 20-5=15 \quad 15x (2\%) \quad x = 20g.$$

$$20\% \text{ li eritma massasi: } 3x = 3 \cdot 20 = 60g$$

$$2\% \text{ li eritma massasi: } 15x = 15 \cdot 20 = 300g$$

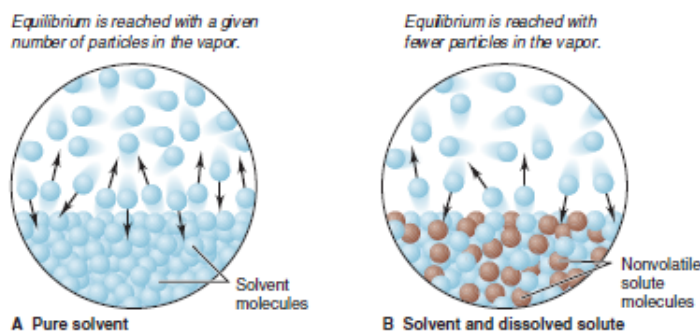
ERUVCHANLIK²⁴

Ayni haroratda ma'lum erituvchida erishi mumkin bo'lgan modda miqdori eruvchanlik deyiladi. Biror bir erituvchida moddaning erishi o'z-o'zicha borib , bunda $\Delta G < 0$, shuning uchun jara'yon o'z-o'zicha boradi.

20 °C da 100 g erituvchida 10 g ortiq modda erisa bu modda yaxshi eriydigan hisoblanadi. Xuddi shu sharoitda 0,01 – 1,0 g atrofida erisa qiyin eriydigan hisoblanadi.

Agar shu sharoitda 0,01 g dan kam erisa amaliy jihatdan erimaydigan hisoblanadi. Umuman erimaydigan modda bo'lmaydi.

Ko'p qattiq moddalarning eruvchanligi temperatura ortishi bilan ortadi. Shuning uchun temperaturaning pasayishi eruvchanlikni kamayishiga va harorat kamaygan sari kristallanishga olib keladi.



²⁴ Martin S.Silberg, Principles of general Chemistry, third edition, New York, 2013, P.391-405.

$$\Delta T_b \propto m \quad \text{or} \quad \Delta T_b = K_b m$$

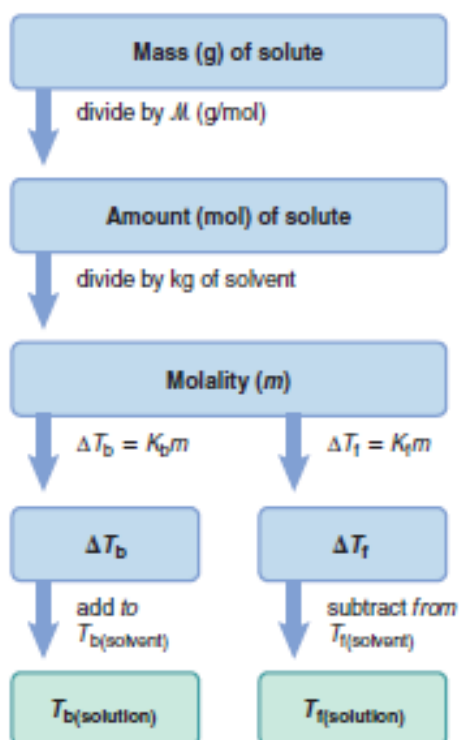
$$\Delta T_b = T_{b(\text{solution})} - T_{b(\text{solvent})}$$

Solvent	Boiling Point (°C)*	K_b (°C/m)	Melting Point (°C)	K_f (°C/m)
Acetic acid	117.9	3.07	16.6	3.90
Benzene	80.1	2.53	5.5	4.90
Carbon disulfide	46.2	2.34	-111.5	3.83
Carbon tetrachloride	76.5	5.03	-23	30.
Chloroform	61.7	3.63	-63.5	4.70
Diethyl ether	34.5	2.02	-116.2	1.79
Ethanol	78.5	1.22	-117.3	1.99
Water	100.0	0.512	0.0	1.86

*At 1 atm.

$$\Delta T_f \propto m \quad \text{or} \quad \Delta T_f = K_f m$$

$$\Delta T_f = T_{f(\text{solvent})} - T_{f(\text{solution})}$$



Osmotic Pressure

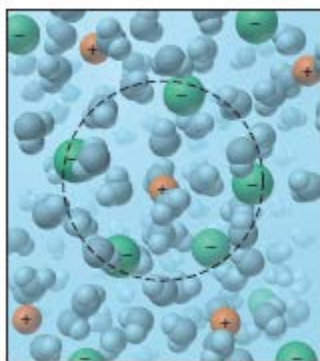
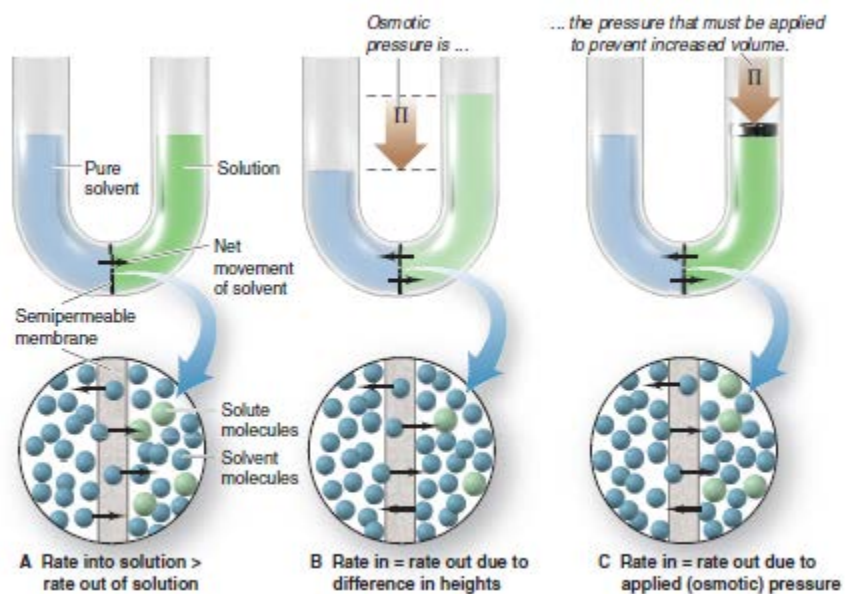


Figure 13.15 An ionic atmosphere model for nonideal behavior of electrolyte solutions.



1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir", 2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, «Anorganik kimyo» ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T., 2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar

- 1) Eritmalar
- 2) Kontsentratsiyani ifodalash usullari
- 3) Gidratlar va kristallogidratlar
- 4) Qattiq, suyuq va gaz moddalarning eruvchanligi
- 5) Osmos hodisasi va osmotik bosim
- 6) Raul qonunlari

7- ma'ruza

3.5. Oksidlanish qaytarilish reaksiyalari. Oksidlovchi va qaytaruvchining potentsiali. Potensiallar diagrammalar sifatida(Latimer,Frost). Elementlarni kimyoviy ajratib olinishi. Oksidlanish va qaytarilish bilan olinadigan kimyoviy elementlar

Ma'ruzaning maqsadi: talabalarni oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari bilan tanishtirish.

Ajratilgan vaqt: 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Oksidlanish-qaytarilish-reaksiyalari tushunchasi;
2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining teglash usullari. Ion-elektron usul.
3. Qaytarilish va oksidlanish reaksiyalari bilan olinadigan elementlar;
4. Oksidlanish-qaytarilish potentsiallari;
5. Potensiallar diagrammalar shaklida. Latimer diagrammasi. Frost diagrammasi.
6. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining ahamiyati.

Tayanch iboralar: oksidlovchi, qaytaruvchi, kimyoviy elementlarni ajratib olish, Latimer va Frost diagrammasi.

Oxidation and reduction

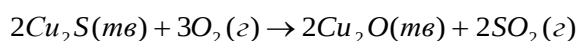
5

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari²⁵

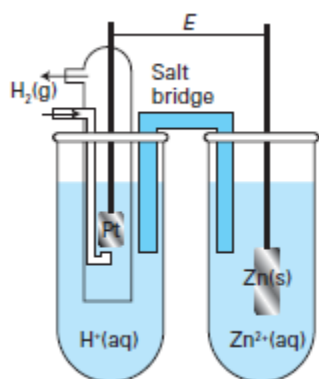
Ko'pdan ko'p reaksiyalar bir zarrchadan ikkinchisiga elektronlarni ko'chishi bilan amalga oshadi. Elektron qabul qilinishi qaytarilish, elektron berilshi oksidlanish deyiladi. Elektron beruvchi zarrachalar qaytaruvchilar va elektron qabul qiluvchi zarrachalar oksidlovchilar deyiladi.

Qaytarilish natijasida olinadigan elementlar

Odatda sulfidlarni yondirib, ularni oksidlarga aylantirish va qaytarish jarayoni ko'p ishlatiladi:



²⁵ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 147-174.



5.1.Vodorod –mis zanjiri sxemasi.

Elektrni ishlatilishi metallarni uglerod bilan qaytarish imkoniyatlarini kengaytirdi. Uglerod yongandan ko'ra elektr pechlarida uyqori hariratga erishish osonlashdi. Masalan, magniy XX asr metalli magniy pidjeon usulida uglerodni elektrotermik qaytarish usulida olinadi:

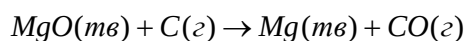
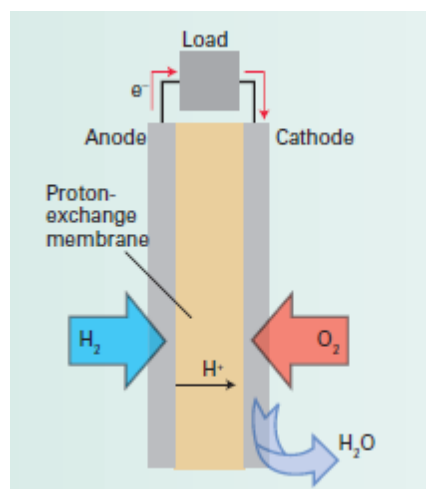


Table 5.2 Selected standard potentials at 298 K; further values are included in Resource section 3

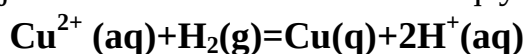
Couple	E°/V
$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+2.87
$\text{Ce}^{4+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{aq})$	+1.76
$\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + 8\text{H}^+(\text{aq}) + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.51
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+1.36
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23
$[\text{IrCl}_6]^{2-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{3-}(\text{aq})$	+0.87
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.77
$[\text{PtCl}_4]^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.60
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.54
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}(\text{aq})$	+0.36
$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.22
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^-(\text{aq})$	-0.15
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.68
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.84
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.04



5.2-rasm. Suvni elektrolizi jarayonida membranali ajratish sxemasi.

Metallar rudalardan kimyoviy qaytarish yoki elektrokimyoviy qaytarish yiki elektroliz usulida olinadi.

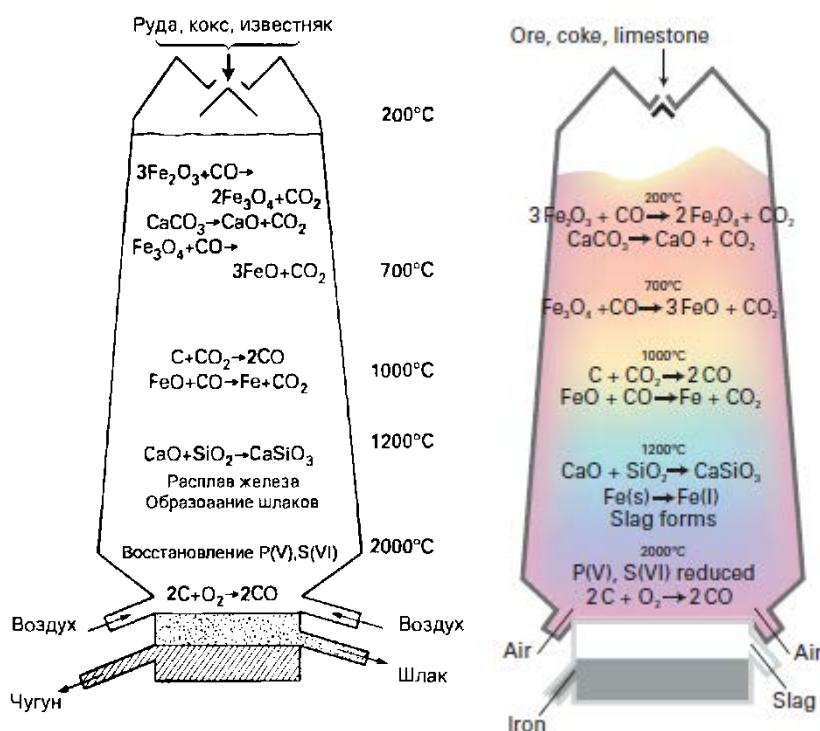
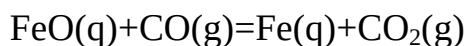
Mis metallini ajratib olishning istiqbolli gidrometallurgiya texnologiyalardan biri eritmadagi ionlaridan metallni ajratib olish. Qaytaruvchi sifatida H_2 yoki temir qirrindisi olinadi. Sifati past bo'lgan ruda tarkibidan Cu^{2+} ioni kislota yoki bakteriyalar ta'sirida ajratib olinadi va vodorod bilan qaytariladi.



Qaytaruvchi sifatida Fe ham ishlatish mumkin. Usul ekologik xafvsiz va mis miqdori kam bo'lgan rudani ishlatish imkoniyatini beradi. Suvdan vodorod va

kislorod olishda ham elektroliz jarayonida membranalarni ishlatish orqali vodorod va kislorod ajratiladi(5.2-rasm).

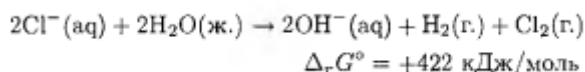
Domna pechida ruda (Fe_2O_3 va Fe_3O_4), koks va ohaktosh(CaCO_3) issiq havo oqimi bilan qizdiriladi. Koksning havoda yonishi nyufayli harorat 2000 °s gacha ko'tariladi. Past qatlamlardagi uglerod mono oksidgacha yonadi. Uyg'oridan solinadigan Fe_2O_3 issiq CO bilan Fe_3O_4 , so'ngra FeO gacha qaytariladi. Temirning oxirgi qaytarilishi 1000-1200 gacha domna markazida amalga oshadi(5.4-rasm):



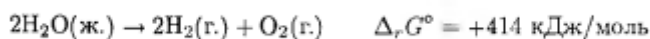
5.4. rasm. Domna pechining harorati va ko'rinishi.

5.1. Oksidlanish reaksiyalari yordamida olinadigan elementlar

Galogenidlar oksidlanish usuli bilan olinadigan eng muhim elementlardan biridir. Xlor ionining suvda oksidlanish reaksiyasining standart Gibbs energiyasi:



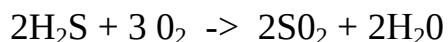
+ qiymatga ega. Reaksiya borishi uchun elektrolizni amalga oshirish kerak. Oksidlanish boshlanishi uchun potentsiallar farqi 2,2 V bolishi kerak. Bu yerda konkurent reaksiya uchun:



1,2 V potensial bilan tok o'tkazish kerak.

Ftoridlar eritmasi elektrolizida ftor hosil bo'lmaydi. Ftor olish uchun suvsiz kaliy ftorid HF aralashmasini 720°S ion otkazgich bilan elektroliz qilinadi.

Galogenidlar suvdagi eritmalariga xloq bilan oksidlash orqali Br₂ va I₂ olinadi. Elementar S olish uchun neft tarkibidagi oltingugurt 2-gidroksietilamin bilan ajratish mumkin:

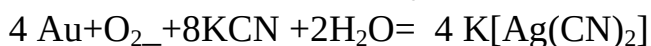


Ikkinchi bosqichda reaksiyaga kirmagan H₂S ni oltingugurt (IV) oksidi bilan ta'sir etib oltingugurt olish mumkin:

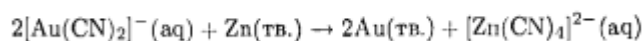


Bu reaksiyada katalizator **Fe₂O₃** yoki **Al₂O₃**.

Oltinni sianid usulida ajratib olish uchun oksidlanib:



so'ngra boshqa metal bilan ajratib olinadi:



Oksidlanish reaksiyalari bilan galogenlar, oltingugurt, va barcha bir qimmatli metallar olinadi,

Б) Nernst tenglamasi

Jarayonning o'z-o'zidan bo'rish y'nalishini bilish uchun reagentlar tarkibi asosida ΔG_r qiymatini hisoblash kerak. ΔG_r qiymatini hisoblashda quyidagi tenglama ishlatiladi:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Q quyidagicha aniqlanadi:

$$a\text{Ox}_A + b\text{Red}_B \rightarrow a'\text{Red}_A + b'\text{Ox}_B \quad Q = \frac{[\text{Red}_A]^{a'} [\text{Ox}_B]^{b'}}{[\text{Ox}_A]^a [\text{Red}_B]^b} \quad (8)$$

Agar reaksiyada $\Delta G_r < 0$ bo'lsa jarayon o'z-o'zicha boradi. Bunda potensial $E = -\Delta G_r / \nu F$ va $E^\circ = -\Delta G_r^\circ / \nu F$, bu esa Nernst tenglamasiga olib keladi:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (9)$$

Agar reaksiya shu sharoitda o'z-o'zicha borsa $E > 0$, bunda $\Delta G_r^\circ < 0$. Muvozanat holatida

$E = 0$ va $Q = K$, (8) tenglama juda muhim bo'lib, ayni haroratda muvozanat konstantasi bilan standart potensialni bog'laydi:

$$\ln K = \frac{\nu F E^\circ}{RT} \quad (10)$$

Potensiallar qiymatini diagrammalar shaklida ko'rsatish

The diagrammatic presentation of potential data

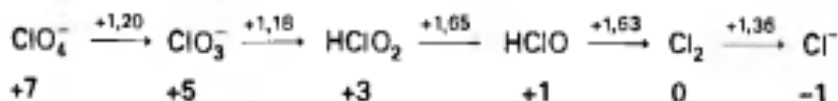
Bir element bir necha oksidlanish darajasiga ega bo'lsa, bu zarrachalarning nisbatan termodinamik barqarorligi diagrammalar shaklida ko'rsatish ancha foydali. Bunday diagrammalardan ikki xili ko'p ishlatiladi. Latimer diagrammasi

ayni element uchun miqdoriy qiymatlarni ifodalashda zarur. Frost diagrammasi bo'lsa turlicha oksidlanish darajasiga ega elementlar uchun zarrachalar barqarorligini nisbiy baholashda ishlatiladi.

Latimer diagrammasi Latimer diagrams

Latimer diagrammasida elementning turli oksidlanish darajasida uning standart potentsiallarini qiymatini (voltlarda) bog'laydi. Eng uyqori oksidlanish darajasiga ega zarracha chapda joylashgan. Diagrammada chapdan o'ngga qarab elementning oksidlanish darajasi sekin asta kamayadi. Latimer diagrammasi ancha ma'lumotlarni o'zida to'playdi va ularni elementlar oksidlanish darajasi bilan bog'laydi.

Masalan xlor uchun kislotali muhitda Latimer diagrammasi ko'rinishi quyidagicha :

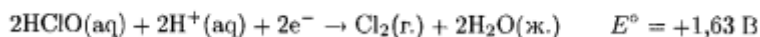


Bu misolda oksidlanish darajasi pastga yozib qo'yilgan:

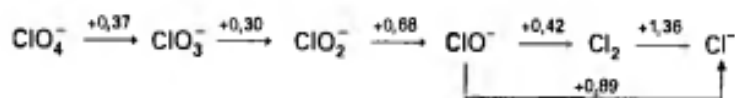


Bu yozuv : $\text{HClO} \xrightarrow{+1,63} \text{Cl}_2$

Quyidagi reaksiya amalga oshayotganligini bildiradi



Bu misol, Latimer diagrammasida mos yarim reaksiyalarga kislotali muhitda mavjud zarrachalardan (H^+ va H_2) o'tishni ko'rsatadi. Reaksiyalar tenglashtirilib kerakli elektronlar qo'shiladi. Bu juftning standart holatida $\text{pH}=0$. Latimer diagrammasida ishqoriy muhitda ($\text{pH}=14$) kollash uchun quyidagi jarayonlar amalga oshadi:



Shuni ta'kidlash kerakki, Cl_2/Cl^- jufti uchun kislotali muhitda ham potesial qiymati bir xil bolaveradi, chunki reaksiyada protonlar ishtirok etmaydi. Ishqoriy muhitda eng asosiy zarrachalar OH^- va H_2O bo'lgani uchun ular yarim reaksiyalarda ishtirok etadi. Misol uchun ClO^-/Cl_2 juftini yarim reaksiyasini misol sifaidda ko'raylik:



Bu reaksiya uchun standart holat $\text{pOH}=0$, shu holatda $\text{pH}=14$.

Latimer diagrammasi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari standart potentsiallarini sxemalar tarzida ifodalaydi: chapdan o'ngga o'tgan sari oksidlanish

darajasi kamayadi, E^0 potentsiallari qiymati shu juftga kiradigan zarrachalarning tagiga yoziladi.

a) Latimer diagrammasiga kirmaydigan zarrachalar

Diagrammada qo'shni bo'lmagan zarrachalar standart potentsiallarini hisoblash uchun quyidagi formula ishlatiladi (5) ($\Delta_r G^0 = -\nu F E^0$)

и тот факт, что суммарная $\Delta_r G^0$ ni yig'inda qiymati ikkita reaksiyadagi bu qiymatlarning yig'indisidir:

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r G^{0'} + \Delta_r G^{0''}$$

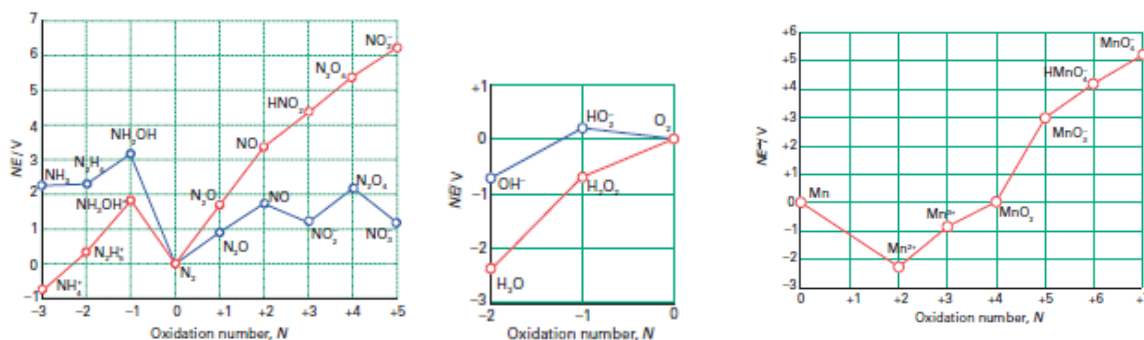
Murakkab jarayonning standart potentsiali qiymati E^0 alohida qiymatlarini $\Delta_r G^0$ ko'paytirish, so'ngra ko'paytuvchini $-\nu F$, qo'shib summani $-\nu F$ ga bo'lish orqali topiladi:

$$-\nu F E^0 = -\nu' F E^{0'} - \nu'' F E^{0''}$$

Ko'paytuvchidagi F qisqarib $\nu = \nu' + \nu''$, tenglama (14) olinadi.

$$E^0 = \frac{\nu' E^{0'} + \nu'' E^{0''}}{\nu' + \nu''}$$

Frost diagrammasi turli birikmalarni oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida birikmalarni barqaror holatlarini topish imkoniyatini beradi. Ayniqsa oksidlanish-qaytarilish–reaksiyalarida disproporsialanish reaksiyalarida ishtirok etishini oldindan aytish mumkin.



5.5- rasm. Frost diagrammasi bo'yicha azot, kislorod va marganes birikmalarini baholanishi.

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari²⁶

Oksidlanish darajasi atomning molekuladagi shartli zaryadi bolib, u molekula hosil qilishda atom nechta elektron bergani yoki olganini ko'rsatadi.

1) barcha oddiy moddalar uchun oksidlanish darajasi nolga teng. $P^0, Cl_2^0, H_2^0, C^0, Al^0, Cr^0$ va hokazo.

²⁶ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya –5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

2) Vodorodni birikmalardagi oksidlanish darajasi +1 ga teng. Faqat metall gidridlarida vodorodni oksidlanish darajasi -1 ga teng ($K^{+1}H^{-1}$, $Ca^{+2}H^{-1}_2, Al^{+3}H^{-1}_3$).

3) Agar murakkab modda ikkita elementdan tashkil topgan bo'lsa bu elementlarning oksidlanish darajasi valentlikka teng, lekin u + yoki - ishoraga ega bo'ladi. Masalan, $H^{+}Cl^{-}$, $H_2^{+}S^{-2}$, $S^{+6}O_3^{-2}$, $Mn_2^{+7}O_7^{-2}$ va bosqalar.

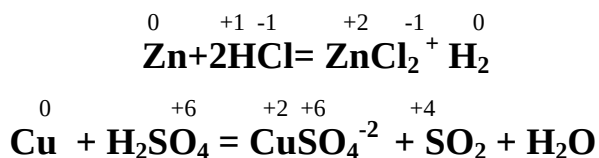
4) Murakkab moddani tashkil etgan atomlarning oksidlanish darajalari yig'indisi nolga teng. Masalan, $H_2^{+1}S^{+6}O_4^{-2} = +2+6-4 \times 2 = +8-8=0$;

H_3PO_4 ; P ning oksidlanish darajasi +5; H +1, O-2. Vodorod va kislorodning oksidlanish darajalari yig'indisidan oksidlanish darajasi noma'lum element topiladi. $HMnO_4$; H+1, O-8; +1-8=+7 Mn ning oksidlanish darajasini ko'rsatadi.

5) Bir elementni oksidlanish darajasining qiymati bir nechta bo'lishi mumkin. $H_2S, S, SO_2, SO_3, H_2SO_3, H_2SO_4$ dagi oltingugurtning oksidlanish darajasi -2, 0, +4, +6, +4 va +6 ga teng. Ularni ichida eng kichik oksidlanish darajasiga ega bo'lgan element qaytaruvchi va eng yuqori oksidlanish darajasiga ega bo'lgan element oksidlovchi bo'ladi.

$NH_3, N_2, N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, HNO_2$ va HNO_3 lardagi N ning oksidlanish darajasi -3, 0, +1, +2, +3, +4, +5, +3 va +5 ga teng. Bu birikmalardan NH_3 qaytaruvchi va HNO_3 hamda N_2O_5 oksidlovchilardir.

Agar kimyoviy reaksiyalar oksidlanish darajasi o'zgarishi bilan borsa bunday reaksiyalar oksidlanish – qaytarilish reaksiyalari deyiladi.



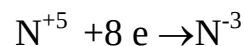
OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARINING NAZARIYASI

1. Agar atom-molekula yoki ion o'zidan elektron bersa bunday reaksiyalar oksidlanish reaksiyalari deyiladi. Oksidlanish reaksiyalarida ayni elementning oksidlanish darajasi ortadi. Shu zarrachalarning o'zi qaytaruvchilar deyiladi.



2. Agar atom, molekula, yoki ion o'ziga elektron qabul qilsa bunday jarayon qaytarilish deyiladi. Bunda ayni zarrachaning oksidlanish darajasi kamayadi. Shu atom, molekula yoki ion oksidlovchi deyiladi.





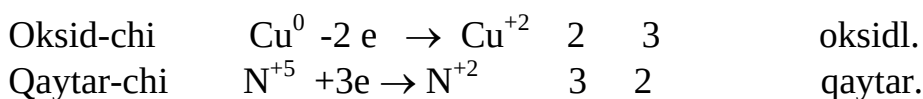
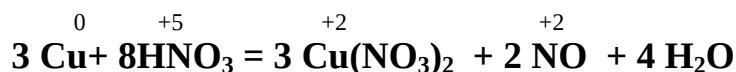
3.Oksidlanish- qaytarilish reaksiyalari bir paytni o'zida sodir bo'ladi.

OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARINI TENGLASHTIRISH

Bu reaksiyalarni tenglashtirishni ikki xil usuli bor.

- 1) elektron balans usuli;
- 2) yarim reaksiyalar usuli.

Birinchi usulda tenglashtirish maktab dasturi asosida kengroq o'rganilgan.

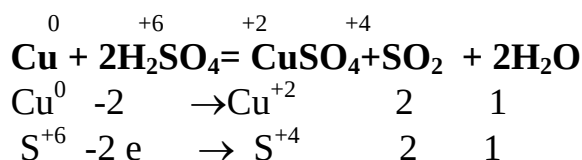


OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARI (OQR) TURLARI

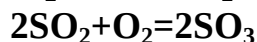
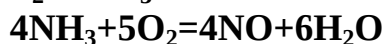
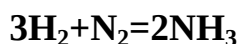
Oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari 4 ga bo'linadi:

- 1)molekulararo oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari;
- 2) ichki molekular oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari;
- 3) disproporsiyalanish reaksiyalari;
- 4) murakkab oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari.

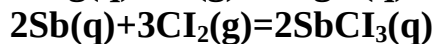
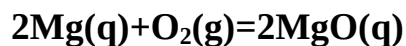
Molekulararo oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchi va qaytaruvchi turli molekullarda bo'ladi.



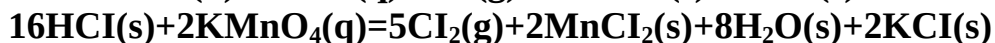
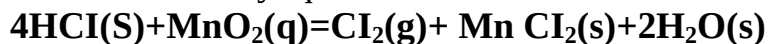
Molekulararo oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari gazlar orasida:



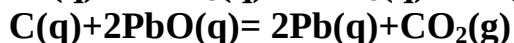
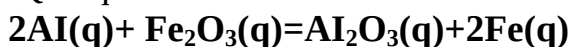
Qattiq moddalar orasida:



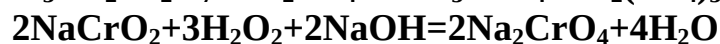
Qattiq moddalar bilan suyuqliklar orasida:



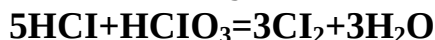
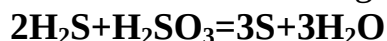
Qattiq moddalar orasida:



Aksariyat oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari eritmada ketadi:

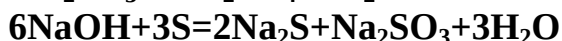


Bunday reaksiyalar qatoriga oksidlanish darajasi turlicha bo'lgan lekin bir xil atomlardan iborat moddalar orasidagi reaksiyalarni ham olish mumkin:

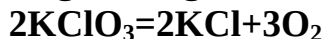
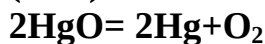
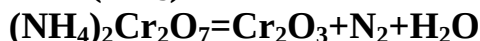


Disproporsiyalanish yoki o'z-o'zidan oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari

Molekula tarkibidagi bir xil element atomining oksidlanish darajasi ham ortadi, ham kamayadi:

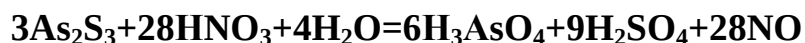
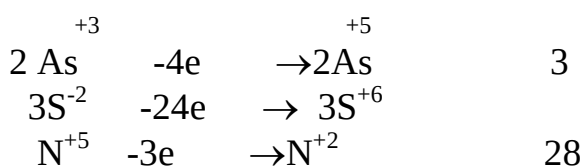
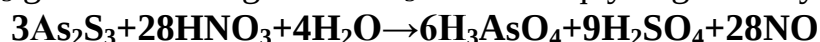


Ichki molekulyar-oksidlanish qaytarilish reaksiyalarida oksidlovchi va qaytaruvchi bitta molekulani o'zida lekin har xil element atomlari ba'zan bir xil element atomlari ham bo'lishi mumkin:



Murakkab oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ikkitadan ortiq elementlarning oksidlanish darajasi o'zgaradi.

As_2S_3 ga konsentrlangan HNO_3 ta'sirida quyidagi reaksiya sodir bo'ladi :

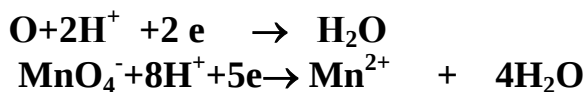


Elektron balans usuli maktab dasturi bo'yicha to'la o'rgailganligi uchun faqat yarim reaksiyalar usuli (ion –elektron usulga to'xtalamiz. Bu usulning afzalligi shuki buna asosan suvdagi eritmalar olinadi. Elektron balans usulidan farq qilib oxirgi holatda haqiqiy mavjud ionlar qo'llaniladi. Elektron balans usulida esa faraz qilinadigan ionlar ishlatiladi, chunki eritmada Mn^{+7} , Cr^{+6} , S^{+6} , N^{+5} , N^{-3} , Cl^{+7} va bohqa ionlar mutlaqo uchramaydi. Ayni paytda eritmada haqiqiy bor bo'lgan ionlar Mn^{2+} , Cr^{3+} , MnO_4^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} va boshqalar hisoblanadi. Yarim reaksiyalar usulida atomlarning oksidlanish darajasini bilish shart emas va reaksiya mahsulotlarini ham reaksiyani tenglashtirish jarayonida chiqarish mumkin.

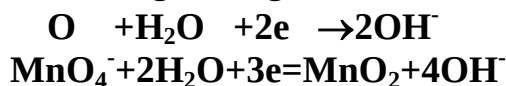
Yarim reaksiyalar usulida oksidlanish –qaytarilish tenglashtirishda quyidagilarni hisobga olish kerak. Bunda oksidlovchi va qaytaruvchi hamda ularning reaksiya mahsulotlari ion holda yozilib ular asosida yarim reaksiyalar tuziladi. Kuchli elektrolitlar ion holda yozilib, kuchsiz elektrolitlar molekulyar holda (cho'kma, gaz) yoziladi.

Yarim reaksiyalar usulida oksidlanish –qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish uchun jadval ma'lumotlari asosida (2 jadval) yoki moddalarning oksidlanish-qaytarilish xossalari bilan bilgan holda oksidlanish yoki qaytarilish mahsulotlari topiladi. Bunda oksidlovchi va qaytaruvchi uchun 4 ta qoidadan foydalaniladi:

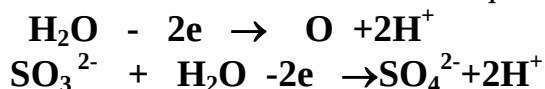
- 1) Kislotali muhitda oksidlovchi tarkibidagi ortiqcha kislorod vodorod ionini bilan bog'lanib suv molekulasi hosil qiladi va qaytariladi.



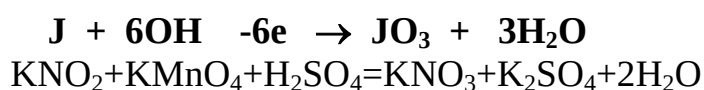
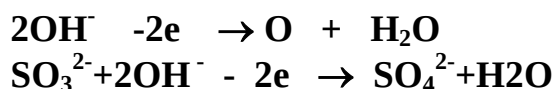
- 2) Neytral va ishqoriy sharoitda oksidlovchi tarkibidagi ortiqcha kislorod suv molekulasi bilan bog'lanib gidroksid ionini hosil qiladi va qaytariladi



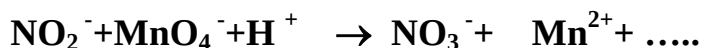
- 3) kislotali va neytral sharoitda qaytaruvchi tarkibidagi yetishmayotgan kislorod suvdan olib vodorod ionini hosil qiladi.



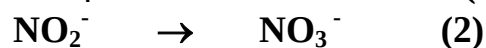
- 4) Kuchli ishqoriy muhitda qaytaruvchi yetishmayotgan kislorodni gidroksid ionidan olib oksidlanadi va suv hosil qiladi.



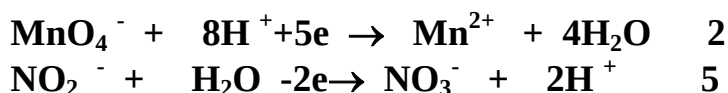
Reaksiya paytida eritmani pushti rangi o'zgarib rangsizlanadi. Yarim reaksiya usulini ishlatish uchun reaksiyada qatnashgan ionlarni alohida ko'chirib yoziladi.



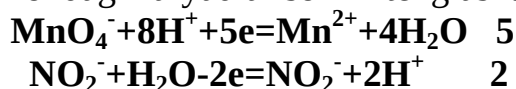
Oksidlovchining qaytarilgan va qaytaruvchining oksidlangan mahsulotlarini ko'rsatuvchi yarim reaksiyalar tuziladi.



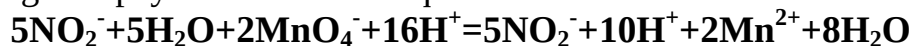
yarim reaksiyaga 1 qoidani (2) yarim reaksiyaga (3) qoidani qo'llaymiz.



Bu reaksiyalardagi strelkalarni tenglik ishorasiga aylantirish uchun o'ng va chap tomondagi zaryadlar sonini tenglashtirish kerak.



Umumiy reaksiyani tuzish uchun oksidlovchi qabul qilgan va qaytaruvchi yo'qotgan elektronlar sonidan foydalanib va eng kichik ko'paytuvchiga ko'paytirib hadma had qo'shamiz.



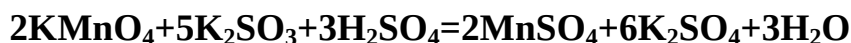
O'xshash ionlarni qisqartirib reaksiyaning ion tenglamasini hosil qilamiz.

Ion tenglamadan molekular tenglamaga o'tish uchun ion tenglamaning chap va o'ng tomoniga mos keladigan anion va kationlarni qo'shamiz, shundan so'ng ionlarni molekularlarga birlashtirib molekular tenglamani hosil qilamiz.

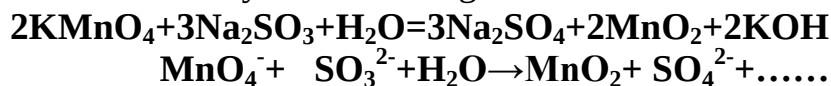


Oxirgi tenglama oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining to'liq molekular tenglamasi hisoblanadi.

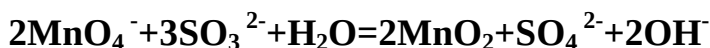
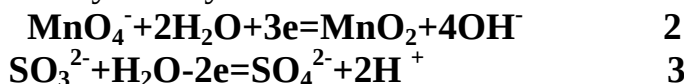
Misol 2.



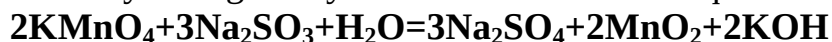
Yarim reaksiya usulida tenglashtirilsa:



Oksidlovchi uchun (2) qoidani va qaytaruvchi uchun (3) qoidani qo'llab yarim reaksiyalarni yozamiz:

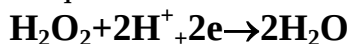


To'liq molekulyar tenglama yozish uchun mos ionlar qo'shiladi.



Vodorod peroksidi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida sharoitga qarab ham oksidlovchi ham qaytaruvchi xossasini namoyon etadi. Kuchli qaytaruvchilar bilan vodorod peroksidi oksidlovchi va reaksiya muhitiga qarab quyidagicha qaytariladi:

1) kislotali muhitda vodorod peroksidi vodorod ionini bilan bog'lanib suv molekulasini hosil qiladi.

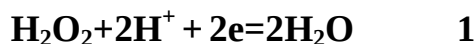


2) neytral va ishqoriy sharoitda vodorod peroksidi o'ziga ikkita elektron qabul qilib gidroksid ionini hosil qiladi.

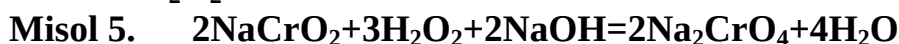
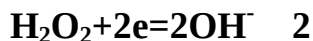
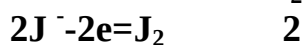


Misol 3.



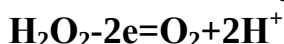


Bu reaksiya molekula holda quyidagicha yoziladi:

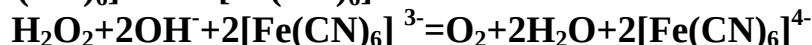
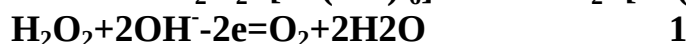
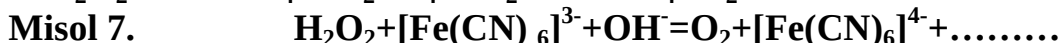
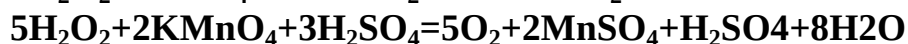
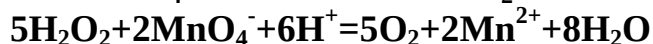
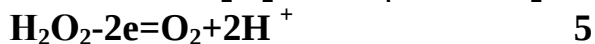
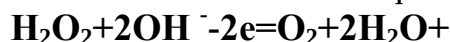


Vodorod peroksidi kuchli oksidlovchilar bilan (KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ va bosqalar) bilan qaytaruvchi bo'lib reaksiyaga kirishadi va oksidlanadi.

1) kislotali muhitda vodorod peroksidi o'zidan ikkita elektron berib kislorod molekulasini hosil qiladi va oksidlanadi.



2) ishqoriy sharoitda vodorod peroksidi o'ziga ikkita elektron biriktirib kislorod va suv molekulasini hosil qiladi.



OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARINING AHAMIYATI

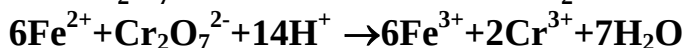
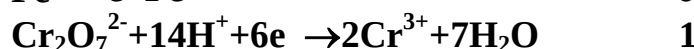
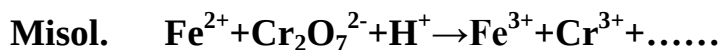
Tirik organizmdagi barcha reaksiyalar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan iboratdir. Nafas olish, ovqat hazm qilish, turli biokimyoviy sintezlar asosida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari yotadi. Organizmda mikroelementlar yetishmasligi ana shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishida o'zgarishlar ro'y berishi bilan boradi.

Oksidlovchi va qaytaruvchining ekvivalenti

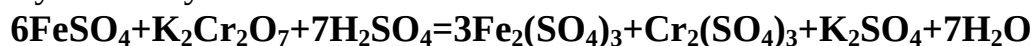
Oksidlovchi va qaytaruvchilar doim ekvivalent miqdorda reaksiyaga kirishadilar.

Oksidlovchining ekvivalenti deb , oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida oksidlovchining qabul qilgan elektronlar soniga to'g'ri keladigan miqdorga aytiladi. Oksidlovchining ekvivalentini topish uchun uning molekulyar massasini shu reaksiyada oksidlovchi qabul qilgan elektronlar soniga bo'lish kerak.

Qaytaruvchining ekvivalenti deb, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qaytaruvchining bergan bitta elektroniga to'g'ri keladigan miqdorga aytiladi. Qaytaruvchining ekvivalentini topish uchun uning molekulyar massasini shu reaksiyada qaytaruvchi bergan elektronlar soniga bo'lish kerak.



Molekulyar holda yozilsa:



Oksidlovchining ekvivalenti . $\text{O} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = M/6 = 296/6 = 49\text{g/mol}$

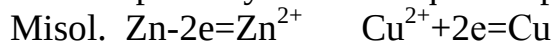
Qaytaruvchining ekvivalenti . $\text{O} \text{ FeSO}_4 = M/1 = 152$

Umumiy holda $\text{O} = M/n$ M-oksidlovchining yoki qaytaruvchining molekulyar massasi; n-oksidlovchi yoki qaytaruvchi molekulasidagi atom yoki ionlarning qabul qilgan yoki bergan elektronlar soni.

OKSIDLANISH- QAYTARILISH POTENSIALLARI

Reaksiya uchun olingan oksidlovchi va qaytaruvchi orasida reaksiya ketishi yoki ketmasligini bilish uchun ularning normal oksidlanish –qaytarilish potentsiallarini bilish kerak. Ularning qiymati jadvallarda keltirilgan.

Normal elektrod potentsiyali qancha kichik bo'lsa , metall shuncha aktiv bo'lib, osonlik bilan oksidlanadi tuzlaridan keyinlik bilan qaytariladi. Har bir metall normal elektrod potentsiali o'zinikidan yuqori bo'lgan barcha metallarni ularning tuzlaridan siqib chiqaradi. Galvanik elementlarda ham oksidlanish – qaytarilish jarayonlari ketganligi sababli ularning elektr yurituvchi kuchini normal elektrod potentsiallarini farqidan topish mumkin.



$E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = 0.763 \text{ v}$; $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = +0.337 \text{ v}$

Unda shu oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uchun

$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} - E_{\text{Zn/Zn}^{2+}} = 0.337 - (-0.763) = 1.1 \text{ v}$

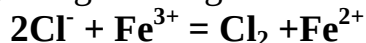
Agar $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 = 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ reaksiyasi olinsa

$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0.77 \text{ v}$ $E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}} = +0.15 \text{ v}$

Bu qiymatlarga ko'ra $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ jufti qaytaruvchi, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jufti esa oksidlovchi bo'la oladi. Bu reaksiya chapdan o'ngga bora oladi.



Reaksiyaning ion tenglamasi:



$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ jufti uchun $E = +1.36 \text{ v}$; $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jufti uchun $E = +0.77 \text{ v}$:

$2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$ jufti oksidlovchi, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ jufti esa qaytaruvchi bola oladi.

Demak, reaksiya bu erda teskari tarafga boradi.

Demak, elektronlar elektrod potentsiyali musbat metallardan potentsiali manfiy metallga o'tadi. Odatda oksidlanish –qaytarilish reaksiyalarida elektrod sifatida ishlatiladigan metallarning tashqi ko'rinishida o'zgarishlar ro'y beradi. Agar elektrod platinadan yasalgan bo'lsa bu elektrodga o'zgarishlar ro'y bermaydi. Unda faqat oksidlanish-qaytarilish reaksiyasigina ketadi. Shunday qilib, elektr yurituvchi kuch ayni jarayonda musbat bo'lsa oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi uning tarafiga ketadi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir", 2011. 520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T., 2016.-512 b.

So'rov uchun savollar:

1. Oksidlovchi va qaytaruvchi tushunchasi;
2. Qaytarilish reaksiyasi asosida olinadigan elementlarga misollar;
3. Oksidlanish reaksiyasi asosida olinadigan elementlarga misollar;
4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining potentsiallari.
5. Potensiallar diagrammalar shaklida.
6. Ion elektron usulda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarini tenglashtirish.

8- ma'ruza

3.8. Kompleks birikmalar. Koordinatsion kimyo va komplekslarning reaksiyalari. Komplekslarning nomlanishi. Komplekslarning tuzilishi Izomeriyasi va geometriyasi. Komplekslarning eritmadagi holati

Ma'ruzaning maqsadi: Kompleks birikmalar, ularning olinishi, nomenklaturasi, ularda kimyoviy bog'ning tabiati bilan talabalarni tanishtirish. Ularning tibbiyotdagi o'rnini yoritish.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Kompleks birikmalarning ta'rifi. Verner nazariyasi.
2. Kompleks birikmalarni sinflanishi.
3. Kompleks birikmalarning koordinatsion formulasini topish.
4. Kompleks birikmalarni nomlash.
5. Kompleks birikmalarning turlari.

Tayanch so'zlar: Kompleks birikma. Koordinatsion son, ichki sfera, tashqi sfera. Ligand. Beqarorlik konstantasi. Verner nazariyasi. Komplekslar izomeriyasi. Kristall maydon nazariyasi.



Kompleks birikmalar²⁷

Metallar komplekslarida markaziy atom yoki ion, bir qancha atomlar yoki ionlar bilan o'ralgan bo'lib, noorganik kimyoda, ayniqsa d- elementlar kimyosidamuhim rol oynaydi.

Bu bo'limda markaziy atom atrofida ligandlarning turli usullarda joylashuvi to'g'risida ma'lumotlar berilgan. So'nga ikkita klassik nazariy model asosida metal-ligand bog'ining tabiati muhokama etilgan. Avvalo oddiy kristall maydon nazariyasi bog'ning elektrostatik modeli asosida, keyin bo'lsa anchagina murakkab bo'lgan ligandlar maydoni nazariyasi muhokama etilgan. Ikkala nazariyada ham

²⁷ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 199-219.

asosiy parameter ligandlar maydoni ta'sirida parchalanish energiyasi, u esa o'z navbatida komplekslarning spektroskopik ma'lumotlari va magnit xossalari bilan bog'langan. Ushbu parametr komplekslarning barqarorligi va ular ishtirokida ketadigan reaksiyalarning tushunishda yordam beradi.

d- metallar kimyosida kompleks termini markaziy atom yoki metal ioni va ma'lum ligandlar o'rami tushuniladi. Ligand bu ion yoki molekula, u kompleksga bog'liq bo'lmagan holda mavjud bo'la oladi. Misol uchun, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, unda ion Co^{3+} oltitta ligand NH_3 bilan o'ralgan. Neytral yoki ion birikmaning hech bo'lmasa bitta kompleks ioni uchun koordinasion birima termini ishlatiladi. Kompleks birikmalarga $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ va $[\text{Co}(\text{MH}_3)_6]\text{Cl}_3$ misol bo'la oladi. Bunday kompleksda Luyis klotasi(markaziy atom) va yonida Luyis asosi (ligand) turadi.

Kompleks markaziy atomidagi bog' hosil qilgan Luyis asosi bo'lgan atom, donor atom deyiladi va u bog' hosil qilishda elektronlar donori hisoblanadi. Ligand rolini o'ynayotgan H_2O da donor atom kislorod hisoblanadi. Metall atomi, ioni yoki Luyis kislotasi kompleksda akseptor vazifasini bajaradi.

Bu bo'limda d-metallar etomi yoki ionlari tutgan komplekslar qarab chiqiladi, lekin va p- elementlarning ham komplekslari borligini e'tiborga olinishi kerak.

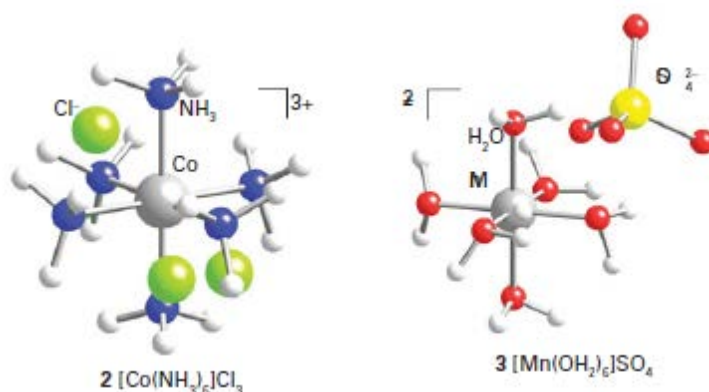
Tuzilishi va simmetriyasi

Ichki sferada ligandlar markaziy atom va ion bilan bog'lagan. Markaziy ion bilan bog'lagan ligandlar komplekslarning birlamchi strukturasini hosil qiladi. Kompleks birikmadagi ligandlar soni koordinasion son deyiladi. Kristall birikmalarga o'xshash kompleks birikmalarda ham coordination son 12 gacha borishi mumkin, ana shu kunga ko'ra komplekslarning turi va har[illigi yuzaga keladi.

Bu bo'limda asosiy diqqat komplekslarning ichki sferasi tuzulishiga qaratilgan bo'lsa ham, kompleks kationlar elektratik ta'sirda anionlar bilan bog'langan (erituvchisiz bo'lsa ham) kompleksda(1) mavjud ionlar almashmagan holatda ta'sirlashadi.

Bunday komplekslar tashqi sferali komplekslar yoki ion juftlar deyiladi. Misol uchun $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ va SO_4^{2-} tashqi sferali kompleksda muvozanat konsentasiyasi $\{[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+} \text{SO}_4^{2-}\}$ konsentratsiyaga bog'liq ravishda ichki sferali kompleks $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6\text{SO}_4]$, bunda ligand metal bilan to'g'ridan to'g'ri bog'langan. E'tiborga olish kerak, komplekslar hosil bo'lishining muvozanatini aniqlash usullarini ko'pchiligi ichki va tashqi sferali komplekslarni farqlash imkoniyati yo'q, ular faqat bog'langan ligandlarning umumiy summasini aniqlaydi. Barcha holatlarda metal va ligand qarama-qarshi zaryadga ega bo'lsa, ularda tashqi sferali komplekslar hosil bo'lishini hisobga olish kerak.





Kristallik moddaning tarkibidan d- metal ioni yoki atomning koordinasion soni doim ham qniq bolavermaydi, bu holda metal bilan bog' hosil qilmaydigan, lekin strukturadagi bo'sh fazoni elallshi mumkin bo'lgan erituvchi va boshqa zarrachalar bo'lishi ham mumkin. Masalan, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ rentgenostrukturaviy tahlili , kompleksning kristallik strukturasi tarkibida $[\text{Co}(\text{OH}_2)_4(\text{Cl})_2]$ heytral kompleksi va ikkita koordiasiyalashmagan suv molekulari strukturada aniq joyni egallashini ko'rsatdi. Bunday qoshimcha erituvchi molekulari panjarali yoki kristallizasion erituvchi deyiladi.

Komplekslarning tarkibi va tuzilishi ²⁸

Kompleksning koordinasion soni uch omilga bog'liq:

1. Markaziy atom yoki ionning o'lchamiga;
2. Ligandlarning sterik o'zaro ta'siri;
3. Elektron ta'sir.

Ionlar va atomlar o'lchami jihatidan kata bo'lgan 5 va 6 davr elementlari kata koordinasion songa ega. Sterik faktor tufayli hajmi katta bo'lgan ligandlar koordinasion son kichik bo'lishiga olib keladi. Otish elmentlarining chap tomonidagi radiusi katta bo'lgan metallarda koordinasion son yuqori bo'ladi. Ayniqsa bu ionlar kam sondagi d-elektronlarga ega, chunki bu holatda metal ioni Luyisning asoslaridan ko'proq elektronlar qabul qilishi mumkin. Bunga misol sifatida $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ioni olinishi mumkin. Kichik koordinasion son d-blokning o'ng tarafida joylashgan elemental uchun xarakterli, ayniqsa bu ionlar ko'p sondagi d-elektronlarga ega bo'lsa bu yaqqol ko'rinadi., misol, $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Bu atomlar eng maqbul ligand hisoblangan Luyis kislotalarining elektronlarini qabul qilishga moyilligi kam bo'ladi. Agar ligandlar markaziy atom bilan qo'sh bog'lar hosil qilsa ham koordinasion sonning kam bo'lishi kutiladi, masalan, MnO_4^- va CrO_4^{2-} .

a) Kichik koordinasion sonlar

11 va 12 guruh elementlari odatdagi sharoitda eritmada $\text{KC} = 2$ ga teng komplekslar hosil qilishga moyil bo'lib, ularga: Cu(I), Ag(I), Au(I) va Hg(II) kiradi (sxemaga qarang).

²⁸ 2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

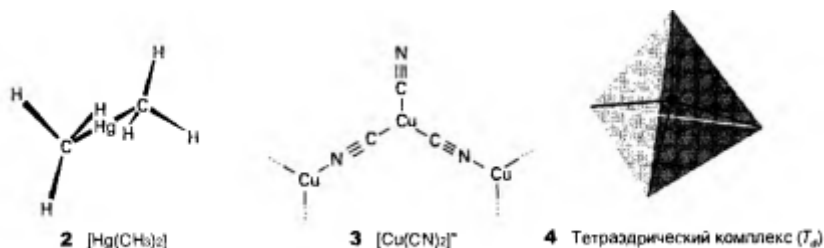
8.1-jadval. Chiziqli komplekslarlar sxemasi.

11 guruh	12 guruh
$\text{Cu(I)} \quad \text{X} - \text{Cu} - \text{X}^{\neg-}$ $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$	
$\text{Ag(I)} \quad \text{H}_3\text{N} - \text{Ag} - \text{NH}_3^{\neg+}$	
$\text{Au(I)} \quad \text{R}_3\text{P} - \text{Au} - \text{PR}_3^{\neg+}$	$\text{H}_3\text{C} - \text{Hg} - \text{CH}_3$

Ularga misol qilib, $[\text{AgCl}_2]^-$ kompleksini olish mumkin, bu kompleks ortiqcha Cl^- ionlari ishtirokida qattiq kumush xloridni eritadi. Boshqa misol, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ (2) olingan, bu juda zaharli kompleks bo'lib tabiatda Hg^{2+} (Aq). Shunigdek Au(I) qator chiziqli komplekslari ma'lum, ular LAuX umumiy formulaga ega, bu erda X-galogen, L- bo'lsa Luyisning neytal asoslari, ularga R_3P foafinlar, R_2S - tioefirlarni olish mumkin. ionini baktrriyalarga ta'siri tufayli hosil bo'ladi. $[(\text{R}_2\text{S})\text{AuCl}]$ kompleksdagi tioefirancha kuchli donor SR^- juda oson almashadi. $\text{KC}=2$ bo'lgan komplekslar qoshimcha ligandlarni biriktirib 3 va 4 koordinasion sonli komplekslar hosil qiladi.

Ba'zi holatlarda koordinasion son 2 ga g birikmada uyqori koordinasion sonli birikma yashiringan bo'ladi. Masalan, $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ kompleksi misning koordinasion soni 3 bo'lgan zanjirli anion saqlaydi (3). KC 3 d- elementlar kompleks birikmalari ichida juda kam uchraydi. MX_3 , X - galogen odatda zanjrlardan yoki to'rlardan iborat, ular bir-biri bilan bog'langan umumiy ligandlarga ega uyqori koordinasion sonli metallar tutadi.

Oltinning (I) valentli komplekslari revmatoidli artridni davolashda qo'llaniladi, Au(I) merkpto guruhlar tutganida muhim ahamiyatga ega. [Platinum, gold, and other chemotherapeutic agents. Chemistry and biochemistry, ed. S. J, Lippard, ACS Symposium Series, No. 209. American Chemical Society, Washington, DC, 1983]



KC 2 bo'lgan komplekslar Cu^+ va Ag^+ uchun aniqlangan, bu komplekslar agar ligandlar etarli miqdorda olingan bo'lsa ko'p sonli ligandlarni biriktirad. Empirik formulada ko'zda tutilganidan uyqori koordinasion songa ega bo'lgan komplekslar mavjudligini e'tiborga olish kerak.

6) koordinasion soni 4 ga teng bo'lgan birikmalar

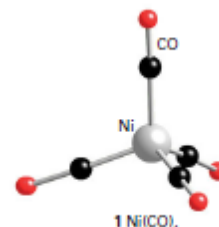
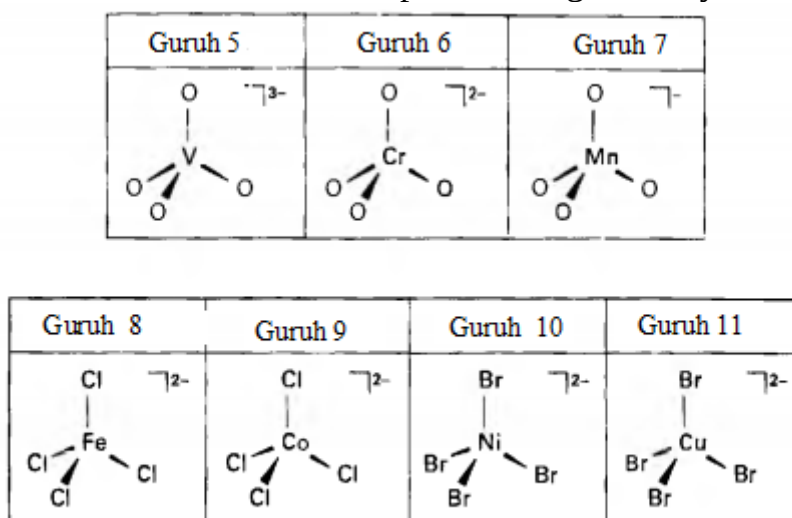
KC =4 kopdan ko'p birikmalar topilgan. Tetraedrik komplekslar , T_d simmetriyaga ega (4) barqaror, ayni paytda markaziy atom kata radiusga ega emas, ustiga kompleks tarkibida legandlar yirik o'lchamga (Cl,Br,I) ega. Bunda ligandlarning bir-birini itarishi hisobiga energiya uytishi sodir bo'libu xilma-xil metal-ligand bog'larining hosil bo'lishiga olib keladi.

Tetraedrik komplekclar jadvalda chapda turgan d-elementlar metallariga uyqori oksidlanish darajasiga ega bo'lgan , $[\text{CrO}_4^{2-}]$ kabi birikmalarda kuzatiladi. Jadvalning o'ng tarafidagi 3-d elenetlar masalan, $[\text{NiBr}_4]^{2-}$ birikmasida M^{2+} ionlar asosan tetraedrik konfigurasiyaga ega.

Shunday komplekslarga misol umumiy sxema 2 da keltirilgan.

A.Verner qator PtCl_2 ning NH_3 va HCl ta'siridan hosil bo'ladigan komplekslarining Pt (II) ning KC=4 bo'lgan komplekslarini o'rgandi. Umumiy formulasi ML_2X_2 kompleks birikma uchun tetraedrik holatda faqat bitta isomer va agar u kvadrat holatda bo'lsa ikkita isomer (5 a) va 5 (b) mavjud.

Tetraedrik komplekslarning umumiy sxemasi 2.



Verner ikkita noelektrolit tarkibni $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, aniqladi, komplekslar faqat kvadrat bolish (6), lekin tetraedrik bo'lmasligini ta'kidladi. Kvadrat burchaklarida bir xil ligandlarni turishi sis- isomer deyiladi(5 a), kvadrat qarama-qarshi tarafida bir xil ligandlarning joylanishi trans –izomer deyiladi. Turlicha fazoviy joylanish tufayli uyzaga keladigan izomeriya geometric izomeriya deyiladi.

s- va p – elementlarda ham KC=4 ga teng komplekslar ma'llum, agar ularda bo'linmagan elektron juftlar bo'lmasa ular amalda tetraedrik $[\text{BeCl}_4]^{2-}$, $[\text{BF}_4]^-$ va $[\text{SnCl}_4]^{2-}$.

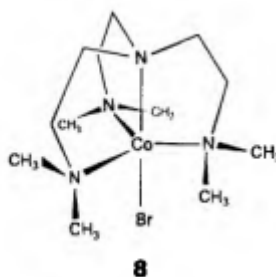
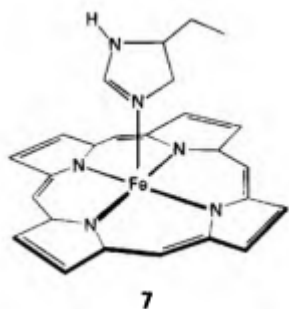
Geometrik izomeriya amaliy ahamiyatga ega saratonning kimoviy terapiyasida Pt(II) ning faqat sis –izomerlari samarali bo'lishi mumkinligi anqlangan. Bu ana shu komplekslarning DNK asoslari bilan uzoq vaqt davomida bog' hosil qilishi bilan bog'langan.

Tetraedrik komplekslar markaziy atom kichik raduysga ega, yoki ligandlar o'lchami katta bo'lganda hosil bo'lishi oson; ular d-blok metallari jadvalning chap tomoni va M^{2+} uchun galogenidlarida oson hosil bo'ladi.Kvadrat komplekslarda geometric izomeriya ehtimoli bor.

a) Koordinasion son 5 bo'lgan komplekslar

KC=5 o'tish elementlarining komplekslari kam tarqalgan. Markaziy atom yoki ionning koordinasion o'ralishi kvadrat piramida yoki trigonal bipiramida holatni tashkil etadi. Amalda bu holatlarni buzulishi ko'proq uchraydi.

[Muetterties E. L, Guggenberger L. J., J. Am. Chem. Soc., 96, 1748 (1974).
 $[\text{CdCl}_5]^{3-}$ (trigonal bipiramida), $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]$, $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO})_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$,
 $[\text{Nb}(\text{C}_5\text{H}_{10})_5]$, $[\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_5]$ (kvadrat piramida).



Myoglobin – oqsil strukturasi (7) kislorod tasuvchi rolini bajaradigan strukturadir.

% - koordinasion o'ram polidantant ligandlarda ham kuzatiladi. Metall atomi trigonal bipiramida aksial holatda joylashgan, ayni holatda donor atomlar ekvatorial holatlar bo'yicha joylashgan (8).

Geometrik jihatdan farqlanadigan 5 koordinasiyali komplekslar bir-biridan ozgina farq qiladi. Bu beqarorlikni sababi $[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ bitta kristalda kvadrat piramida (9a) va trigonalbipiramida holatida mavjud bo'lishi mumkin (9b)

8.1-jadval. Ko'p uchraydigan tipik ligandlar.

Table 7.1 Typical ligands and their names

Name	Formula	Abbreviation	Donor atoms	Number of donors
Acetylacetonato		acac ⁻	O	2
Ammine	NH ₃		N	1
Aqua	H ₂ O		O	1
2,2'-Bipyridine		bpy	N	2
Bromido	Br ⁻		Br	1
Carbanato	CO ₃ ²⁻		O	1 or 2
Carbonyl	CO		C	1
Chlorido	Cl ⁻		Cl	1
1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadecane		18-crown-6	O	6

Table 7.1 (Continued)

Name	Formula	Abbreviation	Donor atoms	Number of donors
4,7,13,16,21-Penta α -1,10-diaza-bicyclo[8.8.5]tricosane		2.2.1 crypt	N, O	2N, 5O
Cyanido	CN ⁻		C	1
Diethylenetriamine	NH(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂	dien	N	3
Bis(diphenylphosphino)ethane	Ph ₂ P-CH ₂ -CH ₂ -PPh ₂	dppe	P	2
Bis(diphenylphosphino)methane	Ph ₂ P-CH ₂ -PPh ₂	dppm	P	2
Cyclopentadienyl	C ₅ H ₅ ⁻	Cp ⁻	C	5
Ethylenediamine (1,2-diaminoethane)	NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	en	N	2
Ethylenediaminetetraacetato		edta ⁴⁻	N, O	2N, 4O
Fluorido	F ⁻		F	1
Glycinato	NH ₂ CH ₂ CO ₂ ⁻	gly	N, O	1N, 1O
Hydrido	H ⁻		H	1
Hydroxido	OH ⁻		O	1
Iodido	I ⁻		I	1
Nitrato	NO ₃ ⁻		O	1 or 2
Nitrito- κ O	NO ₂ ⁻		O	1
Nitrito- κ N	NO ₂ ⁻		N	1
Oxido	O ²⁻		O	1
Oxalato		ox	O	2
Pyridine		py	N	1
Sulfido	S ²⁻		S	1
Tetraazacyclotetradecane		cyclam	N	4
Thiocyanato- κ N	NCS ⁻		N	1
Thiocyanato- κ S	SCN ⁻		S	1
Thiolato	RS ⁻		S	1
Triaminotriethylamine	N(CH ₂ CH ₂ NH ₂) ₃	tren	N	4
Tricyclohexylphosphine	P(C ₆ H ₁₁) ₃	PCy ₃	P	1
Trimethylphosphine	P(CH ₃) ₃	PMe ₃	P	1
Triphenylphosphine	P(C ₆ H ₅) ₃	PPh ₃	P	1

Table 7.2 Prefixes used for naming complexes

Prefix	Meaning
mono-	1
di-, bis-	2
tri-, tris-	3
tetra-, tetrakis-	4
penta-	5
hexa-	6
hepta-	7
octa-	8
nona-	9
deca-	10
undeca-	11
dodeca-	12

Polidentant ligandlar bo'lmaganda 5 koordinasiyli komplekslar energiya jihatidan ozgina farq qiladi. Bu komplekslar harakatchan boladi.

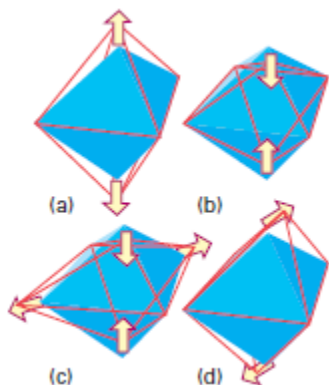
r) koordinasion son 6

KS 6 elektron konfiguratsiyasi d⁰ dan d⁹ gacha bo'lgan metallar uchun keng tarqalgan.

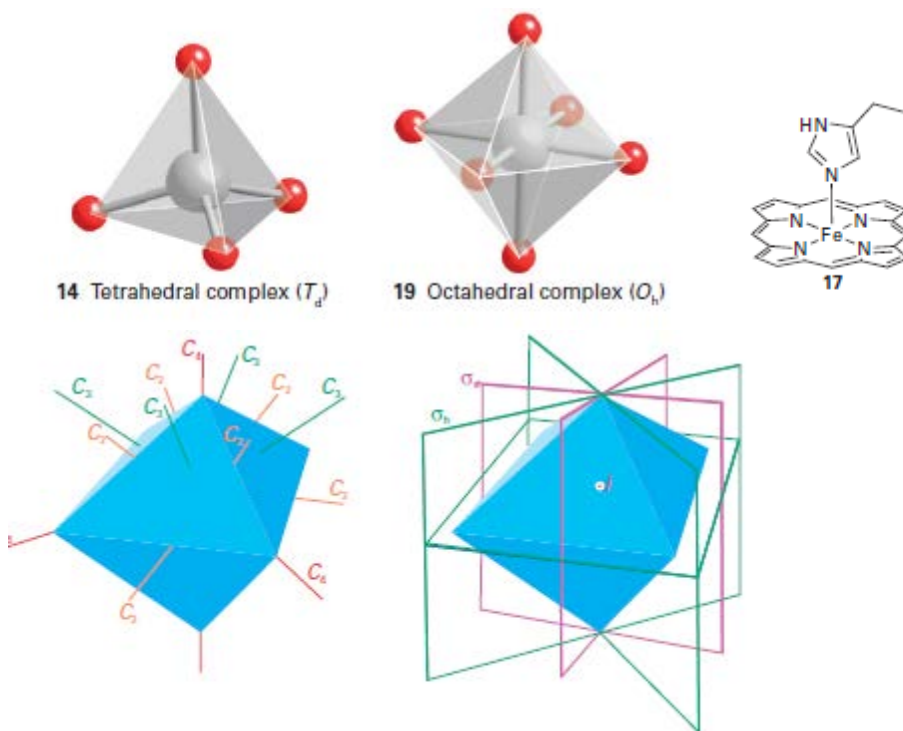
M³⁺ 3 qatordagi metal ionlarining barcha komplekslari oktaedrik hisoblanadi(10). 6 koordinasion bog'larning komplekslari ushbu misollarda ko'rinadi:

$[\text{Sc}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ (d^0), $[\text{Cr}(\text{MH}_3)_6]^{3+}$, (d^3), $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ d^6 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (d^5)
 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ (d^6).

f-elementlarning ba'zi bir galogenidlari 6- koordinasion sonli komplekslar hosil qiladi, lekin bunday yirik kationlar uchun uyqori koordinasion son 8 va 9 xarakterlidir. Deyarli barcha komplekslar oktaedrik hisoblanadi. Komplekslarning umumiy formukasi ML_6 (to'g'ri oktaedr



8.1*-rasm. To'g'ri oktaedrning buzilishi: a, δ —tetragonal (D_{4h}); b — rombik (D_{2h}); r —trigonal (D_{3d}). Oxirgi buzulish trigonal prizma hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin (D_{3h}) yana burulish 60° davom ettirilsaqirralardagi strelkalar chegarasiga kelib qoladi.



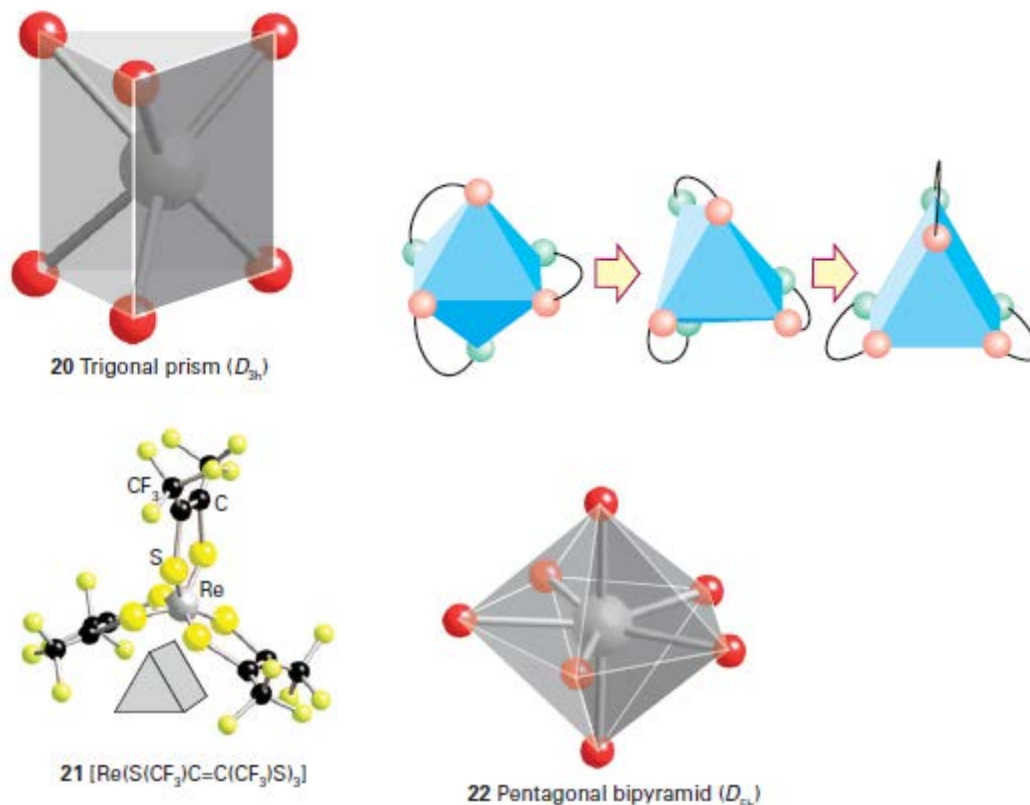
8.2-rasm. Trigonal- prizmali komplekslar.

Trigonal prizmali komplekslar juda kam uchraydi (11). Ular MoS_2 va WS_2 va qator birikmalar $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_2\text{R}_2)_3]$ (1 2) hamda $[\text{M}(\text{C}_2\text{S}_2\text{R}_2)_3]$ (1 2), $[\text{Zr}(\text{CH}_3)_6]^{2+}$ olinishi mumkin

Juda ko'p 6 koordinasiyali komplekslar oktaedrik yoki bir oz buzilgan oktaedrdir.

Д) **uyqori kooordinasion songa ega bo'lgan komplekslar**

3-d metallar va 4-d va 5-d elementlari yirik markaziy atom bo'la oladi va ular oltitadan ortiq ligandlarni biriktirishi mumkin. Bu birikmalar geometric shakli energiya jihatidan bir xil, ular koordinasion son 5 bo'ladigan birikmalarga o'xshaydi. Bunday birikmalarga to'yingan «ideal» pentagonal



8.3-rasm. Trigonal prizma, pyramidal pentagonal bipiramidal strukturalarning umumiy sxemalari.

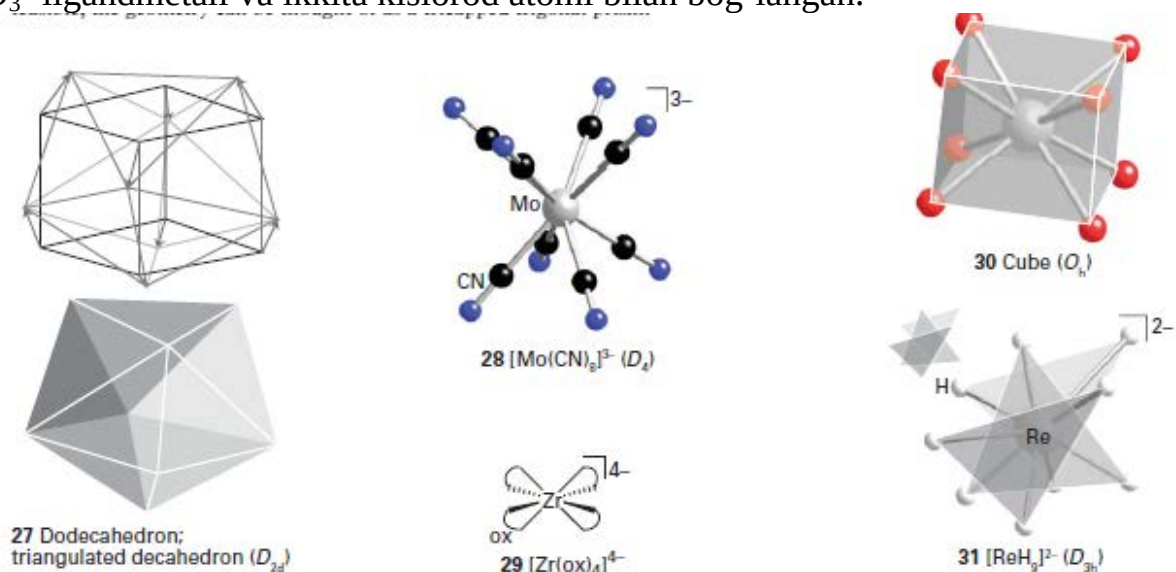
bipiramidalar(13), bir qalpoqli ortaedr(14) va bir qalpoqli trigonal prizma (15) (ikkita oxirgi kompleksda ettinchi ligand qirralardan birida joylashgan. O'z-o'zidan oraliq strukturalar ko'p va ular orasida bir-biriga o'tishlar qiyin emas. Misol uchun, d-metallardan $[\text{Mo}(\text{CNR})_7]^{2+}$, $[\text{ZrF}_7]^{3-}$, $[\text{Ta}(\text{PR}_3)_3\text{Cl}_4]$ $[\text{ReOCl}_6]^{2-}$ va f-elementlardan $[\text{UO}_2(\text{OH}_2)_5]^{2+}$.

Elementni koordinasion soni 7 ga oltidan o'tishga majbur qilish uchun 5 donorli atomlar halqasidan (16), akvatrial holatda bo'sh turgan joylarga ligandlar joylashtiriladi. Steoxeometrik qattiqmaslikkoordinasion soni 8 bo'lgan kvadrat antiprizmaga ega komplekslarda (17) bir strukturada va dodekaedr (18) boshqa holatda kuzatiladi. Oxshash geometriyali komplkslar (19) va (20) sxemalarda ko'rsatilgan.

KS = 9 f-elementlar komplekslarida muhim ahamiyatga ega, ular yirik ionlar ko'p sonidagi ligandlarni biriktirishi mumkin. Misol uchun, $[\text{Nd}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$ keltirish mumkin. MCl_3 kristallik strukturalar tarkibi tarkibi, bu erda metall atomi La dan Gd gacha, uyqori koordinasion son metall-galogen-metall ko'priqli bog'lar hosil bo'lishi tufayli uyzaga keladi.

KS=9 bo'lgan birikmaga misol qilib, d-elementlardan $[\text{ReH}_9]^{2-}$ (21) olish mumkin, unda o'lcamli kichik ligandlar joylashganligi tufayli koordinasion son uyqoriligi

ta'minlangan. Masalan, $[\text{Ce}(\text{MO}_3)_6]^{2-}$ (22), bu birikma Ce(IV) ni nitrat kislota bilan ta'siridan hosil bo'ladi. Har bir NO_3^- ligandmetall va ikkita kislorod atomi bilan bog'langan.

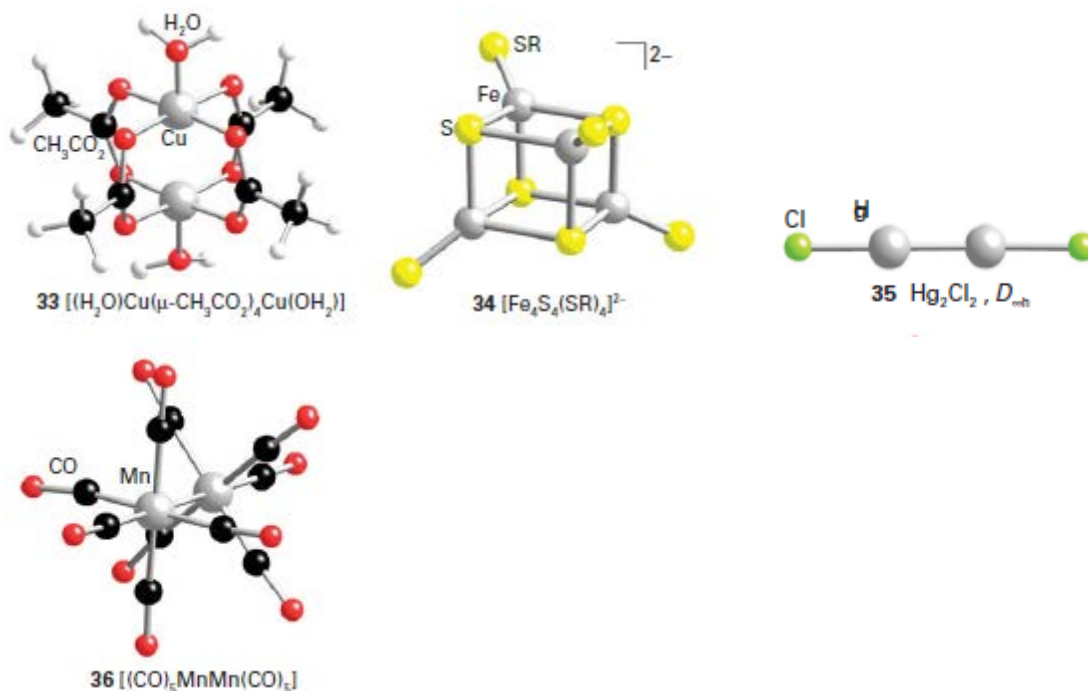


8.4-rasm. Ba'zi bir komplekslarning umumiy sxemalari.

KS=10 bo'lgan birikmalarda $[\text{Th}(\text{OH}_2)_2(\text{ox})_4]$, unda oksalat ion (ox , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) toriy ioniga bog'lanish uchun ikkita O atomi ishlatilgan. Bunday uyqori koordinasion sonli birikmalar d-elementlar ichida M^{3+} juda kam uchraydi.

e) metallarning poliyadroli komplekslari

Tarkibida ikki va undan ortiq metallar tutgan poliyadroli komplekslar tadqiqotchilar e'tiborini tortmoqda. (rasm 8.5). Ba'zi holatlarda metal etomlari birgalikda ligand ko'priklari orqali ushlab turiladi, yoki metal-metal bog'lari uyzaga keladi, uchunchi xil komplekslarda uchala holatdagi bog'lar ham uchraydi. Metall-klaster (33-36)termini poliyadroli komplekslarga taaluqli, ularda metal-metal- bog' hosil bo'ladi. Agar metal-metal bogi bo'lmasa bunday komplekslar karkas komplekslar (karkas birikmalar) deyildai.



8.5- rasm. Poliyadroli komplekslarning turlari: a — mis(II) dimer akva kompleksi(33), unda juda bo'sh metal-metal bog'lari mavjud.; b — sun'iy kompleks, Fe-S bog'lari bor, biokimyoviy muhim agentlar, electron utkazuvchilar(34); simob(I) xloridi mustahkam Hg-Hg bog'lari bilan(35); kompleks $[Mn_2(CO)_{10}]$ Mn-Mn bog'lari tufayli uyzaga kelgan(36).

Tipik ligandlar va ularning nomemklaturasi

Dastlabiga monodentant ligandlar tutadigan komplekslar qaraladi, ular markaziy ion yoki atrofida bir joyni egallaydi. Bu bilan ular polidantant ligandlardan, yani markaziy ion atrofida bir joyni egallaydigan ligandlardan farqlanadi.

a) nomenklatura

8.1 jadvalda ko'p uchraydigan oddiy ligandlarning nomi va fomulasi keltirilgan. Bu jadvalda har bir kompleks turida uchraydigan ligandlar sonini belgilaydigan old qo'shimchalar ham berilgan. Komplekslarni nomlashda quyidagi tartib ishlatiladi: anionlar,neytral molekulalar,kationlar (ayni paytda formulada teskari tartibda yoziladi).

Shundan keyin metal nomi keladi, keyin qavs ichida uning oksidlanish darajasi kelad, masalan, geksaamminkobalt(III) $Co(MH_3)_6]^{3+}$, yoki yoki kompleksning umumiy zaryadi yoziladi. Ligandlar sonini belgilash uchun mono-,di-tri, va tetra-prefikslari ishlatiladi. Ular birdan ko'p bo'lsa, masalan, oktaxlorodirenat (III) $[Re_2Cl_8]^{2-}$ (23). Ba'zan ligandlar nomi Chalkasliklar bo'lsa, etilendiamin (En) $H_2NCH_2CH_2NH_2$, ba'zan alternative prefikslar ishlatiladi:bis, tris va tetrakis, ligand nomi qavs ishida ko'rsatiladi. Bunda,dixloroda adashish mumkin emas, tris(etilendiamin) aniq ko'rsatadi, kompleksda uchta ligand bor. Shunday qilib kation tris(etilendiamin)kobalt(II) $[Co(En)_3]^{2+}$ nomga ega. Ko'priqli ligandlar, ikkita markaziy atomni bog'laydi, μ -prefix qoshiladi, μ -oksibis(pentaamminxrom(III)) (24) .

8.2- jadval Tipik ligandlar va ularning nomi

Название	Формула	Обозначение	Дентатность ^{а)}
Ацетилацетонато	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)^-$	acac	2(O)
Аммин	NH_3		1(N)
Аква	OH_2		1(O)
2,2-Бипиридин		bipy	2(N)
Бromo	Br^-		1(Br)
Карбонато	CO_3^{2-}		1(O) или 2(O)
Карбонил	CO		1(C)
Хлоро	Cl^-		1(Cl)
Циано	CN^-		1(C)
Диэтилентриамин	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2$	dien	3(N)
Этилендиамин	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	en	2(N)
Этилендиаминтетраацетато		edta	6(N,O)
Глицинато	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$	gly	2(N,O)
Гидридо	H^-		1
Гидроксо	OH^-		1(O)
Малеонитрилдитиолато		mnt	2(S)
Нитрилотриацетато	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2^-)_3$	nta	4(N,O)
Оксо	O^{2-}		1
Оксалато	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	ox	2(O)
Нитрито	NO_2^-		1(O)
Тетраазациклотетрадекан		cyclam	4(N)
Тиоцианато	SCN^-		1(S)
Изотиоцианато	SCN^-		1(N)
2, 2', 2''-Триаминотриэтиламин	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3$	tren	4(N)

^{а)} Буквы в скобках указывают донорный атом.

8.3- jadval. Komplekslar nomida prefikslar

Prefiks	Qiymati	Prefiks	Qiymati
Mono-	1	Hepta-	7
Di-,bis-	2	Okta-	8
Tri-,tris-	3	Nona-	9
Tetra-, Tetrakis-,	4	Deka-	10
Penta-,	5	Undeka-	11
Geksa-	6	Dodeka-	12

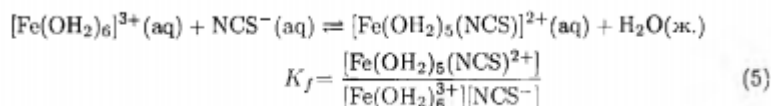
Kvadrat qavs ichida kompleks formulasi yoziladi va uning zaryadi ko'rsatiladi. Oksoanionlar karbonillar qavssiz ham yozilishi mumkin: $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — Nikel tatrakarbonili. MnO_4^- —tetraoksomanganat(VII) («permanganat»).

Avval metallning simboli, keyin kation, neytral va anion ligandlar nomlanadi, masalan, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ — дихлоротетраамминкобальт(III) (ba'zan qaysi ligandlar reaksiyada qatnashishi mumkinligini ko'rsatadi). Ko'p atomli ligandlarni ba'zan boshqacha yoziladi (masalan. suv OH_2 formula $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ — geksaakvatemir(II)), nomad avval donor atom kelyapti, u

kompleks strukturadagi bog'lanish tartibini ham korsatyapti. Ligandlar nomi 7.1 - jadvalda keltirilgan.

Kompleks hosil bolishida muvozanat

Kompleks hosil bo'lishida o'ziga xos reaksiya qizil kompleks $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{NCS})]^{2+}$ ning hosil bolishidir. Bu reaksiya III valentli temir ioni hosil bo'lishi uchun va tiosianat ionlari sifat reaksiya hisoblanadi:



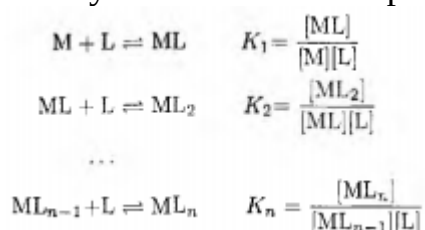
Muvozanat konstantasi K_f kompleks hosil konstantasi hisoblanadi. Suv K_f tarkibiga kirmaydi, chunki uning miqdori doimiy hisoblanadi. K_f qiymati kata bo'lganda ligand suvga nisbatan markaziy atom bilan mustahkam bog'langan. K_f ning qiymati kichik bo'lsa suv molekulasini ligandga nisbatan markaziy atom bilan kuchli bog'langan.

a) Hosil bo'lish konstantasi

Kompleks hosil bo'lishi ligandlar soni ko'p bo'lganda albatta murakkablashadi, Masalan,

$[\text{Ni}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ kompleksida ammiak molekulasining suvga almashinishi tufayli $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, hosil bolishida cis va trans izomeriya uyzaga kelmasa ham; arayon 6 ta bosqichda amalga oshadi.

Umumiy holatda ML_n kompleksi hosil bo'lishida quyidagi reaksiyalar boradi:



Bu bosqichli konstantalar komplekslarning reaksiya qobiliyati va strukturasi baholash uchun ahamiyatga ega.

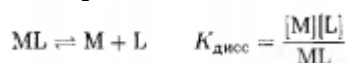
Oxirgi mahsulotning konsentratsiyasini aniqlash uchun (ML_n kompleksi uchun) to'la hosil bo'lish konstantasi:

$$\beta_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}][\text{L}]^n}$$

Umumiy konstanta bosqichlar konstantalarining ko'paytmasiga teng:

$$\beta_n = K_1 K_2 K_3 \dots K_n$$

Ba'zan K_f ga teskari qiymat ham foydali bo'lib qoladi u dissotsilanish konstantasi bolib qoladi.



Komplekslarning barqarorligi hosil bo'lish konstantasi bilan tavsiflanadi, komplekslarning hosil bo'lish konstantasi ligandlarning bog'lanishi barqarorligi va suvga nisbatan boglanish barqarorligini ko'rsatadi.

Kompleks birikmalarda kimyoviy bog'lanishning tabiati

Kompleks birikmalarning tuzilishini 3 xil yo'l bilan tushuntirish mumkin.

- 1) kristall maydon nazariyasi
- 2) valent bog'lanish usuli (VBU)
- 3) molekulyar orbitalar usuli (MOU)

1. Kristall maydon nazariyasi kompleks hosil qiluvchi va ligandlar orasidagi elektrostatik ta'sir kuchlariga asoslangan. Bunda kompleks hosil qiluvchining d-orbitallarining fazoviy shakli hisobga olinadi. Ligandlar hosil qilgan elektr maydoni kuchiga qarab kompleks hosil qiluvchining d-orbitallari har xil energetik orbitalga ajraydi. Shu tufayli kompleks birikmaning fazoviy shakli ham turlicha bo'ladi. Erkin ionda markaziy atomning d-orbitallari bir xil energiyaga ega bo'ladi:

Agar markaziy ion atrofida ligandlarning oktaedrik joylashuvi yuzaga kelsa markaziy atomdagi d_{z^2} va $d_{x^2-y^2}$ ligandlarga nisbatan kuchliroq itarilishga uchrab ularning energiyalari doira maydon ta'siridagi iondan anchagina yuqori bo'ladi.

Ayni paytda, d_{xy} , d_{xz} va d_{yz} orbitallarning energetik holati doira maydon ta'siridan kuchsiz bo'ladi. Shu sababga kora markaziy atomning d orbitallari oktaedrik maydon ta'sirida ikkiga bo'linadi (d_{γ} va d_{ϵ}). Bu energiyalarning farqi (Δ) – parchalanish energiyasi deyiladi. Bu qiymat kompleks birikmalarning yutilish spektrlari orqali aniqlanadi.

8.4-jadval. Kristall maydon nazariyasini $[\text{CoF}_6]^{3-}$ va $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ionlari uchun qo'llanilishi

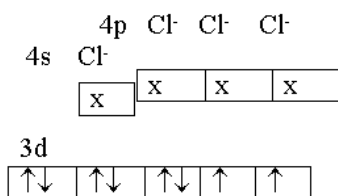
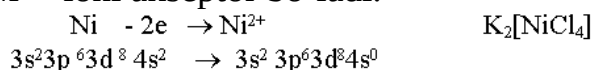
a) sferik ion $d_{xy} d_{xz} d_{yz} d_{z^2} d_{x^2-y^2}$	b) ligandning oktaedrik maydoni ta'siridagi ion
	d_{γ} d_{ϵ} $[\text{CoF}_6]^{3-}$ d_{γ} d_{ϵ} $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$

$[\text{CoF}_6]^{3-}$ paramagnit kompleks hosil qilishi va $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ ning diamagnit kompleks hosil qilish sababini ligandlarning spektrokimyoviy qatori asosida tushuntirish mumkin. CN^- ioni kuchli maydon hosil qiluvchi ligandlar qatorida joylashganligi uchun uning parchalanish energiyasi anchagina yuqori bo'ladi (26 – jadval). $[\text{CoF}_6]^{3-}$ yuqori spinli kompleksga kirib paramagnit xossaga ega. $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ da bo'lsa elektronlarning joylashuvi boshqacha yuzaga keladi. F^- ioni kuchsiz maydon hosil qilganligi sababli kompleks hosil qiluvchi d-orbitallarning ajralish energiyasi kichik bo'ladi. Shuning uchun elektronlar Xund qoidasiga binoan dastlab bo'sh orbitallarga bittadan joylashadi. CN^- ioni kuchli maydon hosil qilganligi sababli kompleks hosil qiluvchi d-orbitallarning ajralish energiyasi katta bo'ladi, shuning uchun elektronlar dastlab energiyasi kichik bo'lgan d_{ϵ} orbitallarga joylashadi, natijada unda juftlashmagan elektronlar qolmaydi.

2. Valent bog'lanishlar usuli. Bu nazariyaga binoan kompleks hosil qiluvchi va ligandlar orasida kovalent bog' donor-akseptor mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi. Kompleks hosil qiluvchining bo'sh orbitallari bor, ya'ni u akseptor bo'ladi. Ligandlarda esa bo'linmagan elektronlar jufti bo'lib uni kompleks hosil

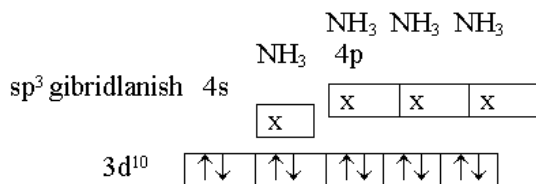
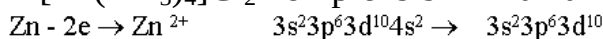
qiluvchining bo'sh orbitallariga joylashtiriladi, ya'ni ligandlar elektronlar donoridir. Ammiak molekulasida azot atomi sp^3 gibridlangan holda bo'lib, gibrid orbitallaridan birida bo'linmagan elektron jufti bor. Shu tufayli ammiak molekulasida H^+ ioni bilan NH_4^+ ni hosil qiladi va u tetraedrik konfiguratsiyaga ega.

$[NiCl_4]^{2-}$ ioni ham xuddi shunday tuzilishga ega. Bunda Cl^- ioni elektrondonor, Ni^{2+} ioni akseptor bo'ladi.



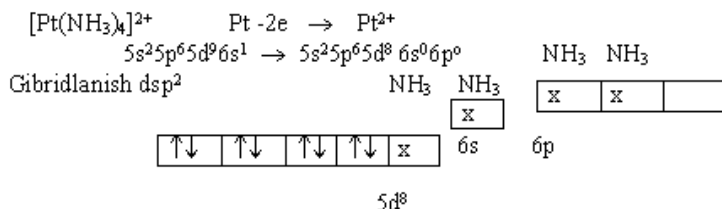
Cl^- ioning elektronlari (x) $4s4p$ gibrid orbitallarga joylashuvi oqibatida $[NiCl_4]^{2-}$ ionida sp^3 gibridlanish yuzaga kelib, markaziy atom va uning atrofida ligandlarning joylanishi tetraedrik qurshovga ega bo'lib qoladi. 3 d orbitallardagi ikkita juftlashmagan elektron hisobiga bu kompleks birikma magnit xossaga ega.

$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ kompleks birikma ham tetraedrik tuzilishga ega:



Bu holatda Zn^{2+} ioni uchun 3d orbitallar band, shuning uchun gibridlanish sp^3 hisoblanadi.

Agar atomdagi d- orbitallarning to'rttasi band bo'lgan ionlarda, koordinatsion soni 4 ga teng bo'lsa, bitta d, bitta s va ikkita p-orbital ishtirok etadi. Bunda dsp^2 gibridlanish bo'lib, molekula tekis kvadrat shakliga ega bo'ladi. Markazda kompleks hosil qiluvchi ion, ligandlar bo'lsa kvadratning uchlarida joylashadi:

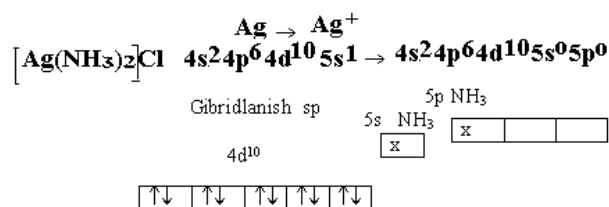


Koordinatsion son 6 ga teng

bo'lganda d^2sp^3 gibridlanish bo'ladi

Shunga o'xshash konfiguratsiya $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3+}$ larda ham kuzatiladi.

Agar koordinatsion son 2 ga teng bo'lsa, sp gibridlanish kuzatiladi, chiziqli konfiguratsiya amalga oshib:



Bu misollarda valent bog'lanish usuli kompleks birikmalarning koordinatsion soni, geometrik shakli va magnit xossalari to'g'ri tushuntiradi. Lekin yutilish spektrlarini valent bog'lanish usuli bilan tushuntirib bo'lmaydi. Shunday ligandlar borki, ular metaldagi elektronlarni o'zining vakant orbitallariga qabul qila oladi.

PF_3 yoki SnCl_4 ioni o'zining bo'shashtiruvchi orbitallariga CO, NO kabi molekulalarni qabul qila oladi. Bu kompleks birikmalarning tuzilishini molekulyar orbitallar nazariyasi tushuntirib beradi.

Kompeks birikmalarning farmatsiyadagi ahamiyati. Odam organizmida 3% atrofida metallar borligi ma'lum. Ana shu metallar inson hayot faoliyatini to'la ta'minlaydi. Ishqoriy va ishqoriy – yer metallari kaliy, natriy, kalsiy, magniy eritmada akva ionlar hoatida uchraydi. Ular qon, limfa, to'qimalardagi suyuqliklarda nerv impulslari harakatini ta'minlaydi.

Odam organizmida 100 mg atrofida siankobalamin (yog'da eriydigan vitamin B_{12}) uchraydi. Bu modda gemlarga o'xshash makrosiklik kompleks birikmadir (28-rasm). Bu birikmada makrosiklik ligand sifatida tetradentant azot tutgan ligand porfin turadi. B_{12} vitamini eritrositlarning shakllanishi va rivojlanishida muhim rol o'ynaydi. B_{12} etishmasligi og'ir kasallik - kamqonlikka olib keladi.

d- elementlarning organik ligandlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari organizmdagi oksidlanish –qaytarilish jarayonlarida katalizator sifatida ishtirok etadi. Bu metallardan odam organizmida eng ko'p tarqalgani temirdir. Ligandlar tabiatiga qarab, temir +2 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan kompleks birikmalar (mioglobin, gemoglobin) va +3 oksidlanish darajasiga ega bo'lgan katalaza va oksidazaga o'xshash kompleks fermentlar hosil qilgan.

O'simliklar hayotidagi muhim modda xlorofil ham tuzilishi jihatidan gemoglobinga o'xshab ketadi, lekin bu birikmada kompleks hosil qiluvchi ion Mg^{2+} hisoblanadi.

Saraton kasalligidagi xavfli o'smalarning o'sishini platina(II) kompleks birikmalari sekinlashtirishi aniqlangan (sis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$). Iridiyning kompleks birikmalaridan $(\text{NH}_3)_2[\text{IrCl}_6]$ ham saraton kasalligida foyda beradi. Oltinnig α -tiospirtlar bilan hosil qilgan kompleks birikmalari esa sil va moxov kasalligini davolashda qo'llaniladi.

Kompleks birikmalar holatida juda ham ko'p dori moddalari ma'lum. Ulardan vitamin B_{12} , feramid, koamid, krizanol, temir(III) gliserofosfati, temir(II) laktati va boshqalar kompleks birikmalar holatidagi dorilarga kiradi. Ayniqsa temir yetishmaydigan anemiya kasalligida ishlatiladigan feramid Toshkent farmatsevtika institutining markaziy ilmiy laboratoriyasida ishlab chiqazilgan. O'zbekistondagi Toshkent kimyo-farmatsiya zavodida ishlab chiqariladi.

Kompleks birikmalar farmatsevtik tahlilda keng qo'llaniladi. Nesler reaktivi, vismut birikmalarini, temir birikmalarini aniqlashda ishlatiladi.

Kompleks birikmalar yordamida platina metallari, oltin, kumush, mis, xrom, nikel va kobalt olinadi va tozalanadi. Siyrak-yer elementlarini ajratishda ular juda qo'l keladi.

Azizov Manon Azizovich-(1913-1987) -O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi, kimyo fanlari doktori, professor. U Toshkent farmatsevtika institutida yangi koordinatsion birikmalar olish va ular orasidan istiqbolli fiziologik faol moddalar yaratish borasida dunyoga mashhur maktab yaratgan olimdir. Hozirgi kunda M.A.Azizov maktabi tomonidan koamid, kobalt-30, feramid, kupir va boshqa preparatlar anemiya, qon kasalliklari, gepatit, vitiligo, sil, radoiprotektor preparatlar sifatida keng qo'llanilmoqda va turli kasalliklarda tavsiya etilgan.

Parpiyev Nusrat Ag'zamovich(1931 yilda tug'ilgan). O'zbekiston Respublikasi fanlar akademiyasining haqiqiy a'zosi, kimyo fanlari doktori, professor. Mamlakatimizda anorganik kimyo fanining koordinatsion birikmalar sohasida ilmiy izlanishlar olib boruvchi yirik olim. Kompleks birikmalarning tuzlishi, fiziko-kimyoviy xossalari, biologik xossalari, katalitik ta'sirini o'rganish bilan shug'ullanuvchi yirik maktab yaratgan. N.A. Parpiev yaratgan koordinatsion birikmalar xalq xo'jaligining turli sohalarida keng qo'llanilmoqda.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins, T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaqov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "Ozbekiston", 2002.
5. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб. для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
6. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
7. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
8. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya " -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
9. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar

1. Kompleks birikmalarning ta'rifi. Verner nazariyasi;
2. Kompleks birikmalarni sinflanishi;
3. Kompleks birikmalarning koordinatsion formulasini topish;
4. Kompleks birikmalarni nomlash;
5. Kompleks birikmalarning turlari;
6. Kompleks birikmalarda izomeriya va ularning eritmadagi holati, beqarorlik konstanratsi;
7. Kompleks birikmalarning farmatsiyadagi ahamiyati.

9 - MA'RUZA

3.8. Noorganik kimyoda fiziko-kimyoviy usullar. Vodorod, gidridlar. Davriy jadvaldagi s-blok metallar

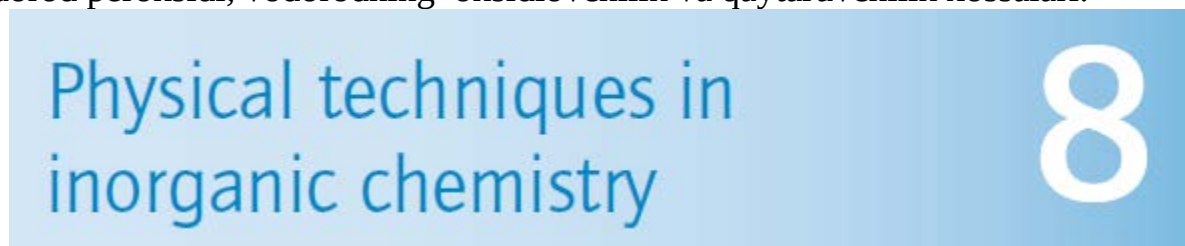
Ma'ruzaning maqsadi: s-blok elementlari va vodorod peroksidi mavzularidagi nazariy masalalar bilan talabalarni tanishtirish va bunda olingan bilimlarni farmatsiya fanlari sohasiga qo'llay bilish. Ushbu guruhdagi moddalarning xossalari asosida dori moddalar bilan ishlash sohalarini yaxshi o'rganish.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Vodorod. Tabiatda uchrashi va olinishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari.
2. Suv va uning fizikaviy va kimyoviy xossalari. Og'ir suv.
3. Vodorod peroksidi, olinishi, xossalari va ishlatilishi.
4. Vodorod peroksidi -oksidlovchi va qaytaruvchi.
5. I s guruh ishqoriy metallari.
6. II s guruh ishqoriy-yer metallari. Ularning farmatsiya va tibbiyotdagi ahamiyati.
7. S-blok elementlari va vodorod peroksidi asosida farmakopeyaga kiritilgan dorivor moddalar to'g'risida qisqacha ma'lumot.

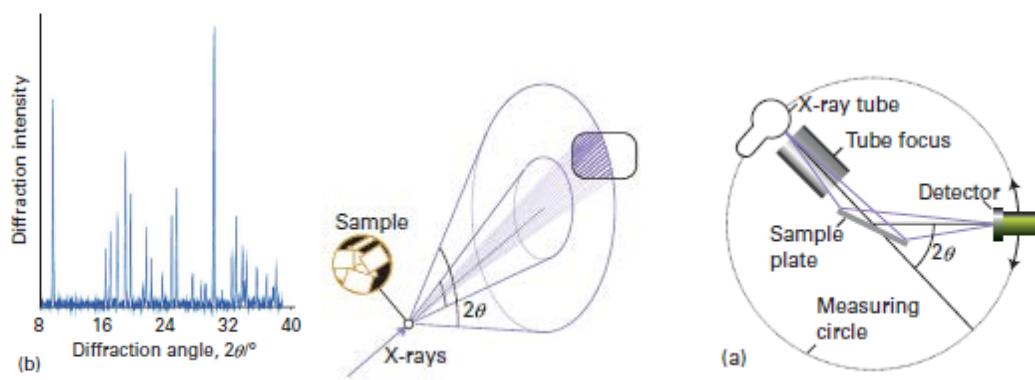
Tayanch so'zlar: Fiziko-kimyoviy usullar, s-elementlar, vodorod, suv, vodorod peroksidi, vodorodning oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalari.



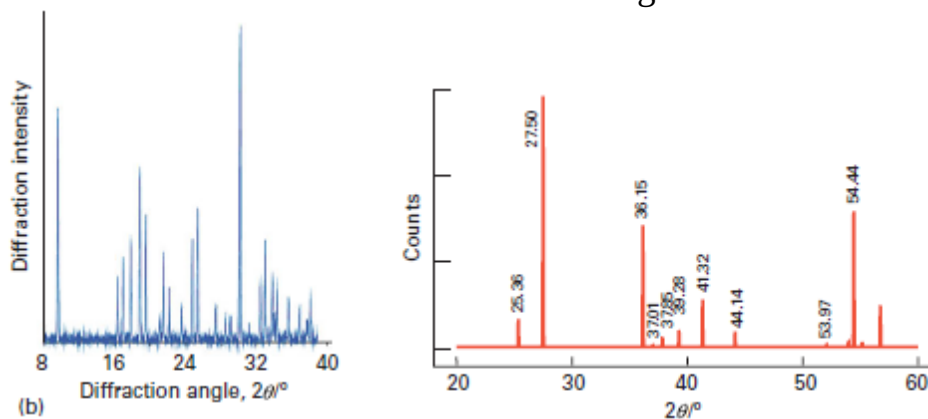
Noorganik kimyoda fiziko-kimyoviy usullar²⁹

Difraksiya usullari. Difraksiya usullarida rentgen nurlari ishlatiladi. Modda tusulishini aniqlashda juda muhim usul hisoblanadi. Noorganik moddalar tuzilishini tekshirishda ishlatiladigan difraktometr va difraktogramma sxemasi 9.1-rasmda berilgan. TiO_2 rentgenogrammasi 9.2 -rasmda ko'rsatilgan.

²⁹ *Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 224-248.



9.1- rasm. Difraktometr sxemasi va difraktogramma sxematik berilgan.

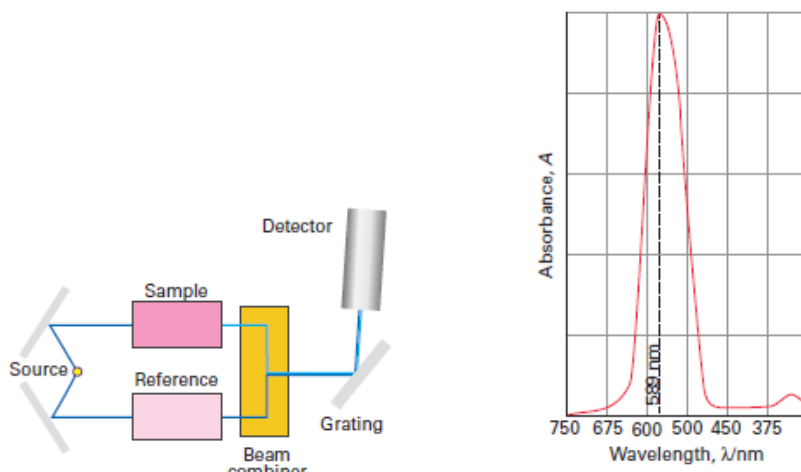


9.2-rasm. Polimorf TiO_2 ning rentgenogrammasi.

Absorption spectroscopy

Adsorbsion spektroskopiya

Adsorbsion spektroskopiya elektromagnit radiasiya natijasida noorganik moddalarni adsorbsiyasi orqali moddalar tarkibini aniqlash usulidir. Ultrabinafsha nurlar ham moddalar tuzilishini aniqlashda ishlatiladi. Ultra binafsha spektrning ko'rinishi va UF-spektrometr sxemasi F-spektrometrning sxemasi 9.3-rasmda ko'rsatilgan.

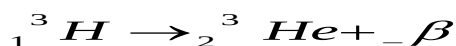


9.3-rasm. UF-spektrometrning sxemasi va moddaning UF- spektri ko'rinishi.

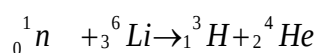
10 Hydrogen

1. Vodorod yadrosining xossalari¹

Vodorod uchun 3 ta izotip bor: protiy (${}^1_1\text{H}$), deyteriy (${}^2_1\text{D}$, 2 H) va tritiy (${}^3_1\text{T}$, 3 H); Tritiy radioaktiv. Deyteriy tabiatda ${}^2_1\text{D}$ radioaktiv emas, tritiy geliy hosil qiladi:



Termo yadro reaksiyasi:



Izotoplar xossalariining farqi 9.1da ko'rsatilgan.

Jadval 9.1. Deytrilashning fizikaviy xossalarga ta'siri

Xossalar	H ₂	D ₂	H ₂ O	D ₂ O
Qayn. harorati.	-252,8	-249,7	100,00	101,42
O'rtacha entropiya bog'i, кДж/моль	436,0	443,3	463,5	470,9

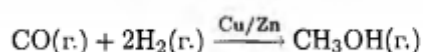
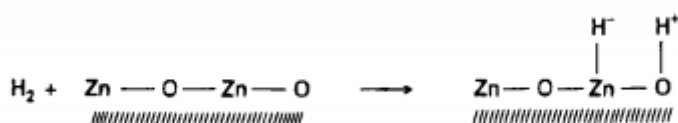
Vodorodning uch izotopi (H, D va T) atom massalari, yadro spini, UQ,KP va PMR o'zgarishi bilan farq qiladi.

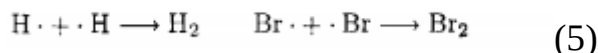
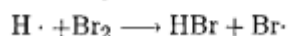
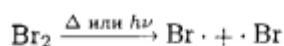
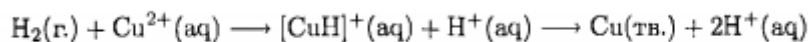
Molekulyar kationlar H₂⁺ va H₃⁺ gaz fazada borligi bir lahzada eritmada turishi aniqlangan. Spektroskopik usullar yordamida H₃⁺ teng tomonli uchburchak shakldaligi aniqlangan.

Molekulyar vodorod

Bog' entalpiyasi uyqori bo'gani uchun uyqori aktivlanh energiyasga ega elementlar bilan sekin reaksiyaga kirishadi. Lekin ma'lum sharoitda aktivlansa reaksiya tez boradi. Aktivlanish shartlari:

1. Molekulani metal sirtida yoki metal kompleksida gomolitik aktivlsh (1);
2. Metall ioni va uni sirtida geterolitik dissotsilanish (2,3,4);
3. Radikal zanjir reaksiyalarini inisirlash.(5)





Vodorod birikmalarini sinflash

Uch xil sinf vodorodning binary birikmalari ko'rib chiqilgan:

1. Elementning va vodorodning binar birikmalari individual va diskret holatda mavjud birikmalar.
2. Ion (tuzsimon) gidridlar — uchmaydigan elektr tokini o'tkazmaydigan qattiq kristall moddalar.
3. Metallsimon gidridlar – nostexseometrik elektr tokini otkazuvchi qattiq birikmalar.

Molekulyar birikmalar

Molekulyar birikmalar elektromanfiy elementlar bilan hosil bo'ladi, masalan, 13/III— 17/VII, elementlaridan: B_2H_6 , CH_4 , NH_3 , H_2O va HF .

a) Nomlash va sinflash

Vodorodning molekulyar birikmalari element nomiga an qo'shimchasi qo'shish qrqali yasaladi, fosfor , fosfan PH_3 . Doimiy ishlatib kelinadigan nomi fosfin va vodorod sulfid (H_2S , sulfan). NH_3 ammiak azan deyilishi kerak (jadval 2).

Molekulyar vodorod birikmalari 3 turga bo'lish mumkin:

1. Markaziy atomning barcha elektronlari bog' hosil qilishda ishtirok etadi.
2. Elektronodefisit birikmalar, ularda elektronlar juda kamva luyis struktasi hosil qilish uchun elektronlar etmaydi.
3. Elektroni ko'p bo'lgan birikmalar bog' hosil qilish uchun zarur miqdordan ko'ra ko'p elektronga ega bo'lgan birikmalar.

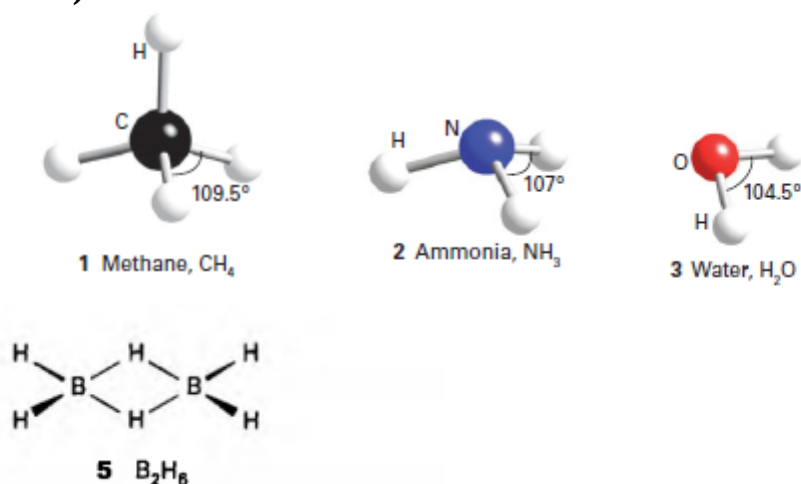
Uglevodorodlar, metan, etan, silan, german I xil birikmalarga kiradi. Har molekulaga ikki yadroli ikki elektroli bog'lar to'g'ri keladi. Markaziy atomda erkin elektronlar mavjud emas. Diboran (5) electronefisisid birikmalatga misol bo'ladi.

9.2- jadval. Vodorodning molekulyar birikmalari

Guruhlar	Formula	Tradision Nomi	IUYPAKH nomenklaturasi
13/III	B_2H_6	Diboran	Diboran(6)
14/IV	CH_4	Metan	Metan
	SiH_4	Silan	Silan
	GeH_4	German	German

	SnH₄	Stanan	Stanan
15/V	NH₃ PH₃ AsH₃ SbH₃	Ammiak Fosfin Arsin Stibin	Azan Fosfan Arsan Stiban
16/VI	H₂O H₂S H₂Se H₂Te	Suv Vodorod sulfid Vodorod selenid Vodorod tellurid	Oksidan Sulfan Sellan Tellan
17/VII	HF HC1 HBr HI	Vodorod ftorid Vodorod xlorid Vodorod bromid Vodorod iodid	Ftorovodorod Xlorovodorod Bromovodorod Iodovodorod

Luyis strukturasi bo'yicha B_2H_6 uchun hech bo'lmasa 14 valent elektron kerak bo'ladi, lekin molekulada bor yo'g' 12 valent elektron bor. Bunday birikmalar elektron oqadigan birikmalar ham deyiladi (electron-precise).



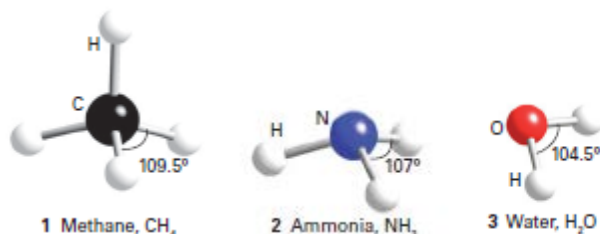
Bor va aluiminiyning elektron defisit birikmalari 15/V — 17/VII guruh elementlariga tegishli bo'lib, misol sifatida ammiak va suv, ularda azotda I juft va kislorodda ikki juft bo'linmagan elektronlari bor.

I va 3 tip birikmalarning molekulari shakli OЭПВО modeli asida oldindan aytib berish mumkin. CH₄ tetraedrik(6) NH₃ –piramidal(7), suv burchakli (8) va HF chiziqli molekularlar hosil qilgan. Vodorodli birikmalarda og'ir analoglarga o'tgan sari valent burchaklar keskin o'zgaradi. 3 jadvalda valenburchaklar o'zgarishi ko'rsatilgan.

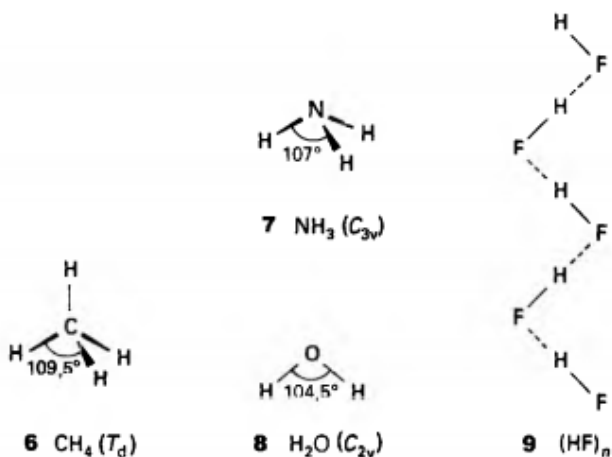
9.3- jadval. 15/ 5 va 16/6 guruhlar elementlarining vodorodli birikmari valent burchaklari qiymati³⁰

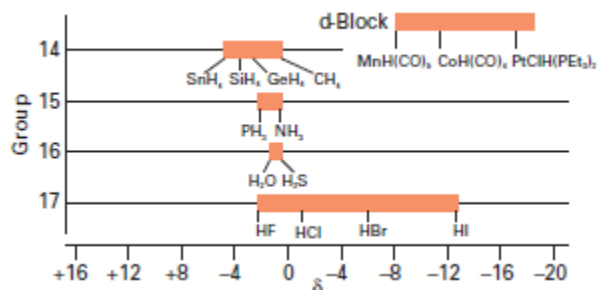
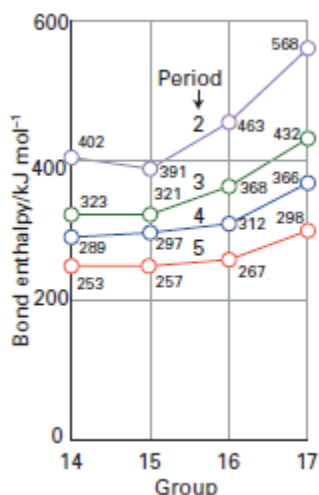
³⁰ Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987.

Molekulalar	Valent burchaklar	Molekulalar	Valent burchaklar
NH_3	106,6	H_2O	104,5
PH_3	93,8	H_2S	92,1
AsH_3	91,8	H_2Se	91
SbH_3	91,3	H_2Te	89



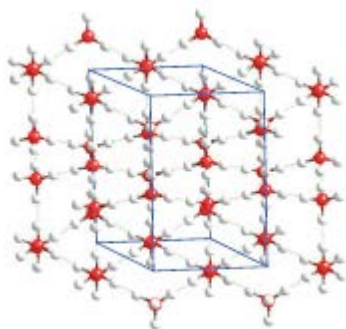
Vodorod bog'ning qiziq taraflarini ochib beruvchi muzning kristall strukturasi ko'raylik. Muz uchun 7 xil shakl o'zgarish uchraydi. Ulardan faqat bittasi past bosimda barqaror. Odatdagi faza past bosimda geksagonal strukturaga ega, har bir kislorod atomi tetraedrik qurshovga ega va uni 4 ta kislorod o'rab turadi. Kislorod atomlari biri-biri bilan H bog'lari orqai ushlab turiladi. $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ bog'lari va $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ bu strukturada tasodifiy bog'langan va taqsimlangan. Muzning erib ketishida vodorod bog'lari setkasi qisman buziladi.



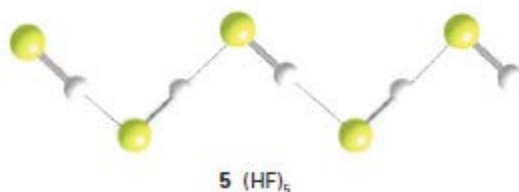


9.4-rasm. Guruhlar va bog/ energiyasi orasidagi bog'lanish.

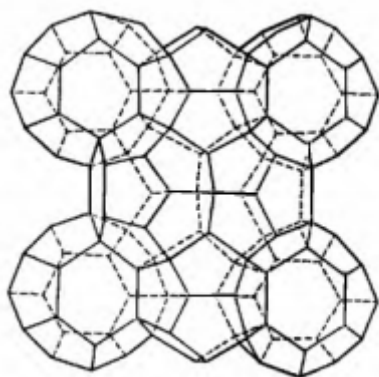
9.5- rasm. p-elementlarning vodorod bilan binar birikmalari qaynash haroratini o'zgarishi.



9.6 rasm. Muzning strukturasi. Katta doirachalar O atomlari H atomlari kislorodni bog'lab turgan chiziqlarda joqlashgan.



Suv shuningdek, suv molekulalarining kristall karkasi vodorod bog'lari bilan bog'langan klatratlar hosil qilishi mumkin. Karkasning ichida «begona» molekulalar va ionlar joylashadi. Bu strukturaning asosi suv molekulalari karkasidan iborat 14 qirrali va 12 qirrali poliedrlaening 3:2 nisbatda birikishidan hosil bo'lgan. Boshliqlarda Cl₂(H₂O)_{7,25} joylashgan.



9.7- rasm. Gaz gidrat klatratida suv molekulalarining joylanishi $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_{7,25}$. Har bir nuqta O atomlari turgan nuqtalar tutashgan joyda turadi, H atomlari chiziqlarda joylashadi. Ikkita markaziy 14 qirrali poliedrining 80 % Cl_2 bilan to'ldirilgan.

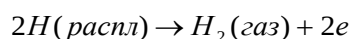
Ion gidridlar

I guruh elementlarining gidridlari osh tuzi strukturasiga ega. II guruh elementlarining gidridlari og'ir metallar galogenidlari strukturasiga ega bo'ladi. Berilliydan boshqa barcha birikmalar ionli gidridlarga kiritilgan (4-jadval).

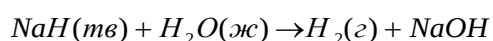
9.4- jadval. S-blok metallarining gidridlari strukturasida³¹

Birikmalar	Kristallik strukturalar
LiH , NaH , KH , RbH , CsH	Osh tuzi
MgH_2	Rutil
CaH_2 , SrH_2 , BaH_2	Buzilgan PbCl_2

Ionli gidridlar suvsiz erituvchilarda erimaydi, lekin ishqoriy metallarning galogenidlari suyqlanmasida eriydi. Elektroliz qilinganda anodda vodorod ajraladi:

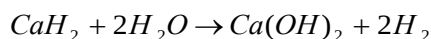


Bu reaksiya H^- mavjudligini isbotlaydi. Ion gidridlar suv bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi:

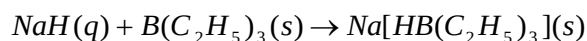


Laboratoriyada suv qoldig'ini (argon, azot) yo'qotishda shu reaksiyadan foydalaniladi:

³¹ Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. Пер. с англ. — М.: Мир, т. 2, 1987, с. 9.



Gidridlardan boshqa turdagi gidridlar sintezida foydalaniladi:



Bu erda s dietilefir eritmasidagi eritma.

Vodorodning elektromusbat metallar bilan birikmasi metal giridlari M^+H^- ; ular kislotalar bilan ta'sirda H_2 ajratadi va H^- ionini elektrofil moddalarga beradi.

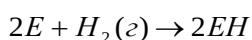
Metallsimon gidridlar

Nosteoimetrik metallsimon gidridlarni barcha o'tish metallari 3,4,5, va f-elementlar hosil qiladi. VI guruhda faqat CrH ma'lum. 7,8,9 gereh metallarining toza gidridlari noma'lum. Juda uyqori bosimda temir tarkibida vodorodning erishi to'g'risida ma'lumotlar bor, bundan tashqari yer yadrosida ancha miqdorda temir gidridi borligi ham ma'lum. 7-9 guruh elementlarini gidridlar hosil qilmaydigan birikmalar ham deyiladi. Ular juda kam birikmalar hosil qiladi, va bu birikmalar ancha barqaror bo'ladi.

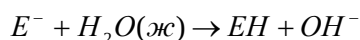
Olinishi

Uch xil usul mavjud:

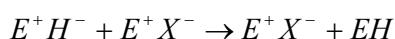
1. Elementlar sintezi orqali:



2. Bryonsted asosini protonlash:

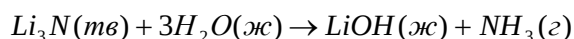


3. Galogenid yoki psevdogalogendlarni almashinish reaksiyalari orqali:

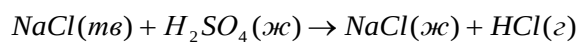


Tog'rodan to'g'ri sintezga NH_3 , litiy, natriy va kalsiy gidridlarini olish mumkin.

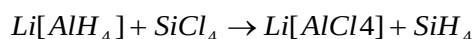
Bryonsted bo'yicha protonlashga misol qilib litiy ntrida gidrolizini olish mumkin.



Asos Cl^- protonlash uchun H_2SO_4 kuchli kislota olinadi:



Bu almashinish reaksiyasiga misol bolladi:

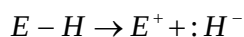


Vodorod birikmalari ishtirok etadigan reaksiyalarning mexanizmi³²

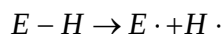
E-H bog'ini uzishni uch xil usuli bor:

1. Gidrid ion o'tishi bilan boradigan geterolitik uzilish:

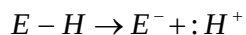
³² Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с



2. Bog'ning gomolitik uzilishi:



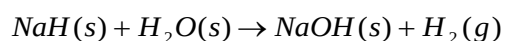
2. Geterolitik uzilish priton ko'chish bilan amalga oshiriladi:



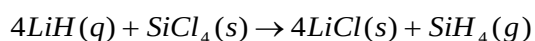
Masalan, E-H ni qo'sh bog'ga birikishi:



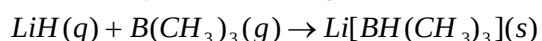
a) Bog'ning geterolitik uzilishi gidrid ion ko'chishi bilan amalga oshadi. Bunday gidridlar shiddatli Bryonsted kislotalari bilan reaksiyaga kirishadi va vodorod hosil qiladi:



1. galogenidlar bilan almashinish reaksiyalari, masalan. SiCl₄ litiy gidrida bilan quruq efirda (sol-efirga tegishli):

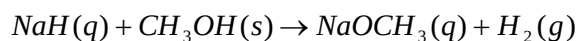


3. Luyis kislotasiga birikish:



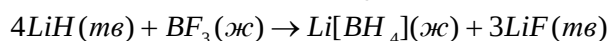
4. Proton tutuvchi birikma bilan reaksiya H₂ hosil bo'lishi bilan boradi:

5. Proton tutuvchi birikma bilan reaksiya H₂ hosil bo'lishi bilan boradi:



Reaksiyada H OH guruhdan ishtirok etyapti.

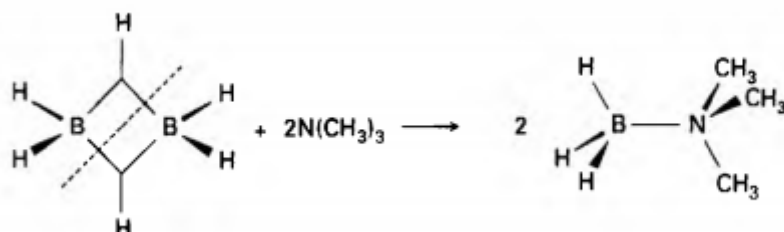
BH₄⁻ hosil bo'lish reaksiyasi:



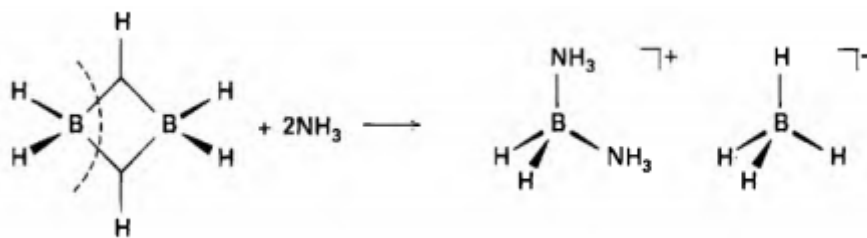
Bor gruppasi elementlarining gidridlari

Bor guruhi elementlari electron etishmaydigan moddalar, ular Luys kislotalaridir:

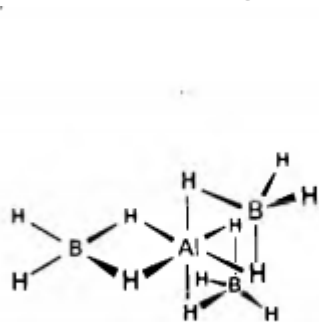
Simmetrik B₂H₆ ni parchalanishida ikkita mahsulot hosil boladiular biriki bir xil moddani hosil qilad: trimetilborazan



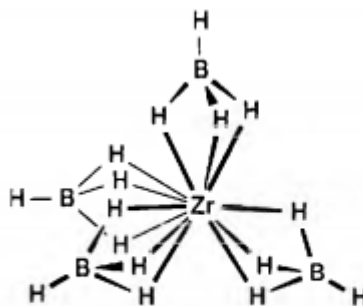
Agar parchalanish nosimmetrik amalga oshsa, ikkita mahsulot hosil bo'ladi:



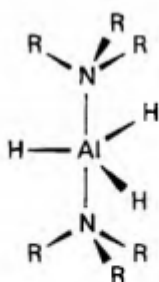
Borgidrid komplekslar juda ko'p, ular elektromusbat metallar bilan hosil bo'ladi. Ularning ichida $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ (10) ikkita gidrid ko'oprik tutgan $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ (11) tarkibida uchta gidrid kopriklar bor.



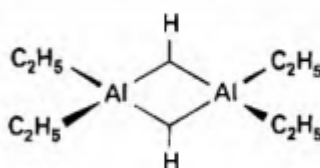
10 $[\text{Al}(\text{BH}_4)_3]$



11 $[\text{Zr}(\text{BH}_4)_4]$

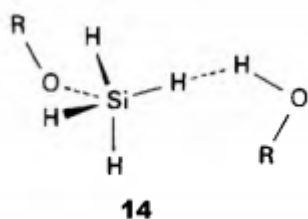


12 $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2\text{AlH}_3$, $\text{R} = \text{CH}_3$

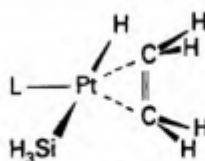


13 $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{H}_2$

Aluymimiyning 5 koordinasiyalı gidrid kompleksi(12) va alkilamin gidridlari(13)



14



15

Gidrid va proton atomlarining ta'siri(14)alken, silan va metal intermediate(15).

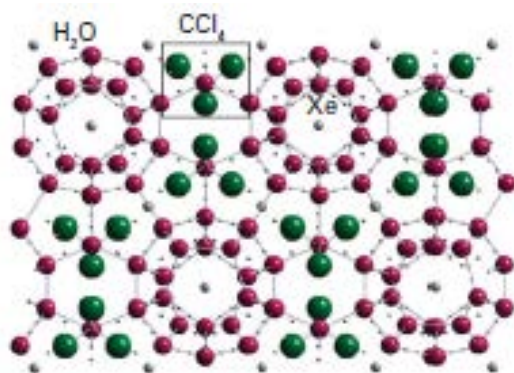


Figure 10.12 The cages of water molecules in clathrate hydrates; in this case $\text{Xe}_6(\text{CCl}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{18}$.

9.8-rasm. CCl_4 va Xe ning akva komplekslari.

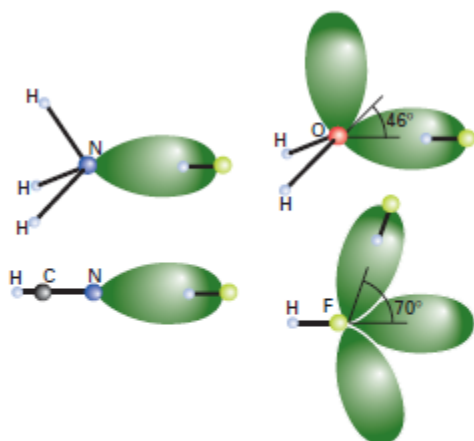
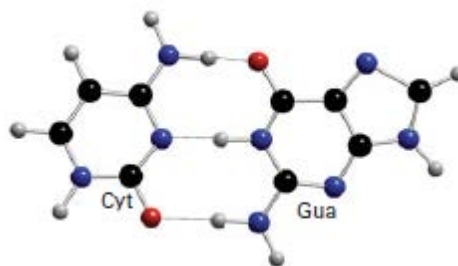


Figure 10.11 The orientation of lone pairs as indicated by VSEPR theory compared with the orientation of HF in the gas-phase hydrogen-bonded complex. The HF molecule is oriented along the threefold axis of NH_3 , collinear with HCN, out of the H_2O plane in its complex with H_2O , and off the HF axis in the HF dimer.



The Group 1 elements

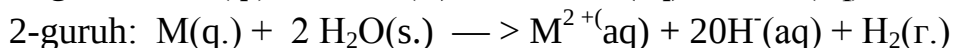
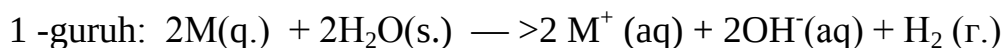
11

Davriy jadvalning s-blok elementlari

1950 yilgacha isqoriy metallarning kompleks birikmalari juda kam edi, lekin polidentant ligandlarning sintez qilinishi 1- va 2- guruh elementlarining qator komplekslari hosil bolishiga olib keldi. Suv va havo bo'lmaganda bu elementlarning manfiy oksidlanish darajasiga ega elementlari ham olinishi ma'lum bo'ldi, masalan Na^- .

Oksidlanish-qaytaliish reaksiyalari

Isqoriy va isqoriy-yer metallari elektrod potentsiallari qiymatiga ko'ra suv bilan oksidlanishi mumkin:



Bu reaksiya juda tez boradi va ekzotermik natriy va undan keyingi elementlar uchun vodorod yonib ketadi. Bu reaksiyadagi faollik metallarning suyqlanish harirati pastligi bog'langan, suqlantirilgan metall sirti juda oson reaksiyaga kirishadi.

9.2 jadval. 1- va 2- guruh elementlarining elektrod potentsiallari

1-guruh		2-guruh	
Li	-3,04	Be	-1,97
Na	-2,71	Mg	-2,36
K	-2,94	Ca	-2,87
Rb	-2,92	Sr	-2,90
Cs	-3,06	Ba	-2,92

Isqoriy metallarning standart elektrod potentsiallari bir-biriga juda yaqin (3 v atrofida).

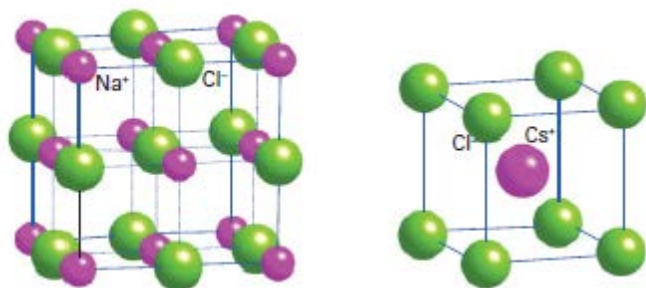
1-va 2- guruh metallari kucli qaytaruvchilar.

Binar birikmalar

Standart potentsiallarining qiymati doimiy bo'lishiga qaramasdan ishqoriy metallar ichida eng barqarori Li:N. s-blok elementlarining kimyoviy inividualligi ularning kislorod bilan reaksiyalarida ham namoyon bo'ladi.

Galogenidlar uchun kimyoviy xossalarning o'zgarishi ancha oddiy. Galogenlar va isqoriy metallarning binary kombinasiyasi birikmalari ma'lum. Ko'p galogenidlar NaCl (osh tuzi strukturasiga ega, kation va anionning koordinasion soni teng bo'lib 6 ga teng.

Faqat CsCl , CsBr va CsI ancha zich tuzilishga ega (8,8 CsCl koordinasiyasiga ega) Uyqori bosimda Rb, Na va K galogenidlari CsCl struktasini qabul qiladi. Amaliy jihatdan barcha oksidlar va sulfidlar asosiy oksidlanish darajasiga ega(+1 yoki +2). Lekin anionlarning zanjir hosil qilishi (katenasiyasi) ;juda ko'p turli birikmalar hosil bo'lishiga olib keladi. Masalan, Na₂O₂ da O⁻¹va KO₂ subperoksidlarda O⁻² Peroksidlar 2- gueuhdagi boshqa yirik kationlarda ham hosil bo'ladi.

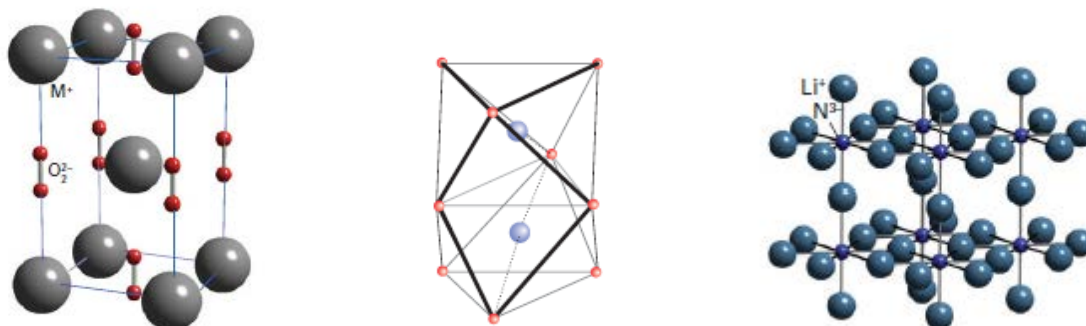


9.9-rasm. NaCl va Seziy xloridning kristall strukturalari.

Isqoriy metallarning o'zga xos tarafi ularni oddiy tuzlarining yaxshi eruvchaligi. bu qoidadan chetlanish katta kationlar va katta anionlar orasida boradi. Og'ir metallarning perxloratlari engilga qaraganda kam. CsClO_4 uchun to'yingan eritma konsentrasiyasi 0,09 mol/l, KClO_4 4,5 mol/l.

Rentgenostrukturaviy analiz ko'rsatishicha Li^+ ionni tetraedrik yoki oktaedrik qurshovda bo'ladi. Masalan, Li_2O koordinasion soni 4 ga teng (antifluyrit strukturasini) LiF KS 6 (NaCl strukturasini). Ishqoriy metallarning og'ir ionlari xilma-xil koordinasion soniga ega.

Berillyning birikmalarikovalent bog' hosil qilishga moyil, uni radiusi kichikligi va polarizatsiyasi uyqoriligi bilan tushuntiriladi. Ko'p takrorlanadigan strukturalardan metal atomi markazda joylashgan tetraedr hisoblanadi. Masalan. past haroratli shakl BeO vuyrsit strukturaga ega, u tetraedrik koordinatsiyaga ega. Agar Be ni zaharliligi bo'lmasa edi, berilliy oksidi asosidagi keramika amaliyotda juda kichik elektr o'tkazuvchanligi va uyqori issiq o'tkazuvchanligi tufayli keng qo'llanishga ega bo'lar edi. Be farq qilib boshqa ishqoriy-yer metallari oksidlarida KS 6 ga teng va ularning strukturasini I osh tuzi strukturasini takrorlaydi.



9.10-rasm. MeO_2 va Li_3N kristall tuzilishi.

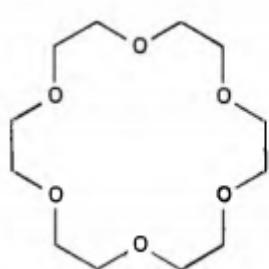
2- guruhning eng kichik ionni Be^{2+} odatda KS 6 ga teng, katta o'lchamdagi ionlar bo'lsa koordinasion soni 6 ga teng.

Kompleks hosil qilishi

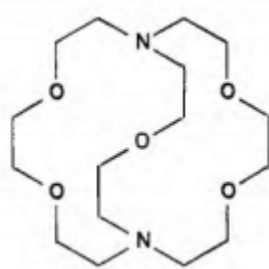
s-elementlar ionlari oksidlanish darajasi guruh nomeriga mos keladi, kimyoviy nuqtai nazardan juda qattiq kislotalar hisoblanadi. Shuning uchun ular juda qattiq donorlar, ya'ni O va N bolgan moddalar bilan komplekslar hosil qiladi. Odatda ion

o'lchmi kichik, lekin zaryadi katta bo'lsa u barqaror komplekslar hosil qiladi. Shu tufayli Be^{2+} va Mg^{2+} ionlarining qattiq ligandlar bilan kompleksi boshqa s-elementlarga nisbatan juda mustahkam birikmalar. Bu komplekslar uchun inertlik barqarorlikdir. Haqiqatda $\text{Be}^{2+}(\text{aq})$ va $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ komplekslar hosil bo'lish tezligi ularning to'qnashuvlar sonidan kam.

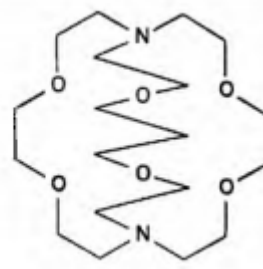
1-guruh va 2-guruh og'ir ionlarining (Ca dan Ba gacha) polidentat ligandlar bilan hosil qilgan birikmalari katta ahamiyatga ega. Monodentat ligandlar bilan bu birikmalar elektrostatik ta'sir tufayli bog' barqarorligi kam kovalent bog' hosil qilish imkoniyati deyarli yo'q. Kraun efirlar, masalan, 18-kraun-6 (1) isqoriy metallar ionlari bilan komplekslar hosil qiladi, ular suvsiz erituvchilarda ancha uzoq vaqt mavjud bo'la oladi.



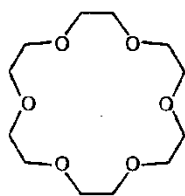
1 18-kraun-6



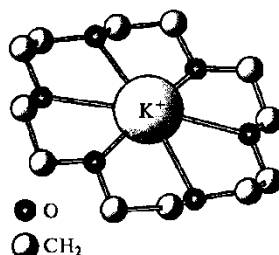
2 2,2,1 kriptand



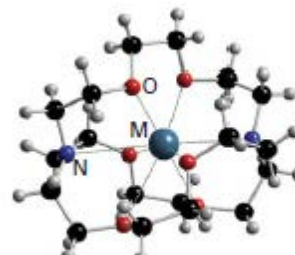
3 2,2,2-kriptand



a



b



4 2.2.2-crypt complex

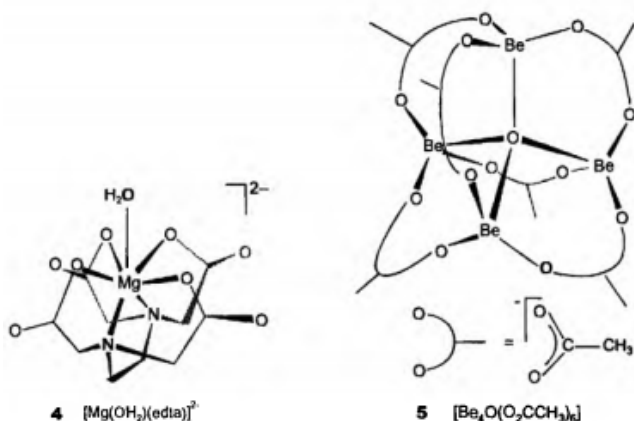
9.11-rasm. Makrosiklik poliefir 18-kraun-6(a) va kation $[\text{K}(\text{18-kraun-6})]$ (b)

Bisiklik kriptandligandlar

Bisiklik kriptandlar (2) va (3) ancha barqaror komplekslar hosil qilib, ular hatto suvda ham barqaror. Bu ligandlar metallar ionlarini tanlab ta'sir etadi, asosiy ta'sit etuvchi faktor kationning o'lchami va joylanishi kerak bo'lgan ligandning sig'imi hisoblanadi (9.10-rasm).

2-guruh kationlari ham kraun-efirlar va kriptandlar hosil qiladi. Bu birikmalarning kompleksi polidentat ligandlar, masalan, etilendiamintetraasetat $[(\text{OOC})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{COO}^-)_2]$ qisqacha edta analitik kimyoda katta ahamiyatga ega. Edta bilan komplekslarning barqarorligi quyidagicha o'zgaradi: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} >$

$\text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. Qattiq holatda edta va Mg^{2+} kompleksi $\text{KS}=7$ ga teng(4) va 1 koordinasion joyini suv egallagan.



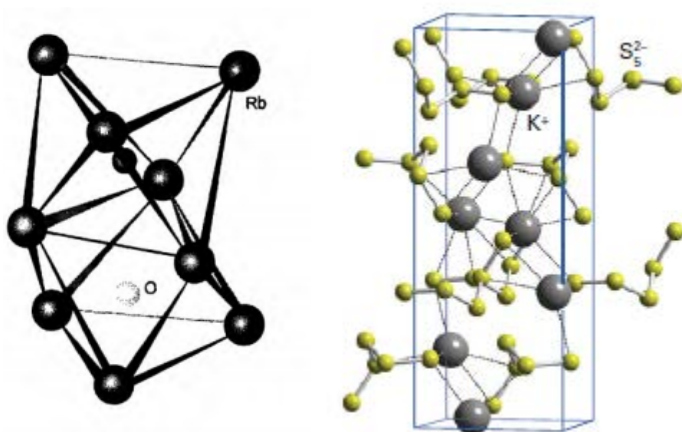
Shu taqlid komplekslarda kalsiyning koordinasion soni 8 ga teng, qarshi ionga bog'liq ravishda ligandlarning bittasi yoki ikkitasi suv bo'lishi mumkin. Ca^{2+} va Mg^{2+} komplekslari tabiatda uchraydi, eng mashuri xlorofil.

Past oksidlari, elektridlari va alkidlari

S elementlarning oksidlanish darajasi guruh nomeridan kichik bo'lishi uchun alohida sharoit uyzaga keltirish kerak. Bunaqa birikmalar suv, havo va boshqa oksidlovchilar bo'lmaganda olish mumkin. Misol uchun rubidiy va seziyning qator past oksidlanish darajasiga ega oksidlarimetallarning aniq miqdordagi chegaralangan kislorod bilan reaksiyasida hosil bo'ladi.

Bu moddakar klasterlar hisoblanib, qora rangli, reaksiya qobiliyati juda uyqori, metallik otkazuvchanlikka ega, fayri tabiiy formulalarga ega birikmalar: Rb_2O , E_9O_2 Cs_4O_4 , Cs_7O .

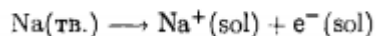
Rb_9O_2 tuzilishini tushuntirish uchun kislorod atomi rubidiyning oktaedrik qurshovida ekanligini e'tiborga olib, ikkita oktaedr ham qirralari bilan bog'langanligini e'tiborga olish kerak (9.8 rasm).



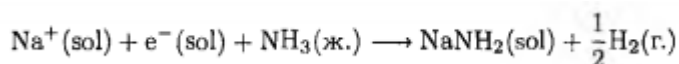
9.12-rasm. Rb_9O_2 strukturasi. Bu klasterda har bir kislorod atomi Rb dan iborat oktaedrning markazida turadi.

Bunday klasterlar M^+ va O^{2-} orasidagi elektrostatik boglar borligi, shuningdek M-M bog'lari bo'shligi, ayni paytda butun metallic sistemada ishlab turgani ushun mavjud hisoblanadi. Bu moddalarning metallik bog'lari ular da valent elektronlar delokallshmaganligi va Rb_9O_2 klasterida izolilanmagan butun kristallda mavjudligi to'g'risida taxmin qilish mumkin.

Natriyning suyuq ammiakda erishidan juda qiziq keying misolni keltirish mumkin. Oz miqdordagi natriyni toza, tarkibida suvi bo'lmagan ammiakda erishidan tim ko'k eritma hosil bo'lishi aniqlangan. Bu eritmaning rangi (bu reaksiyada vodorod ajralmaydi) kuchli uytish cho'qqisining «dumi», bu choqqi yaqin infra qizil sohasida joylashgan. Boshqa elektromusbat metallar kichik entalpiya sublimasiyasiga ega bo'lganda suyuq ammiakda eriydi, hosil bo'lgan eritmaning rangimetallning tabiatiga bog'liq emasligi aniqlangan. Qator tajribalar, elektronning NH_3 molekulalaridan iborat guruhlar sohasiga o'tishi bu sistemaning energetik pog'onalari sferik potensial o'raga o'xshaydi. Natriyning juda suyultirilgan suyuq ammiakda erishiqiyidagi tenglama bilan ifodalanadi (sol-ammiakdagi eritma hisoblanadi):

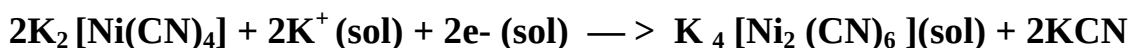


Bu eritmalar ammiakni qaynash haroratida (-33°S) havo ishtirok etmaganda ancha barqaror. Lekin ular metastabil bo'lib, d- elementlar ularni parchalanishida katalizator hisoblanadi.



Konsentrlangan eritmalarda $\text{e}^-(\text{sol})$ kationlar bilan asosilangan va u bronza rangga ega. Optik spektrlar va elektr o'tkazuvchanlikni o'rganish bu eritmalarda elektronlar metallardagi kabi delokallshmaganligini ko'rsatadi.

Ammiakdagi isqoriy metallarning ko'k eritmaları a'lo darajada qaytaruvchila hisoblanadi. Masalan, nikelning (I) valentli kompleksi $[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]^{4-}$ Ni(II) birikmasidan qaytarish bilan kaliyning suyuq ammiakdagi eritmasidan olinishi mumkin:

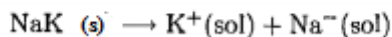
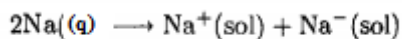


Reaksiya ammiakni qaynash haroratida va havo ishtirok etmaganda amalga oshiriladi.

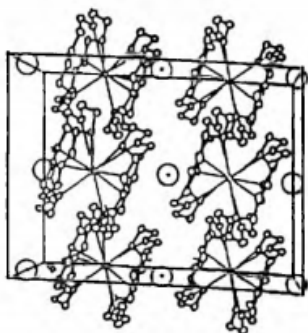
Isqoriy metallar efir va alkilaminlarda ham eriydi, eritmaların uytilish spektrlari isqoriy metallning tabiatiga bog'liq boladi. Buday spektrlar zaryad o'tishi bilan bog'liq bo'lib alkid ion (M^-) hosil bo'lishini va zaryad erituvchiga o'tishini ko'rsatadi. Alkid ion borligini isbotlovchi ikkinchi misol diamagnetizm,

M⁻zarracha ikkita juftlashmagan elektronga ega va ular s^2 konfiguratsiyaga ega. Bu kuzatuvlar bilan mos keladigan yana bir holat, natriy va kaliyni eritgandagi spektrlar toza natriyning erishidagi spektrlar bilan bir xil.

Ayni paytda qotishma etilendiaminda eritilsa, spektrda solvatlangan elektronlarga tegishli uytilish spektrlari mavjud emas. Erish jarayoni quyodagicha izohlanishi mumkin (sol- etilendiamin eritmasi):



Kationlarning kriptandlar bilan ligand sifatida kompleks hosil qilishi orqali qattiq natridlar olinadi, ular $[\text{Na}(2.2.2)]^+$ $[\text{Na}^-]$, (2,2,20 kriptandni ko'rsatadi. Rentgenostrukturaviy analiz $[\text{Na}(2.2.2)]^+$ va $[\text{Na}^-]$ ionlar kristallning(9.9 rasm) bo'shliqlarida joylasganligini ko'rsatadi, buning ustiga $[\text{Na}^-]$ ionlari kristall bo'shliqlariga joylashgan va uni o'lchami I^- dan katta. Natridlarning va boshqa alkidlarning olinishi erituvchining va ligandning metallning kimyoviy xossalariga kuchli ta'sir qilishini korsatadi.



9.13-rasm. $[\text{Cs}(\text{18-Kraun-6})_2]^+$ e-tarkibli kristall strukturaning tuzilishi. Doirachalar elektron zichliklar cho'qqilarini va anionlarning holatini ko'rsatadi. [Dawes S.B., Ward D.L., Huang R.H., Dye J.L., J. Am. Chem. Soc., 108, 3534 (1986)].

The Group 2 elements

12

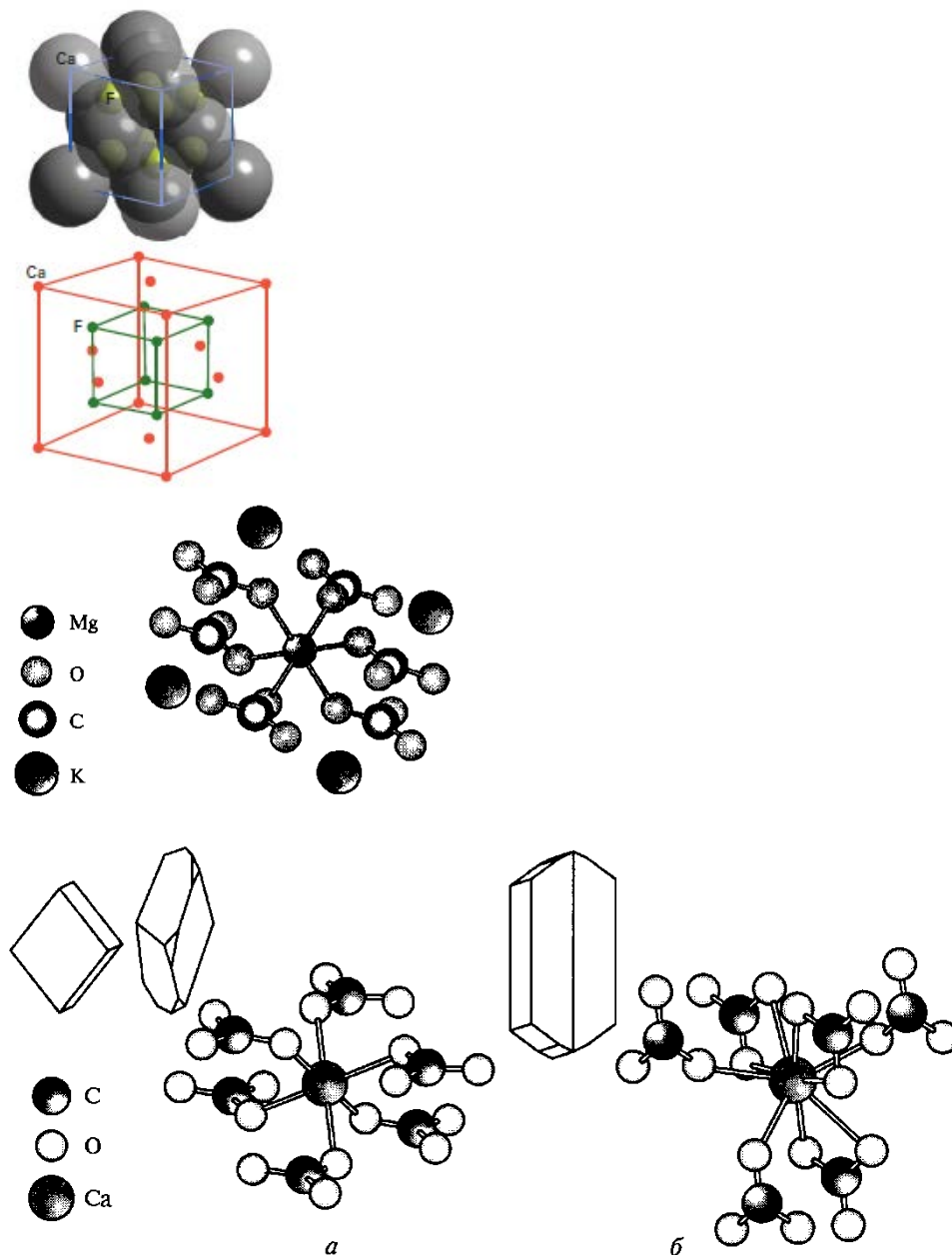
Bundan tashqari solvatlangan elektronlar tutgan birikmalarni kristallash mumkin va ularni strukturasi rengenostukturaviy tahlil qilingan.s-elementlar qator metallorganik birikmalar ham hosil qiladi, ular organik va noorganik sintezda ishlatiladi. Ularni ichida Grinyar reaktivi CH_3MgBr va metil litiy ko'p ishlatiladi.

1-va 2- chi guruh metallari oksidlanish darajasi past oksidlari (suboksidlar) hosil qiladi va suyuq ammiakda eriydi; oksidlovchilar bo'lmaganda yoki ular

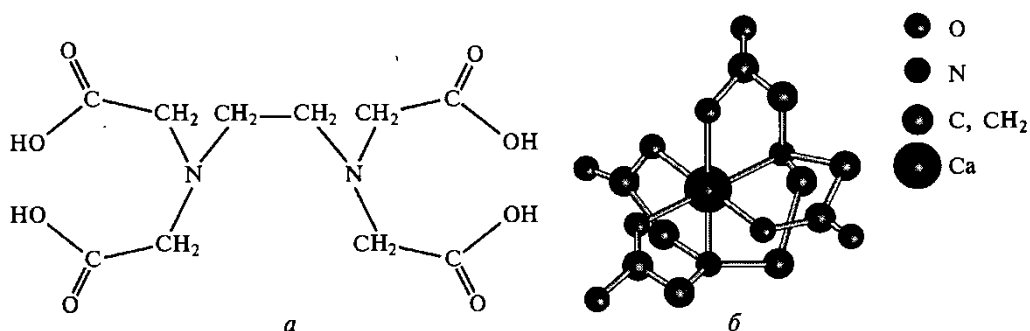
chegaralanganda ular kriptandlar hosil qiladi, bu birikmalarning ko'pi metallik o'tkazuvchanlikka ega.

Isqoriy metallar kriptandlar, kraun efirlar hosil qiladi.

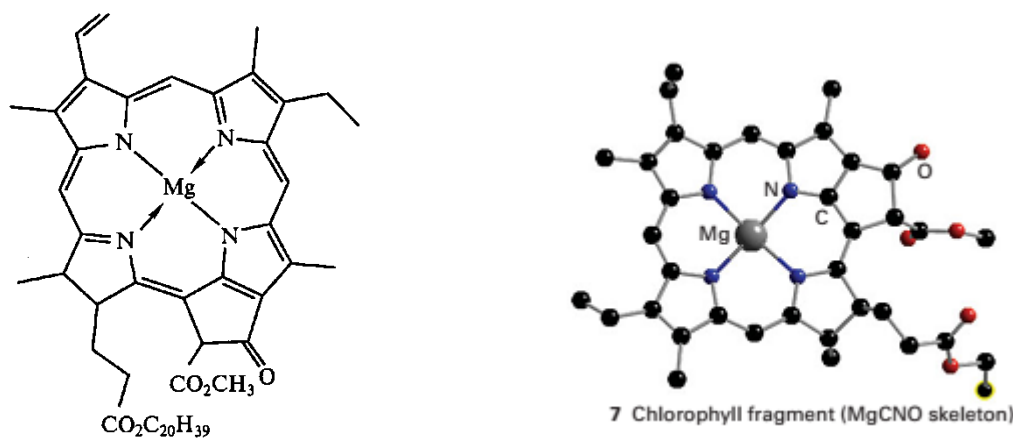
9.14-rasm. $K_2[Mg(CO_3)_2]$ kompleksi fragmenti strukturasi.



9.15-rasm. Kalsitning kristallari shakli va kalsiy atomining kalsit(a) va aragonite(b) da o'ralishi. Aragonit kalsitning shakl o'zgarishi lekin kristall shaklda o'zgarish bor.



9.16- rasm. Etilendiamintetrasirka kislotasini (a) va kompleksini tuzulishi [CaQ]²⁻ (b) tuzulishi.



Hlorofil molekulasining tuzilishi unda markaziy atom magniy azot bilan koordinasion bog'langan.

S-BLOK ELEMENTLARI VA ULARNING BIRIKMALARI³³

Vodorod XV1 asrning birinchi yarmida nemis vrachi Paratsels tomonidan kashf etilgan. 1776 yilda ingliz olimi G.Kavendesh uning xossalarini va bosqra gazlardan farqini o'rgandi. 1783 yilda A.Lavuaze vodorodni birinchi marta suvdan oldi va suv ham vodorod va kisloroddan tashkil topishini ko'rsatdi.

Vodorodni qaynash temperaturasi -252°S , suyuqlanish temperaturasi $-259,2^{\circ}\text{S}$. Vodorodni 3 ta izotopi bor: ^1_1H protiy, ^2_1H deyteriy, va ^3_1H tritiy.

Tabiatda 99,985 % protiy va 0,015 % deyteriy bo'ladi.

H atomi yadrosi 1 e dan iborat, atom massasi 1,00797 vodorod atomi musbat va manfiy zaryadlangan ionlar xosil qilishi mumkin.



H^+ bu, yadro, ya'ni erkin proton. H^- inert gaz neonni elektron qavatiga o'xshash. H^- anchagina beraror. H^+ farat kovalent boq' hosil qiladi.

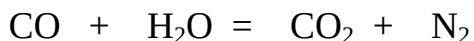
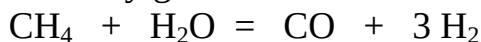
TABIATDA UCHRASHI

³³ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

Vodorod tabiatda keng tarqalgan kimyoviy element. Yer sharida uning miqdori 17 %(atmosfera, litosfera va gidrosfera). U torpf va qo'ng'ir ko'mir tarkibiga, neft, suv, tuproq va boshqalarni tarkibida bor. Erkin holda vodorod juda kam uchraydi. Vodorod eng ko'p tarqalgan kimyoviy element. U quyoshning yarmini, yulduzlarning asosiy qismini tashkil etadi. U ko'p planetalar atmosferasida, kometalarda, gaz va tumanlarda bor.

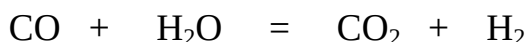
SANOATDA OLINISHI

1. Tabiiy gazdan olinadi :



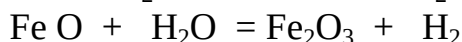
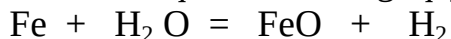
2. Kuchli sovutish usuli . Vodorodni koks va suv gazidan gazlar aralashmasini sovutish usuli past temperaturada olinadi.

3. Konversiya usuli



Reaksiya 500 °C da 25 atmosfera bosimda katalizator Fe_2O_3 yoki Cr_2O_3 ishtirokida amalga oshiriladi.

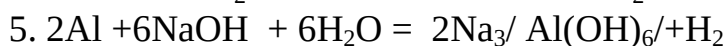
4. Temir bug' usuli (MHM) da keng tarqalgan usul. Bu usulda 600-700 °C cho'g' holidagi temirni suv bug'i bilan ta'sirlanishiga asoslangan. Bunda temir bir necha mahsulotlar hosil qiladi. Suv bugi qaytarilib vodorod hosil qiladi.



Laboratoriyada vodorod quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Natriy gidroksid yoki KOH ni(34%) eritmasini elektroliz qilish orqali olinadi.

NaOH yoki KOH suvni elektr o'tkazuvchanligini yaxshilash uchun kerak.

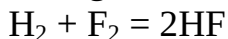


Xuddi shunaqa reaksiyalar Be, Pb, Sb, Ga bilan ham boradi.

Xossalari: Tarkibida bitta elektron belgan vodorod 2 atomli. H_2 - protiy, D_2 -deyteriy, T_2 -tritiy, HD, HT, DT molekulalarini hosil qiladi. $\text{H}_2 = 2 \times 435 \text{ kJ/mol}$.

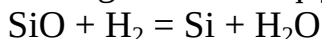
Vodorod ham oksidlovchi, ham qaytaruvchilik xossalari namoyon qiladi.

Odatdagi haroratda faqat fluor bilan reaksiyaga kirishadi:



Qizdirilganda xlor, brom, kislorod bilan reaksiyaga kirishadi.

Vodorodning qaytaruvchilik xossasidan ba'zi oddiy moddalarni ularning oksidlari va galidlaridan qaytarish uchun foydalaniladi:



Oksidlovchi sifatida vodorod aktiv metallar bilan reaksiyaga kirishadi:



Vodorod kimyo sanoatida ammiak, metanol, xlorid

kislota, yog'larni, suyuq yog'larni gidrogenlashda ishlatiladi.

SUV

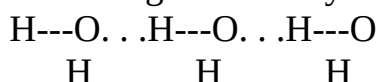
Vodorod va kislorodning kimyoviy birikmasi. Yer sharining 3/5 qismi suv bilan qoplangan. Miqdori 2.10^{18} t. Ko'p moddalarning 90% miqdori suv bo'ladi. hayvon va o'simlik organizmida 75-76% suv bo'ladi.

Fizik xossalari: suv suyuq holatda rangsiz. 18°C da toza suvning elektr o'tkazuvchanligi $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ sm}^{-1}$. Toza suv elektr tokini deyarli o'tkazmaydi. Agar $P = 1 \text{ atm}$ bosim, 0°C haroratda u muzga aylanadi. 100°C dan yuqorida suv bug'ga aylanadi. 4°C da suv eng katta zichlikka ega bo'lib, 1 ga teng deb qabul qilingan.

Muz - rangsiz, $d = 0,9168 \text{ g/sm}^3$. Suvdan yengil. Bosim 2000 dan 6500 atm gacha borsa, muz har xil formalarga o'tadi. 21700 atm bosimda muzning 7 xil modifikatsiyasi bor. Uning zichligi $d = 1,5$; suyuqlanish harorati $T_{\text{suyq.}} = +76^{\circ}\text{C}$ u issiq muz deyiladi.

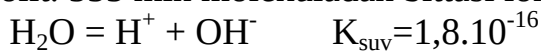
Kimyoviy xossalari: Suv molekulasi dipol momenti $m = 1,74 \cdot 10^{-18}$

sp^3 gibridlanish, lekin gibrid orbitallarning 2 tasida bog'lanmagan 4 elektron jufti aylanadi. Suvning dielektrik doimiysi 81 ga teng. Etanolniki 27, efirniki 2. Qattiq va suyuq holatda suv molekulasini $(\text{H}_2\text{O})_n$ 4°C da $n=2$, 0°C da $n=3$. Molekulalarning assotsiatsiyanishi vodorod bog'lari hisobiga sodir bo'ladi.



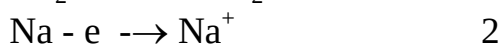
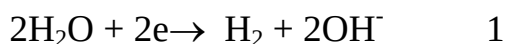
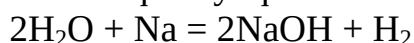
1000°C da suv parchalanadi: $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}_2 - 245,2 \text{ kJ./mol}$. Peaksiya qaytar.

5000°C da suv vodorod va kislorodga to'la parchalanadi. Suv kuchsiz elektrolit. 555 mln molekuladan bittasi ionlarga ajralgan bo'adi.

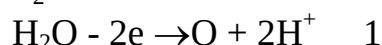
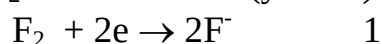


Oksidlanish -qaytarilish reaksiyalarida suv odatda muhit vazifasini bajaradi.

Kuchli qaytaruvchilar ta'sirida odatdagi va yuqori haroratlarda suv oksidlovchi bo'ladi. Masalan: ishqoriy va ishqoriy-yer metallari bilan sovuq holda, Fe, C va boshqalar yuqori haroratda ta'sirlashadi.

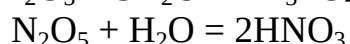
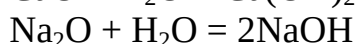
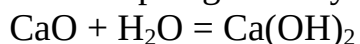


Kuchli oksidlovchilar ta'sirida suv qaytaruvchilik xossalarini namoyon qiladi. $\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF} + \text{O}$ (yonadi)

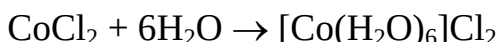


Boshqa moddalarning molekulariga suvni birikishining 3 xil turi ma'lum: 1) ion, 2) koordinatsion, 3) adsorbtsion.

1. Ishqoriy va ishqoriy-yer metallari, ularning oksidlari va kislotali oksidlar bilan suv ion tipidagi reaksiyaga kirishadi.



2. Akvakomplekslarda dipol xarakterga ega belgan suv molekulari musbat zaryadlangan kompleks hosil qiluvchi ionga tortilish xususiyatiga ega bo'lib, bu koordinatsion birikish bo'ladi.



Akvakomplekslarning parchalanishi tuz rangining o'zgarishi bilan boradi.

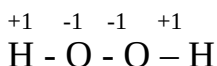
3) Molekulalararo kuchlar ta'siri tufayli har qanday modda ham ma'lum miqdorda suvni o'z sirtiga adsorbtsiya qilish xossasiga ega. Adsorbtsiya tipida moddaga birikgan suv gigroskopik suv deyiladi. U 100°C da qizdirilsagina suv chiqib ketadi. H_2SO_4 , CaCl_2 , P_2O_5 suvni adsorbtsion yutadi.

Og'ir suv. ^2_1D izotopi kislorod bilan D_2O birikma hosil riladi. Bu birikma og'ir suv deyiladi. Tabiatda har 5500-8000 molekula oddiy suvga 1 ta molekula og'ir suv to'g'ri keladi. Og'ir suv oddiy suvni elektroliz qilib olinadi. Bunda D_2O o'zgarishga uchramasdan elektrolitning qoldig'ida yig'iladi. Lyuis 20 l suvdan 0,3 ml og'ir suv D_2O oldi.

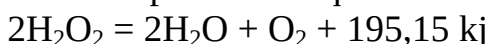
D_2O rangsiz, siropsimon suyuqlik, zichligi $d = 1,10421 \text{ g/sm}^3$, suyuqlanish harorati $T_{\text{suyur}} = 3,8^\circ\text{C}$, qaynash harorati $T_{\text{rayn}} = + 101,4^\circ\text{C}$. D_2O yadro texnikasida katta ahamiyatga ega. U yadro reaktorida neytronlarni sekinlashtiruvchi modda sifatida, deyteriy olish uchun xom ashyo sifatida va termoyadro reaksiyalarida ishlatiladi.

VODOROD PEROKSID (H_2O_2)

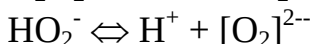
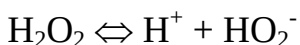
H_2O_2 rangsiz, siropga o'xshagan suyuqlik. Zichligi $d = 1,4633 \text{ g/sm}^3$, Syuqlanish harorati $T_{\text{suyq}} = 0,43^\circ\text{C}$, 26 mm simob ustuni bosimda qaynash harorati $T_{\text{qayn}} = 68^\circ\text{C}$, 65 mm sim. ustunida 85°C , atmosfera bosimida $T_{\text{qayn}} = 150,2^\circ\text{C}$.



Vodorod peroksid beqaror birikma. Oson parchalanadi.



151°C da vodorod peroksid portlaydi. Suvli eritmalarida vodorod peroksid kuchsiz kislota va 2 bosrichda dissotsiatsiyalanadi.

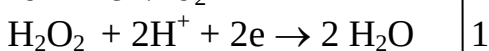
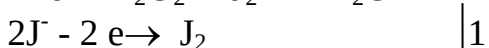
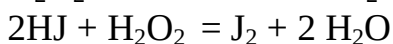
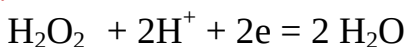


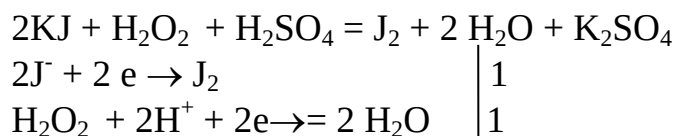
H_2O_2 nordon va asosli tuzlar hosil qiladi. NaHO_2 , Na_2O_2 , $\text{Ba}[\text{O}_2]$

H_2O_2 oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalarini namoyon qiladi. H_2O_2 kisloroddan kuchliroq oksidlovchi.

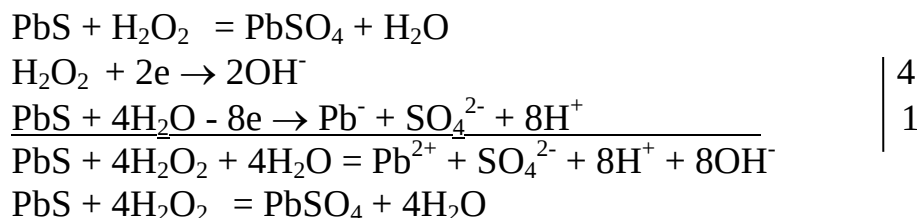
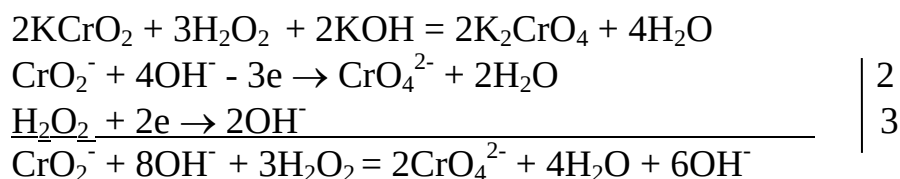
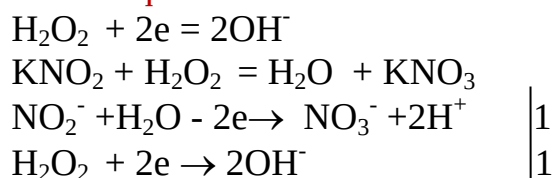
H_2O_2 oksidlovchi bo'lganda:

1. Kislotali muhitda H_2O_2 H^+ ionlari bilan birikib suv molekulasini hosil qiladi.



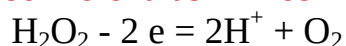


2. Neytral va ishqoriy muhitda oksidlovchi H_2O_2 2ta elektron biriktirib OH^- ionlarini hosil qiladi.

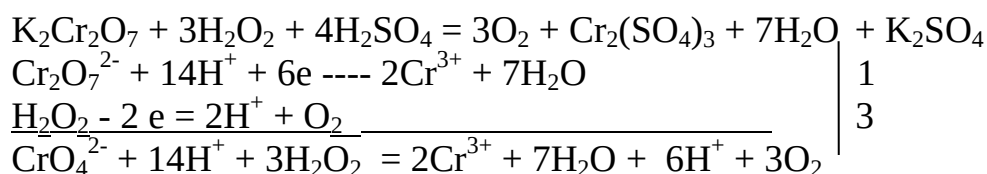
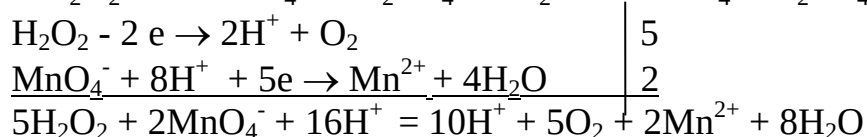


Oksidlovchilar KMnO_4 , Ag_2O , CrO_3 va b. ishtirokida vodorod peroksid qaytaruvchilik xossasini namoyon qiladi.

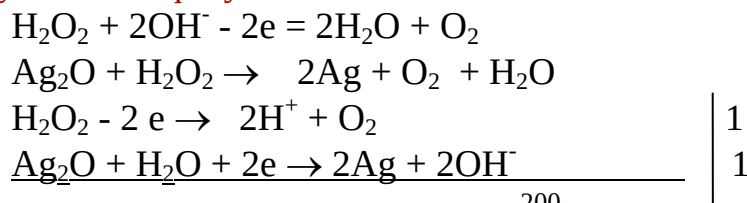
1. Kislotali muhitda vodorod peroksid 2ta elektron berib, vodorod ionlari va kislorod molekulasini hosil qiladi.

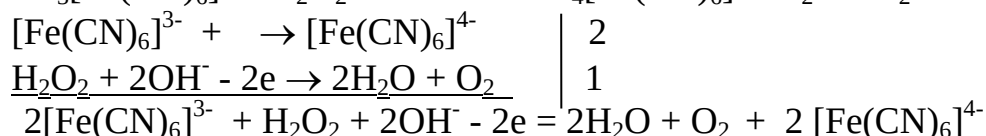
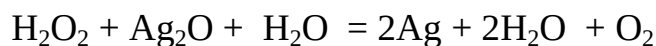


Misol: $5\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{O}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

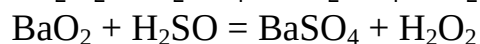
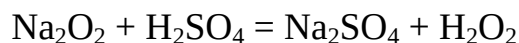


2. Neytral va ishqoriy muhitda OH^- ionlarini biriktirib suv va kislorod hosil qiladi.

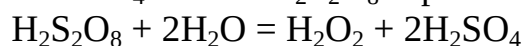
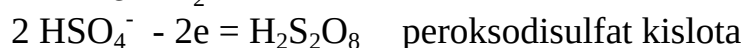
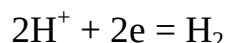
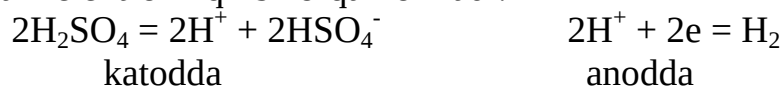




Olinishi. Vodorod peroksid natriy yoki bariy peroksidlarga kislota ta'sir ettirib olinadi.



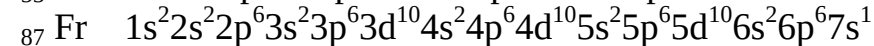
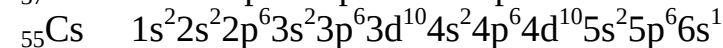
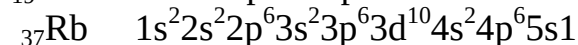
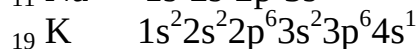
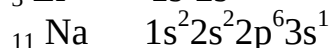
Dunyoda ishlab chiqariladigan vodorod peroksidlarning 30%i 50%li sulfat kislotani elektroliz qilish orqali olinadi.



3% li vodorod peroksid eritmasi (pergidrol) va 73-90%li eritmaları sotiladi. Vodorod peroksid ko'p bo'yoqlarni oqartiradi. Shu xossasi tufayli ipak, soch, par va boshqalarni oqartirish uchun ishlatiladi. U harbiy va raketa texnikasida, 3% li eritmasi tibbiyotda dezinfektsiyalovchi modda sifatida qo'llaniladi.

I GURUH S ELEMENTLARI

Bu guruh elementlariga litiy, natriy, kaliy, rubidiy, seziy va fransiy kiradi. Barcha guruh a'zolarinig tashqi elektron qavatida 1 tadan s elekteronlar bor. ularning elektron formulalari quyidagicha:



Element tartib nomeri ortishi bilan atom va ionlarning radiusi ortadi. Shu metallarning suyuqlanish harorati kamayadi.

Bu matallarning barchasidan litiy farq qiladi. Uni tashqaridan ikkinchi qavatida ikkita elektroni bor.

ISHQORIY METALLARNING OLINISHI

Ishqoriy metallar kimyoviy faolligi yuqoriligi sababli faqat birikmalar holida uchraydi.

Liyiyning birikmalari nihoyatda ko'p. Uni 150 dan ortiq minerallari bor. Texnik ahamiyatga spodumen $\text{LiAl}(\text{SO}_4)_2$ va litiy smolasi $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3(\text{F};\text{OH})_2$.

Natriy birikmalari keng tarqalgan. Osh tuzi NaCl; Glauber tuzi $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Hind selitrasi KNO_3 , Natriy selitrasi, kriolit $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$; bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Kaliy birikmalaridan silvinit $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$; karnallit $\text{KCl} \cdot \text{MCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; yer sharining asosiy po'slog'i- ortoklaz $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Rubidiy va seziy natriy va kaliy bilan birga lekin kamroq uchraydi.

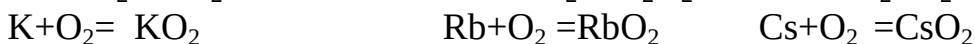
Fransiy barcha ishqoriy metallardan eng faoli va og'iri hisoblanadi. Radioaktiv .uni yarim yemirilish davri 22 minut.

Natriy, litiy va kaliy asosan elektroliz usuli yordamida olinadi. Elektrolizga tuzlar yoki gidroksidlar uchratiladi. Rubidiy va seziy uning xloridlaridan kalsiy metali bilan qaytarish orqali olinadi.

ISHQORIY METALLARNING XOSSALARI

Ishqoriy metallar kub krislall panjaraga ega. Yangi kesilgan metallar ko'rinishi odatdagi metallarga o'xshaydi. Metallik yaltiroqlikka ega. Barcha ishqoriy metallar kerosin ostida yoki inert gaz muhitida saqlanadi. Ishqoriy metallar engil metallar hisoblanib, pichoq bilan oson kesiladi. Ularni ichida qattig'i kaliy u yuqori issiq va elektr o'tkazuvchanlikka ega.

Ishqoriy metallar oson +1 zaryadli ionlar hosil qiladi. Litiy kislorod ta'sirida oksid hosil qiladi. Qolgan ishqoriy metallar bo'lsa peroksidlar hosil qiladi.



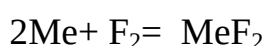
Peroksidlardan oksidlar olish mumkin.



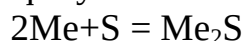
Peroksidlarni suv bilan ta'siridan bodorod peroksidi yoki kislorod hosil bo'ladi.



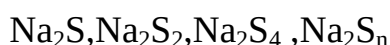
Ishqoriy metallar galogenlar bilan shiddadli va issiqlik chiqishi bilan ta'sirlashadi:



Juda oson ishqoriy metallarning sulfidlari hosil bo'ladi:

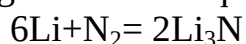


Me_2S larni oltingugurt bilan qo'shib suyuqlantirilsa persulfidlar hosil bo'ladi.



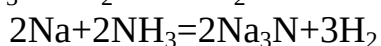
Ishqoriy metallar vodorod bilan oson ta'sirlashadi. Bunda metall gidridlari hosil bo'ladi. Ularning bog'lanishi ion tabiatli.

Odatdagi sharoitda faqat litiy nitrid hosil qiladi.



Boshqa metallarning nitridlari boshqacha usullar bilan olinadi.

Suyuq ammiak bilan ishqoriy metallarning reaksiyasida amidlar, imidlar va nitridlar hosil bo'ladi.



Natriy birikmalari organizmda asosan hujayra atrofidagi suyuqliklarda mavjud(qonda,limfa va ovqat hazm qilish shiralarida).NaCl hisobiga organizmdagi qon bosimi boshqarilib turadi.

NaOH 320° C da syuqlanadigan oq ,suv tortadigan kristall modda.NaOH va KOH elektroliz usulida olinadi.

Kaliy ioni organizmda hujayra ichidagi ion hisoblanadi.U kopgina boikimyoviy va fiziologik jarayonlarda, masalan nerv impulslarining harakatida ishtirok etadi.Kaliy ioninng qonda mo'tadil miqdorda bo'lishi yurakni normal ishlashi uchun kerak.1 cutkada K 2-3 g kerak bo'ladi.

Tseziy va rubidiy fotoelementlar tayyorlashda ishlatiladi.Nur ta'sirida Rb va Cs ning valent elektronlarini oson ajralishi yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantitish imkoniyatini beradi.

Asosiy adabiyotlar:

- 1.Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/
P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина,М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaxov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T.,”Ozbekiston”, 2002.
5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. ”O’zbekiston”, 2003.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия:учеб.для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. H.R. To’xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho’lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo (“Farmasiya “-5720500- bakalavriyat ta’lim yo’nalishi uchun darslik/ O’zR Oliy va o’rta maxsus ta’lim vazirligi.-T.”Nohsir”,2011.520 b.
10. H.R. To’xtaev, « Anorganik kimyo » ma’ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg’ulotlar: farmatsevtika instuti talabalari uchun o’quv qo’llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To’xtaev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar

1. Vodorod.Tabiatdauchrashivaolinishi, fizikaviyvakimyoviyxossalari.
2. Suv va uning fizikaviy va kimyoviy xossalari.Og’ir suv.
3. Vodorod peroksidi, olinishi, xossalari va ishlatilishi.
4. Vodorod peroksidi -oksidlovchi va qaytaruvchi.
5. 1s guruh ishqoriy metallari.
6. II s guruh ishqoriy er metallari. Ularning farmatsiya va tibbiyotdagi ahamiyati.
7. S-blok elementlari va vodorod peroksidi asosida farmakopeyaga kiritilgan dorivor moddalar to’g’risida qisqacha ma’lumot.

10-ma'ruza

3.10. Davriy jadvalning d-blok metallari. Xrom va marganets birikmalari

Ma'ruzaning maqsadi – xrom va marganets birikmalarini xossalari bilan talabalarni tanishtirish. Oksidlanish qaytarilish reaksiyalarini boshqarishni o'rganish.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. Xrom va marganets birikmalarini tabiatda uchrashi.
2. Xrom birikmalari. Xrom(II),(III)(VI) birikmalari. Ularning oksidlovchi va qaytaruvchi xossalari.
3. Marganets birikmalarini olinishi. Marganets (II) birikmalari qaytaruvchi xossalari.
4. Marganets (IV),(VI) birikmalarining oksidlovchi va qaytaruvchi xossalari.
5. Marganets (VII) birikmalarining oksidlovchi xossalari.
6. Xrom va marganets birikmalarining ishlatilishi.

Tayanch so'zlar: xrom, oksidi, gidroksidi, xrom(III) birikmalarining qaytaruvchanlik xossalari, xrom(VI) birikmalarining oksidlovchilik xossalari, marganets, oksidi, gidroksidi, marganets birikmalarining oksidlovchilik va qaytaruvchilik xossalari



Xrom birikmalari

4	5	6	7
Ti	V +4, +5	Cr +6	Mn
Zr	Nb +5	Mo +6	Tc
Hf	Ta +5	W +6	Re

Muhim d-elementlarning olinishi va mineral zahirasi³⁴

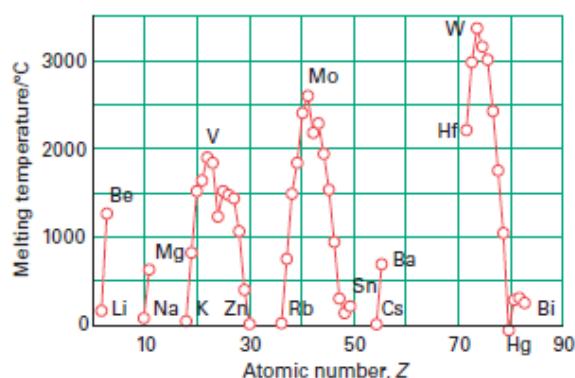
d-elementlarning eng asosiy olinish sxemalari 10.1 jadvalda berilgan. Ularning suyqlanish haroratlari va zichliklariga ko'ra (10.1-10.2 rasmlar) eng yuqori suyqlanish harorati vilframda kuzatiladi. Bu elementlar zichliklari qiymati (10.2-rasm) irridiyda yuqori. Frost diagrammasi bo'yicha xrom birikmalarida barqarorlik [romatlar va dixromatlarda kuzatiladi(10.3-rasm).

Xrom temirli xromtosh holida uchraydi: Cr_2FeO_4 yoki $Fe(CrO_2)_2$. Qo'rg'oshinli qizil ruda $PbCrO_4$. Xromli oxra Cr_2O_3 . Xrom – oq yaltiroq metall, qattiq, mo'rt. U qaytaruvchi, 2 tadan 6 tagacha elektron beradi. Shuning uchun kimyoviy reaksiyalarda sharoitiga qarab +2, +3 va +6 oksidlanish darajasiga ega bo'ladi.

10.1-jadval. D-blok ekementlarining umumiy olinish sxemalari

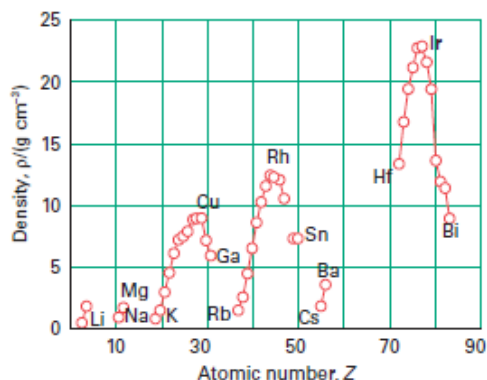
Metal	Principal minerals	Method of recovery	Note
Titanium	Ilmenite, $FeTiO_3$ Rutile, TiO_2	$TiO_2 + 2C + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO$ followed by reduction of $TiCl_4$ with Na or Mg	
Chromium	Chromite, $FeCr_2O_4$	$FeCr_2O_4 + 4C \rightarrow Fe + 2Cr + 4CO$	(a)
Molybdenum	Molybdenite, MoS_2	$2MoS_2 + 7O_2 \rightarrow 2MoO_3 + 4SO_2$ followed by either $MoO_3 + 2Fe \rightarrow Mo + Fe_2O_3$ or $MoO_3 + 3H_2 \rightarrow Mo + 3H_2O$	
Tungsten	Scheelite, $CaWO_4$ Wolframite, $FeMn(WO_4)_2$	$CaWO_4 + 2HCl \rightarrow WO_3 + CaCl_2 + H_2O$ followed by $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$	
Manganese	Pyrolusite, MnO_2	$MnO_2 + 2C \rightarrow Mn + 2CO$	(b)
Iron	Haematite, Fe_2O_3 Magnetite, Fe_3O_4 Limonite, $FeO(OH)$	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$	
Cobalt	CoAsS Smaltite, $CoAs_2$ Linnaeite, Co_3S_4	Byproduct of copper and nickel production	
Nickel	Pentlandite, $(Fe,Ni)_9S_8$	$NiS + O_2 \rightarrow Ni + SO_2$	(c)
Copper	Chalcopyrite, $CuFeS_2$ Chalcocite, Cu_2S	$2CuFeS_2 + 2SiO_2 + 5O_2 \rightarrow 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$	

(a) The Iron–chromium alloy is used directly for stainless steel.
 (b) The reaction is carried out in a blast furnace with Fe_2O_3 to produce alloys.
 (c) NiS is formed by smelting the ore and is then separated by physical processes. NiO is used in a blast furnace with iron oxides to produce steel. Nickel is purified by electrolysis or the Mond process via $Ni(CO)_4$. Box 22.1.

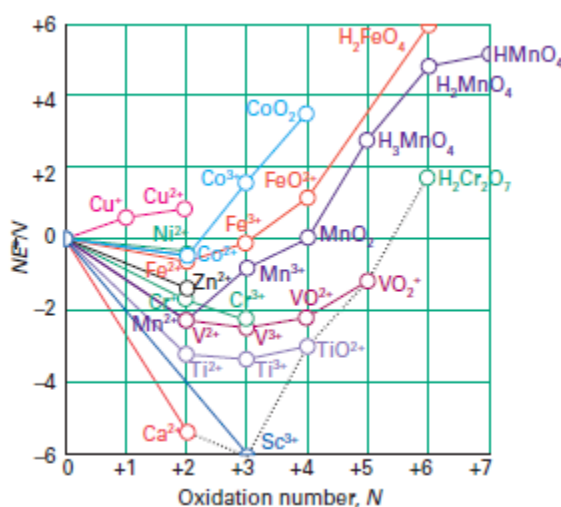


10.1 rasm. 1-15 guruh metallarining suyuqlanish haroratlari

³⁴ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 449-502.



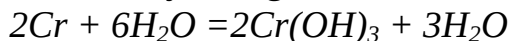
1.2 rasm. 1-15 guruh metallarining zichliklari



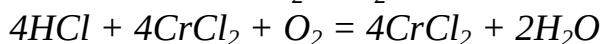
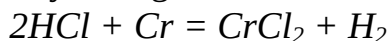
10.3-rasm. D- elementlarning Frost digrammasi bo'yicha ko'rinishi.

Xrom birikmalari³⁵

Xrom kislorod bilan xona temperaturasida oksidlanmaydi. Ftor bilan oson reaksiyaga kirishadi. Temperatura ta'sirida oltingugurt, kremniy va brom bilan ta'sirlashadi. Maydalangan holda suvni parchalaydi.



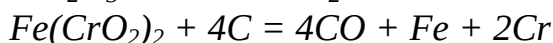
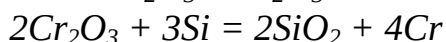
Suyultirilgan HCl da erib va H_2SO_4 da erib, xrom +3 tuzlariga aylanadi:



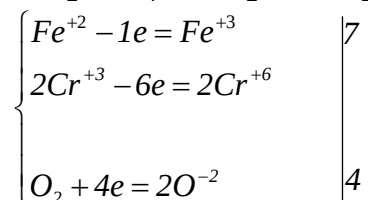
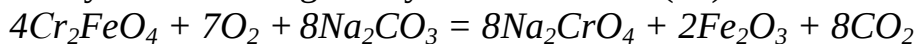
HNO_3 , zar suvida (1:3 HNO_3 va HCl) oddiy temperaturada zar suvini passivlashtiradi. Lekin HCl da uzoq vaqt qaynatilsa vodorod ajraladi. Keyin bu reaksiya sovuqda ham davom etadi. Passivlangan xrom o'zini nodir metallga o'xshab tutadi,

³⁵ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

Xromning olinishi. Sof metallni alyuminlotermiya usuli bilan olish mumkin.



Laboratoriyada xrom olish uchun temir xromitdan dastlab xrom (III)- oksid olinadi. Buning uchun xromli temirtosh kislorod va soda bilan suyuqlantiriladi. Keyin natriy xromatdan uglerod yordamida xrom (III)-oksidi olinadi.



Texnikada ishlatilishi. Po'lat ishlab chiqarish sanoati xrom ishlatiladigan 1-2% Cr tutgan po'latlarqattiq va mustahkam bo'ladi. Po'latda 12% xrom bo'lganda zanglamaydigan po'lat hosil bo'ladi. Xrom metal buyumlarni qoplashda ishlatiladi. Masalan, el –tiral, nixrom, xromal.

Terichilik sanoatida xrom tuzlaridan pishiq xromli terilar olishda ishlatiladi. Cr^{3+} birikmalari barqaror.

Ishqoriy muhitda $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+}$

Cr^{3+} – yashil va ko'k binafsha

Cr^{6+} – sariq (xromatlar)

Cr^{6+} – jigarrang (bixromat)

CrO – qora kukun

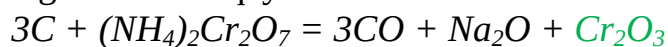
$Cr(OH)_2$ – sariq rangli

$CrCl_2$ – rangsiz kristall suvda eriydi.

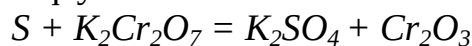
Cr_2O_3 – xromli oxra, yashil rangli kukun $t=1900^{\circ}C$

1. Tajriba. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$

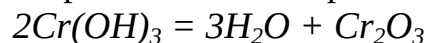
2. Uglerod bilan qaytarish:



3. S qaytarish:

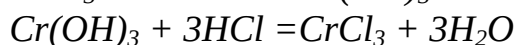
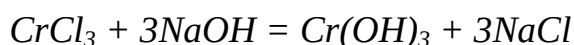


4. Temperatura ta'sirida parchalanish:



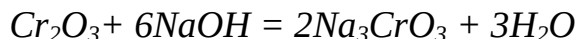
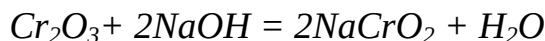
5. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = N_2 + 4H_2O + Cr_2O_3$

Xrom (III) – oksidini soda yoki ishqorlar bilan suyuqlantirish natijasida meta- va ortoxromatlar hosil bo'ladi.

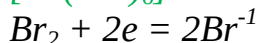
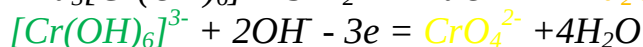


$HCrO_2$ – metoxromitlar

H_3CrO_3 – ortoxromitlar



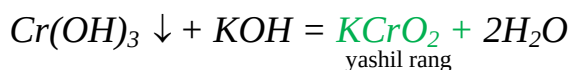
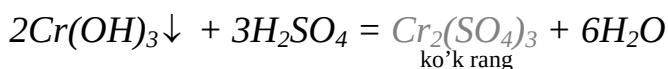
Xrom (III) gidroksidi kuchli oksidlovchilar ta'sirida ishqoriy muhitda Cr^{+6} birikmalariga o'tadi.



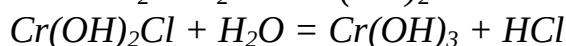
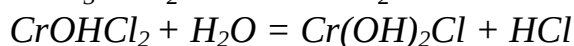
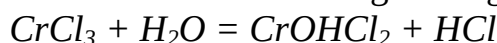
$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ o'rniga $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ni olish mumkin

Xrom birikmalaridan Cr^{+3} kationi ko'k rangli xrom (III) sulfat, xrom (III) nitrat, xrom (III) xlorid, xrom (III) anion holda bo'lsa, yashil rangli bo'ladi. Masalan, natriy xromit, kaliy xromit.

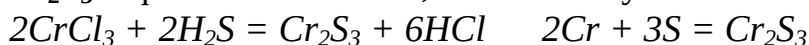
Tajriba: Kaliy xromli achchiqtosh yoki kvaosga oz miqdorda ishqor qo'shamiz.



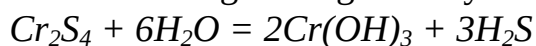
III valentli xrom tuzlari gidrolizga uchraydi.



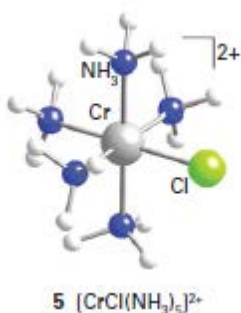
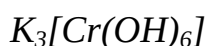
Cr_2S_3 – qora kristall modda, suvda erimaydi.



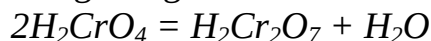
Bu tuz kuchli gidrolizga uchraydi va to'la gidroliz sodir bo'ladi.



Xrom (III) birikmalarining koordinatsion soni 6 ga teng komplekslar hosil qiladi(5).

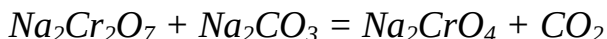
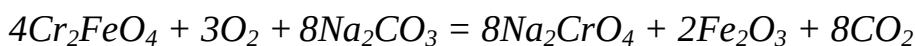


Xrom (VI) oksidi, xromat kislotasining angidridi – to'q qizil rangli ignasimon kristallga ega. Suvda oson eriydi. Bunda xromat kislotasi hosil bo'ladi. Xromat angidridga xromat kislota va dixromat kislota to'g'ri keladi.

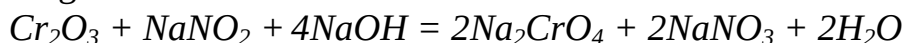


Suyultirish ortishi bilan muvozanat H_2CrO_4 tarafiga qarab suriladi.

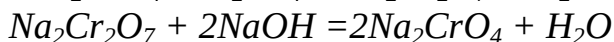
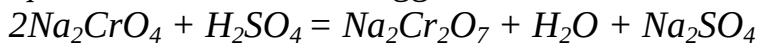
Xrom (VI) oksidi zaharli. Natriyli yoki kaliyli xromat texnikada xromli temirtoshni soda, potash yoki ohak bilan kuydirib olinadi.



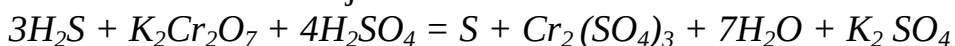
Tajriba. Agar xrom (III) oksidiga ishqor va oksidlovchi qo'shilsa, xromatlarga o'tadi:



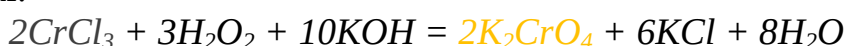
Agar natriy xromatga kislota qo'shilsa, muvozanat chapgs suriladi. Agar ishqor qo'shilsa, muvozanat o'ngga suriladi.



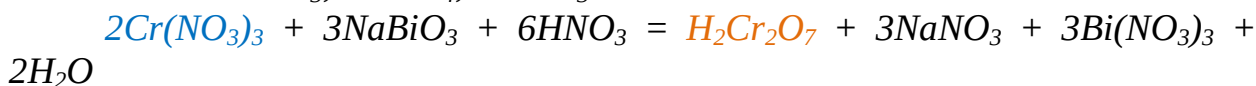
Xromat kislota tuzlari juda kuchli oksidlovchilar.



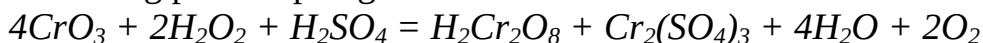
Xromatlar xromning (III) valentli tuzlarini ishqoriy sharoitda oksidlab oson olinadi:



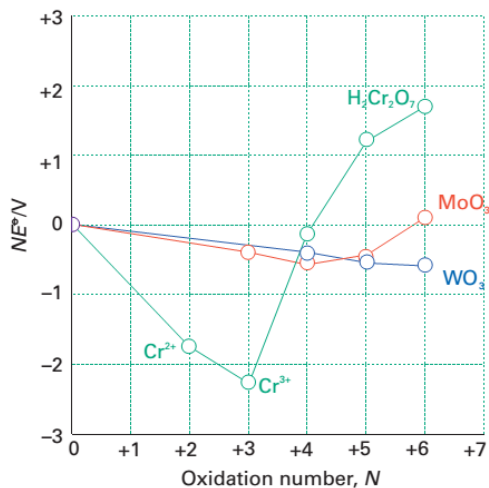
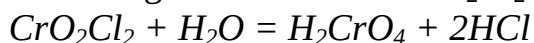
Bixromatlar olish uchun xrom (III) valentli tuzlarini kislotali muhitda kuchli oksidlovchilar KClO_3 , KMnO_4 , NaBiO_3 .



Xromning periks tipidagi birikmalari ma'lum. Ular nad kislotalar deyiladi.



Xromning birikmalaridan CrO_2Cl_2 qizil qo'ng'ir rangli suyuqlik.

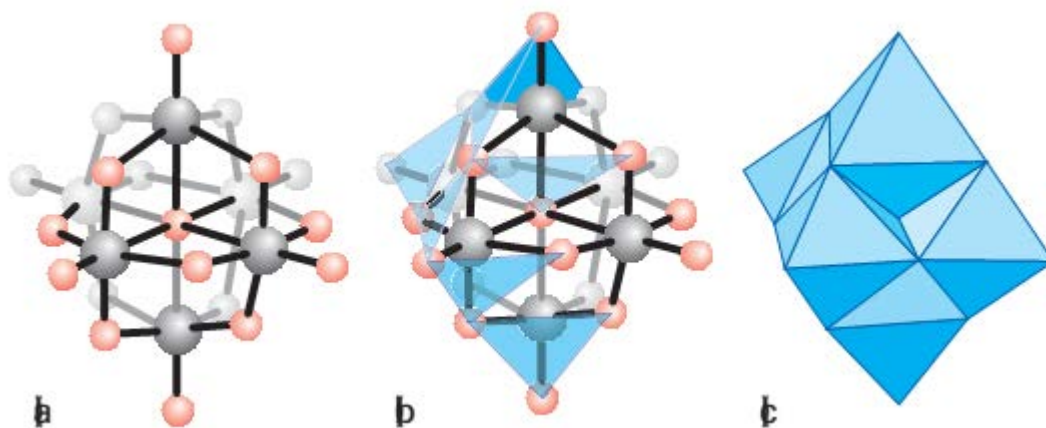


10.4-rasm. Xrom guruhi elementlari uchun Frost diagrammasi.

Rasmga ko'ra MoO_3 va WO_3 potensiallari qiymatlari $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ qiymatidan ancha pastda, bu ularning barqarorligi uyqori, lekin oksidlovchilik qiymati ozligini ko'rsatadi(10.4-rasm).

Qo'llanilishi. Kaliy dixromat terichilik, tekstil, lak bo'yoq va farmatsevtika sanoatida ishlatiladi. Qo'rg'oshin xromat sariq bo'yoq tayyorlashda ishlatiladi. Kaliy

dixromat va konsentrlangan sulfat kislota tehg miqdorda aralashtirilsa, xrompik deyiladi. Bu aralashma bilan kimyoviy idishlarni yuviladi.



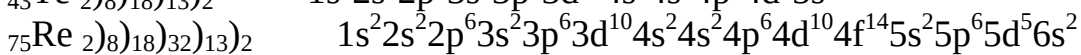
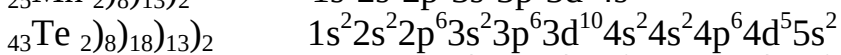
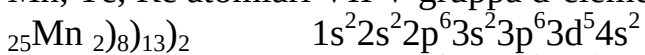
10.5- rasm. Volfram va molibdenning geteropolioksianion turdagi birikmalari ntuzilishi($\text{Mo}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$).

Mo va W geteropoloksianionlar (10.5-rasm) ko'p uchraydi. Bu komplekslar o'ziga xos ko'k rangga bo'yalgan bo'ladi.

Marganes birikmalari

(Mn) marganes, (Te) texnetsiy, (Re) reniy

Mn, Te, Re atomlari VII V grupp d-elementlarini tashkil etadi.

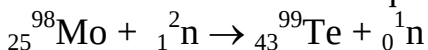


Hamma atomlar eng chetki kvant qavatda 2 tadan s-elektronlarga ega. Chetdan 2-chi kvant qavatda 5ta d-elektronlar bor. Shuning uchun ham Mn, Te, Re ni maksimal valentligi +7.

Mn gruppachasidagi elementlar ichida eng katta ahamiyatga bo'lgani Mn ning o'zidir.

Re-1925 yil ochilgan nodir element, uning mavjudligini 1871 yil D. I.

Mendeleyev oldindan aytgan. Te-1937 yil sun'iy yo'l bilan olingan, Mo ni deytronlar bilan bombardimon qilish natijasida olingan.



Marganes. 1808 yil ingliz olimi Djon tomonidan toza holda olingan. U yer sharini 0,1% tashkil etadi. Bu mineral holida: piroluzit - MnO_2 , braunit- Mn_2O_3 , gausmanit Mn_3O_4 , manganit- $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}$, MnSO_3 , gauerit- MnS_2 , mangan yaltirog'I – MnS

Marganes qattiq, mo'rt kumushsimon, oq, yaltiroq metall. $d=7,44$, $t_{\text{pl}}=1245^\circ\text{C}$

Marganes 4 ta allotropik modifikatsiyada uchraydi.

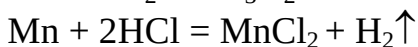
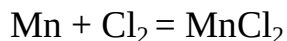
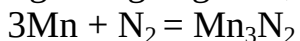
α -Mn, 727°C gacha barqaror.

β -Mn 1101°C (bu 2-la modifikatsiyalar ham alyuminotermiya usuli bilan olinadi. U mo'rtligi va qattiqligi bilan xarakterlanadi).

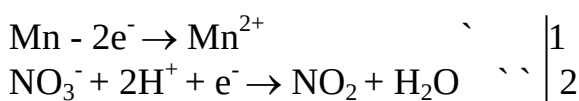
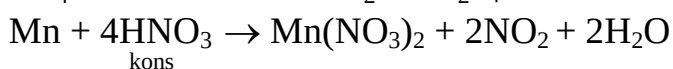
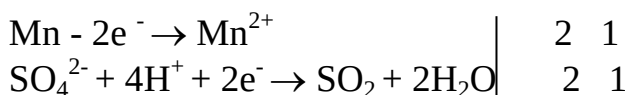
γ -Mn 1101 - 1137°C temperaturada mavjud.

τ -Mn 1137°C temperaturada hosil bo'ladi.

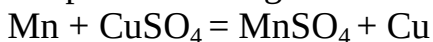
Kimyoviy xossalari: Odatdagi temperaturada barqaror. Maydalangan holda u oson oksidlanadi. Al, Sb, Cu bilan ferromagnitli qotishmalar hosil qiladi. Qizdirilganda galogenlar, S, N,P,C,Si bilan birikadi.



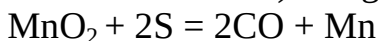
Qizdirilganda suvni parchalaydi. Konsentrik H_2SO_4 , HNO_3 bilan xona temperaturasida ta'sirlashmaydi.



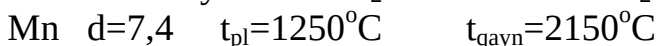
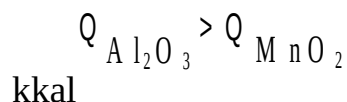
Ko'p metallarning tuzlari va oksidlaridan Mn ularni qaytaradi.



Olinish usullari: 1) Marganes oksidini uglerod bilan qaytarish orqali:



1) Alyuminotermiya metodi: $3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} = 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn} + 391$



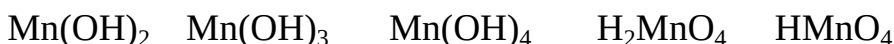
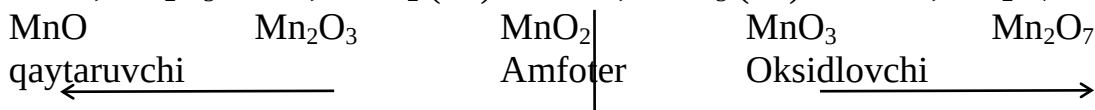
3) Mn tuzlari suvli eritmalarini elektrolizi orqali:



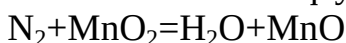
Qo'llanishi: Tarkibida Mn saqlaydigan po'latlar temir yo'l strelkalari, o'q o'tmaydigan tank korpuslari qurishda ishlatiladi. Uni asosida elektr o'tkazuvchanligi kam manganat qotishmasi olinadi. (12% Mn, 84% Su, 4% Ni).

Oz miqdorda Mn Al qotishmalariga qo'shiladi. U oz miqdorda tuproqda bo'ladi. Mineral suvlarda, o'simlik va tirik organizmlarda bo'ladi.

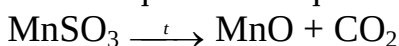
Marganes birikmalari: Kislorod bilan quydagi birikmalari ma'lum: MnO (II) asosli, Mn_2O_3 asosli, MnO_2 (IV) amfoter, MnO_3 (VI) kislotali, Mn_2O_7 kislotali,



Marganes (II) oksidi MnO - yashil poroshok, suvda erimaydi. Yuqori oksidlarini vodorod bilan qaytarish orqali olinadi.

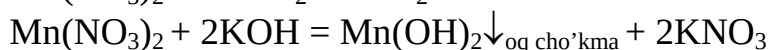
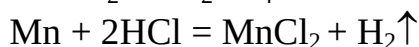


tuzlarni qizdirish orqali:

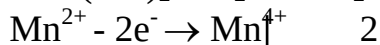
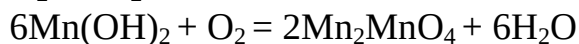
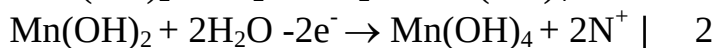
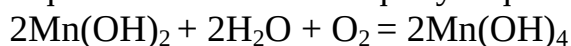




Marganes (II) tuzlari pushti rangli, lekin eritmalari rangsiz.

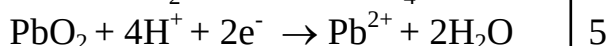
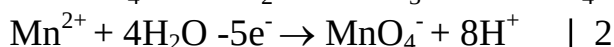
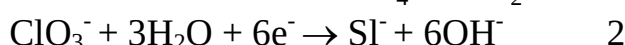
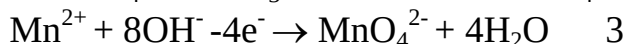


Oq cho'kma oksidlanib qorayib qoladi.



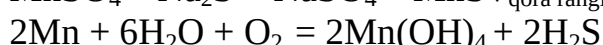
Yuqorida keltirilgan reaksiyalar $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ni beqarorligini ko'rsatadi.

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida Mn^{2+} birikmalari qaytaruvchilik xossasini namoyon qiladi.

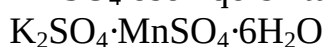


MnCl_2 - gazlamalarni jigar rangga bo'yash uchun ishlatiladi.

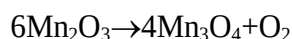
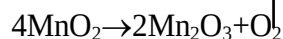
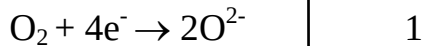
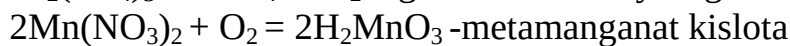
MnS

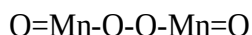
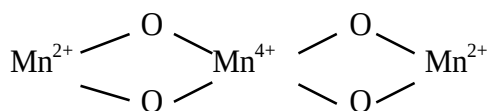


MnSO_4 oson qo'sh tuzlar hosil qiladi.



$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{MnSO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ gazmollarni bo'yashga ishlatiladi.





Mn_2O_3 -qora rangli



$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -manganit



(IV)-marganes birikmalari.

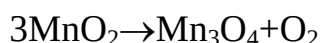
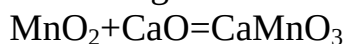
$\text{Mn}(\text{OH})_4$ -amfoter modda, ular birikmalari 2-ga bo'linadi.

I-gruppa Mn^{4+} birikmalari. Ular 3 valentli marganes birikmalaridan beqarorroq. Eng barqarori $\text{Mn}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_4$ va disulfid MnS_2 -gausrit.

Marganesning kompleks birikmalari ancha barqaror.



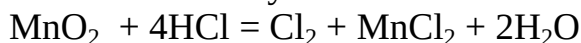
MnO_2 -qora rangli, amfoter oksid. Suvda erimaydi, qizitilmasa ko'p kislotalar ta'siriga chidamli.



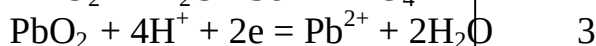
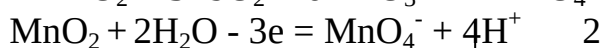
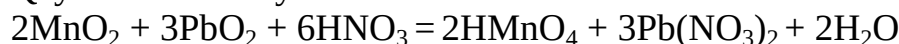
2-gruppga orto va metamarganes kislotalarining H_2MnO_4 , H_2MnO_3 tuzlari kiradi. Bu kislotalar erkin holda ajratilmagan.



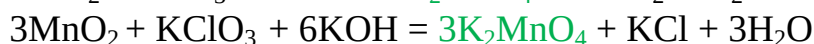
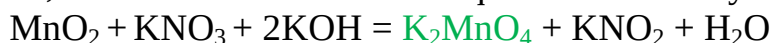
Oksidlanish reaksiyalari:



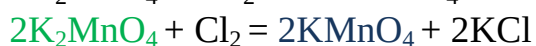
Qaytarilish reaksiyalari:



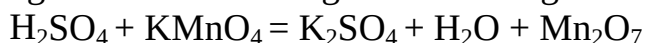
Mn^{+5} birikmalari. Bu oksidga hech qanaqa kislota to'g'ri kelmaydi. H_3MnO_4 beqaror va mavjud emas, shu paytgacha olinmagan. Bu kislotaning tuzlari Na_3MnO_4 va KMnO_4 olingan. Mn^{+6} birikmalari. MnO_3 va N_2MnO_4 erkin holda olinmagan, ular beqaror. Manganatlar metall holidagi, yoki marganes oksidlari, tuzlarini kislorod bilan ishqor ishtirokida suyuqlantirib olinadi.



Neytral va kislotali muhitda disproportsiylanish reaksiyasi ketadi.



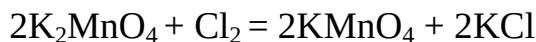
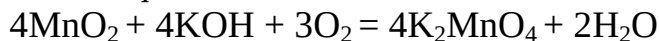
Mn^{+7} birikmalari. Marganes angidridi yoki marganes (VII) oksidi permanganat kislota tuzlariga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirib olinadi.



Agar kristallik kaliy permanganatga 2-4 tomchi kons. sulfat kislota qo'shib, shisha tayoqcha bilan aralashtirilsa va bu tayoqcha efir yoki spirt bilan

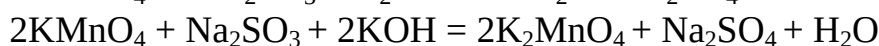
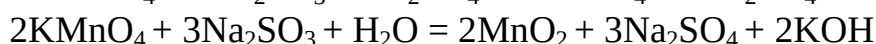
ho'llangan paxtaga tegizilsa u darhol o'z-o'zidan alanga berib yonib ketadi. Marganes (VII) oksidi qo'ng'ir yashil rangli moysimon suyuqlik. Juda kuchli oksidlovchi. Ko'p yonadigan moddalar qog'oz, spirt, efir bu oksidga tegishi bilan o'z-o'zidan yonib ketadi.

Texnikada kaliy permanganatning olinishi. Marganes (IV) oksidiga KOH bilan kislorod qo'shib olinadi.



Texnikada KMnO_4 organik moddalarni oksidlovchi agent sifatida ishlatiladi. Shuningdek jun, kiyimlarni oqlashda ham ishlatiladi. Permanganat bilan oksidlash sharoitga qarab har xil ketadi.

permanganatning oksidlovchilik xossalari:



Bu yerda natriy sulfit o'rniga kaliy yodid, natriy tiosulfat yoki istalgan boshqa qaytaruvchi olish mumkin.

Texnetsiy va reniy to'g'risida qisqacha ma'lumot

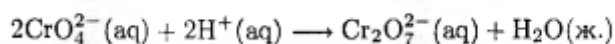
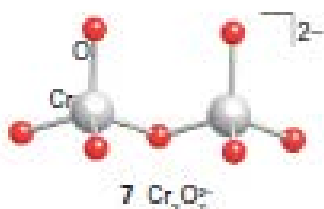
Reniy 1925 yilda ochilgan. SiPeS_4 minerali holida uchraydi. Texnetsiy 1937 yilda radioaktiv holda olingan. Reniyning oksidi ma'lum. Reniy (III) oksidi qora rangli. ReO_2 qora rangli. ReO_3 qizil rangli. R_2O_7 sariq rangli. Eng barqaror oksidi reniy (VII) oksidi va perrenat kislotasi. Texnetsiy ko'p xossalari bilan reniyga o'xshash.

Meditsina va tibbiyotdagi ahamiyati

Kaliy permanganat to'q qizil rangli eritma hosil qiladigan kristall qattiq modda. Davlat farmakopeyasiga kiritilgan. Odatda tashqaridan surish uchun ishlatiladi. Dezinfektsiya qiluvchi va kuchli oksidlovchi modda.

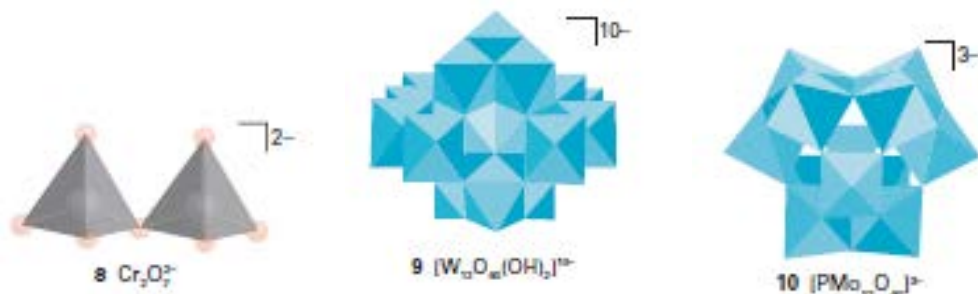
Polioksometallatlar³⁶

Poliosometallatlar – bu oksoanionlar, tarkibida bittadan ortiq metallat tutadi. pH kichik bo'lganda oksoligandlar protonlashganda suv molekulasini hosil bo'ladi, u markaziy atomdan ajralibmonoyadroli okso metallar hosil bo'lishiga olib keladi. Keng ma'lum bo'lgan misol, bu sariq xromatning zarg'aldoq dixromatga aylanishi misol bo'ladi.



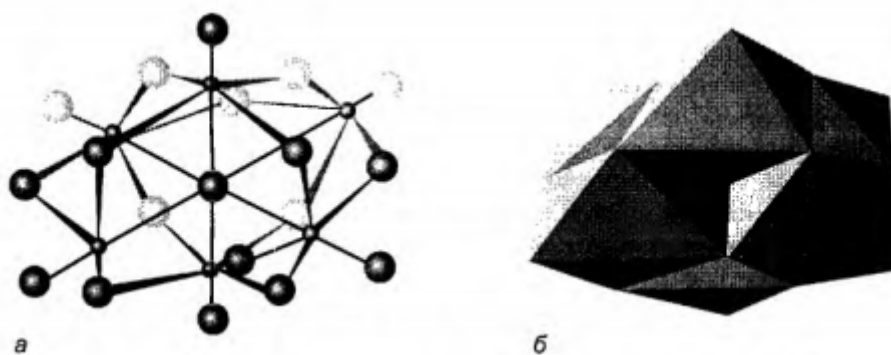
³⁶ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.

Kuchli kislotali muhitda uzun zanjirlar hosil bo'ladi xrom(VI) birikmalari kislorod ko'priklari orqali ulanadi. Cr(VI) kislorodli tetraedrlar faqat cho'qqilar orqali birlashishi : qirralar va chetlar markaiiy atomlarning bir-biriga yaqinlanishiga sabab bo'lishi mumkin(7). 4-d va 5-d elementlar 5 va 6 koordinasion birikmalar hosil qilishi mumkin, ular qirralar va chetlari bilan bog'lanishlar hosil qiladi.



10.6-rasm. Dixromat, poliwolframmat va polimolibdat ionlarining tuzilishi

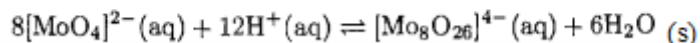
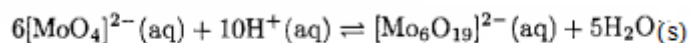
Polioksometallarni poliedrlar holatida ko'rsatish ancha qulay, bunda metall atomlari markazda yotadi, kislorod bo'lsa qirralarda joylashgan. Masalan, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ioni tradision (8) va poliedrlar holatida (9-10) ko'rsatish mumkin. Xuddi shunga o'xshash M_6O_{19} quyidagi ionlarga $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ionlarining strukurasi berilgan. Bu ionlarning oxirida O atomi turadi, ular har bir atomdan tashqariga yo'nalgan va ikki xil kislorodni ko'priqli birikmalari M-O-M va I ta «geperkoordinasiyalshgan» kislorod atomi, struktura markazida va oltita metall atomlariga tegishli bo'ladi. Boshqacha usulda belgilshda bu struktura 6 ta oktaedr MO_6 dan iborat, ularning har biri to'rtta qo'shni bilan chegaraga ega. Simmetriya jihatidan M_6O_{19} O_h nuqtalar guruhiga tegishli bo'ladi(10.6-rasm).



10.6 rasm. $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ ioning tuzilishi: a) tradision tuzilish; b) poliedrlar tipdagi tuzulish (6 ta oktaedr, qirralarda qoshilib qolgan).

Polioksometallning boshqa turi $[\text{W}_{12}\text{O}_{40}(\text{OH})_2]^{10-}$ (14) hisoblanib u protonlashgan. Polioksometallarga protonlar ko'chishi xarakterli ular bir paytni ozida ham kondensasiyalanishi va ham dissotsilanishi mumkin.

Polioksoanionlar juda e'tibor bilan eritma konsentrasiyasi va pHni tanlash orqali olinadi. Polioksivolframmatlar polioksimolibdatlar oddiy molibdat va volframatlarni kislotalash bilan olinishi mumkin.



Poloksomolibdat va poliooksovolframatlardan tashqari katta sinf birikmalari geteropoliokso metall birikmalar ham bor, ular molibden va volframdan tashqari fosfor, mishyak va boshqa atomlar tutadi. Misol uchun. $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, tarkibida teraedr PO_4^{3-} ioni saqlaydi, kislorod atomi MoO_6 (15) ni oktaedrik o'rab turadi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar

1. Xromning tabiatda uchrashi;
2. Xromning olinishi;
3. Xromning oksidlari;
4. Xromning 2,3,6 valentli birikmalari.
5. 3 valentli xromning qaytaruvchanlik xossalari;
6. 6 valentli xromning oksidlovchilik xossalari;
7. Xrom va uning birikmalarini ishlatilishi.

11- MA'RUZA

3.11. 8-10 guruh elementlari. Temir, kobalt va nikel guruhlari

Ma'ruzaning maqsadi: 8-10 guruh elementlari misolida va ularning birikmalari asosida bu guruh elementlari bilan talabalarni tanishtirish. 8-10 guruh elementlarining tibbiyotdagi o'rnini ko'rsatish.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. 8-10 guruh elementlarining umumiy tasnifi.
2. Temir, kobalt va nikelning atom tuzilishi, fizikaviy va kimyoviy xossalari.
3. Qotishmalari. Cho'yan va po'lat ishlab-chiqarish (mustaqil o'qish uchun).
4. Temirni kislotalarga ta'siri.
5. Temirning II va III valentli birikmalari. Temir(II) qaytaruvchi va temir (III) oksidlovchi.

6. Temirning VI va VIII valentli birikmalari.
7. Temir, kobalt va nikelning tibbiyotdagi ahamiyati.
8. Temirning kompleks birikmalari.

Tayanch so'zlar: temir, kobalt, nikel, oksidlari va gidroksidlari, temir olinishi, temirning kompleks birikmalari.

8-10 guruh elementlari*. Temir, kobalt va nikel, ularning birikmalari

8-10 guruh elementlari o'z ichiga uch triada elementlarini oladi. 1 triada temir, kobalt va nikel kirib, 2 triadaga ruteniy, rodii va palladii kiradi. 3 triada elementlari bo'lsa o'z ichiga osmiy iridii va platinani oladi.

Bu guruh elementlarining tashqi qavatida 2 tadan elektron bor. Tashqaridan ikkinchi qavatda 6 tadan elektron bo'lib ularning tashqi qavatida 8 tadan elektron eng ko'pi bilan almasha oladi. Bunda 3d qavat ham ishtirok etadi.

8-10 guruh elementlari ichida temir, kobalt va nikelning xossalari o'xshashlik kuzatiladi.



Temir. Tabiatda uchrashi

Temir eng ko'p tarqalgan kimyoviy elementlardan biri hisoblanadi. Uning yer qobig'idagi miqdori 5% (massa) ga boradi. U tuproq, har xil minerallar, gemoglobin, xlorofil tarkibida bo'ladi. Temirni kometalarda, saturn xalqasida va quyoshda borligi aniqlangan. Temir erkin holda meteoritlar tarkibida uchraydi.

Temirning eng muhim rudalari

Magnitli temirtosh yoki magnetit Fe_3O_4 , bunda temirning miqdori 73 % ga boradi.

Qizil temirtosh - Fe_2O_3 (60%) va qo'ng'ir temirtosh - $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (60%). Temir shpatlari ham ma'lum.

Fizik xossalari. Kimyoviy toza temir oq kumushsimon metall. U alyuminiydan bir oz qattiqroq. Oltin va kumushga nisbatan yumshoq. Agar motorni yakori toza temirdan yasalsa uning quvvati kremniyli temirga qaraganda 2 marta ortishi aniqlangan.

Temirni to'rtta allotropik shakl o'zgarishlari ma'lum. Bularga alfa, betta va gamma temirlar kiradi. Alfa temir 769°C gacha, betta temir esa 910°C gacha, gamma temir 1400°C va sigma (4 shakl o'zgarish) 1510°C gacha mavjud. Agar temir tarkibida C, Si? Mn bo'lsa ular aralash holda bo'ladi.

Toza temir suyuqlanish temperaturasi 1539°C lekin 600°C da yumshoq bo'lib qoladi. 1000°C da sim qilib cho'zilishi va bir-biriga ulanishi mumkin. Fe birikmalari uchun frost diagrammasi Fe^{+3} oksidlovchilik xossasi yuqoriligini ko'rsatmoqda (11.1-rasm). 11.2-rasmda piritning struktura tuzilishi ko'rsatilgan.

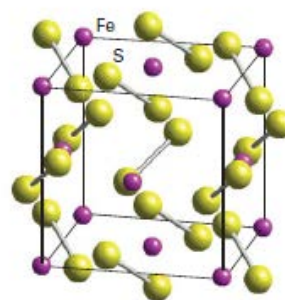
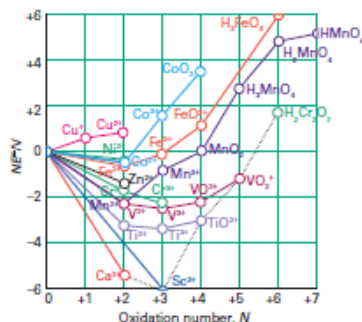


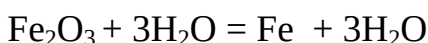
Figure 19.15 The structure of pyrite, FeS_2 .

11.1-rasm. Temir birikmalari uchun Frost diagrammasi.

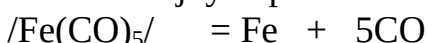
11.2-rasm. Piritning struktura tuzilish³⁷.

Olinish usullari. 1. Laboratoriya sharoitida temir uning tuzlarini eritmalarini elektroliz qilib olinishi mumkin. Buning uchun temir(II) yoki temir (III) xlorid eritmasi elektroliz qilinadi. Agar elektroliz oddiy sharoitda o'trazilsa, olingan temir tarkibida ko'p vodorod eriydi. Jarayonni yuqori temperaturada olib borib katodda temirni toza qavatini hosil qilish mumkin. Bunda ularni tarkibida vodorod bo'lmaydi.

2. Temir oksididan vodorod bilan qaytarib:



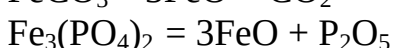
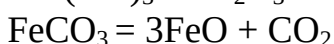
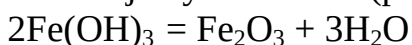
3. Havosiz joyda pentakarbonil temirni qizdirish orqali:



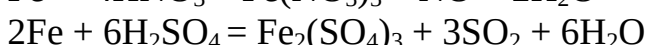
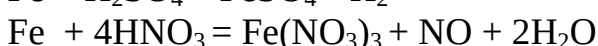
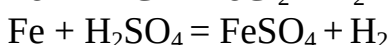
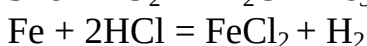
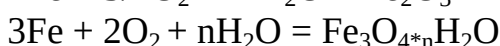
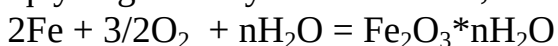
Texnikada Fe rudalarini suyuqlantirish orqali olinishi mumkin. Bunda cho'yan hosil bo'ladi. Uning suyuqlanish temperaturasi 1100°C .

Cho'yan tarkibida 95% temir, 3% kremniy va 2,5 % marganes bo'ladi. Domna jarayoni po'lat va cho'yan olish mustaqil o'qish uchun beriladi.

Domna jarayonida ruda(piritni) yonishi sodir bo'ladi.

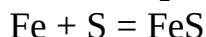
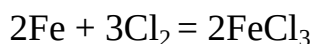


Kimyoviy xossalari. Namlangan havoda temir tez qorayib qoladi. Buning sababi temirning bo'sh joylari ko'p. Lekin temirning sirti uni qorayishdan saqlaydi. Suvda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi;



100 %li konsentrlangan sulfat kislota temirni passivlashtiradi. Yuqori konsentrasiyali nitrat kislota ham temirni passivlashtiradi.

³⁷ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 449-502.

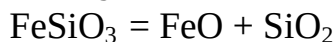
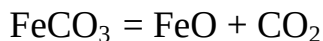


Azot va fosfor fosidlar, nitridlar hosil qiladi: Fe_2N , Fe_3S , Fe_3R , Fe_2P .

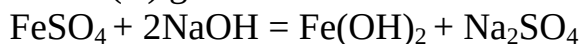
Temir vodorod bilan gidridlar hosil qiladi. Bular quyidagilar FeN , FeN_2 , FeN_3 va FeN_6 gidridlar hosil bo'ladi.

II valentli temir birikmalari

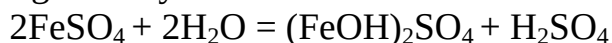
Bu birikmalarni olish uchun:



Temir (II) gidroksidini olish uchun:

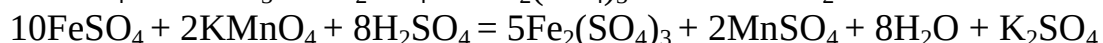
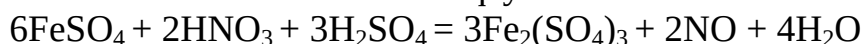


Fe(OH)_2 kislotalar va sirka kislotada eriydi. Temir (II) gidroksid tez qorayadi va oxiri qo'ng'ir rangli temir (III) gidroksidga aylanadi. Temir (II) tuzlari oson gidrolizga uchraydi.



Temir kuporosi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

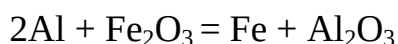
Temir sulfatni suvli eritmaları qaytaruvchi sifatida ishlatiladi.



Laboriyada Mor tuzi ko'p qo'llaniladi: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$

FeSO_4 zaharli gazlarni ushlab qolish uchun ishlatiladi. Temirning (II) valentli ko'p tuzlari ma'lum.

Temirning (III) valentli birikmalari. Temir (III) oksidi temirli surik, mumiya, oxra bo'yoq sifatida ishlatishi ma'lum. Termitli aralashma bu alyuminiy va temir (III) oksidining aralashmasi, bu aralashmadan relslarni payvand qilishda, aviabombalar tayyorlashda ishlatiladi. Bu aralashma portlashidan ko'p energiya chiqadi:

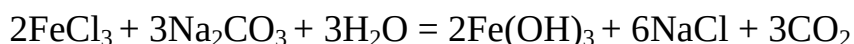


Fe(OH)_3 amfoter xossaga ega, lekin ishqorlarda kam eriydi. Temir (III) ko'p tuzlar hosil qiladi.

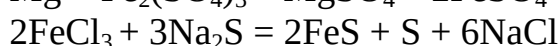
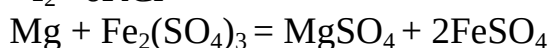
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ achchiqtosh deyiladi.

Temir (III) ga H_3FeO_3 va HFeO_2 ma'lum.

FeSO_4 tuzlari oson gidrolizga uchraydi. Soda ishtirokida to'la gidroliz sodir bo'ladi:



Fe^{3+} kislotalarda erib oksidlovchi xossasini namoyon etadi: $\text{FeCl}_3 + 6\text{KI} = 2\text{FeI}_2 + \text{I}_2 + 6\text{KCl}$



Tibbiyotda FeCl_3 qon to'xtatuvchi modda sifatida ishlatilishi ma'lum. Bu tuz ishqoriy metallar xloridlari bilan qo'sh tuzlar hosil qiladi. Na/FeCl_4 , $\text{Na}_3/\text{FeCl}_6$

Muhim birikmalardan FeS_2 pirit hisoblanadi.

Pirit ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi.

$\text{FeS}_2 + \text{FeS}_2 = 2\text{FeS} + 2\text{S}$ bu reaksiyadan oltingugurt olishda ishlatiladi.

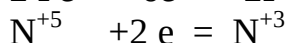
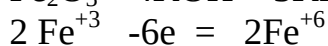
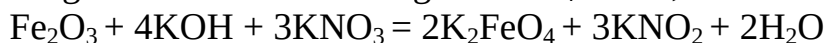
Pirit disproporsionalanish reaksiyasiga kirishadi:



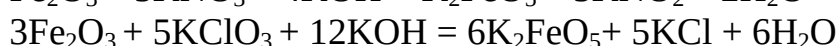
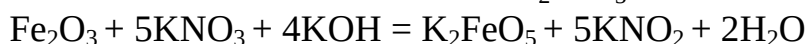
906⁰C da temir karbidlar hosil qiladi. Fe₃C.

Temir SO bilan pentakarbonil turdagi kompleks hosil qiladi / Fe(SO)₅/.

Temirning oksidlanish darajasi +6 va +8 bo'lgan birikmlari. H₂FeO₄ kislotaning tuzlari ma'lum. Bularga BaFeO₄ kiradi, bu oksidlovchi.

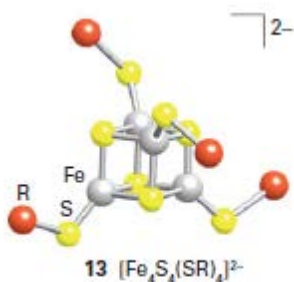
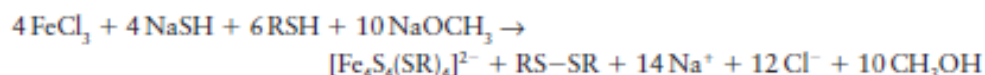


Nad temir kislotasi ham ma'lum N₂FeO₅:



Temirning juda ko'p kompleks birikmalari ma'lum. Temirning polisulfidlari strukturasi(13) ko'rsatilgan.

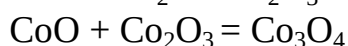
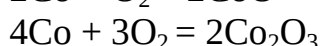
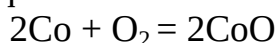
Bularga kaliy gesasianoferrat K₄/Fe(SN)₆/, yoki kaliy gekasianoferrat(III) K₃/Fe(SN)/, /Fe(NH₃)₆/ Cl₃ geksaamminferrum (III) xlorid.



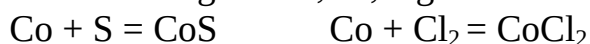
KOBALT VA UNING BIRIKMALARI³⁸

Tabiatda kobalt yaltirog'i - CoAs₂S₂ smolatit minerali holida yoki kobalt yaltirog'i holatida uchraydi. Bundan tashqari NiAsS holida ham uchraydi.

Tashqi ko'rinishi jihatidan temirga o'xshash, yaltiroq, kul rang metall. Kobalt yaxshi cho'ziladi va bug'lalanadi. Vodorodni o'ziga oson yutadi. CoN₂ hosil qiladi. Qizdirilganda oson oksidlanib 1000⁰ C da kobalt II va III oksidini hosil qiladi.



Nam bo'lmaganda S, Cl, Vg bilan reaksiyaga kirishmaydi.



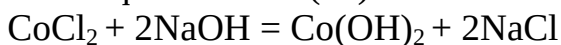
Yuqori temperaturada R, As(CoAs₂) va Si bilan (Co₂Si dan CoSi gacha) S bilan (CoS₃) karbidlar hosil qiladi.

³⁸ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

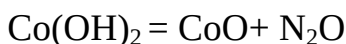
Kobalt mineral kislotalarda yomon eriydi. Konsentrlangan nitrat kislota bilan passivlashadi.



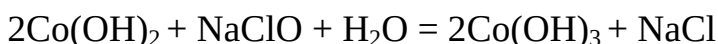
Kobalt asosan issiqqa chidamli va pishiq materiallar olishda ishlatiladi. Co (II) tuzlari beqaror u oson (III) valentli birikmalarga o'tadi.



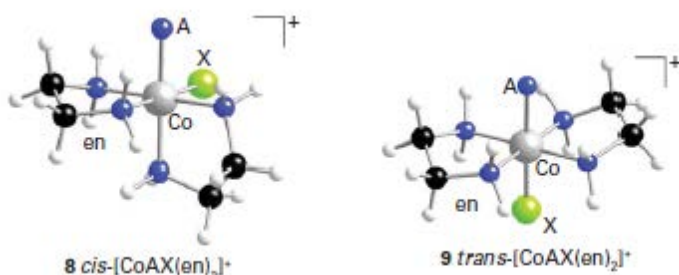
ko'k pushti rangli



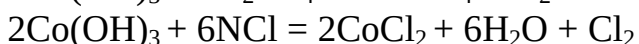
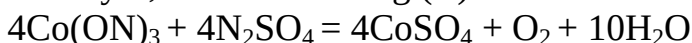
Co(OH)₂ havoda qiyinchilik bilan oksidlanadi. NaClO oksidlanishni tezlashtiradi.



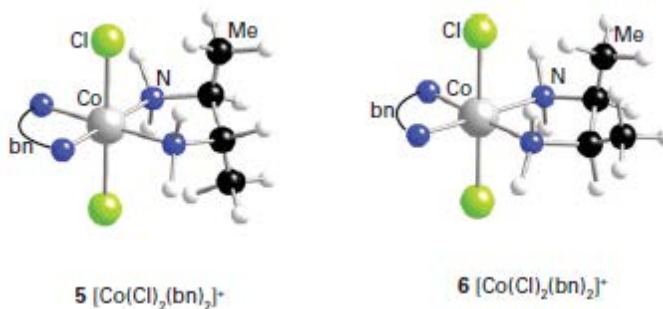
Kobalt(II)ning etilendiaminli cis-va trans komplekslarini fazoviy tuzilishi(8-9):



Co(OH)₃ ga kislorod saqlovchi kislotalar qo'shilganda kobalt (III) tuzlari hosil bo'lmaydi, balki kobaltning (II) valentli tuzlari hosil bo'ladi.



Kobaltning bunandiamin bilan komplekslari tuzilishi(5,6).

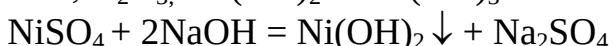
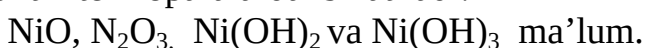


NIKEL VA UNING BIRIKMALARI

Nikel tabiatda kupfernikel NiAs va mishyak nikel yaltirog'i holatida uchraydi NiAsS.

Metallik nikel juda yaltiroq oq kumushsimon metall, juda qattiq, magnitga tortiladi. U juda korroziyaga chidamli. Atmosferada, suvda, kislotalarda va ishqorlarda barqaror.

Nikel qotishmalari juda ko'p ishlatiladi. Nixrom 70% Ni va 20% Cr. Nikel konstantin termoparalarda ishlatiladi.



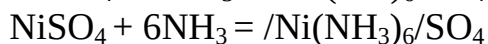
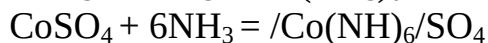
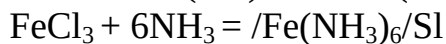
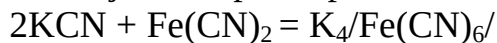
Oqish yashil cho'kma

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ va $\text{Co}(\text{OH})_2$ temir birikmalaridan farq qilib havo kislorodi bilan o'z-o'zidan oksidlanmaydi,



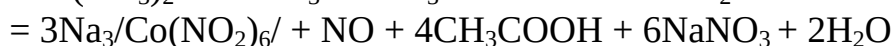
TEMIR GURUHI ELEMENTLARINING KOMPLEKS BIRIKMALARI

Temir juda ko'p kompleks birikmalar hosil qiladi.



Bu birikmalarda kobalt va nikel hamda temirning koordinasion soni 6 ga teng.

Kompleks birikmalar asosida Fisher reaktivi ma'lum:

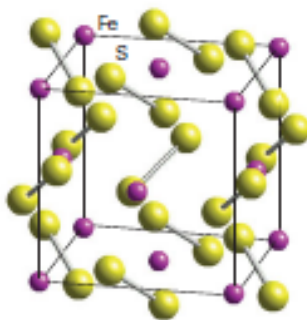


TEMIR, KOBALT VA NIKELNING TIBBIYOTDAGI AHAMIYATI

Temir gemoglobinning tarkibiga kiradi. Gemoglobinda temir miqdori 14,5 % ga boradi. Gemoglobin organizmda 2 ta funksiyani bajaradi. Kislorod tashish va organizmda e tashish.

Organizmga temir yetishmasa anemiya kasalligi boshlanadi. Bunda organizmga qaytarilgan temir beriladi. Masalan feramid. Feramid bu temir hamda nikotin kislotasining kompleks birikmasi bo'lib bu modda bizni institutimizda prof. M.A.Azizov rahbarligida ishlab chirilgan va tibbiyotga joriy etilgan.

Bundan tashqari tibbiyotda FeCl_3 qon to'xtatuvchi modda sifatida ishlatiladi. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ va temir laktati va temir gliseratining ham ishlatilishi ma'lum.



11.3-rasm. FeS_2 piritning strukturasi

Sulfidli komplekslar

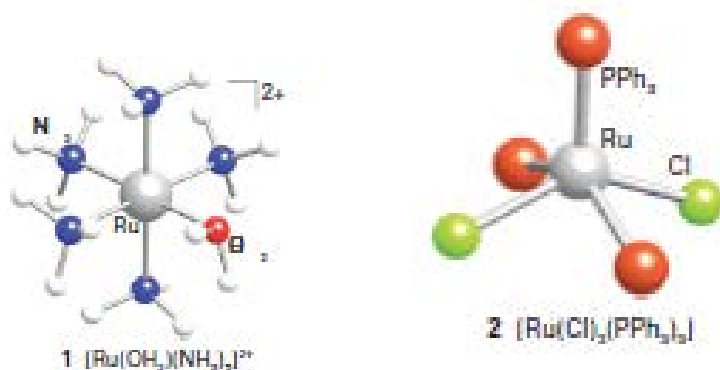
Klaster komplekslarni orgnish Fe-S juda ko'p organilgan, ular fermentlar tarkibida, elektronlar ko'chishi va azot fiksasiyasida muhim rol o'ynaydi. 13 da rasmda $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]$ strukturasi berilgan.

Reaksiya har xil organik moddalar ishtirokida borganligi Fe_4S_4 karkas strukturaning barqarorligi yaxshiligi hamda reaksiyaning unumidan ko'rinib turibdi. Bu reaksiyada HS^- ioni sulfid ligandlarini etkazib berubchi modda hisoblanadi. HS^- ham ligand va ham qaytaruvchi rolini o'ynaydi. CH_3COO^- asos ornida keladi. Kubik klaster qarama-qarshi qirralarda keladi.

S uchta Fe atomi uchun ko'prik hisoblanadi. Har bir RS⁻temir atomida eng oxirgi holatni egallaydi. Klaster bir elektroli qaytarishda ozgarmaydi. Shunga o'xshash klaster ferredoksin oqsilini oksidlanish –qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etadi.

Binar disulfidlarda d-blok metallari qavatli strukturaga ega, ayni paytda Fe^{2+} va boshqa metallar

d-blok disulfidlari diskret ionlar saqlaydi. 4-d va 5 d- metallarni komplekslari xelat polisulfidlarni hosil qiladi. Oltinugurt metallar bilan uyqori bo'lmagan oksidlanish darajasiga ega birikmalar hosil qiladi..



Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

12- ma'ruza

3.12. 11-12 guruh elementlari. Mis va rux guruhlari. Tabiatda tarqalishi va oddiy moddalarining olinishi

Ma'ruzaning maqsadi: 11 va 12 guruh elementlari, ularning birikmalari va kimyoviy xossalari bilan talabalarni tanishtirish. Bu guruh elementlarning sanoat, farmatsiya va sanoatdagi o'rnini yoritish.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Reja:

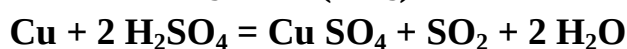
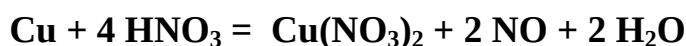
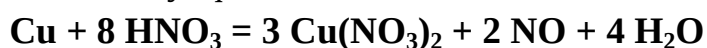
1. Mis, kumush va oltinning atom tuzilishi va umumiy tasnifi.
2. Mis fizik va kimyoviy xossalari va olinish. Birikmalarining xossalari.
3. Mis kompleks birikmalari va ishlatilishi.
4. Oltin. Tabiatda uchrashi, olinishi va birikmalari.
5. Kumush, olinishi, birikmalari va xossalari.

6. IV guruh elementlarining tabiatdagi o'rni.

Tayanch so'zlar: Mis, Kumush, oltin. Xalkopirit, mis yaltirog'I, mis(I) va Mis(II) oksidi, gidroksidi, birikmalari. Rumush oksidi, nuzlari. Oltin birikmalari. Rux, kadmiy, simob. Oksidlari birikmalari. Kalomel va sulema.

11 guruh elementlari, ularning birikmalari va xossalari³⁹

Mis, kumush, oltin 11 guruh elementlariga kiradi. Ularning tashqi qavatida 1 ta dan elektron bor. Bu elementlar qiyin oksidlanuvchi elementlar hisoblanadi. Bu metallar vodorod ionlari kislorod bilan oksidlanmaydi. Ular shuning yarim nodir yoki nodir metallar qatoriga kiradi. Mis va kumush konsentrlangan nitrat va sulfat kislota bilan 160° dan yuqori oksidlanadi.



Oltin bu kislotalar bilan oksidlanmaydi. Unga zar suvi ta'sir etadi.

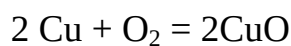
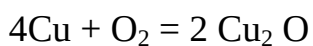
Mis va uning birikmalari

Tabiatda oz miqdorda tug'ma mis uchraydi. Birikma holdagi **Cu₂O** kuprit, **Cu₂S** mis yaltirog'i, **CuFeS₂** mis kolchedani yoki kuprit, shuningdek malaxit ma'lum.

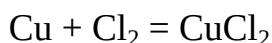
Fizik xossalar: pushti qizil rangli, yumshoq, yuqori issiqlik va elektr o'tkazuvchanlikka ega.

7	8	9	10	11	12	Al
Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl
Platinum metals				Coinage metals		

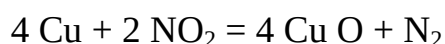
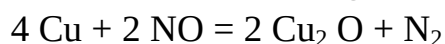
Kimyoviy xossalari: Mis havoning miqdoriga qarab Cu₂O va CuO hosil qiladi.



Mis galogenlar bilan oksidlanadi.



Yuqori temperaturada NO misni Cu₂O ga NO₂ bo'lsa CuO hosil qiladi.

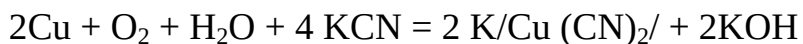


³⁹ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 449-502.

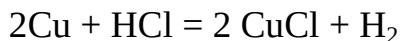
Azot va uglerod mis bilan ta'sir etmaydi.



Sianit ionlari ishtirokida mis oson oksidlanib sianidli komplekslar hosil qiladi.



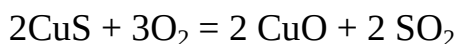
Yuqori temperatura mis gaz holdagi HCl bilan ta'sirlanadi.



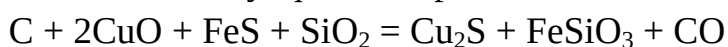
Odatdagi sharoitda reaksiya chapga surilgan yuqori temperaturada o'ngga suriladi. Mis va uning birikmalari kuchli zahar hisoblanadi.

Olinish usullari: Mis sulfid rudalardan olinadi:

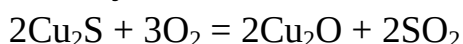
1. Dastlab rudalarni yoqib oksidlar olinadi.



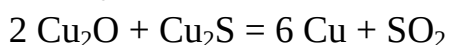
2. Rudalarni suyuqlantirish pechlarda olib borilib unga koks qo'shiladi



3. Kuydirish:



4. Qaytarish.



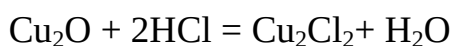
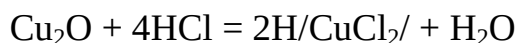
Toza mis olish uchun mis sulfati mis elektrodi ishtirokida elektroliz qilinadi.

Texnikada ishlatilishi: mis asosida ko'pdan ko'p pribor va uskunalar tayyorlanadi.

List xoldagi mis bilan kemalar o'raladi. Misdan ko'p qotishmalar tayyorlaniladi.

M-n bronza – mis 90%, qalay – 10% Latun – misga 38-45 % rux qo'shiladi.

Misning birikmalari. Misning oksidlanish darajasidan bo'lgan birikmalari. Mis (1) oksidi – qizil kristall modda. Amfoter oksid, lekin natriy gidroksidda qiyin eriydi. Galogenovodorodlarda ham qiyin eriydi. Galogenovodorodlarda eritilsa erimaydigan tuzlar hosil bo'ladi. Agar ko'proq kislota qo'shilsa komplekslar hosil bo'ladi.



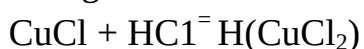
Mis (1) oksidi ammiakda ham oson eriydi. Bunda ammiakli komplekslar hosil bo'ladi.



Mis (1) gidroksid beqaror



Galogenlar bilan CuCl CuF hosil qiladi



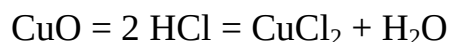
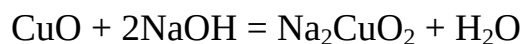
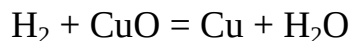
Kompleks birikmalarga $\text{/Cu(NH}_3)_3\text{/}$; $\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_2\text{/Cl}_2$ va boshqa komplekslar ma'lum.

Mis (1) yodidni olinishi.

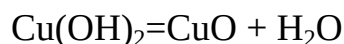
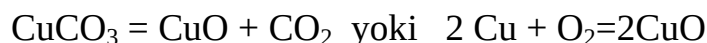


Cu₂S ni mis olishda ishlatiladi. Misning +2 birikmalari. Mis (II) oksid, qora rangli amorf modda. Gazlarni adsorbsiya qila oladi.

Mis oksidi misning kislorod bilan ta'siridan olinadi.



Mis (II) oksidini olish uchun:



Agar yangi olingan mis (II) gidroksidiga konsentrlangan natriy gidroksidi qo'shilsa:

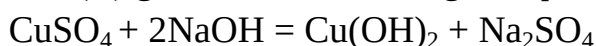


Natriy tetragidroksi kuprat hosil bo'ladi.

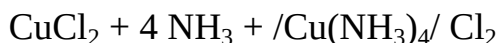


Bu reaksiyada ko'k rangli tetraaminomis(II) gidroksid olish mumkin.

Mis (II) gidroksidi mis sulfatga ishqorlar ta'sir ettirib olinadi.



Misning (II) valentligi birikmalari ko'pdan ko'p kompleks birikmalar hosil qiladi



Misning komplekslari katalitik sistemalar sifatida qo'llanilishi ma'lum. Gistidin va sistein bilan hosil qilgan komplekslari tirik organizmlarning pigmentasiya jarayonlarida faol ishtirok etadi (12.1-12.2 rasmlar). Plasosianinning oksidlangan va qaytarilgan formallari (29 a va 29 b). Ular sitoxromga ta'sir etuvchi katalitik faollikka ega.

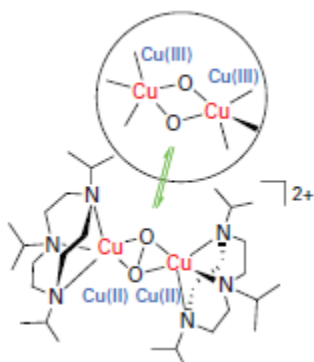
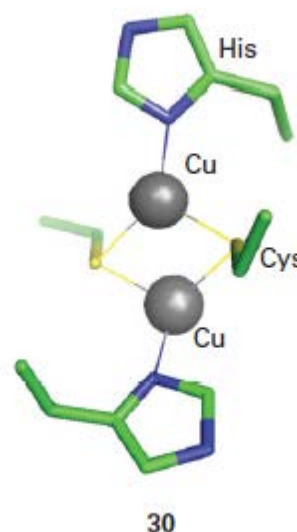
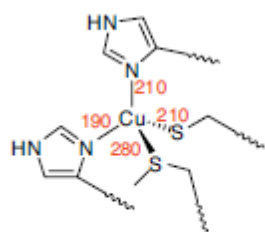


Figure 27.20 Rapid equilibrium between $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ peroxo-dicopper(II) and bis ($\mu\text{-oxo}$) copper(III) in a model complex for the active site of haemocyanin.

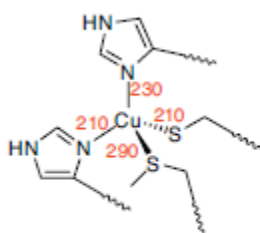


12.1 rasm. Hemosianin bilan misning hosil qilgan komplekslarining tuzilishi.

12.2-rasm. Misning katalitik komplekslari.



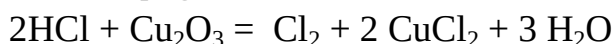
29a Oxidized plastocyanin



29b Reduced plastocyanin

Misning oksidlanish darajasi +3 bo'lgan birikmalari.

Faqatgina bitta birikma ma'lum. Bu mis (III) oksidi Cu_2O_3



Kumush va uning birikmalari.

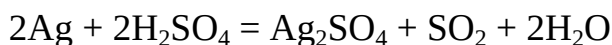
Tabiatda kumush juda kam holda tug'ma holda uchraydi. Ko'p birikmalar mishyak yoki surma bilan birga uchraydi. Masalan: kumush tiosurmanit Ag_3SbS_3 , Ag_3AsS_3 - kumush tioarsenit.

Kumush yaltirog'i Ag_2S va AgCl , AgBr , AgI lar ham tabiatda uchraydi.

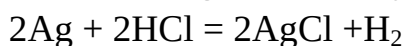
Kumush oq yaltiroq metal. Yuqori qovushqoqlikka ega. Undan ingichka sim tayyorlasa bo'ladi. Yuqori issiq va elektr o'tkazuvchanlikka ega. Simob bilan amalgamalar hosil qiladi.



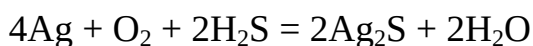
Kimyoviy xossalari. Kumush kislorod, vodorod va kislotalar bilan oksidlanmaydi. Ozon bilan oksidlanadi. Nitrat va konsentrlangan sulfat kislota bilan yuqori temperaturada oksidlanadi.



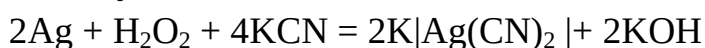
Gaz holatidagi HCl bilan yuqori temperaturada reaksiyaga kirishadi.



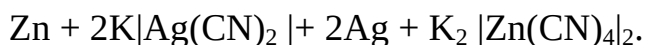
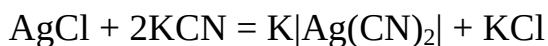
Kumush galogenlar bilan qiyin oksidlanadi. Nam havoda kumush vodorod sulfid ishtirokida havo kislorodi bilan oson oksidlanadi. Kumushdan yasalgan taqinchoqlarni qorayib qolishini sababi ana shundadir.



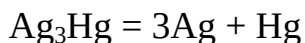
Kaliy sionid ishtirokida kislorod va vodorod peroksidi ham kumushni oson oksidlaydi.



Kumushning olinish usullari: 1. Sianid usuli:



Amalgammalarni parchalab olinadi:

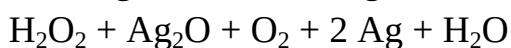
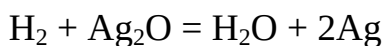
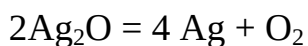


Kumush idishlar, priborlar, taqinchoqlar, xirurgik instrumentlar tayyorlashda ishlatiladi. Taqinchoqlar tayyorlashda tamg'a (proba) ishlatiladi. Kumush tamg'asi 800-875 orasida bo'ladi. Bu 1000 tarkibiy qismdan 800-875 qism kumush, qolganlari qo'shimchalar ekanligini ko'rsatadi. Ko'p miqdorda kumush fotografiya maqsadlari va fotografiya uchun ketadi.

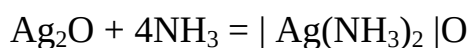
Kumush birikmalari⁴⁰

Kumushning oksidlanish darajasi +1 bo'lgan birikmalari ko'p uchraydi. Lekin +2 va +3 birikmalari ham bor. Kumush II va III valentligi birikmalari juda beqarordirlar, faqat kompleks birikmalar holida mavjud.

Ag_2O qora qo'ng'ir rangli kristall modda



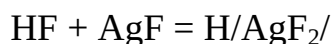
Bu reaksiyalarda kumush oksidi oksidlovchi.



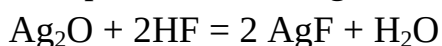
kompleks hosil bo'ladi.



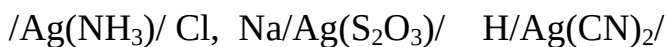
Kumushning galidlari kumush ftoriddan boshqasi yomon eriydi.



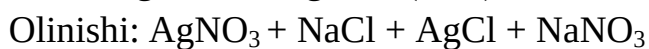
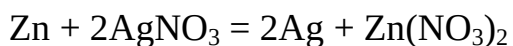
kompleks birikmalarga kiradi.



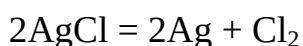
AgCl ammiak bilan oson komplekslar hosil qiladi.



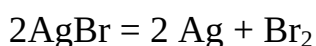
Ag^+ ioni kuchsiz kislotali muhitda kuchli oksidlovchi.



Kumush xlorid fotoqojozlarda ishlatiladi.



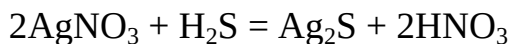
Kumush bromid fotoplenkada ishlatiladi



⁴⁰ H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.

AgJ birikmasi kompleks hosil qilmaydi.

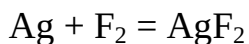
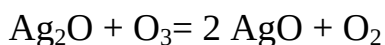
Ag₂S kumushning eng yomon eriydigan tuzi. U quyidagicha olinadi:



Kumush nitrat suvda yaxshi eriydi va gidrolizga uchramaydi.



Fotoqog'oz fotoplenkalar tayyorlashda, midisinada dezinfeksiya qiluvchi modda sifatida ishlatiladi. Ag⁺ ionlari tibbiyotda bakteriyalar o'sishini to'xtatish uchun qo'llaniladi. AgO va AgF₂ ma'lum.



Oksidlanish darajasi +3 bo'lgan faqat birgina birikma ma'lum, u ham bo'lsa K/AgF₄/ olingan.

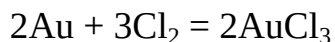
Oltin va uning birikmalari

Nodir metall tabiatda quyma holda uchraydi. Tellur bilan birikmasI bor. AuAgTe₄ bu birikma silvanit deyiladi. Klaverit tarkibi quyidagicha Au₂Te.

Fizik xossalari: qizil, sariq rangli yaltiroq metall.

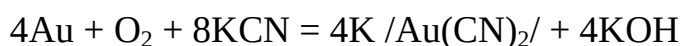
Cho'zish yordamida 1 g metallardan 0,0002 mm li list qilib 3 km ga cho'zish mumkin.

Oltin suv, kislotalar, kislorod, nitrat kislota, sulfat kislota ta'sirida oksidlanmaydi. Oltin galogenlar bilan odatdagi sharoitda juda oz ta'sirlashadi, lekin fluor bilan 300-400°C ta'sirlashadi. Xlorning suvdagi eritmasi uni oson oksidlaydi:

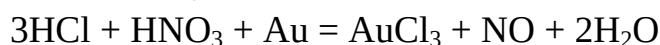


Bu reaksiya xlor ioni ishtirokida tezlashadi. Bunda suvda eruvchan H/AuCl₄/ kompleksi hosil bo'ladi.

Oltin sianid ionlari ishtirokida tez oksidlanadi:

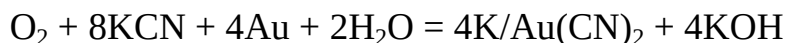


Oltin zar suvida eriydi.



Olinishi. Oltin tog' rudalarini yuvish orqali olinadi. Yoki uning simob bilan amalgamasini parchalash orqali olinishi mumkin.

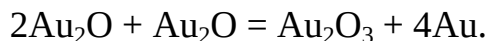
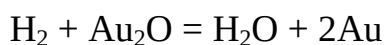
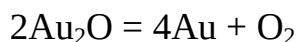
Hozirgi kunda oltin olishning sianidli usuli bor. Bu usulga ko'ra ruda kaliy sianid yoki natriy sianid bilan yuviladi.



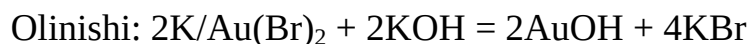
Ishlatilishi. Dunyoda ishlab chiqaziladigan oltinning ko'p miqdori davlat omborlarida valyuta zahirasi sifatida saqlanadi. Oltin asosan taqinchoqlar tayyorlash uchun ketadi. Bu yerda tamg'a bor. 583 tamg'a ko'rsatilgani oltin qolgani qo'shimchalar.

Oltinning birikmalari.

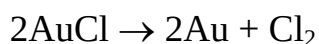
Oltinning hamma birikmalari termik beqaror. Au_2O , Au_2S eriydi. Au^{+3} birikmalari ancha beqaror.



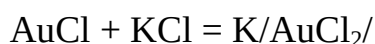
Bu kumush (1) oksidining disproporsiyalanish reaksiyasidir.



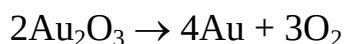
AuCl sariq rangli kukun modda



289°



AuBr , AuJ , Au_2S - qora modda. AuCN – jigar rang modda. Oltinning (III) valentli birikmalaridan Au_2O_3



$\text{Au}(\text{OH})_3$ yoki HAuO_2 metaoltin kislotasi ma'lum.

11 guruh elementlarining tibbiyotdagi o'rni

Fermentlar, garmonlar, vitaminlar bilan bog'langan bo'lgani uchun mis hayotiy muhim jarayonlarga anchagina ta'sir etadi: bu jarayonlar ko'payish, qonning quyulishi, pigmentatsiya, organizmning o'sishi va rivojlanishi, oksidlash-qaytarilishi jarayonlari va almashishidir. Mis yetishmaganda gemogloblin hosil bo'lishi kamayib, anemiya kuzatiladi. Mis tutgan fermentlar metallofermentlarning asosiy qismini tashkil etadi. Tibbiyot amaliyotida $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ishlashitilishi ma'lum. Bu modda antiseptik xossaga ega. Kumushning kollargol (70% gacha kumush bor) va protargol (8,3% gacha kumush) degan dorivor turlari ma'lum. Kumush nitrat juda zaharli bo'lib tashqaridan eroziya, yara, traxoma va boshqa teri kasalliklarida buyuriladi. Oltinning kompleks birikmasi AuNaS_2O_3 natriy va kumush tiosulfati volchanka kasalligida ishlatiladi. Oltinning krizolgan, triftal degan organik birikmalari ham shu maqsadda ishlatiladi.

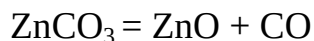
12 guruh elementlari. RUX, KADMIY, SIMOB BIRIKMALARI⁴¹

Bunday elementlarning tashqi qavatida ikkitadan elektron bor, tashqaridan ikki qavatda o'ntadan elektron bor. Qaytaruvchanlik xossasi ruxdan simobga qarab kamayadi.

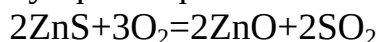
Olinish usullari.

⁴¹ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.

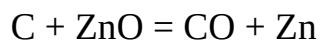
1. Rux karbonati asosida shaxtalarda amalga oshiriladi:



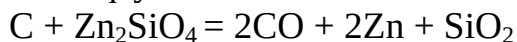
2. Rux sulfidini yoqish orqali:



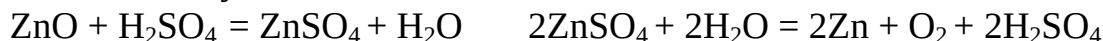
1. Hosil bo'lgan rux oksidiga uglerod qo'shiladi.



koks bilan qaytarish

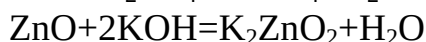
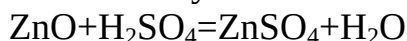


3. Elektroliz usuli yordamida:



Ishlatilishi. - Ruxlangan temir olishda. Galvanik elementlar tayyorlashda ishlatiladi. Laboratoriyada vodorod olish uchun kerak bo'ladi. Rangli metallurgiyada oltin va kumush ajratib olish uchun rux juda ko'p sarf bo'ladi.

Ruxning birikmalari. ZnO amfoter xossaga ega oksid. Rux oksidi ham kislotalarda, ham asoslarda eriydi.



ZnS ma'lum sharoitda fosforesensiya xossasini namoyon etadi. Bu xossa unga og'ir metallarning sulfidlari aralashib qolganligidan kelib chiqadi.

ZnCl₂ suvsiz holatda olish juda qiyin bo'lgan modda. U uch molekula suv bilan birgalikda kristallanadi. Suvda yaxshi eriydi:

2KCl-ZnCl₂ beqaror kompleks deb qarash mumkin. Rux xlorid yogochni chirishdan saqlash maqsadida, metallar sirtini tozalashda va kimyoviy reaksiyalarda suv tortuvchi modda sifatida ishlatiladi

Zn(NO₃)₂ ruxni nitrat kislota eritish yo'li bilan olinadi. U olti molekula suv bilan kristallanadi.

Ruxning biologik sistemalardagi roli benihoya. Shu tufayli tarkibida rux bo'lgan fermentlar turli biologic jarayonlarda faol ishtirok etadi(12.1-12.3 – rasmlar).

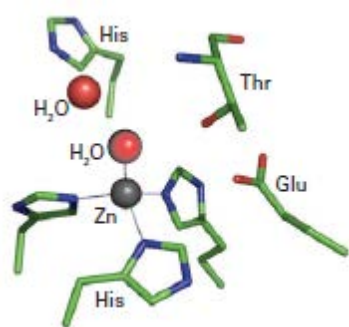
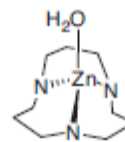
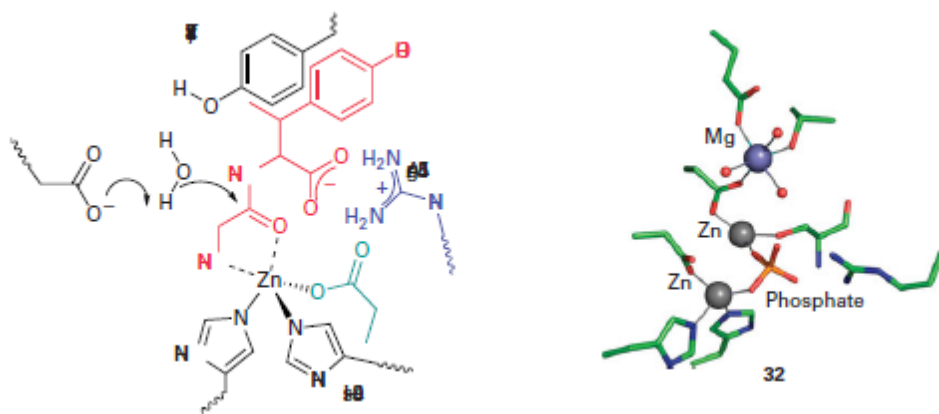


Figure 27.28 The active site of carbonic anhydrase.



31

12.1-rasm. Ruxning karbonangidraza faolligini oshirishda ishtirok etishi.

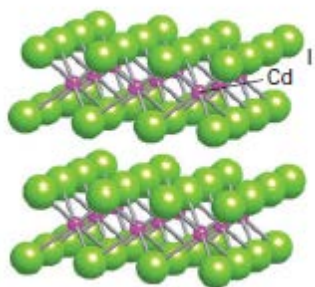


12.2-rasm. Peptidlar ingibitorini hosil qoladigan karbonpeptidaza fermentini shakllanish sxemasi.

12.3-rasm. Fosfatlar va oqsil fragmentlarining rux va mg ishtirokidagi bog'lanishi.

Ruxni suyultirilgan sulfat kislotada eritib rux sulfati olinadi. Uning tarkibida 7 molekula suv bo'ladi. Bu tuz eritmasi metallarni elektrolitik usulda rux bilan qoplashda, medicina, to'qimachilik sanoatida va boshqa maqsadlarda ishlatiladi. Kadmiyni 1817 yilda F.Shtromeyer rux karbonati tarkibidan olgan. Kadmiy hamma vaqt rux rudalari tarkibida kadmiy karbonat holida uchraydi.

Kadmiy yumshoq, yaltiroq, oq, metall. Yuqori temperaturada juda aktiv metall, Galogenlar bilan birikib gallogenidlarga aylanadi. Toza kadmiy oksid jigar rang, bo'lib havoda sekin asta oqaradi. Bunda u kadmiy karbonatga aylanadi.



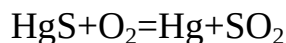
Tuzlari rux tuzlariga o'xshash. Metall kadmiy past temperaturada suyuqlanadigan qotishmalar tayyorlashda, Veston normal elementi hosil qilishda ishlatiladi. Temirning sirti kadmiy bilan qoplansa temir zanglamaydi.

SIMOB VA UNING BIRIKMALARI

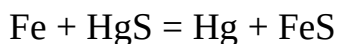
Suyuq holdagi simob juda kam uchraydi. Tabiatda kinovar HgS -kinovar, Hg_2Cl_2 kalomel holida uchraydi. Simob xlorid sulema deyiladi (HgCl_2). Simob bug'lari juda zaharli. Simob metallarni o'zida eritib amalgamalar hosil qiladi. Bunda K, Na, Ag (45%), Al (16,7), Zn, Cd, Sn, Pb amalgamalar hosil qiladi.

Fe, Ni, Mn va So bilan amalgamalar hosil bo'lmaydi

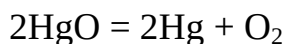
Olinishi. Texnikada asosan pirometallurgiya usuli bilan HgS dan olinadi. Buning uchun simob rudasi 700-800 °C havo ishtirokida qizdiriladi.



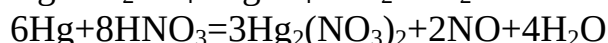
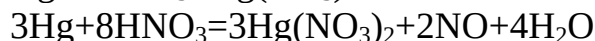
Bug' holida hosil qilingan simob maxsus idishlarga yig'iladi



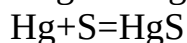
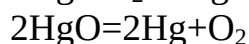
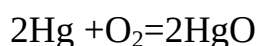
Laboratoriyada simob oksididan olinadi:



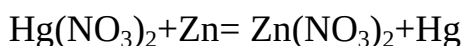
Kimyoviy xossalari. Simob konsentrlangan va suyultirilgan nitrat kislotada eriydi:



Odatdagi sharoitda simob kislorod bilan oksidlanmaydi. Lekin qizdirilganda oson oksidlanadi:



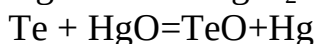
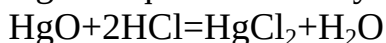
Hg²⁺ ioni juda kuchli oksidlovchi.



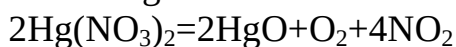
Ishlatilishi: Toza simob barometrlar tayyorlashda ishlatiladi. Simob kvarsli lampalar, amalgamalar va oltin va kumush ajratib olishda ko'p miqdor simob sarflanadi.

Simobni birikmalari. Simob oksidi sariq, qizil rangli modda. 400°C parchalanadi.

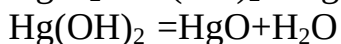
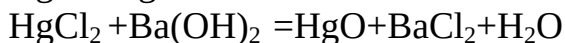
HgO ishqorlarda erimaydi. Kislotalarda erib tuzlar hosil qiladi.



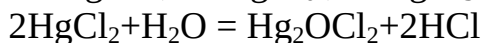
Bunda HgO oksidlovchi bo'ladi.



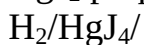
HgO ning olinishi



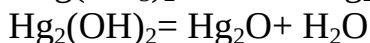
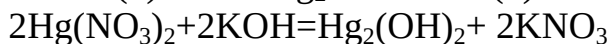
HgCl₂ zaharli modda, sulema deb ataladi. Sulemaning suyultirilgan eritmasi dezinfeksiya maqsadlarida ishlatiladi. Sulema qo'shaloq komplekslar hosil qiladi:



HgJ₂ preparativ kimyoda Nesler reaktivi deb yuritiladi:



Simob (1) oksidi Hg₂O – simob (1) nitratga ishqor ta'sir ettiriladi:



Hg_2Cl_2 kalomel deyiladi. Suvda erimaydi. Lekin efirda, benzol va piridinda yaxshi eriydi. Issiq nitrat kislota va sulfat kislota va xlorid kislota eriydi.

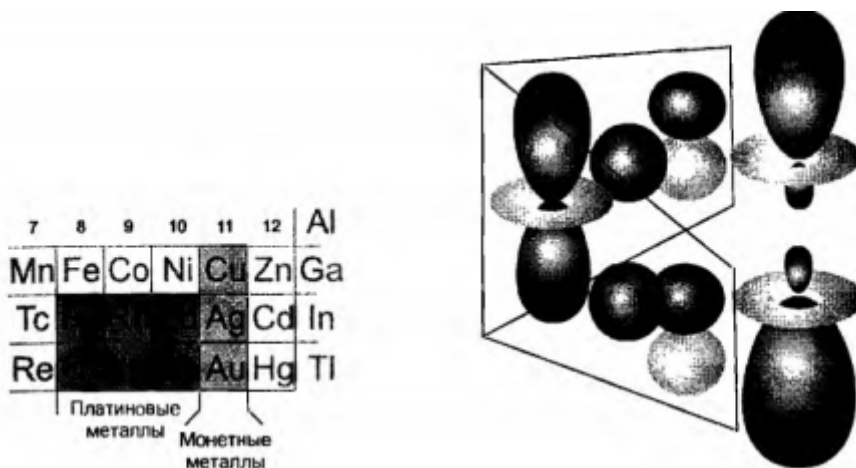
12 guruh elementlarining tibbiyotdagi ahamiyati. Rux eng asosiy mikroelementlardan biri. 1 sutka zarur miqdor 10-15 mg ni tashkil etadi. Tarkibida Zn^{2+} bo'lgan metallofermentlar soni 20 dan ortiq.

Bularni ichidan ikkitasi batafsil o'rganilgan. Ulardan karbangidraza va karboksipeptidaza. Karbangidraza qizil qon tanachalari tarkibiga kirib SO_2 ning gidratasiya va degidratasiya jarayonlarini tezlashtiradi. Karboksipeptidaza oshqozon osti bezining fermenti bo'lib, peptid bog'larning gidrolizida muhim rol o'ynaydi. Rux tutgan preparatlarga sink – insulin kiradi, va u qandli diabetni davolashda ishlatiladi.

Sulema odatda 1:1000 yoki 1:2000 nisbatda dezinfeksiyalovchi eritma sifatida ishlatiladi. Boshqa eritmalardan farqlash uchun odatda uni qizil yoki ko'k rangga bo'yab qo'yiladi. Simob birikmalari turli mazlar va surtmalar tayyorlashda ishlatiladi.

Nodir metallar

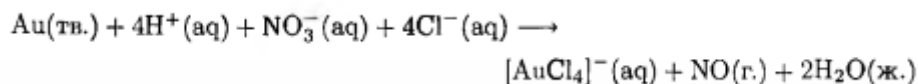
d- blokning chap tomonida joylasgan elementlar oksidlanishga barqaror bo'ladi. Bu ayniqsa kumush, oltin, 4-d va 5- guruh, hamda 10 guruh elementlariga tegishli (9.22 rasm). Oxirgi elementlar platina guruhi elementlari deyiladi, ular platina minerallarida uchraydi. Mis, kumush va oltin yana tangalar metallari ham deb uyritiladi. Tabiatda Au tug'ma holda uchraydi. Kumush, oltin va platina metallari misning elektrolitik rafinasiya qilishda olinadi. Individual (toza) platina metallarining narxi keng chegarada o'zgaradi, ularni birgalikda olishadi, lekin ishlatilishi ularning tarqalishiga to'g'ri kelmaydi. Rodiy bu metallar ichida eng qimmatlisi, u katalizator sifatida, avtomobil konverterlarida ishlatiladi. Rodiy palladiyda ko'ra 40 marta qimmat uyradi, tarqalishi bir xil bo'lsa ham.



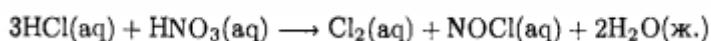
9.22 rasm. Platina va tanga metallarinig davriy sistemadagi o'rni.

9.23 rasm. s-, p- va d- 2 – orbitallarning gibridlanishi, rasmda ko'rsatilgan orbitallar bitta to'g'ri orbital to'g'ri chiziqda joylashgan bo'ladi. (σ-bog'lar).

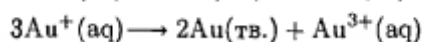
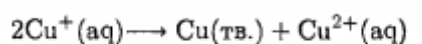
Kumush. Mis va oltin standart sharoitda vodorod ioni bilan oksidlanmaydi, bunday xossa ularni platina bilan birgalikda nodir metallar sifatida ishlatishga imkon beradi. « Podsho arag'i » konsentrlangan xlorid va sulfat kislotada 3:1 nisbatda Au va Pt ni oksidlash uchun eski va samarali usul hisoblanadi. NO_3^- oksidlovchi, Cl^- kompleks hosil qiluvchi iondir. Tenglamasi:



Cl_2 va NOCl aktiv zarrachalar ular reaksiyada hosil bo'ladi:

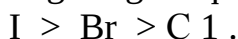


11 guruh elementlari har xil oksidlanish darajasiga ega. Mis uchun +1 va +2, kumushda +1 va oltinga +1 va +3 xarakterli. Suvdagi eritmada oddiy akvaionlar $\text{Cu}^+(\text{aq})$ va $\text{Ag}^+(\text{aq})$ hosil bo'lib ular disproporsiyalanishga uchraydi:



Cu(I) , Ag(I) va Au(I) odatda chiziqli holatda bo'ladi. $[\text{NH}_3\text{AgNH}_3]^+$ odatda chiziqli, suvdagi eritmada hosil bo'ladi. Kristallarda $[\text{XAgX}]^-$ mavjudligi rentgenografiya yordamida aniqlangan. Chiziqli komplekslarning hosil bo'lishi tashqi ns-, np- va (n-1)d-orbitallarning energiyalari yaqinligi bilan tushuntiriladi (9.23- rasm).

Cu^+ , Ag^+ va Au^+ ionlarining uymshoq xarakteri bu ionlarning chagara chegara orbitallari energiyasi farqi kamligi natijasi bo'lib, oqibatda galogenidlarda bog'ning barqarorligi kamayadi:



Kompleks hosil qilish orqali, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ va $[\text{AuI}_2]^-$ hosil qilinib, bu metallarning +1 oksidlanish darajasiga ega birikmalarning eritmada saqlash mumkin bo'lgan usullardan biridir.

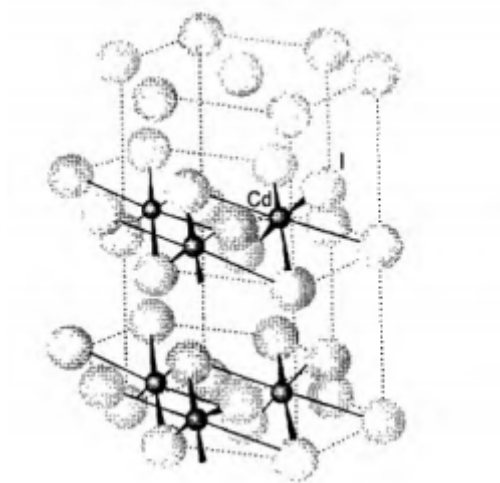
Cu(I) , Ag(I) va Au(I) uchun juda ko'p tetraedrik komplekslar ma'lum. Au(III) uchun tekis kvadratli komplekslar olingan.

Metall sulfidlari va sulfidli komplekslar

Oltingugurt kislorodga nisbatan elektromanfiyligi kam bo'lgan anchagina uymshoq element unga keng chegarada oksidlanish darajasi xarakterli va u «uymshoq» d- blok metallariga kuchli moyillik ko'rsatadi. Masalan, rux sulfide Zn^{2+} tutgan eritmalaridan agar undan H_2S yoki NH_3 o'tkazilsa juda oson kristallanadi.

Bundan tashqari oltingugurt polisulfid ionlarini hosil qilishi mumkin. Natijada S^{2-} d-metallarga nisbatan juda ko'p birikmalar polisulfid ionlari yoki xelatlar hosil qiladi.

Bularni ichida CdI_2 qavatli tuzulishga ega (9.24 rasm).



9.24 rasm. CdI_2 ning strukturasi bu disulfidlar strukturasi o'xshash.

12 guruh elementlari

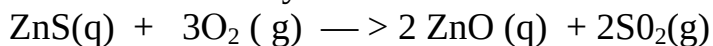
Metallarning «nodirlik xossalari» ancha o'zgaradi, d-elementlarda ortib borib, 12 guruhda kamayib ketadi. Metallarning oksidlanishi va d-orbitallar energiyasi keskin kamayishi orasida bog'lanish bor.

Elementlarning tarqalishi va oddiy moddalarining olinishi

12 guruhda rux eng keng tarqalgan element. U yer po'stida elementlarning tarqalishi jihatidan 23 o'rinda turadi. Kadmiy va simob tarqalishi kamroq element, ular hatto lantanidlardan ham kam tarqalgan.

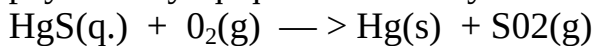
Bu elementlarning eng muhim rudasi sulfidlar, kadmiy va rux asosan birgalikda uchraydi.

Rux sulfidi havoda kuydirilib oksidi olinadi:



Olingan rux oksidi shaxta pechlarda qaytariladi. Qaytarilish CO ishtirokida boradi. Agar Cd va Zn birga uchrasa, sulfat kislotada eritilib, so'ngra qaytarildi. Ajratish Cd^{2+} Zn^{2+} ga nisbatan oson qaytarilishiga asoslangan.

Simob tabiatda yorqin qizil mineral kinovar holatida tarqalgan (HgS), bu mineral o'z paytida yorqin qizil rang sifatida ishlatilgan. Zaharliligi tufayli hozirgi paytda bo'yoq qilib ishlatilmaydi. Matall holdagi Hg sulfidini kuydirib olinadi:



Rux va simob sulfidli minerallarni avval oksidlab, so'ngra qaytarib olinadi.

Oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari

Rux va kadmiy o'zining qo'shnilari mis va kumushga nisbatan oson oksidlanadi. Bu

Farq standart elektrod potensiallarini solishtirganda ham ko'rinadi.

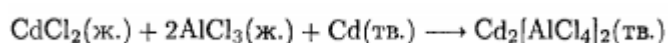
Zn^{2+} (—0,76 v) va Cd^{2+} (—0,40 v) ancha kichik Cu^{2+} (+0,34 v); Ag^+ (+0,80 v).

Bu guruh metallarida o'ziga xos tarafi engil metal ruxdan, uni qo'shnilari kadmiy va simobga o'tilsa kimyoviy xossalarda keskin o'zgarishlar ro'y beradi.

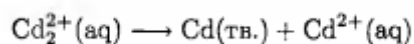
Masalan, simob, ancha elektromusbat element (kadmiy va ruxga nisbatan) va ularni ichida +1 oksidlanish darajasiga ega birdan bir element (ion Hg_2^{2+}) u suvdagi eitmada mavjud. Shu tufayli ham Hg_2^{2+} , Zn^{2+} va Cd^{2+} nisbatan ancha muhim zarracha hisoblanadi.

Kimyoviy, spektroskopik va rentgenostrukturaviy tekshirishlar korsatdiki, Hg(I) ikki yadroli kation Hg_2^{2+} sifatida mavjud, u birinchi metal-metal bog'ga ega zarracha edi. Keyinchalik Cd_2^{2+} ionini $\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2$ ajratib olindi. Zn^{2+} ionining suyqlantirilgan ZnCl_2 va rux bilan reaksiyasida hosil bo'lishini isbot etuvchi ma'lumotlar bor.

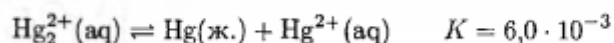
Cd_2^{2+} ionini tutadigan $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$ — birikmasi ancha yaxshi o'rganilgan. U mavjud bo'lish shartlaridan biri katta anion u katta kationni barqarorlaydi. Bu birikmalar suyqlantirilgan tuzlarda amalga oshiriladi (hech qanday suv bo'lmashligi kerak).



Kadmiy juda tez suvli muhitda disproporsiyalanishga uchraydi.



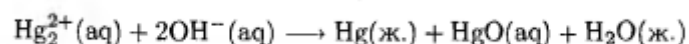
Bu reaksiya amalga oshishiga Cd^{2+} ionining gidratasiya qiymari uyqoriligi sabab bo'ladi. Simob(I) uchun bu qiymat ko'p farq qilmaydi, Cd^{2+} va Hg^{2+} bunday qiymatlar deyarli bir xil:



Bu muvozanat Hg^{2+} bilan kompleks va cho'kmalar hosil qiladigan moddalar uchun o'nga surilgan. Masalan, CN^- ionini qo'shilishi Hg(II) ning barqaror kompleksini hosil qilib:



OH^- ionining qo'shilishi simob oksid hosil bo'lishiga sabab bo'ladi:

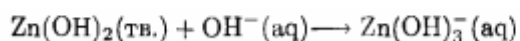
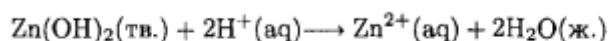


12 guruh kationlari qaytarilish xossasi Hg^{2+} dadan Zn^{2+} gacha kamayadi.

Koordinatsion kimyo

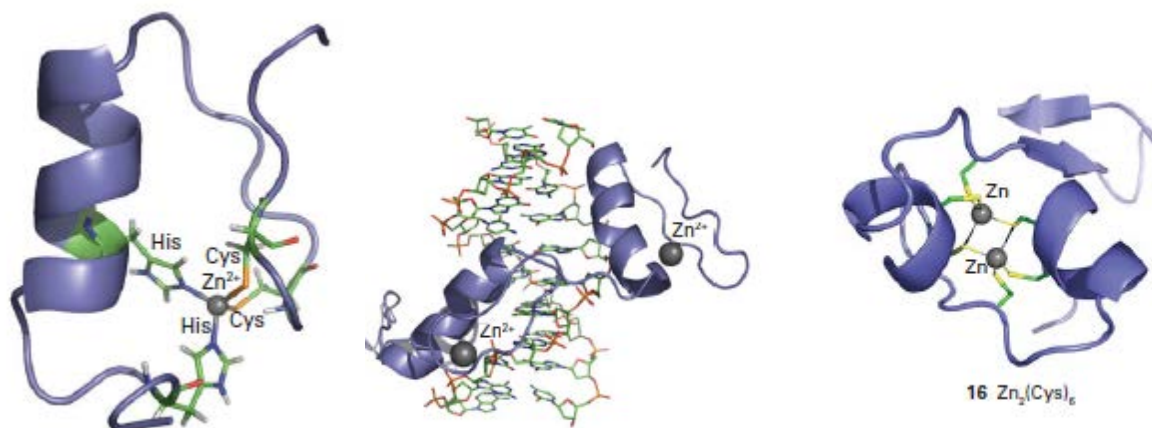
Simob (II) qator ikki koordinatsion birikmalar hosil qiladi, masalan, $[\text{Hg}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Hg}(\text{CH}_3)_2]$ va $[\text{O}-\text{Hg}-\text{O}]$ qattiq simob (II) osidida mavjud. Rux va kadmiy uyqori koordinasion songa ega 4 dan oltigacha. ZnO da ruxning koordinasiyasi tetraedrik, CdO da kadmiyning koordinasion soni 6 ga teng, struktura osh tuziga o'xshash bo'ladi. Chiziqli komplekslar hosil bolish qobiiyati Zn^{2+} dan o'tganda Cd^{2+} o'tganda Cu^+ va Ag^+ ga nisbatan kamayishi, bu holat to'ldirilgan d-orbitallarning, bo'sh s-va p-orbitallar тимеующем

Координация цинка в ZnO — тетраэдрическая, а кадмия в CdO , to'ldirilgan d-orbitallarning, bo'sh s-va p-orbitallar farqining kattaligi bilan tushuntiriladi. 4-davr elementlari chapdan o'ngga qarab amfoterlik xossasi ortadi. Zn^{2+} amfoterlik xossasini namoyon qiladi:



Kadmiy gidroksidi faqat konsentrlangan ishqorlar eritmasida eriydi, simob gidroksidi amfoter zossasiga ega emas. 12-guruh elementlari Zn^{2+} , Cd^{2+} va Hg^{2+} katonlari to'la d-orbitallarga ega. Bu tuzlar eritmalari, rangsiz. Og'ir galogenidlar va xalkogenidlar rangga bo'yalgan. Masalan, $ZnCl_2$ va ZnI_2 ikkalasi ham rangsiz, kadmiy va simobda xloridlar rangga ega emas, kadmiy iodid sariq, HgI_2 ikk ixil shakl o'zgarishi sariq va qizil rangda boladi.

Rux va kadmiy (II) birikmalari tetraedrik komplekslar hosil qiladi; Hg(II) chiziqli komplekslar hosil qiladi (ligandlar CN- va galogenidlar). Bunday komplekslar bioorganic kimyoda juda kata amaliy ahamiyatga ega. Ular metallofermenrlarning asosini tashkil qiladi.

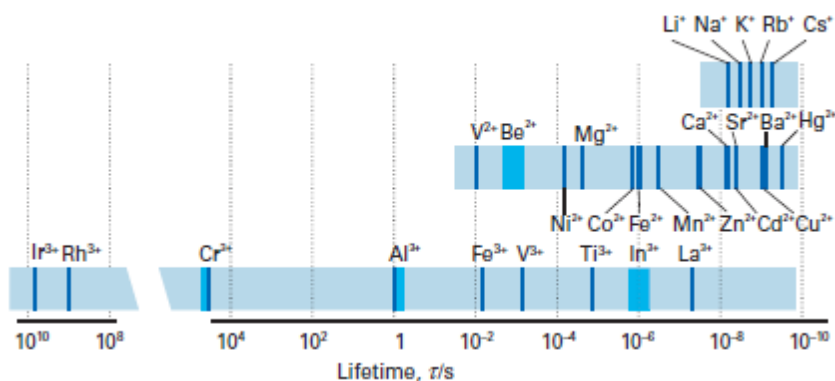


12.1-rasm.ruxning proteinlar tarkibida bo'lishini ko'rsatuvchi sxema.

12.2-rasm. Zn^{2+} juftining nuklein kislotalari tarkibidagi strukturasi.

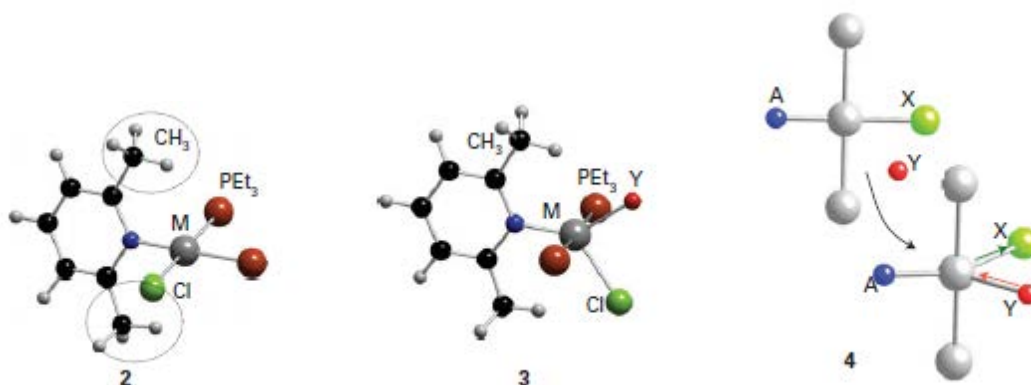
12.3-rasm.Gistidin fragmentlarining ikkita Zn atoini ushlab turishi.

d-elementlarning tabiatiga ko'ra akva komplekslarning Frost diagrammasi qiymatlari ularning turli reaksiyalarda barqarorligi va oksidlanish qaytarilish reaksiyalaridagi ishtiroki to'g'risida ma'lumotlar beradi (12.3-rasm).



12.3-rasm.d-elementlar akva komplekslarining frost diagrammasi bo'yicha taqsimlanishi.

Figure 21.1 Characteristic lifetimes for exchange of water molecules in aqua complexes.



Platinaning turli metilpiridin bilan hosil qilgan komplekslarini beqarorlik konstantalari (2) kompleksning eritmada barqarorligini (3)ga nisbatan ko'rsatadi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

13 –ma'ruza

3.13. 13-guruh elementlari. Bor guruhi

Ma'ruzaning maqsadi- 13 guruh elementlari, ularning birikmalarini kimyo fani, sanoat va farmasiyadagi o'rnini ko'rsatish.

Ajratilgan vaqt- 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. 13 guruh elementlariga umumiy tavsif.
2. Bor, uning birikmalari.
3. Borning kimyoviy xossalari. Birikmalari.
4. Borning gidridlari.
5. Alyuminiy, uning xossalari va birikmalari.

6. Alyuminiy oksidi va gidroksidi, ularning amfoterligi va ko'p tarqalgan birikmalari.

Tayanch so'zlar: Alyuminiy ,galliy,indiy va talliy. Korund, kriolit, alyuminiy oksidi, gidroksidi va tuzlari. Bor, bura, boranlar,borazol.

Tayanch so'zlar: bor,alyuminiy. Ularning oksidlari va birikmalari.



13 GURUH ELEMENTLARI⁴²

13 guruh elementlarining kimyoviy xossalari, oksidlanish darajasi va amfoter tabiati p-blok elementlarida ham takrorlanadi. Bu bo'limda 13 guruh elementlarining har bir a'zosi hosil bo'lishi va elementning kimyoviy xossalari, oddiy birikmalarida, koordinatsion birikmalarda va metal organik metallar va uglerod ishtirokida ko'pdan ko'p klaster birikmalari hosil qiladi birikmalarda oziga xoslikni ko'ramiz. Ayniqsa bor birikmalari klasterlarining chegarasi katta. 13 guruh elementlari bor alyuminiy, galliy, indiy va talliy turli kimyoviy va fizik xossalarga ega. Guruhning birinchi a'zosida matallmaslik xossasi metal xossasidan ancha ustun turadi. Bor vodorod, metal va uglerod ishtirokida ko'pdan ko'p klaster birikmalari hosil qiladi. Galliy va indiy qotishmalar va birikmalarda muhim elektron va optik xossalarga ega.

Bu bo'limda 13 guruh elementlarining kimyoviy o'ziga xosligini ko'ramiz.

Tayanch iboralar: Bor guruhdagi metallamaslarning birdan bir vakili. Alyuminiy 13 guruh elementlaridan eng ko'p tarqalgani.

13 guruh elementlari atmosfera, okeanlar va yer po'stlog'ida eng ko'p tarqalgani hisoblanadi. Alyuminiy etarli, lekin borning kamligi litiy va berilliyga o'xshash nukleosintezda kamayib ketganligigga bog'lanadi. Bu guruhning og'irroq elementlari temirdan keyin keladigan elementlarning yadroviy beqarorligi kamligi bilan tushuntiriladi. Bor tabiatda bura $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ va kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Bulardan toza element olish qiyin. Alyuminiy ko'pdan ko'ptuproplar va alyumosilikatlar tarkibida bo'lib, ulardan eng muhimi boksitlar hisoblanadi. Alyuminiy ishlab chiqariladigan oksid alyuminiy va gidratlangan alyuminiy gidroksidi boksitlar tarkibida qo'shimcha mahsulot hisoblanadi. Ko'odan ko'o tog' jinslari tarkibida indiy va talliy izlari mavjud.

⁴² *Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 325-347.

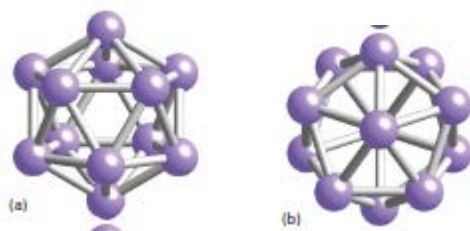
B metallmas, Al metallik xossalarga ega, lekin unda metalloidlik xossasi mavjud, Ga, In va Tl metallardir, shuning uchun elementlarda kovalent birikmalardan ion birikmalarga o'tib boorish anana'si kuzatiladi. Guruhda pastga qarab ion radiusi ortadi ionlanish energiyasining qiymati kamayadi. Guruhning 1 elementi B xossalari jihatidan keskin farq qiladi va uning kimyoviy xossalari boshqa elementlardan farqlanadi. B elementida 14 guruh elementi Si ga diagonal o'xshashlik kuzatiladi.

1. B va kremniy kislotali oksidlar SiO_2 va B_2O_3 hosil qiladi, Al_2O_3 amfoter xossaga ega.
2. Bor va kremniyning birikmalari oksidlari polimer strukturaga ega va shishasimon holatda.
3. Bor va kremniyning gazsimon giridlari mavjud va ular yonuvchan. Alyuminiy gidridi qattiq modda shaklida.

13 guruh elementlarining elektron konfiguratsiyalari $n\text{s}^2\text{np}^1$. Bu konfiguratsiyada elementlarning oksidlanish darajasi +3. Lekin guruh elementlarining pastga guruharab borishi bilan +1 oksidlanish darajasiga ega birikmalari bor va ularning barqarorligi ortib boradi. Tl eng tarqalgan oksidlanish darajasi +1. Bu tendensiya ayniqsa talliy galogenidlarida yaqqol ifodalanib inert juftlar yuzaga kelgan. Tl dagi bu xossa 13 guruh elementlari ichida Tl(I) birikmalarini juda zaharli bo'lishiga olib kelgan. Tining ion radiusi natriy va kaliyga o'xshash bo'lgani uchun u to'qimalarga oson kiradi va kaliy va natriyning transport funksiyasini buzadi.

Bor bir qancha allotropik shakl o'zgarishlar holatida uchraydi. Amorf bor jigar rangli qattiq modda, o'tga chidamli kristall bor yaltiroq qora rangda. Kristall strukturani uchta qattiq fazasi iksoedr hosil qilgan va 12 bor qurilish materiali sifatida ishlatilgan.

(rasm 13.1)



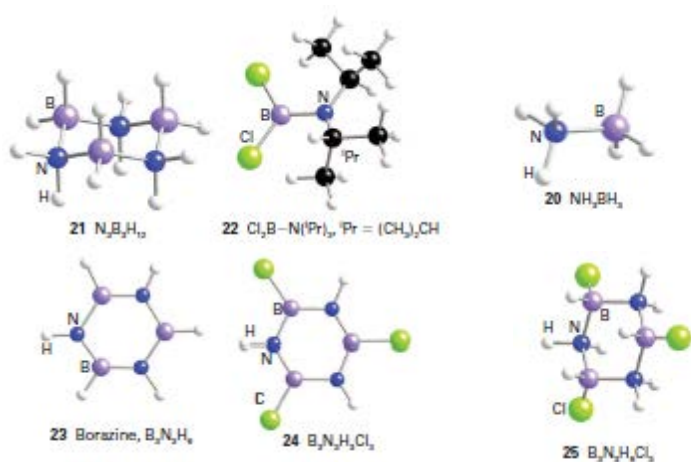
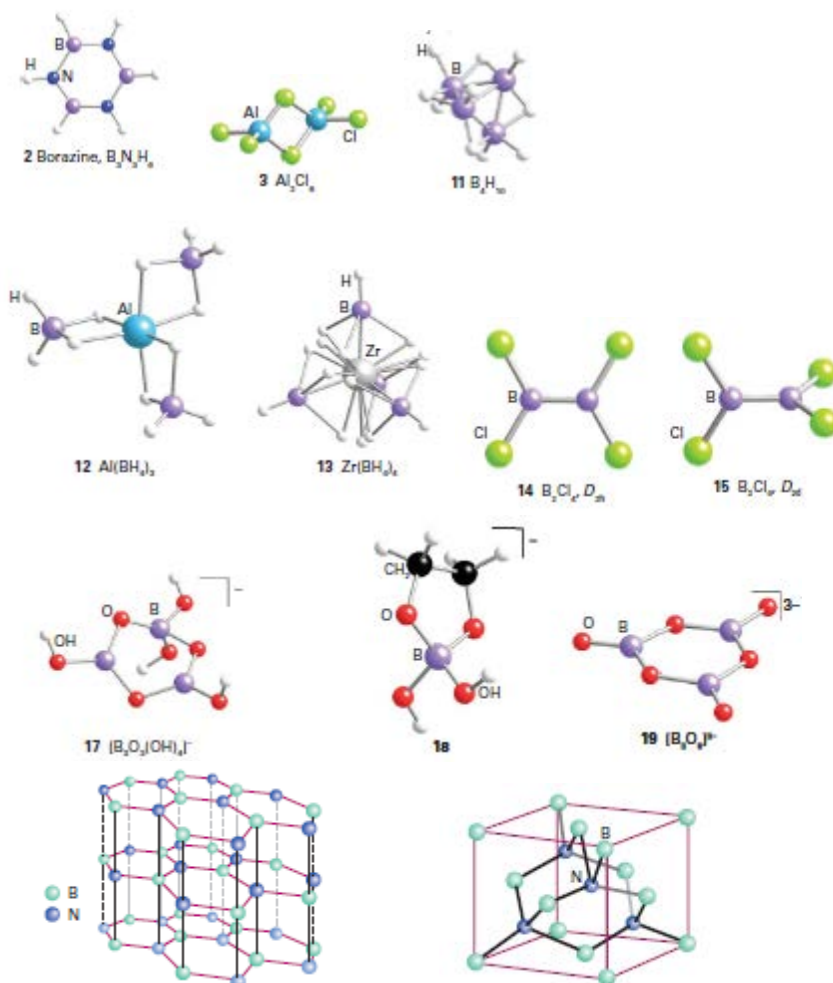
Rasm 13.1. (a) B₁₂ ko'rinishli borning modifikatsion α-rombik perpendikulyar holati (b) billur o'qi kristalli. Iksoedrik o'zaro aloqa (3s – 2e) aloqalari.

Bor klaster polemer oksidlari

Bor yeyda xar hil ko'rinishli tuzilishlari bor. Misol uchun, (bor o'zi bir necha qattiq, yuqori erish polimorf modifikatsiya) Borning 3 ta qattiq fazalari aniq strukturalarini o'z ichiga olgan.

Rasm 13.1 (a) B₁₂ ko'rinishli borning modifikatsion α-rombik perpendikulyar holati (b) billur o'qi kristalli. Iksoedrik o'zaro aloqa (3s – 2e) aloqalari. Turli Al va bor birikmalarining tuzilishi ko'rsatilgan (2,3,11-15,17-19). Borazanlarning

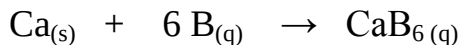
strukturalari turli tumanligi ular asosida juda ko'p birikmalar hosil bo'lishini ko'rsatadi (21-25).



Bor klasterlar⁴³.

⁴³ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.

Oldingi bobda tasvirlangan tetraxlorid dibor B_4Cl_4 , klaster hosil qilishni birinchi misol ko'rinishi hosil bo'ladi. Metall boridi hosil bo'lishining eng oddiy usuli borning metallar bilan yoqori haroratda reaksiyaga kirishishidan hosil bo'ladi. Misol, tariqasida borni kalsiy va boshqa yoqori elektromusbat metallar bilan reaksiyasini ko'rsatish mumkin. Bunda MeB_6 fazasi keltirilgan(13.5-rasm).

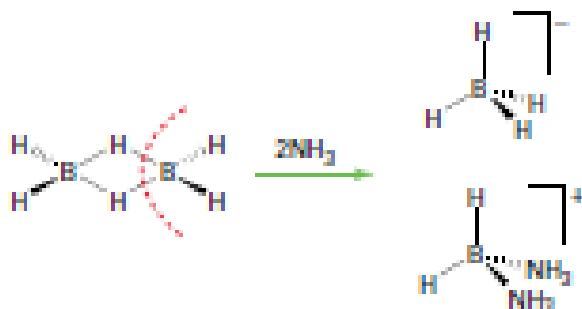


Aytib o'tish kerakki yoqorida ko'rsatilgan anioni klozo- $[B_6H_6]^{2-}$ bilan oktaedr shaklida bog'langan.

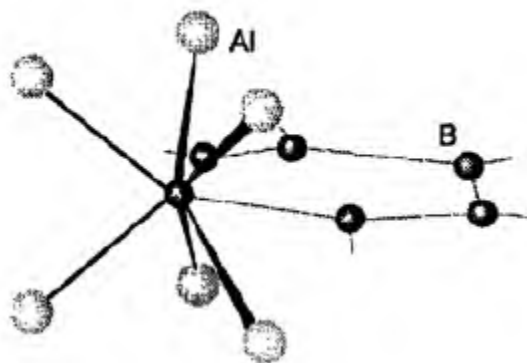
b) Yoqori borlar va borgidritlar bog'lari va ularning tuzilishi

8-bobda borning oddiy gidridi bo'lgan- diboran B_2H_6 keltirilgan va aktiv boridlar borligi aytib o'tilgan. Bu bobda poliedrik boridlar va gidrobordlar keltirigan. Shton qatorlari va formulalari B_nH_{n+4} va ochiq ionli $[B_nH_n]^{2-}$ yopiq poliedirlar ko'rinishida keltirilgan.

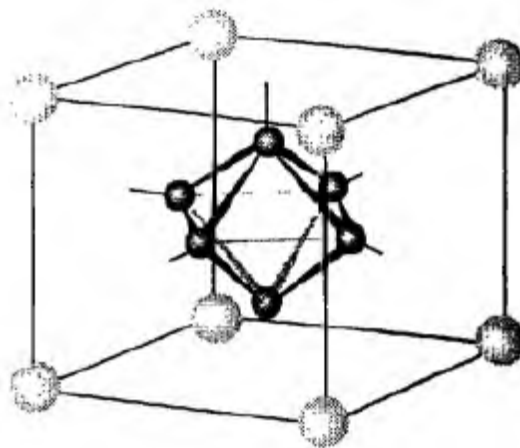
Aytib o'tish kerakki yoqorida ko'rsatilgan anioni klozo- $[B_6H_6]^{2-}$ bilan oktaedr shaklida bog'langan.



Klasterlarni borning delokalizlangan orbitalari hosil qiladi.



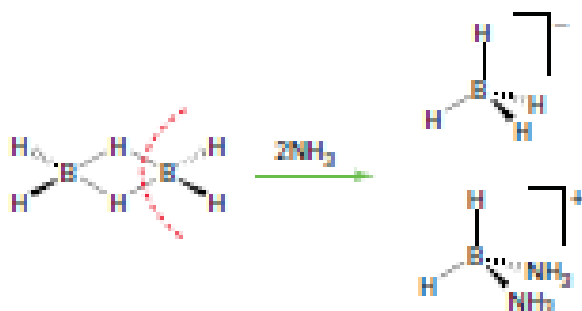
13.4. Rasm. AlB_2 - tuzilishi. Geksogonal tuzilishi yaqqol ko'rinishi uchun qo'shimcha B, elementlar kataklari ko'rsatilgan.



13.5. Rasm. CaB_6 -tuzilishi. B_6 oktaedr bog' ko'rinishida keltirilgan. Kristall $CsCl$, moddaning anoligi hisoblanib, sakkizta Ca atomi o'rtasidagi B_6 oktaedrini o'rab olgan

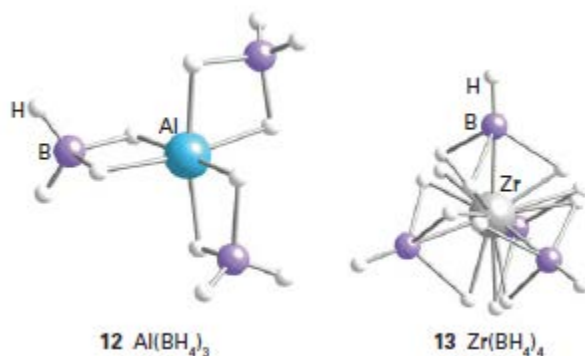
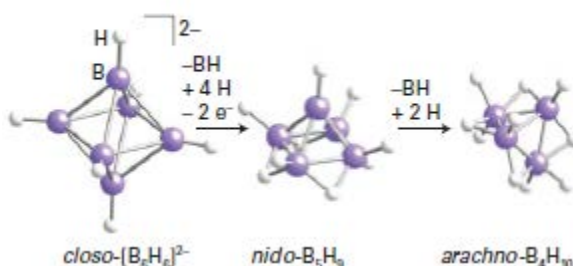
b) Yoqori borlar va borgidritlar bog'lari va ularning tuzilishi

8-bobda borning oddiy gidridi bo'lgan- diboran B_2H_6 keltirilgan va aktiv boridlar borligi aytib o'tilgan. Bu bobda poliedrik boridlar va gidroboridlar keltirigan. Shton qatorlari va formulalari B_nH_{n+4} va ochiq ionli $[B_nH_n]^{2-}$ yopiq poliedirlar ko'rinishida keltirilgan.



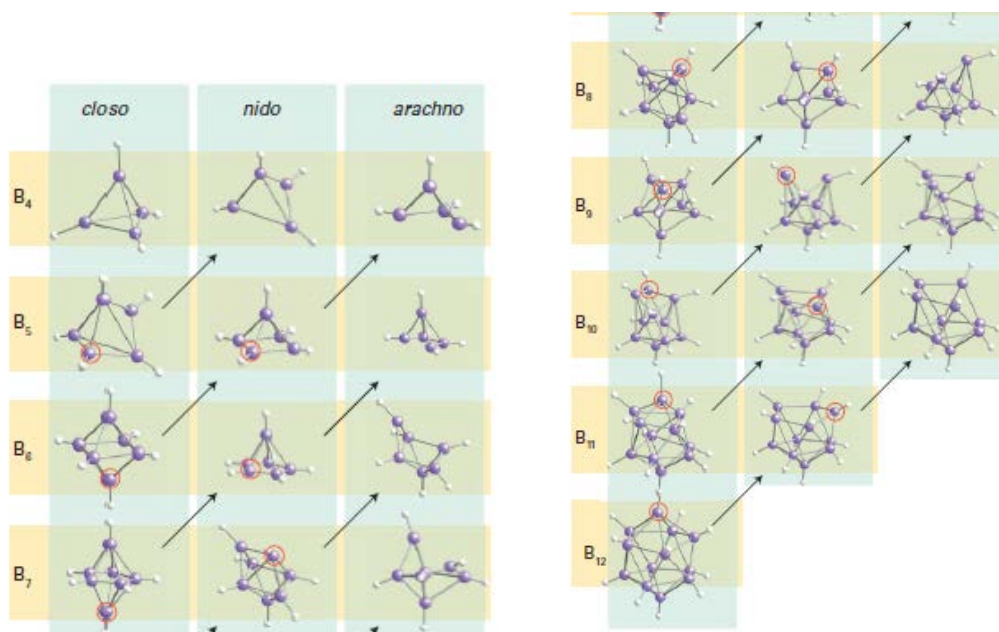
Klasterlarni borning delokalizlangan orbitali shaklini formulalarda ko'rish mumkin. (15) ko'rsatilgan bog'larni uch bog' tarzida alohida ko'rish mumkin (3c-2e) – murakkab bor birikmalarida uch markazli (3c-2e)-bog'lar B-H-B ko'priklari tarzida keltirilgan. Bunda uch atom B to'g'ri burchakli uchburchak chetida sp^3 – gibril bog'lar esa o'rtada birlashadi.(16)

10.4. Jadval. Ba'zi bir bor molekulari va anionlarining tuzilishi.



13.4-rasm $[B_6H_6]$ molekula orbitalari skeletidan bor tuzilishi energetik diagramma darajalari. Orbital bog'lar tuzilishi 10.9. rasmda keltirilgan.

13.5- Rasm. Oktaedr klozo- B_6 va nido- B_6 larning o'aro aloqasi va kapalak shaklidagi araxno- B_4 tuzilishi



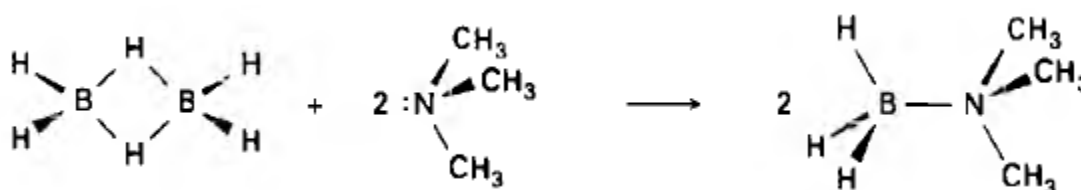
Klozo- tuzilishidan nido va araxno tuzilishli BH chiqib oʻrniga H yoki elektronlar qoʻshilishidan hosil boʻladi.

10.12. Rasm. Klozo-, nido- va araxno- boranlar tuzilishidagi geteroatomlar aloqasi. Diagonal chiziqlar skeletidagi elementlar bir xil boʻlgan qismlarni koʻrsatadi. BH elementida aloqasi yoq vodorod atomlari koʻsatilmagan. Uzoqdagi atomlar birinchi yoʻqotiladi, yaqindagilari esa ikkinchi boʻlib yoʻqotiladi. [Rudolph R.W., Acc. Chem. Rev., 9, 446 (1976)].

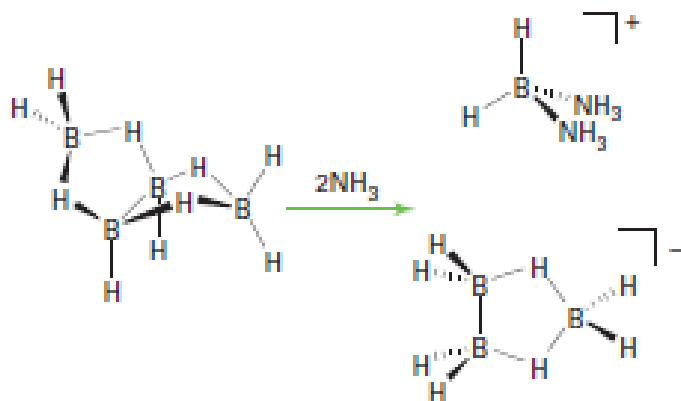
a) Boranlarga va borangidridlariga tegishli reaksiyalar.

Bor klasterlariga tegishli reaksiyalar, Lyus asosi bilan birga BH_n fragmentini ajratib olish, klasterlarni deprotonlash klaster oʻlchamini kattalashishi va shu bilan bir qatorda undan ortiq protonlarini almashinishi.

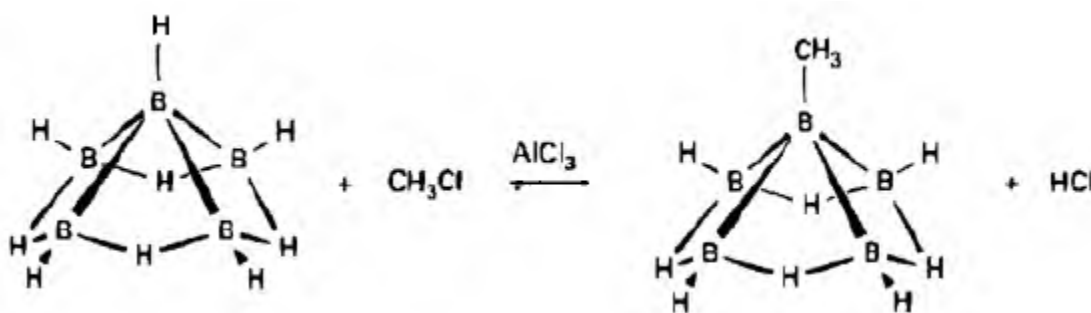
1. 8.9 boʻlimda diborandan Lyus asosida ajralish reaksiyasi. Boshqa misol tariqasida.



Katta molekula B_4H_{10} dagi B-H-B bogʻlarining baʼzi birlari uzilishidan klasterning buzilishi.

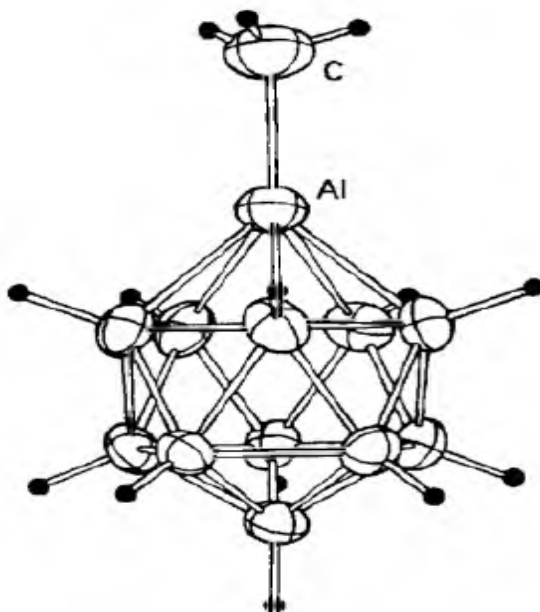


Moddalarining kislotaligi har xilligini (14) dekoboranni kuchsiz asos taʼsirida deprotonlanishi, trimetilamin protoni uzilishida B_5H_9 ga esa kuchli asos- metillitdiy yordam beradi.



4. H^+ ning elektrofil almashinishi.

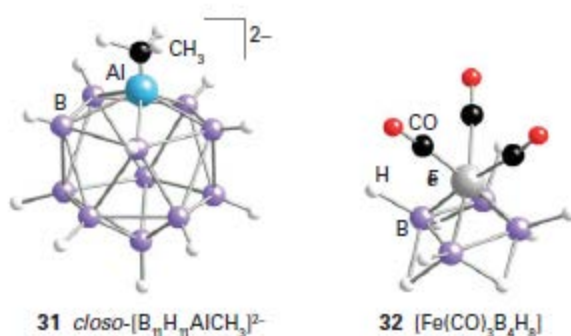
Alkillovchi va galogenlovchi qismlar bilan oʻtkaziladi. H^+ ning elektrofil almashinishi va Fridel- Kraft reaksiyasida katalizator sifatida Lyus kislotasi ishlatiladi. Masalan alyuminiy xlorid protoning klasterdagi yopiq qismidagi bor bilan amalga oshiriladi.



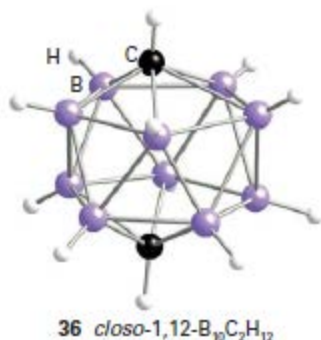
13.6. Rasm. Klozo- $[B_{11}H_{11} AlCH_3]^{2-}$ tuzilishi.

10.6. Karboranlar

Karboranlar - poliedrik boranlar va borgidridlarga juda o'xshash. Bor va uglerod atomi tutgan birikmalarning katta oilasi hisoblanadi.



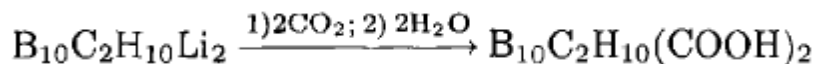
Bu karboran havoda turg'un va qizdirganda parchalanmaydi. 500°C inert atmosfera havoda izomerlanadi va 1,7 - B₁₀C₂H₂₂ (25) ni beradi. Bu o'z navbatida 700°C da 1,12- izomeriga (26) aylanadi.



Klozo-B₁₀C₂H₂₂ dagi uglerod vodorod atomi bilan juda kuchsiz kislota xususiyatiga ega bo'lganni uchun uni ishlab chiqarishda qo'llash mumkin. Butillitiy reaksiyasi oqibatida:

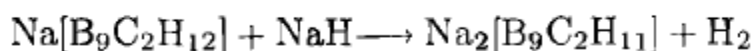
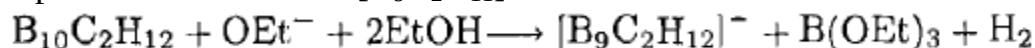


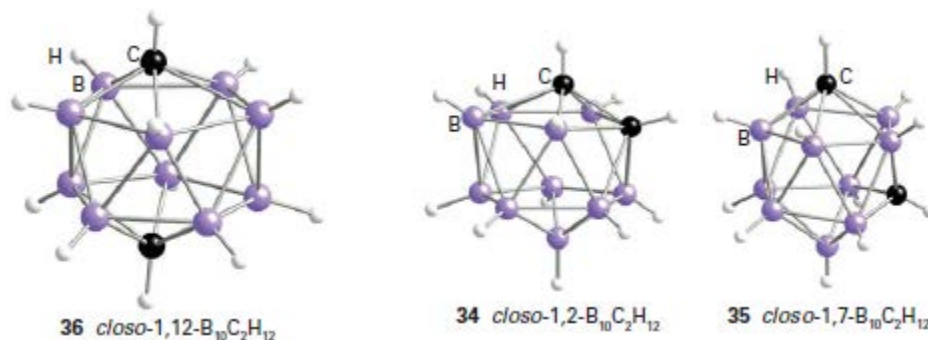
Dilitiykarboranlar yaxshi nuklofil bo'lib ko'p reaksiyalarga kirishadi. (15,7 bo'lim). Shu tarzda karboranlarnig katta spekteri ishlab chiqariladi. Masalan CO₂ bilan reaksiyasi natijasida ikki asosli kislota hosil bo'ladi.



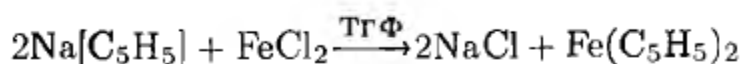
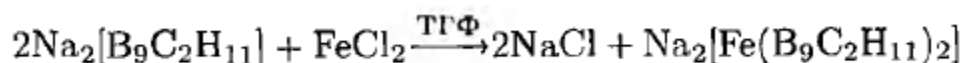
Shu tariqa J₂ bilan reaksiyaga kirishib diyodkarboran hosil qiladi. NOCl –bilan B₁₀C₂H₁₀(NO)₂ hosil bo'ladi.

1,2 - B₁₀C₂H₁₂ juda turg'unligiga qaramay qisman parchalanib NaH bilan deprotonlanadi va nido-[B₉C₂H₁₁]²⁻ hosil bo'ladi.

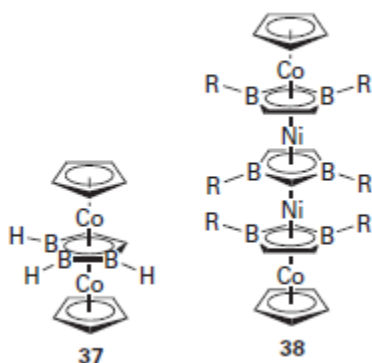




Bu reaksiyalar ahamiyati nido-[B₉C₂H₁₁]²⁻ juda yaxshi ligandligidadir. Bu holatda u siklopentadienilni taktorlaydi. (C₅H₅ - 10.15,b) va metall organik kimyoda ishlatiladi.



13. 7.Rasm. [B₉C₂H₁₁]²⁻ (a) va C₅H₅ (b) o`rtasidagi izolobal bog`liqligi. H atomi ko`satilmagan.



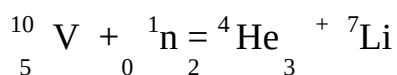
Sintezga e`tibor bermaganda metallarni karboranlar bilan kompleks birikmalari oson olinadi. Karboranlarni ligandlardan olinishidagi farqi ko`p qavatli sendvich suziluvchaliqidadir. Masalan (27) va (28) yoqori manfiy tipdagi [B₃C₂H₅]⁴⁻ ko`pinvha shunday birikmalar hosil qiladi. Bunday donor kuchsiz hisoblanadi.

BOR, UNING XOSSALARI

1808 yilda Gey-Lyussak tomonidan ochilgan. Tabiatda birikmalar holida uchraydi. Bu birikmalardan H₃BO₃ -borat kislota, Na₂B₄O₇·10H₂O -bura, datolit - SaNVSiO₅ umuman borni 87 ta minerali bor.

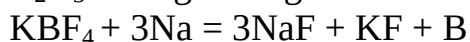
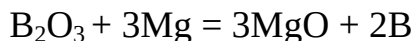
Bor 2 xil: amorf va kristall allotropik shakl o`zgarish holatida uchraydi. Amorf bor hidsiz yuqori suyuqlanish va qaynash temperaturasiga ega, qo`ng`ir modda. U issiq va elektrni yomon o`tkazadi.

Kristall bor qizil anor rangli kristall panjarasi tetragonal tuzilishga ega. Borning tabiatda kam tarqalganligi uning yadrosini neytronlar bilan oson ta`sirlanishi orqali tushuntiriladi.



Bor birikmalari neytronlarni ushlab qolishi yadro texnikasida katta ahamiyatga ega. Ulardan yadro jarayonlarini sekinlashtiruvchi modda sifatida qo'llaniladi.

Olinishi:

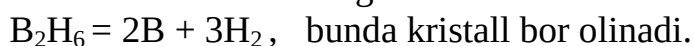


Toza bor bor ftoridni elektroliz qilib olinadi. Bunda vodorod ham hosil bo'ladi. Reaksiyada borni tozaligi 99,5 % tashkil etadi.

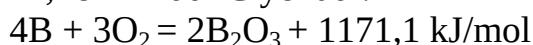
Eng toza bor bor bromidni termik parchalab olinadi. Bunda reaksiya vodorod ishtirokida boradi:

$2\text{BBr}_3 + 3\text{N}_2 = 2\text{B} + 6\text{HBr}$ reaksiya 1000-2000⁰C tantal simi katalizatorligida boradi.

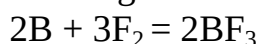
Bor olish uchun borning vodorodli birikmalarini parchalash ham mumkin:



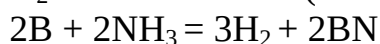
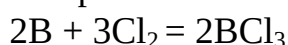
Kimyoviy xossalari. Odatdagi temperaturada bor havo kislorodi ta'siriga chidamli, lekin 700 ⁰C yonadi.



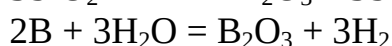
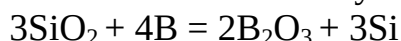
Odatdagi sharoitda faqat ftor bilan oksidlanadi:



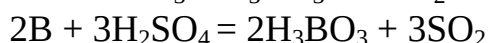
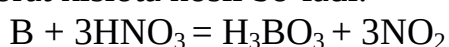
Temperatura ta'sirida xlor, brom va oltingugurt bilan ta'sirlashadi: 400



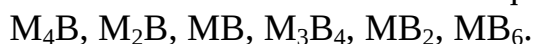
Kuchli qizdirilganda bor aktivligi barqaror oksidlar ($\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$) nisbatan qaytaruvchi xossalarini namoyon etadi.



Borga konsentrlangan va issiq HNO_3 , H_2SO_4 va zar suvi ta'sir qiladi bunda ortoborat kislota hosil bo'ladi.



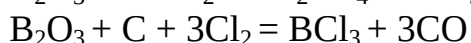
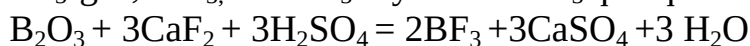
Bor metallar bilan boridlar hosil qiladi:



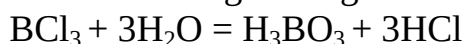
D-elementlar boridlari juda qattiq va issiqqa chidamli moddalar (2000-3000⁰) va kimyoviy barqaror (Sg_4V , SgV , SgV_2); xrom sirkoniy, titan, niobiy va tantal bilan borning rotishmalari reaktiv dvigatellari tayyorlashda ishlatiladi, ulardan gaz trubinalari tayyorlanadi.

Borning galoidli birikmalari.

BF_3 -gaz, BSl_3 , va BBr_3 suyurlik va BI_3 qattiq modda.



BF_3 va BCl_3 organik kimyoda katalizator sifatida ishlatiladi. Borning galloidli birikmalari gidrolizga uchraydi:



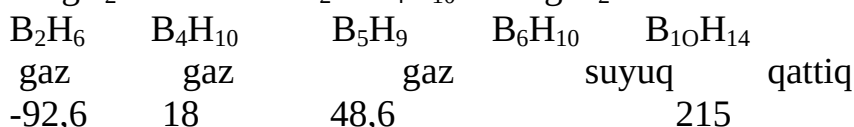
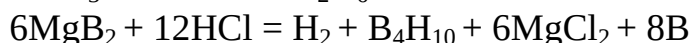
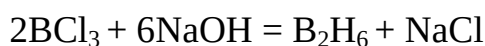
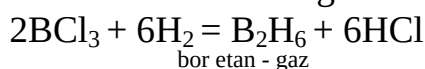
Bor angidridi ikki xil allotropik shakl o'zgarish holatida uchraydi. Ulardan biri kristall bor angidridi.

Borning nitridlari BN. Or grafit geksagonal modifikasiya. Olti halqali siklda bor azot ketma-ket keladi.

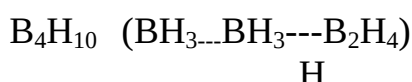
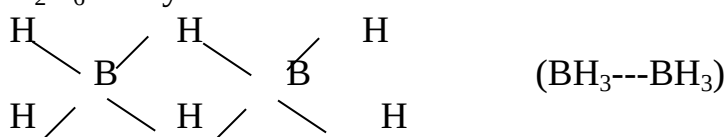
Qora rangli kristall modifikasiya, borazon yoki elbor deyiladi. Borazon tetragonal modifikasiyaga ega. Borazon juda qattiq va qattiqligi olmosdan qolishmaydi. havoda qizdirilganda borazon 2000°C da oksidlanadi. Olmos bo'lsa 900°C da yonib ketadi. Borazon dielektrik.

BORNING GIDRIDLARI

Olinishi va xossalriga ko'ra silanlarga o'xshaydi:

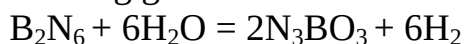


B_2H_6 ikki yadroli birikma

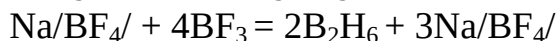


Borovodorodlar kimyoviy aktiv havoda o'z-o'zidan oksidlanadi va ko'p issiqlik chiqazadi (masalan, B_2N_6 -2025 kJ/mol). Misol uchun S_2N_6 -1425 kJ/mol.

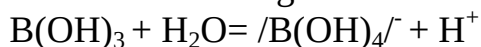
Borning gidridlari suv ta'sirida parchalanib vodorod hosil qiladi:

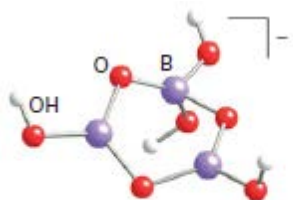


Ko'p borovodorodlar qo'lansa hidga ega va juda zaharli.



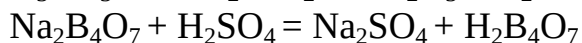
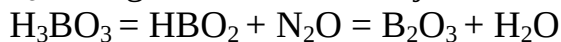
Ortoborat kislota oq kristall modda. Ortoborat kislota suvda kam eriydi, temperatura ortishi bilan eruvchanligi ortib boradi. Juda kuchsiz kislota hisoblanadi. Odatdagi kislotalardan farqli ravishda, undan proton ajralishi OH^- ionlarini birikishi hisobiga bo'ladi:





17 $[B_3O_3(OH)_4]^-$

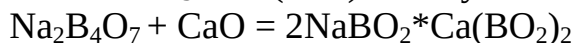
Qizdirilganda H_3BO_3 suv ajratib HBO_2 ga aylanadi:



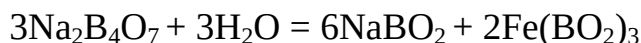
Agar issiq buraga sulfat kislota qo'shilsa ortoborat kislota hosil bo'ladi.



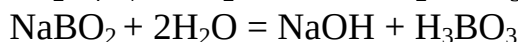
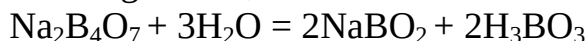
H_3BO_3 ni mol miqdorda ishqor bilan neytrallanishda -B-O-B- bog'lari hosil bo'ladi:



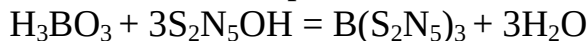
Metall oksidlarini eritish xossasidan foydalanib buradan metallarni payvand qilish uchun ishlatiladi.



Burani gidrolizi;



Ortoborat kislota spirtlar bilan murakkab efirlar beradi:

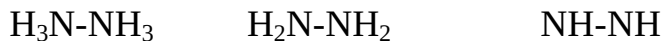
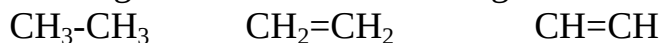


Agar ingichka uzun nay orqali yopiq idishdan bor etilefiri qizdirib chiqarilsa u juda yaxshi yonadi.

Oxirgi paytlarda bororganik birikmalar katta ahamiyatga ega bo'lmoqda.

B-O-B, -B-N-B-, B-R-B, B-S-B. Masalan $B_3N_3H_6$ -borazol, juda qizirarli, rangsiz suyuqlik. Tarkibi va strukturasi benzolga o'xshaydi. Shuning uni noorganik benzol deb yuritiladi. Xuddi shunaqa birikmalar difenil va naftalinga o'xshash bo'ladi. Bu moddalar raketa yorilg'isi sifatida ishlatiladi.

Borning azot bilan birikmalari uglevodorodlarga o'xshaydi:



B-N dagi to'rtinchi bog' sp^3 gibridlanish tufayli yuzaga kelgan. Bunda N ning bog'lanmagan elektronlar jufti va V da sp^3 gibrid orbital hosil qilishda ishtirok etadi.

ALYUMINIY VA UNING BIRIKMALARI

Alyuminiy yer sharida eng ko'p tarqalgan metallardan biridir. U tuproqni, dala shpati, slyuda va juda ko'p minerallarni tarkibiga kiradi.

Kaolin - $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ kriolit Na_3AlF_6 /alunit

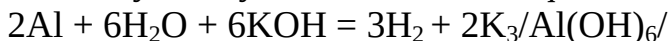
Fizikaviy xossalari. Oq kumush rang metall, ingichka sim tayyorlasa bo'ladi. Yupqa list va kukunga o'tkazilishi mumkin.

Kimyoviy xossalari. Havo kislorodi bilan oksidlanadi va uni sirtida $0,101 \cdot 10^{-4}$ sm yupqa oksid parda qoplagan bo'ladi, bu uni keyingi oksidlanishdan saqlaydi.

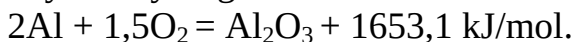
Alyuminiy suyultirilgan xlorid kislota bilan ta'sirlashib:



Konsentrlangan nitrat kislota odatda alyuminiy passivlashtiradi. Sulfat kislota bilan alyuminiy asosli tuzlar hosil qiladi:



Alyuminiyning kislorod bilan ta'sirlanishi juda tez boradi:

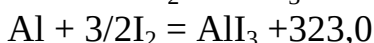
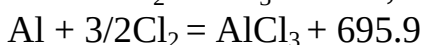
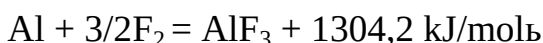


Bunda temperatura $3000-3500^\circ\text{C}$ gacha ko'tariladi va UB nurlar tarqaladi.

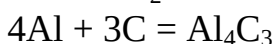
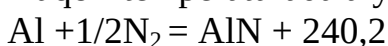
1859 y. N.N.Beketov alyuminiy metallarni ularni oksidlaridan qaytarish uchun ishlatdi. Bu usul alyuminotermya deyiladi. Agar 1g-atom kislorodga to'g'ri keladigan kislorod mirdori $551,2 \text{ kJ/mol}$ dan kam bo'lgandagina oksidlardan metallarni qaytarish mumkin.

Alyuminiy bilan CaO, BaO va MgO ni qaytarib bo'lmaydi, chunki 1g atom kislorodga to'g'ri keladigan energiya miqdori $636,5$, $608,9$ va $599,7 \text{ kJ/mol}$. Amalda termitli payvandlash katta ahamiyatga ega. Fe_2O_3 yoki Fe_3O_4 bilan alyuminiy metali aralashmasi yondirilsa temir qaytariladi va bunda juda katta energiya chiqadi.

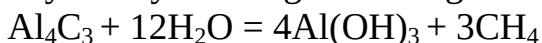
Alyuminiy galogenlar bilan oksidlanishi ko'p mirdorda energiya chiqishi bilan boradi.



Yuqori temperaturada alyuminiy:

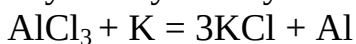


Alyuminiy karbid gidrolizlanganda metan ajraladi:

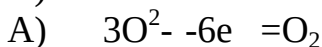
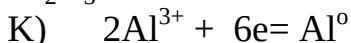


OLINISH USULLARI

Alyuminiy 1887 yilda Vyoller tomonidan olingan



Texnikada olinishi. 950°C da $\text{Al}_2\text{O}_3(8\%)$ suyuqlanmasini elektroliz qilishga asoslangan. Bunda erituvchi sifatida Na_3AlF_6 -kriolit ishlatiladi. Hamma komponentlar ichida alyuminiy oksidi eng kichik parchalanish kuchlanishiga ega, shuning uchun u parchalanadi:



Elektroliz paytida anchagina miqdor uglerod sarf bo'ladi.

Agar boksitlar yuqori temperaturada temir (III) oksidi bilan aralashtirilganda ham :



Temir oksidi va boshqa aralashmalar cho'kmada qoladi, eritmadan karbonat angidrid o'tkazib parchalanadi:

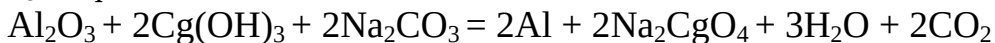


Olingan gidroksid kuritilib suvdan ajratiladi:



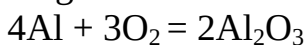
Tozalangan oksid vannaga solinadi.

Quruq usul :

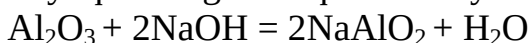


Ishlatilishi. Alyuminiy texnikada ko'p ishlatiladi. Toza alyuminiydan o'tkazgichlar tayyorlanadi. Undan qotishmalar olinadi. Qotishmalarga dyuralyuminiy, dyuralni olish mumkin. Alyuminiy asosida bo'yoqlar olinadi.

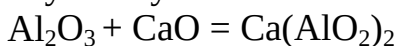
Alyuminiyning birikmalari. Alyuminiy oksidi tabiatda uchraydi. U qizil-qubin rangli. Bu oksid amfoter oksidlar qatoriga kiradi. Suvda erimaydi.



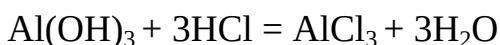
Suyuqlantirilgan ishqorlarda alyuminiy oksidi eriydi:



Alyuminiy oksidni asosli xossasi kislotali xossasidan kuchli:

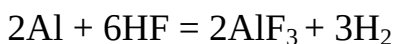


Alyuminiy gidroksidi amfoter gidroksid, u asoslar bilan ham, kislotalar bilan ham ta'sirlashadi:

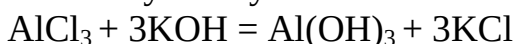


Alyuminiy tuzlari oson gidrolizga uchraydi.

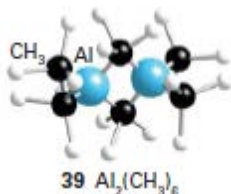
ALYUMINIYNING GALOGENLI BIRIKMALARI



Suvsiz alyuminiy xlorid havoda tutaydi, chunki gidrolizga uchraydi:



Alyuminiyning tuzlaridan yana qo'sh tuzlarni olish mumkin. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ kaliy alyuminli achchiqtosh. Bular terini oqlashda, bo'yoqlar tayyorlashda, medisinada ishlatiladi.



Alyuminiy va azot asosida juda qiziq birikmalar majud.



Shuningdek, ammiakka o'xshash allin ma'lum (AlH_3)

Tibbiyotda ishlatilishi. Alyuminiy birikmalari tibbiyotda ishlatiladi. Alyuminiy gidroksidi adsorbsiya qiluvchi va o'rovchi material. Uni surtmalar tayyorlashda, yaralarni davolashda, shuningdek oshqozonni kislotaligi ortib ketganda ishlatiladi. U almagel preparati tarkibiga kiradi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya" -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar:

1. III A guruh elementlariga umumiy tasnif.
2. Bor, uning birikmalari.
3. Borning kimyoviy xossalari. Birikmalari.
4. Borning gidridlari.
5. Alyuminiy, uning xossalari va birikmalari.
6. Alyuminiy oksidi va gidroksidi, ularning amfoterligi va ko'p tarqalgan birikmalari. 1. III A guruh elementlariga umumiy tasnif.

14- ma'ruza

14-guruh elementlari. Uglerod guruhi. Davriy jadvalning p-guruhi metallari

Ma'ruzaning marsadi- Talabalarni uglerod, kremniy va p-elementlar kimyosi bilan tanishtirish. Bu birikmlarni tibbiyotdagi o'rnini yoritish.

Ajratilgan vart - 2 soat.

Ma'ruzaning rejasi:

1. 1V A guruh elementlarining umumiy tasnifi.
2. Uglerod uni tabiatda uchrashi.
3. Uglerodning metallaslar bilan ta'siri. Uglerodning oksidlari. Ularning olinishi.
4. Kislotalari. Uning sanoatda olinishi.
5. Uglerodning bora birikmalari.
6. Kremniy, uning tabiatda uchrashi. Kremniy oksidlari.
7. Kremniyning vodorodli birikmalari. Silisidlar.

8.Kremniyning kislotalari. Kremniy organik birikmalari. Uglerod va kremniyning tibbiyotdagi ahamiyati.

Tayanch so'zlar:allotropiya, uglerod, kremniy va ularning birikmalari.Qalay, qo'rg'oshin, germaniy.

14 The Group 14 elements

3.14. 14-guruh elementlari. Uglerod guruhi. Davriy jadvalning p-guruhi metallari⁴⁴

14- guruh elementlari , ularni ichida eng muhimi uglerod yerda hayotni asosi bo'lib xizmat qiladi . kremniy bo'lsa yer posti tarkibidagi minerallarning eng asosiy elementidir.Bu guruh elementlarining xossalari hammaga ma'lum metallar qalay va qo'rg'oshinga o'tiladi. Bu elemental barcha boshqa metallmaslar bilan binary birikmalar hosil qiladi. Bundan tashqari kremniyning juda xilma-xil qattiq moddalari ma'lum.urli tuman.

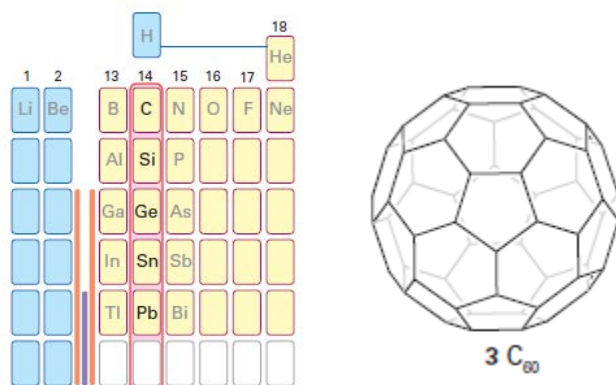
14 guruh elementlarining organik moddalari juda muhim savdo materiallari. Bu guruh elementlarining xossalari keng chegarada o'zgaradi.Uglerod organik kimyoda ishalatiladigan asosiy element va organik birikmalarning asosini tashkil etadi. Bu bo'limda biz uglerodning noorganik birikmalariga e'tibor beramiz.Kremniy tabiatda keng tarqalgan va qalay sanoat miqyosida ishlatiladi.

Tayanch iboralar: Guruhning eng engil elementlari metallmaslardir. Qalay va qo'rg'oshin metallar.Qo'rg'oshindan boshqa barcha elementlar bir nechtdan allotropic shakl o'zgarishlarga ega.

Guruhning engil a'zolari uglerod va kremniy metallmaslar, germaniy metalloid,qalay va qo'rg'oshin metallar.Metallik xossalar guruhda yuqoridan pastga qarab atom radiusining ortishi va ionlanish energiyasining kamayishi bilan metallic xossalar ortib boradi.Nisbatan og'ir metallarning ionlanish energiyasi kichikligi, pastga qarab borilgan sarikatin hosil qilishi brogan sari osonlashadi. Bu holatda ns^2np^2 elektron struktura uchun $=4$ oksidlanish darajasi imtiyozga ega. Asosiy chetlanish qo'rg'oshinda, chunki unda $+2$ oksidlanish darajas ibarqaror.

Uglerod va kremniyning elektromanfiyligibir-biridan farq qiladi, shu tufayliular vodorod bilan ko'plab vodorodli birikmalar hosil qiladi.Uglerod va kremniy [lor va ftorga nisbatan moyilligi yuqori elementlardir, ular ftor va xlor bilan qattqq anionlar O^{2-} va F^- anionlar hosil qilish qoboliyati yuqori.ularning oksofil tabiati karbonatlar va silikatlar holatida namoyon bo'ladi.Buni teskarisi Pb^{2+} yumshoq anionlar bilan barqaror birikmalar hosil qiladi.shuning uchun ular kimyoviy yumshoq hisoblanadi.

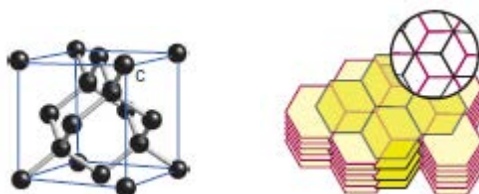
⁴⁴ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 350-368.



Uglerodning deyyarli ikkita shakl o'zgarishi qotib qolgan. Bunda toza shakllar ko'p, masalan koks ko'mrning pirrolizida yoiki yonish jarayonida qurum hosil bo'ladi. Kremniy yer po'stini 26 % ni tashkil etib anchagina keng tarqalgan kimyoviy element. Bularga qum, kvarts, ametist, agat, opal, shuningdek asbest, dala shpati, tuproq va slyuda kiradi. Germaniy kam tarqalgan, tabiatda germanit minerali holatida $\text{Cu}_{13}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{S}_{16}$ ruxli rudalar va ko'mir konlarida uchraydi. Qalay kaseterit mineralidan kelib chiqqanva qo'rg'oshin asosan galenit holatida PbS uchraydi.

Olmos va grafit uglerodning allotropic shakl o'zgarishlaribir-biridan keskin farq qiladi. Olmos dielektrik, grafit elektr o'tkazgich. Olmos tabiiy moddalar ichida eng qattig'I va qayrov material sifatida ishlatilsa, grafit surkov material sifatida tavsiya etiladi.

Guruhning barcha elementlari qo'rg'oshindan boshqa hech bo'lmasa bitta olmosga oxshash shakl o'zgarish ega.

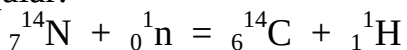


14.1 rasm.

Olmosning kubsimon strukturas

14.2. Grafitning strukturas. Grafitning qavatli tuzilishi.

Organik dunyoda uglerod eng asosiy element hisoblanadi. Uning miqdori hamma kimyoviy elementlar miqdoridan 1va marta ko'p. Bu oqsil, vitaminlar, yog' neft, ko'mir asosida qazilma boyliklar, antrasen qo'ng'ir ko'mir slanes va boshqalar.



Fizik xossalari. Uglerod tabiatda grafit va olmos holida uchraydi. Sintetik usulda olingan karbin va polikumulen allotropic shakl o'zgarishlar ham ma'lum.

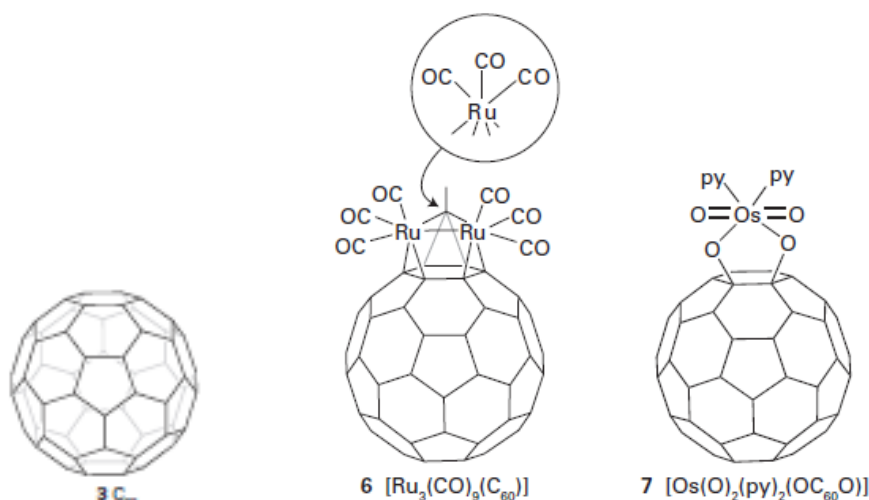
Olmos. Qattiq rangsiz kristall modda. sp^3 gibridlanish tufayli har bir uglerod atomi boshqa uglerod atomi bilan sigma bog' yordamida bog'langan. Olmos va boshqa nodir metallar og'irligi karatlarda belgilanadi (1 karat 0,2 g). Hozirgacha topilgan olmoslar ichida eng kattasi Janubiy Afrtkada topilgan "Kulinom" olmosi. Uning og'irligi 3020 karat yoki 604 g. Olmos rangli, rangsiz va qora olmoslarga

bo'linadi. Olmosdan metallarni teshishda, burg'ilashda, aniq instrumentlar tayyorlashda ishlatiladi.

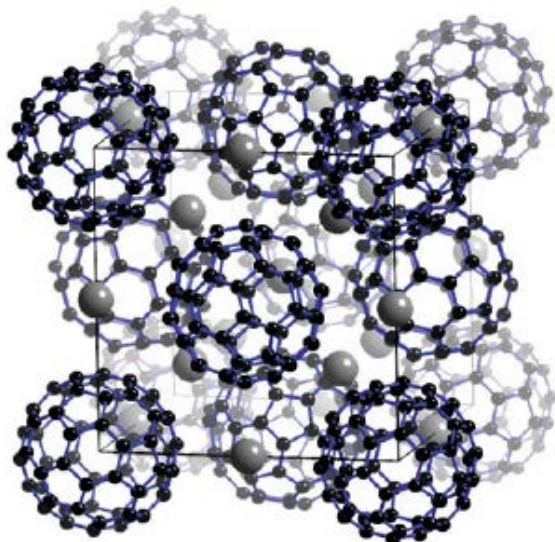
Grafit – geksagonal strukturaga ega bo'lgan qora qo'ng'ir modda, u qavatli tuzilishga ega. Bunda uglerod atomlari sp^2 tuzilishga ega. Bunda har bir atom 3 ta kovalent bog' hosil qiladi. 4 ta elektrondan 2 tasi bog' hosil qilishda ishtirok etmaydi. Grafit elektrodlar tayyorlashda, yog'lash materiallari tayyorlashda va yadro reaktorlarida neytronlarni sekinlashtiruvchi modda sifatida ishlatiladi.

Grafitda 100000 atm bosimda 3000 – 3500°C da sun'iy olmos olinadi. 1000°C qizdirilsa olmos grafitga aylanadi. 1750°C bu jarayon tezlashadi.

Fullerenlar tarkibida 60 tagacha C atomlari tutadi. Rentgenografiya usullari yordamida fullerene tuzlari strukturasi o'rganilgan. Fullerene tuzlari C_{60}^n formulaga ega bo'lib, $n=2-12$ orasida ekan. Fullerene gaz fazasida mavjud, oson kompleks hosil qiladigan moddalardir. K^+ ionlari oktaedr qirralarida joylashgan. Eng asosiysi C_{60}^{3-} ioni mavjudligidir (14.4 -rasm). Rb_2CsC_{60} juda yuqori elektr o'tkazuvchanlikka ega (bu harorat 33 K. Cs_3C_{60} yuqori elektr o'tkazuvchanlik 40 K da kuzatiladi. Shu taqlid moddalar nanonaylar sifatida katta ahamiyatga ega. Ular gidrogenlanish reaksiyalarida katalizatorlar hisoblanadi.



14.3. Fullerene asosida olingan komplekslar.



14.4-rasm. K_3C_{60} formulaga ega bo'lgan birikmalar.

Amorf ko'mir (uglerod yoki saja). Amorf ko'mirning hamma turi sun'iy usulda olinadi.

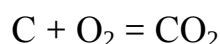
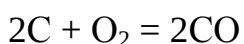
Saja – qattiq, suyuq va gazsimon ko'mir tutgan moddalarni to'la yonmasligi natijasida hosil bo'ladi. Sajadan bo'yoqlar, tush, kauchukka qo'shiladigan qo'shimcha sifatida ishlatiladi.

Yog'och ko'miri – ko'mirni quruq haydash orqali havosiz joyda olinadi.

Kimyoviy xossalari. Uglerodning hamma allotropik shakl o'zgarishlari kimyoviy jihatdan inert. Masalan, olmos ko'p kimyoviy reaktivlar bilan ta'sirlashmaydi. Unga yuqori temperaturada kuchli oksidlovchilar ta'sir etadi. Masalan, kislorod, zar suvi, nitrat kislota. Bunda u CO_2 gacha oksidlanadi.

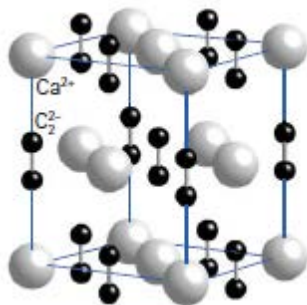
Grafit – kimyoviy ta'sirga olmosga qaraganda kuchliroq ta'sir etadi. Amorf ko'mir grafitga qaraganda tezroq reaksiyaga kirishadi.

Kuchli oksidlovchilar ta'sirida uglerodning II yoki IV valentli birikmalari hosil bo'ladi.



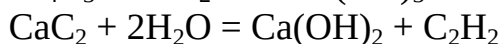
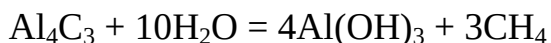
Yuqori temperaturada uglerod vodorod bilan reaksiyaga kirishadi. Shuningdek temperature ta'sirida oltingugurt, kremniy va bor bilan ta'sirlashadi.

Karbidlar odatda kristall moddalar. Ularda kimyoviy bog'lanish tabiati har xil. Uglerodning metallar bilan birikmasi **karbidlar** deyiladi. I, II, III guruh elementlarining karbidlari ion bog'lanishga yaqin bog'lanishga ega. Bularga misol qilib alyuminiy karbid va kalsiy karbidni olish mumkin.



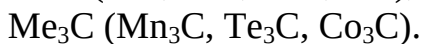
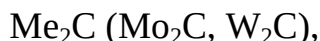
14.4 rasm. Kalsiy karbidning tuzilish formulasi.

Alyuminiy gidrolizi paytida:



Kremniy va bor karbidlari atomlari orasidagi bog' kovalent SiC va B_4C_3 .

d – elementlar karbidlari har xil.

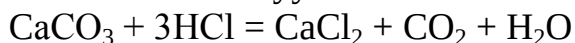


Bularning ko'pi metallik xossalarini namoyon etadi. Ularning elektr o'tkazuvchanligi yuqori, metallic yaltiroqligi bor. d – elementlar karbidlari qattiq, issiqqa chidamli, yuqori suyuqlanish temperaturasiga ega.

TiC – $3140^\circ C$, Zr_2C – $3530^\circ C$, HfC – $3890^\circ C$.

MeC – karbidlar juda ussiqqa va temperaturaga chidamli, masalan: TiC, VC, NbC, Mo₂C, W₂C.

Uglerod qo'sh oksid. Ko'p miqdorda CO₂ vulqonli yoruqlardan chiqadi. Undan mineral suvlar tayyorlanadi.



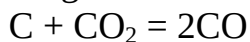
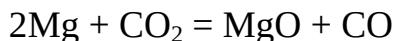
Sanostda kalsiy karbonatdan olinadi:



Karbonat anhidrid havodan 1,5 marta og'ir gaz. U g'orlarning tagida, shaxtalarda yig'iladi. CO₂ sovutilganda muz hosil bo'ladi. U suvda erib karbonat kislota hosil qiladi.



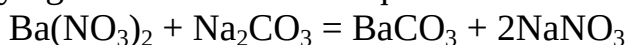
CO₂ – oksidlovchi xossasini namoyon etadi:



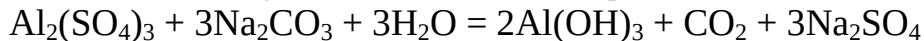
H₂CO₃ – beqaror kislota, unga quyidagi orto kislota to'g'ri keladi: H₄CO₄ bularning tuzlari barqaror.

Texnikada ichimlik sodasi – NaHCO₃, soda – Na₂CO₃ va potash – K₂CO₃ va ohaktosh ahamiyatga ega (CaCO₃).

Soda. Kuchli elektrolit. Soda kalsiy, strontsiy, bariy va magniy ionlari bilan erimaydigan karbonatlar hosil qiladi:

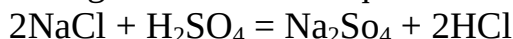


Boshqa kationlar bilan magniy, vismut, temir va alyuminiy ionlari olinsa, ulardan karbonatlar va gidrokarbonatlar hosil qiladi.

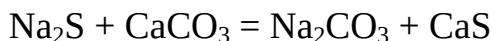
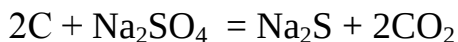


Hozirgi kunda soda olishning 3xil usuli bor: Leblan, Solvey va elektrolitik usullar.

1. Leblan usuli: 1781 y. Fransiyalik olim yaratgan. Buning uchun osh tuziga konsentrlangan sulfat kislota qo'shiladi:



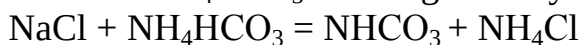
Sulfatni ohak ko'mir bilan aralashtirib pechda kuydiriladi.



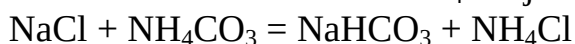
Olingan HCl xlorid kislota olishiga ketadi. CaS – oltingugurt olish uchun ketadi.

Kamchiliklari. Olinadigan moddalar qimmat. Sodaning sifati yaxshi emas.

2. Solvey usuli. Suvda kam eriydigan gidrokarbonatlar hosil bo'lishiga asoslangan. Bunda NaCl hamda NH₄HCO₃ orasidagi reaksiyadan foydalaniladi.



Jarayon quyidagicha amalgam oshiriladi. Kalsiy va magniy ionlaridan tozalangan osh tuzini ammiak bilan to'yintirib CO₂ yuboriladi. Shunda NHCO₃ cho'kmasi tushadi. Buni filtrlab NH₄Cl ajratib olinadi.



yoki reaksiya



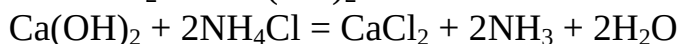
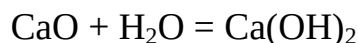
Agar gidrokarbonat kuydirilsa:



CO_2 kalsiy karbonatdan olinadi.

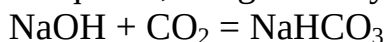


CaO ammiakni regeneratsiya qilishda ishlatiladi.



Solvey usuli bilan olingan soda 98,5% natriy karbonat, 0,75% osh tuzi, 0,03% natriy sulfat tutadi.

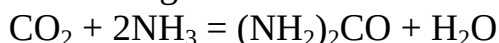
3. Elektrolitik usul. Buning uchun dastlab osh tuzining suvli eritmasi elektroliz qilinib, olingan natriy gidroksid CO_2 bilan to'yintiriladi.



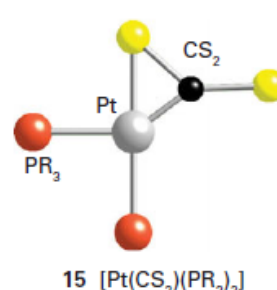
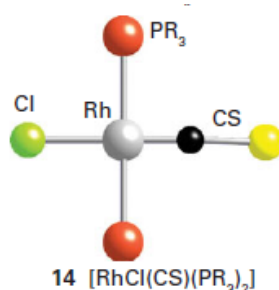
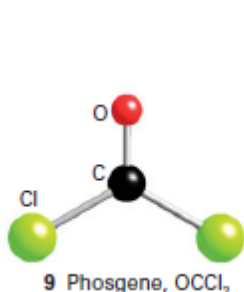
Soda juda muhim mahsulot. U shisha olishda, sovun ishlab chiqarishda, to'qimachilik sanoatida va suvning qattiqligini yo'qotishda kerak bo'ladi.

Ichimlik sodasi NaHCO_3 100 g suvda xona temperaturasida 7 g ichimlik sodasi eriydi. Meditsinada va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladi.

Muhim o'g'itlardan biri karbamid hisoblanadi:



Yuqorida ko'rsatilganlardan tashqari COCl_2 (9) CCl_4 , COS, CS_2 va H_2CS_3 ma'lum. Tiokarbonatlar rodiyli birikmalar va tiokarbonatlarning komplekslarini hosil qiladi(14-15).

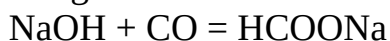


Uglerod (II) oksid.

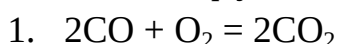
Rangsiz gaz, hidi yo'q, $t_{\text{suyuq}} - 205^\circ\text{C}$, $t_{\text{qayn}} - 191,5^\circ\text{C}$.

U zaharli is gazi deyiladi.

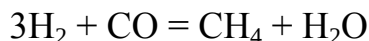
CO uchlamchi bog' hisoblanadi, valent bog' metodiga ko'ra 2 ta juftlashmagan elektronlar hisobiga 2 ta kovalent bog' hosil bo'ladi. $\text{CO} \quad \text{C} \equiv \text{O}$.



CO – ancha kuchli qaytaruvchi, ayniqsa yuqori temperaturada oksidlanadi.



Kuchsiz oksidlovchilik xossasini namoyon qiladi:

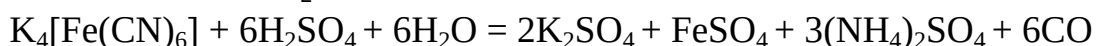
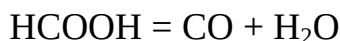


Disproportsiyalanish: $\text{CO} + \text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$

CO – (+) zaryadlangan Me kationlariga nisbatan ligant bo'lishi mumkin. Bunda metallarni karbonillari hisoblanadi.

CO – bo'yoq moddalar bilan birikadi: shuning uchun qondagi gemogloblin O_2 eritish xossasini yo'qotadi, organizm CO bilan nafas olsa zaharlanadi.

Laboratoriyada chumoli kislotasiga konsentrlangan H_2SO_4 ta'sir ettirib olinadi:



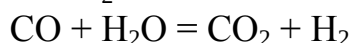
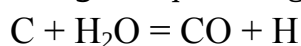
Sanoatda CO generator gazi, suv gazi va aralash gazlardan olinadi:

1. Generator gazi: toshko'mir to'la yonganda hosil bo'ladi.

25% CO, 70% N_2 , 4% CO_2 qolganlari CH_4 , H_2 , O_2 .

$$Q = 3347 - 4602, \text{ kJ/m}^3$$

2. Suv gazi: qizib turgan cho'g' ko'mir ustidan suv bug'i o'tkazib olinadi:



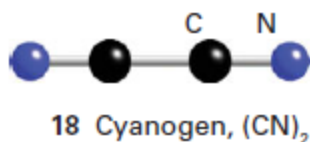
3. Aralash gaz: bir paytning o'zida cho'g' holdagi ko'mirning ustidan havo va suv bug'i o'tkazib olinadi:

Tarkibi: 30 % CO, 15 % H_2 , 5 % CO_2 , 50 % N_2 .

$$Q = 5440 \text{ kJ/m}^3$$

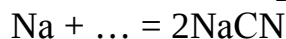
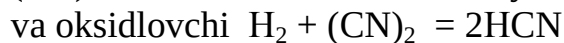
CO asosida chumoli kislotasi, fosgen, methanol, sun'iy benzin olinadi.

Sian va uning birikmalari – $(\text{CN})_2$ yoki disian $\text{C} = \text{N} - \text{N} = \text{C}$ (18)



Disian – rangsiz gaz, achchiq mindal hidiga o'xshaydi, zaharli. Suvda, efirda, spirtida yaxshi eriydi.

Kimyoviy jihatdan u qaytaruvchi.

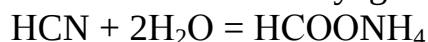


Sinil kislotasi: - HCN – sian rangsiz, oson harakatlanuvchan, achchiq mindal hidli, kuchli zahar.

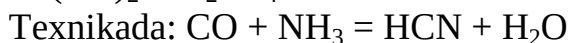
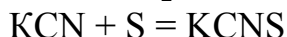
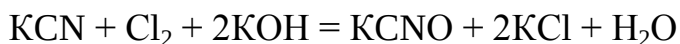
Azotning elektromanfiyligi yuqori bo'lgani uchun, kovalent bog' uni tarafiga surilgan.



HCN suv bilan reaksiyaga kirishib, ammoniy formiat hosil qiladi:



HCN qaytaruvchi.



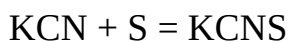
HCN zaharli modda.

Texnikada KCN, NaCN, Ag va Au olishda ishlatiladi.

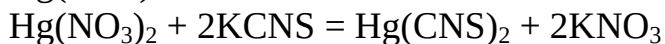
Kompleks birikmalari: $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Rodanid kislotasi – HCNS, yog'simon, suv bilan yaxshi aralashadi, kuchli kislota.

Rodanid tuzlari: KCNS, NaCNS, NH_4CNS



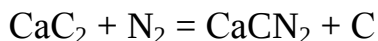
$\text{Hg}(\text{CNS})_2$. Olinishi:



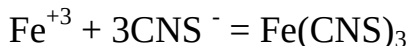
Fir'avn iloni:

CNO^- birikmalari **sianatlar** deyiladi.

Sianatlar 2 xil tautomer holatda bo'ladi: $\text{H} - \text{O} - \text{C} \equiv \text{N}$



HCNS – radanid kislotasi. Rangsiz moysimon suyuqlik. Gazmollarni bo'yashda ishlatiladi. Fe^{+3} ochiladi.



KREMNIY

Si – eng ko'p tarqalgan ximiyaviy element.

SiO_2 – qumtuproq.

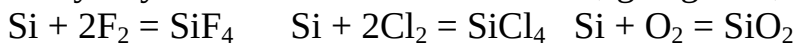
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_8$ – albast, KAlSi_3O_8 – ortoklaz, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – kaolin, NaAlSiO_4 – nefelin, $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – asbest.

Fizik xossalari: Si 2 allotropik modifikatsiyada uchraydi: 1) kristall; 2) amorf.

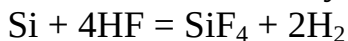
1. Kristall. Si – to'q kulrang modda (oktaedr) $d = 2,328$. $T = 1423^\circ\text{C}$; elektr tokini o'tkazadi.

2. Amorf. Si – qo'ng'ir poroshok, ximiyaviy aktiv.

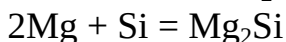
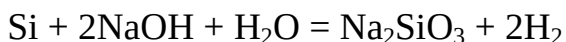
Kimyoviy xossalari: kuchli oksidlovchi, galogenlar, O_2 , S, Si qaytaruvchi.



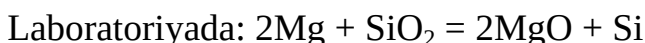
Si ftorid kislotada eriydi:



Ishqoriy eritmalarda Si erkin H_2 bilan kremniy kislotasining tuzlarini hosil qiladi:



Olinish usullari:



Mg ortiqcha bo'lsa, Mg_2Si hosil bo'ladi.

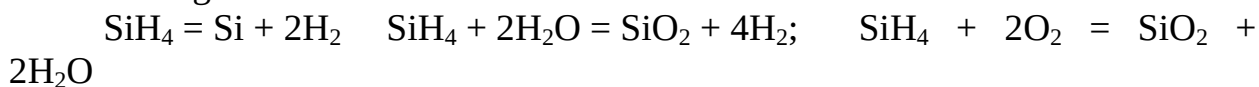
Tex. Usulda olinishi SiO_2 kremnozemi qayt. Asoslangan.

Ishlatilishi: Si ferrosilitsiy holida qotishmalar olishda ishlatiladi. SiCl_4 olinadi.

Si vodorodli birikmalari. Uglevodorodlarning gomolog qatoriga o'xshab:

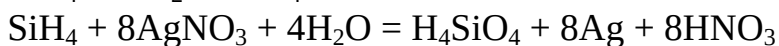
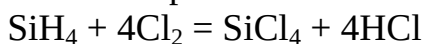


Si-Si bog'I (174,56 kJ/mol) bo'sh, C-C (347,6 kJ/mol), shuning uchun uzun zanjir bog' hosil qolmaydi. Monosilan – SiH_4 ; yoqimsiz hidli gaz, havoda o'z-o'zidan alanganadi.

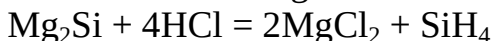


Bu reaksiya o'z-o'zidan yonish bilan - 191°C boradi.

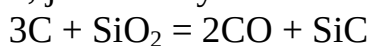
Xlor bilan portlash bilan oksidlanadi:



Olinishi: HCl ni Mg_2Si ta'sir ettirib olinadi:

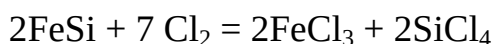


Si metallar bilan silitsidlar hosil qiladi., bu karbidlarga o'xshaydi. Karbid kremniy SiC d=3,17 qattiqligi jihatidan olmosga yaqin. SiC – karborund t = 1830°C, juda chiroyli kristall.

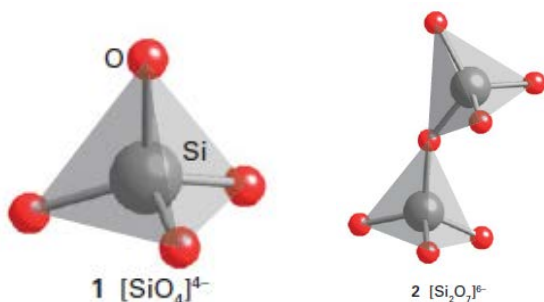
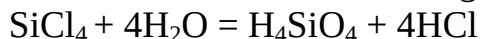


Karborund – shliflash va qayrash materiallari tayyorlanadi, issiqqa chidamli materiallar olinadi.

Xlorli birikmalari:

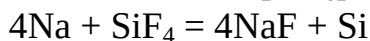
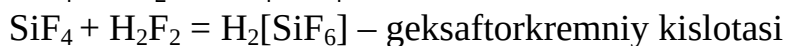
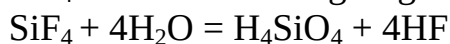


Si_2Cl_6 va Si_3Cl_8 aralash

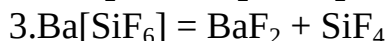
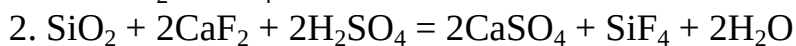
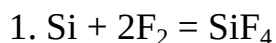


14.5-rasm. Ortosilikat anioni va disilikat ioni strukturalari

SiF_4 – o'tkir hidli rangsiz gaz.

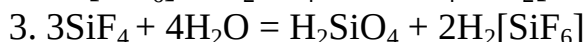
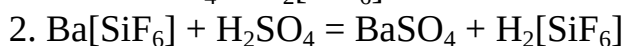


Olinishi:



H_2SiF_6 – silitsiy kislotasi H_2SO_4 ga o'xshash

Olinishi:



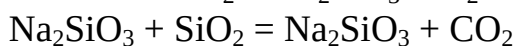
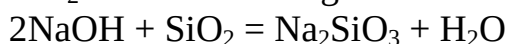
Vodorod tetraftor kremniy kislotasi dezinfektasiya qilish xossasiga ega.

KREMNIYNING KISLORODLI BIRIKMALARI

Kislorod bilan Si kremniy (II) oksidi SiO va kremniy qo'sh oksidi SiO₂ hosil qiladi.

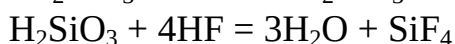
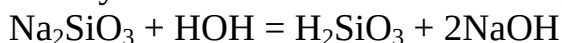
SiO₂ tabiatda kvars, kristallobolit, kizelgur nomlari bilan ma'lum.

SiO₂ kislotalar ta'siriga chidamli:



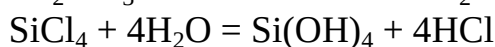
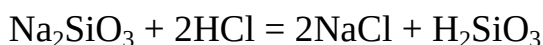
SiO₂ sement eritmalar, shisha, fosfor ishlab chiqarishda va eruvchan shisha olishda ishlatiladi.

H₂SiO₃ (14.5-rasm)metakremniy kislotasi. Tabiatda silikat kislota tuzlari holida uchraydi. Silikat kislota suvda erimaydi.

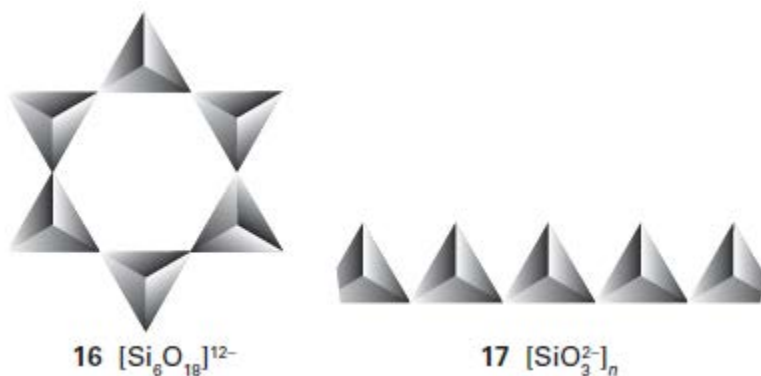


Silikat kislotasi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydi.

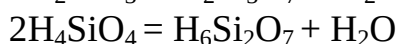
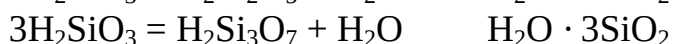
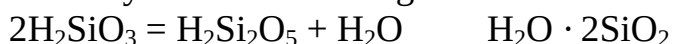
Olinishi:



Silikat kislota zolini vakuumda qizdirib quruq H₂SiO₃ olinadi, bu modda silikagel deyiladi. Silikagel adsorbtsion xossaga ega. Neft va moylarni tozalashda ishlatiladi. H₂SiO₃ zolini gazlamaga, yog'och va qog'ozga singdirish uchun ishlatiladi.

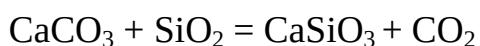


Kremniy kislotasi va uning tuzlari:



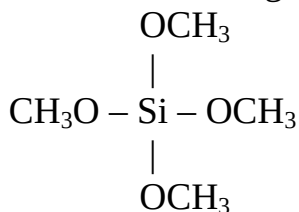
Ular polikremniy kislotalari ham hosil qiladi(16-17).

Shisha. Oq qum, soda va ohaktosh shisha olishda asosiy xomashyo hisoblanadi.



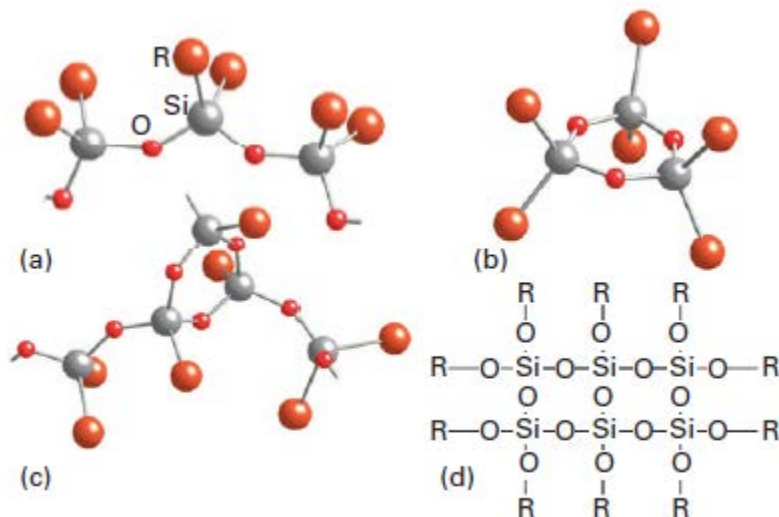
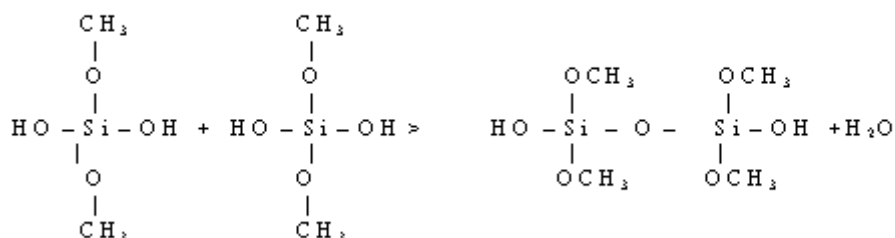
SiO_2 ga kaliy karbonat va qo'rg'oshin (II) oksidi qo'shilsa va suyuqlantirilsa xrustal shisha hosil bo'ladi,

Kremniy organik birikmalar. 1936 yili sovet olimi K. A. Andrianov kremniy organik birikmalar sintez qilish usulini topdi. Buning uchun ortokremniy kislotasining organikmurakkab efirlari olindi. Bunda u gidroksil gruppasini uglevodorod radikallariga almashtirdi:



ortokremniy kislotasining tetrametilefiri

Bu moddalarni gidrolizlab tarkibida gidroksil guruhlari tutgan birikmalar olish mumkin.



Kondensatsiyalanish darajasiga qarab, n kichik sonlar bo'lganda suyuqlik, n katta bo'lsa silikon kauchuklar olinadi. Bu kauchuklar organism uchun mutlaqo bezarar bo'lgani uchun undan odam organizmi uchun ichki protezlar tayyorlanadi(c,d).

Germaniy, qalay va qo'rg'oshin

Germaniy 1886- yilda nemis kimyogari Vinkler tomonidan ochilgan. Bu elementlarning metallik xossalari **Ge**, **Sn**, **Pb** qo'rg'oshinga o'tgan sari ortib

boradi. Germaniyni asosiy minerali argirodit $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ yoki Ag_8GeS_6 . Germanit minerali ham bor - $\text{Cu}_3(\text{Fe},\text{Ge})\text{S}_4$ tarkibida 10% ga qadar germaniy bo'ladi.

Germaniy olish uchun shu rudaga xlor ta'sir ettirilib, xloridga o'tkaziladi, suv ta'sirida oksidga, so'ngra ko'mir bilan qaytariladi.



Germaniyni metall xossalari kuchsiz ifodalangan, u mo'rt kumushsimon oq metall, kristall tuzilishi olmosga o'xshaydi. Yarim o'tkazgichlar toifasiga kiradi.

Odatdagi sharoitda barqaror, qizdirilganda GeO ga o'tadi. Germaniyga suyultirilgan HCl va H_2SO_4 odatdagi sharoitda ta'sir etmaydi. Konsentrlangan. HNO_3 germaniyni kislotasigacha oksidlaydi:



Germaniy sovuqdayoq H_2SO_4 bilan ta'sirlashadi va germaniy (IV) birikmalarini hosil qiladi:



Germaniy ishqorlar bilan ta'sir etmaydi, lekin vodorod peroksidi ishtirokida oson ta'sir etadi:

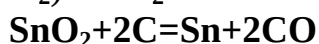


Germaniyni gidridi GeH_4 german deyiladi. U rangsiz gaz. Germaniyni galogenlar bilan ta'siridan GeCl_4 , GeBr_4 , GeI_4 olingan.

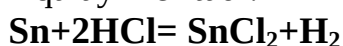
$\text{Ge}(\text{OH})_4$ amfoter xossaga ega. Kislotalik xossalari kuchli. H_2GeO_3 , MeGeO_3 kabi kislotalarning tuzlari bor.

GeS_2 sariq tusli modda u sulfidlar eritmalarida eriydi. Ge asosan radiotexnikada yarim o'tkazgich sifatida ishlatiladi. Ge va uning oksidi katalizator sifatida ishlatiladi.

Insoniyatga qadimdan ma'lum element. Eng ko'p uchraydigan birikmasi – qalaytosh (SnO_2). SnO_2 dan ko'mir bilan qaytarilib qalay olinadi.



Qalay 231°S suyuqlanadi. Odatdagi sharoitda havo va kislorodi bilan oksidlanmaydi. Suv bilan ta'sirlashmaydi. Qalayga kislotalar sekin ta'sir etadi. Qaynoq HCl qalayni eritadi.



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ oq tusli suvda kam eriydigan modda. Na_2SnO_2 tuzlari stannitlar ma'lum.

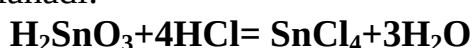
Agar qalayga konsentrlangan nitrat kislota ta'sir ettirilsa:



Shunda oq kukun holatdagi β -qalay kislotasi hosil bo'ladi. U kislota va ishqorlarda erimaydi. Bundan tashqari kislota va ishqorlarda eriydigan α -qalay kislotasi ham uchraydi. U SnCl_4 ga NH_4OH ta'sir ettirib oq cho'kma holida ajratib olinadi:



α -qalay kislota konsentrlangan HCl va ishqor eritmaları ta'siridan tegishli tuzlarga aylanadi:

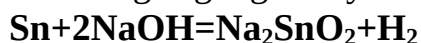




Qaynoq konsentrlangan kislotalar ta'sirida qalayning (1Y) tuzlari hosil bo'ladi.



U amfoter xossaga egaligi tufayli ishqorlarda erib stannitlarga o'tadi.



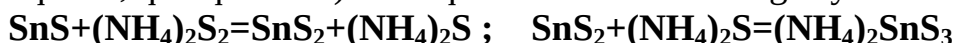
Qalay gidrid SnH_4 (stannan) oson parchaladigan, juda zaharli gaz modda. Qalayning ikkita oksidi bor SnO (qora rangli) va SnO_2 (oq rangli). SnCl_2 ikki xildagi komplekslar hosil qiladi: $\text{K}[\text{SnCl}_3]$, K_2SnCl_4 .

SnO va $\text{Sn}(\text{OH})_2$ amfoter tabiatli, ular oson gidroksistannatlar hosil qiladi: $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$.

SnCl_2 yoki $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ kuchli qaytaruvchilar hisoblanadi:



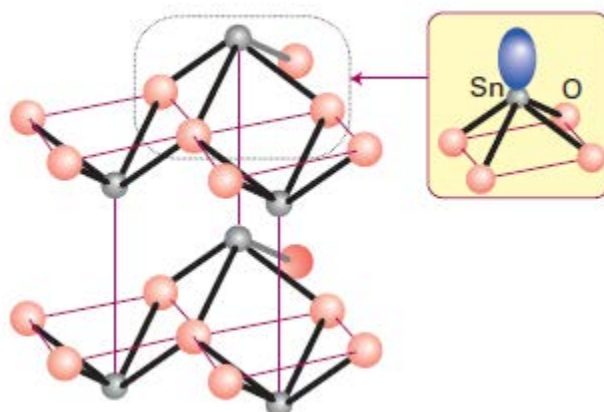
Qalay sulfid - qoramtir jigar rangli qattiq modda (SnS) ammoniy persulfidi bilan SnS_2 (sariq tusli, qattiq modda) hosil qilishi va tiostannatlarga aylanishi mumkin:



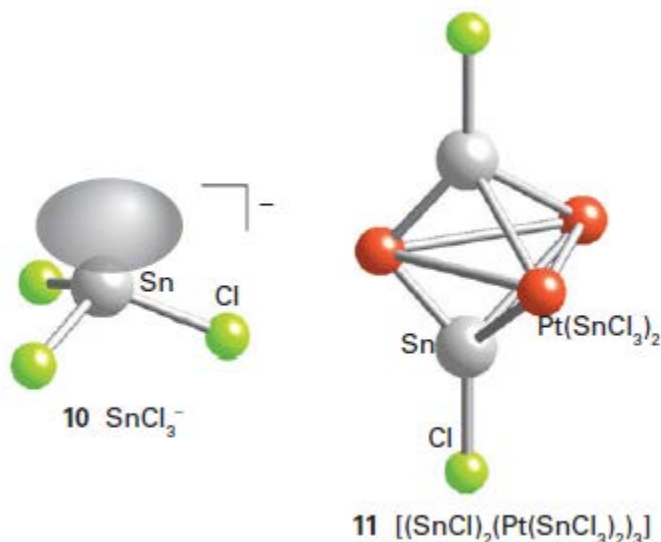
Mana shunda sariq tusli "oltin hal" oltin rang bo'yoq hosil bo'ladi.

SnO_2 suvda erimaydi. Ishqorlar bilan suyuqlantirilganda K_2SnO_3 , K_4SnO_4 birikmalarini hosil qiladi. Bu tuzlar suvda eriydi, lekin oson gidrolizlanadi.

$\text{Sn}(\text{II})$ va $\text{Sn}(\text{IV})$ juda ko'p komplekslarga ega. SnCl_4 asosida SnCl_5^- va SnCl_6^{2-} komplekslari kislotali muhitda hosil bo'ladi. Suvsiz erituvchilarda SnCl_4 kuchli luis kislotalariga kiradi, uning cis- $\text{SnCl}_4(\text{OPMe}_3)_2$ turdagi komplekslari olingan. Suvsiz erituvchilarda $\text{Sn}(\text{II})$ SnCl_3^- hosil qilib u pyramidal tuzilishga ega bo'lib juda faol elektron juftga ega. Bu ion d- metal ionlariga elektron donorlik vazifasini bajaradi. $\text{Pt}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}$ ana shunday kompleksga misol bo'lib, u trigonal bipiramida tuzilishga ega (11).



14.6-rasm SnO blokini hosil qilishda pyramidal SnO_4 ni hosil qilishi.



SnO_2 ishqorlarda eriydi va gidroksostannatlar hosil qiladi:

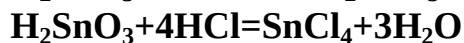
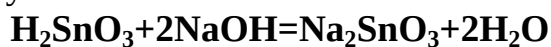


$\text{Sn}(\text{OH})_4$ –amfoter modda, lekin asos xossalari ustun turadi.

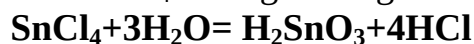
Agar SnCl_4 ga NH_4OH ta'sir ettirilsa α -qalay kislotasi hosil bo'ladi:



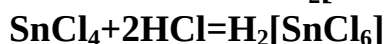
α -qalay kislota ham kislotalarda va ham ishqorlarda eruvchan:



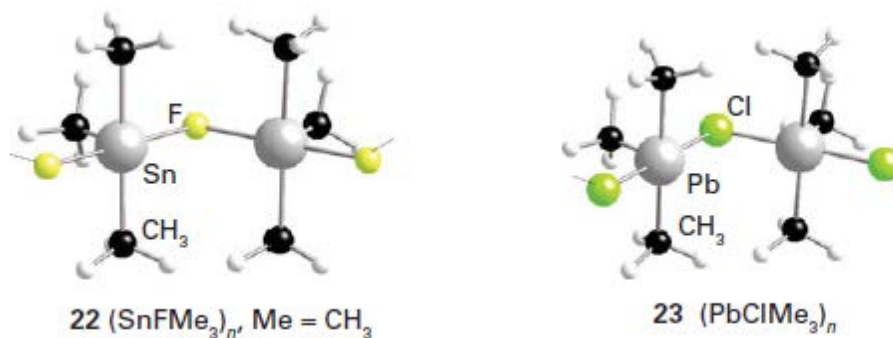
SnCl_4 havoda tutaydigan suyuqlik (qayn. harorati 112°S). Qalayga xlor ta'sir ettirilib olinadi. SnCl_4 oson gidrolizga uchraydi:



SnCl_4 xlorid kislota bilan $\text{H}_2[\text{SnCl}_6]$ geksaxlorstannat kislotani hosil qiladi:

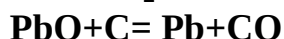
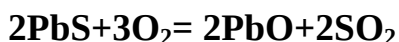


Bu kislotaning $\text{Na}_2[\text{SnCl}_6]$ va $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ kabi tuzlari ma'lum.



F-Sn-F zig-simon ikkiyadroli birikma $(\text{SnFMe}_3)_n$ (22) polimer hosil bo'lishida $(\text{Me}_3\text{SiC})\text{Ph}_2\text{SnF}$ monomer hisoblanadi. Organik kimyoda tetraalkil birikmalar sintezida ular ko'p ishlatiladi. Shunga o'xshash birikmalar $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ asosida olingan $\text{Pb}(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_3\text{Cl}$ brikmasidir(23).

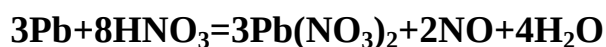
Qo'rg'oshin(Plumbum). Eng ko'p tarqalgan galenit yoki qo'rg'oshin yaltirog'i - **PbS**. Uning anglezit **PbSO₄**, krokoit **PbCrO₄**, serussit **PbCO₃** minerallari bor. Sanoatda asosan **PbS** dan olinadi.



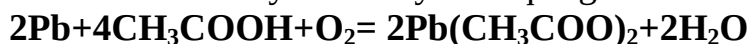
Kulrang tusli metall, 327 °S da suyuqlanadi. Qo'rg'oshin galogenlar, oltingugurt, vodorod bilan hosil qilgan birikmalar kovalent tabiatga ega.

Suyultirilgan kislotalar qo'rg'oshinga ta'sir etmaydi. Bu qo'rg'oshin xloridlari va sulfatlarining eruvchanligi yomonligiga bog'liq.

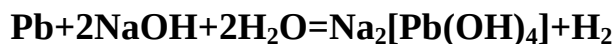
Konsentrlangan sulfat kislota qo'rg'oshin ta'sir ettirilsa eriydigan tuzi **Pb(HSO₄)₂** hosil bo'lshi bilan boradi. Qo'rg'oshinga suyultirilgan nitrat kislota ta'sir ettirilsa **NO**, agar konsentrlangan nitrat kislota ta'sir ettirilsa **NO₂** hosil bo'ladi:



Qo'rg'oshin atsetatlarda yaxshi eriydi va qo'rg'oshin atsetatini hosil qiladi:



Qaynoq ishqorlarda qo'rg'oshin yaxshi eriydi va gidroksioplumbatlarni hosil qiladi:

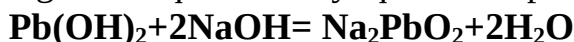


PbO sariq tusli modda. Qo'rg'oshinni havoda qizdirish orqali olinadi.

Pb(OH)₂ oq tusli modda. Qo'rg'oshin galogenidlari: **PbF₂**, **PbCl₂**, **PbBr₂**, **PbI₂** oz eriydi. **Pb(CH₃COO)₂** shirin mazzali, "qo'rg'oshin shakari" deyiladi.

Pb(OH)₂ amfoter modda uning ishqorlarda erishidan gidroksioplumbitlar olinadi: **Pb(OH)₂ + 4NaOH = Na₄[Pb(OH)₆]**

Agar u ishqorlarda suyuqlantirilsa plumbitlar hosil bolishi kuzatiladi:



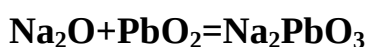
Pb(II) birikmalari. **PbCl₂**, **PbI₂**, **PbSO₄**, **PbS** va **Pb(CH₃COO)₂**.

PbI₂ sariq rangli. Qaynoq suvda yaxshi eriydi. Qayta kristallansa oltinsimon kristallar hosil qiladi.

PbSO₄ qo'rg'oshin(II) sulfati. Suvda erimaydi, lekin ishqorlarning konsentrlangan eritmasida plumbatlar hosil qilib eriydi. Undan bo'yoqlar tayyorlanadi.

Pb(CH₃COO)₂ qo'rg'oshin (II) atsetati. Qo'rg'oshinning suvda yaxshi eriydigan tuzlaridan biri. "Qo'rg'oshin shakari" deyiladi. Tibbiyotda uzoq bitmaydigan yaralarni davolashda qo'llaniladi.

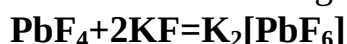
Pb(IV) birikmalari. **PbO₂** qora qo'ng'ir rangli beqaror birikma. **PbO₂** ham amfoter oksid uning kislotalik xossalari kuchliroq. **PbH₄** (plumban) amalda ajratib olinmagan, beqaror birikma. **PbO₂** ishqorlar bilan suyuqlantirilsa plumbatlar hosil bo'ladi:



Qo'rg'oshin(IV) oksidining asoslik xossalari beqaror birikmalar hosil bo'lganligi tufayli uncha ko'rinmaydi:

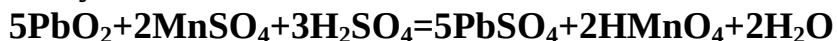


Pb(IV) galogenidlaridan **PbF₄** (suyuql. harorati 600°S) gina barqaror birikma hisoblanadi. Bu birikmaning komplekslari ham ma'lum:



Pb(IV) galogenidlari suvli eritmalarida oson gidrolizlanadi.

PbO₂ kuchli oksidlovchi bo'lib, kislotali muhitda Mn^{2+} ni MnO_4^- gacha oksidlaydi:



Surik **Pb₃O₄** (zarg'aldoq-qizil rangli) u **H₄PbO₄** ning qo'rg'oshinli tuzidir (**Pb₂PbO₄**). Surik nihoyatda kuchli oksidlovchi hisoblanadi:



Pb(II) ni Pb(IV) aylantirilishi uchun qo'rg'oshin(II) atsetatiga qaynoq ishqor eritmasiga xlor ta'sir ettiriladi:



PbO billur shisha tayyorlashda ishlatiladi. **PbCrO₄** sariq mineral bo'yoqlar tarkibiga kiradi.

Tetraetilqo'rg'oshin **–[Pb(C₂H₅)₄]** 200 °S da qaynaydigan zaharli suyuqlik. U gidrolizga uchramaydi va oksidlovchi emas. Tetraetilqo'rg'oshin benzinga qo'shilsa uning sifatini yaxshilaydi. Qorg'oshinli akkumulatorlar tayyorlashda ishlatiladi.

Qalayning (II) anorganik birikmalari, oganik birikmalarga o'xshash juda zaharli emas .Qo'rg'oshinning(II) eruvchan birikmalari zaharli.

Qo'rg'oshin va uning birikmalari nerv- tomir tizimiga va qonga ta'sir qiladigan zaharlar turkumiga kiradi. Uning toksik ta'sir qilish mexanizmi juda murakkab. Pb^{2+} IV A guruh elementlari ichida kuchli kompleks hosil qilish xossasiga ega.U bioligandlar bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi.

Bu ionlar porfirin sintezida ishtirok etadigan, gem sintezini boshqaradigan biomolekulalardagi sulfogidril molekulalarini ta'sirini yo'qqa chiqazadi. Qo'rg'oshin atsetatning 0,25-5,0 % li eritmaları terining yiringli yallig'lanishida sirtqi malham sifatida ishlatiladi.Qo'rg'oshin birikmalarining antiseptik xossalari Pb^{2+} ionlarining oqsil bilan birikib qiyin eriydigan albuminatlar hosil qilishi bilan tushuntiriladi. Organizmda qo'rg'oshin miqdori juda oz ($10^{-6}\%$).

Qalayning odam tanasidagi miqdori 10 mg bo'lib, u asosan suyak, jigar va o'pka to'qimalarida uchraydi.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemisrty, Fifth Edition, 2010/ P.W.Atkins,T.L.Owerton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина,М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaxov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T.,”Ozbekiston”, 2002.

5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия:учеб.для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
10. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

15-ma'ruza

3.15. 15-guruh elementlari. Pniktogenlar. Davriy jadvaldagi p-blok metallari

Ma'ruzaning maqsadi: 15 guruh elementlari va ularning kimyosi bilan talabalarni tanishtirish.

Ajratilgan vaqt-2 s.

Ma'ruzaning rejasi:

1. 15 guruh elementlarining umumiy tavsifi;
2. Azotning oksidlari;
3. Azotning vodorodli birikmalar;
4. Fosfor, mis, surma va vismut.

Tayanch soʻzlar: azot, fosfor, mishyak, surma, vismut, oksidlari.

The Group 15 elements

15

The diagram shows a simplified periodic table with the following elements placed:

- Group 1 (Alkali Metals):** Li (Lithium)
- Group 2 (Alkaline Earth Metals):** Be (Beryllium)
- Group 13 (Boron Group):** B (Boron)
- Group 14 (Carbon Group):** C (Carbon), Si (Silicon), Ge (Germanium), Sn (Tin), Pb (Lead)
- Group 15 (Nitrogen Group):** N (Nitrogen), P (Phosphorus), As (Arsenic), Sb (Antimony), Bi (Bismuth)
- Group 16 (Chalcogens):** O (Oxygen), S (Sulfur), Se (Selenium), Te (Tellurium), Po (Polonium)
- Group 17 (Halogens):** F (Fluorine)
- Group 18 (Noble Gases):** He (Helium)
- Hydrogen (H):** Placed above He.

The elements are color-coded as follows:

- Alkali Metals (Group 1):** Light blue
- Alkaline Earth Metals (Group 2):** Light blue
- Boron Group (Group 13):** Yellow
- Carbon Group (Group 14):** Yellow
- Nitrogen Group (Group 15):** Yellow
- Chalcogens (Group 16):** Yellow
- Halogens (Group 17):** Yellow
- Noble Gases (Group 18):** Yellow
- Hydrogen (H):** Light blue

15 guruh elementlarining⁴⁵ xossalri juda xilma-xil.13-14 guruhlarda kuzatilgan qonuniyatlar 15 guruh uchun ancha murakkablashadi, chunki bu guruh elementlarikeng oksidlanish darjasi qiymatlariga egava kislorod bilan juda ko'p komplekslar hosil qiladi. Azot atmosferaning asosiy qismini tashkil etadi va biosferada keng tarqalgan. Fosfor osimliklar va tirik tabiat hayotida muhim o'rinni egallaydi. Bularga teskari holatda mishyak juda mashur zahar.

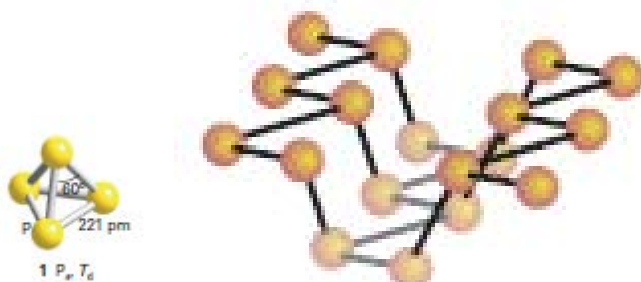
15 guruh elementlari azot, fosfor, mishyak, surma, vismut hayot uchun, geologiya va sanoat miqyosidagi muhim elementlar hisoblanadi. Ular gazsimon azotdan metallik vismutgacha o'zgaradi. Bu guruh elementlari ichida azot ikki atomli molekula holatida mavjud element.

Bi ning strukturasi uni metalloid xossasi yuqoriligini ko'rstadi. Unda elektronlar zichligi kamligini ko'rsatadi. 15 guruhning qattiq elenectlari bir necha allotropic shakl o'zgarishlar holatida mavjud. Gazsimon N_2 ga o'xshash P_2 molekulasi ham uch bog'ga ega. Oq fosfor mumimon qattiq modda va tetraedrik molekulalardan P_4 tuzilgan. P-P-bog'larining kichikligiga qaramay molekula $800^\circ C$ gacha saqlanadi, undan yuqorida P_2 molekulalari konsratsiyasi yuqori bo'ladi. Oq fosfor juda reaksiya qobiliyati yuqori va yondirilsa P_4O_{10} hosil bo'ladi. Qizil fosfor oq fosforni $300^\circ C$ bir necha kun qizdirish orqali olinadi. Bunda qizil fosfor oq fosfordan farq qilib, tez alalanganmaydi. avval amorf qattiq modda hosil bo'ladi va keyin kristall hosil bo'lishida uch o'lchamli to'rsimon strukturalar hosil bo'ladi. Fosforni bosim ostida qizdirilganda qora fosfor hosil bo'ladi.

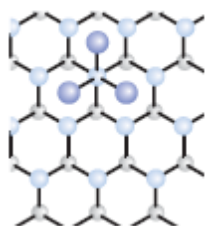
⁴⁵Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 375-390.

Table 15.1 Selected properties of the Group 15 elements

	N	P	As	Sb	Bi
Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	-210	44 (white) 590 (red)	613 (sublimes)	630	271
Atomic radius/pm	74	110	121	141	170
First ionization energy/(kJ mol $^{-1}$)	1402	1011	947	833	704
Electrical conductivity/(10 6 S m $^{-1}$)		10	3.33	2.50	0.77
Pauling electronegativity	3.0	2.2	2.2	2.0	2.0
Electron affinity/(kJ mol $^{-1}$)	-8	72	78	103	91
$B(\text{E-H})$ /(kJ mol $^{-1}$)	390	322	275		



15.1-rasm.Qora fosforning biriga ulangan qavatlari. Atomlarning trigonal pyramidal koordinatsiyasiga e'tibor bering.



15.2 –rasm. Vismutning to'rsimon ajinga oxshash tuzilsh strukturasi. Har bir vismut atomi uchta yaqin qo'shniga ega. Qorraroq atomlar o'zining keying qo'shnilarini ko'rsatadi.Ochroq atomlar kuzatuvchidan uzoqroqqa joylashgan.

Oddiy birikmalari

Azotning oksidlanish darajasi kislorod va fluor bilan +5 ga borishi mumkin.

+5 oksidlanish darajasi fosfor,As va Sb uchun xosdir, vismut uchun +3 oksidlanish darajasi barqaror hisoblanadi.

15 guruh elementlarining o.d. ns^2np^3 elektron formula asosida keng chegarada o'zgarishi mumkin.Azot yuqori elektromanfiylikka ega (undan yuqori O,F,Cl)va juda ko'p birikmalarda -3 o.d. ga ega, masalan ammiak va nitridlar.

Bu guruhning barcha elementlari oddiy gidridlar hosil qiladi. Ammiak o'yuvchi gaz ko'p miqdorda zaharli.Ammiakni oziga xos tarafi suyuq ammiakda 330 g ceziyni 100 g suyuq ammikda -50 $^{\circ}\text{C}$ da eritish mumkin. Bu juda rangli elektr o'tkazuvchi va solvatlangan elektronlardir.Ammoniy ioni K^+ va Rb^+ ga o'xshash xossalarga ega. Ammoniy tuzlari qizdirilganda parchalanadi va portlovchi moddalarning tarkibiga kiradi. Ular o'g'itlar sifatida ishlatiladi. Azot rangsiz syuqlik-gidrazin hosil qiladi'. Boshqa gidridlardan fosfin,arsin stibin va vismutinni olish mumkin.

Mishyak ikkita shakl o'zgarish holatida sariq va metallic mishyak holatida uchraydi.sariq va gazsimon mishyak As_4 tetraedrik molekulalardan iborat. Metall

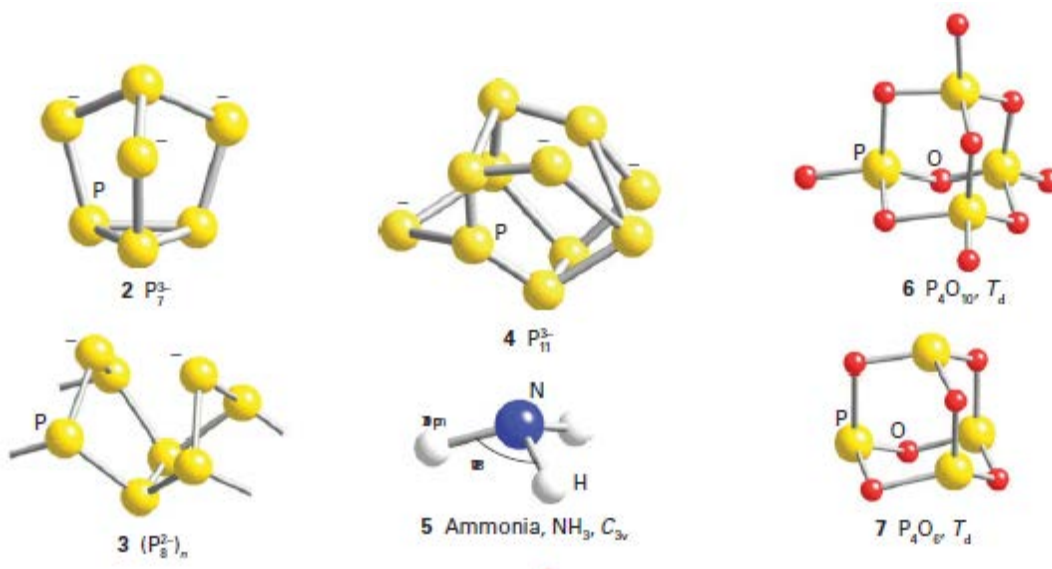
holatdagi As, Sb va Bi larning xona haroratidagi barqaror holati geksagonal qavatlardan iborat bunda har bir atom 3 ta qo'shniga ega.(15.2 rasm.)

Yaqinda vismut uchun radioaktiv reaksiyalarda yarim emirilish davri 1,9.10¹⁹ ekanligi aniqlandi, bu esa koinotning yoshidan kattaroq kelib chiqadi.

Azot molekulyar holtda uchraydi va N₂ formulaga ega. U havonong 78 % ni tashkil etadi.

Fosfor olish uchun asosiy xom ashyo fosforitlar hisoblanadi, ular maydalangan va qattiq bosilgan qadimgi organizmlarning suyklari qoldig'idir. Uning asiy tarkibi Ca₅(PO₄)₃F yiki gidroksi apatit Ca₅(PO₄)₃ OH. Kimyoviy jihatdan yumshoq elementlar As,Sb, Bi Mishyak realger As₄S₄ sulfid, auiripigment As₂S₃, arsenolit As₂S₃ va arsenopirit FeAsS holatida di.Suma bo'lsa antimonit Sb₂S₃ va ulmanit NiSbS holida uchraydi.

Posforning to'la yonishi fosfor (V) oksid hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi. P₄O₁₀ har bir molekulasini toqimalarga o'xshash tuzilshga ega bo'ladi.Tetraedr markazida P turib u oxiridagi kislorod atomlari bilan bog'langan. Kislorod etishmasdan yo.nish bo'lganida P₄O₆ hosil bo'ladi.Bu birikma P₄O₁₀ tuzilishiga ega, lekin terminal kislorod atomlari etishmaydi. Mishyak, surma va vismutning ham oksidlari ma'lum.

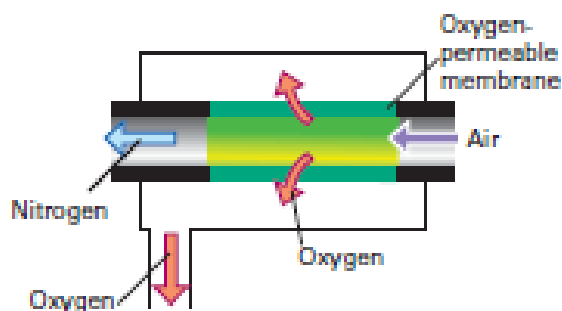


Azot guruhi

Azot guruh elementlari ba'zan birgalikda pnictides deb ataladi, ammo keng ishlatilmaydi va rasman qabul qilinmagan.

11.1. Elementlarning tarqalishi va oddiy moddalarni olinishi

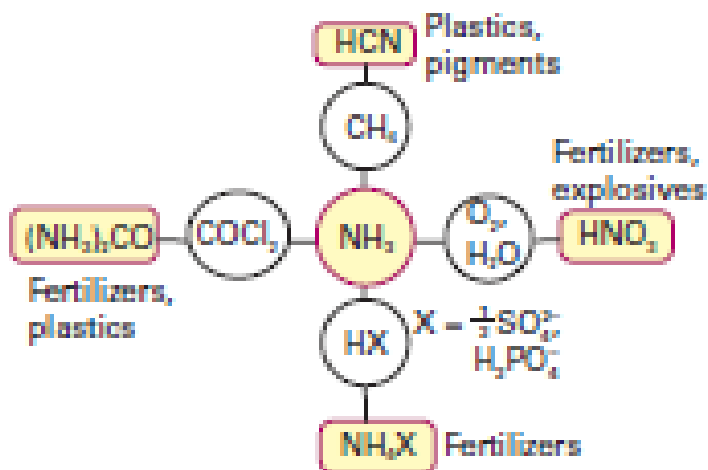
Tabiiy manbalardan ularning tayyorlash uchun azot va kislorod ajratib olinadi:



11.2-rasm azot va kislorodni membranali ajratuvchi qurilmaning sxematik tuzilishi

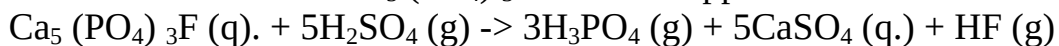
a) Azot

Molekulyar azot (diazot) havoning asosiy tashkil etuvchisi va uni havoni fraksiyalab haydab olinadi. N₂ narxi arzon u kisloroddan membranali filtrlarda ajratiladi (11.2-rasm). Suyq azot inert atmosfera hosil qilish uchun va laboratoriyada past haroratni yuzaga keltirishda ishlatiladi (suyqlanish harorati - 196 ° C, 77 K) . U asosan ammiak ishlab chiqarish uchun kata miqdorda ishlab chiqariladi. Azotni turli sohalarda ishlab chiqarish sxemasi quyidagi jadvalda keltirilgan.

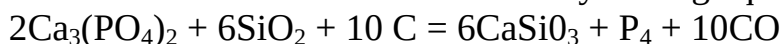


b) Fosfor

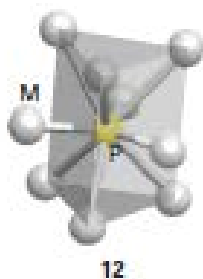
Azot va kaliy bilan birga fosfor hayot uchun zarur asosiy elementlaridan biri hisoblanadi. Shu bilan birga, tupoqda kam tarqalgani birikmalarini kame rishi bilan tushuntiriladi. Keng miqdorda 85% li fosfat kislota holatida ishlab chiqaziladi. Maydalangan holatda ftirappatitlar Ca₅ (PO₄)₃F iva gidroksoappatitlar minerallaridan iborat -Ca₅ (PO₄)₃OH. U ftor appatitlardan olinadi:



Fosforni o'zini olish uchun kalsiy fosfatga qum va ko'mir qo'shiladi:



Agar hosil bo'lgan fosfor tezda sovitilmasa u kuyib fosfat angidridga aylanadi.



Oq fosfor, molekula tarkibida 4 ta atom bor. P_4 molekulasini (1) iborat tetraedrdan tashkil topgan. $800^\circ C$ haroratda P_2 holatga o'tadi.

Qizil fosfor inert atmosferada $300^\circ S$ da oq fosforni harorat ta'sirida qizdirish bilan olinadi.

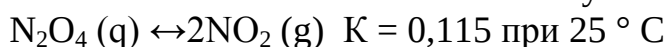
Qora fosfor. Bu allotropic shakl o'zgarish atom kristall stukturaga ega.

Azotning oksid birikmalari va oksianionlari $+5$ dan $+1$ gacha o.d. ga ega. HNO_3

Kimyoviy sintezda keng ishlatiladigan birikma bolib, og'itlar ishlab chiqarishda ishlatiladi. NO_3^- ion oksidlovchi. 1 kons. HNO_3 va 3 mol kons. HCl dan iborat zarg'aldoq aralashma Au va Pt ni eritishi mumkin bo'lgan ko'p bo'lmagan reaktivlardan biridir.

N_2O_5 oksidi qattiq modda uning formulasi $[NO_2^+][NO_3^-]$.

Azot (IV) oksid azot dioksidi deyiladi u qo'ng'ir rangli NO_2 va unung rangsiz dimeridan iborat. Dimerlanish reaksiyasi

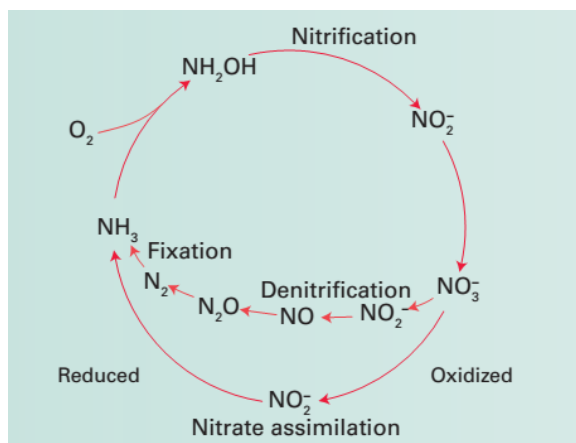


Nitrit kislotasi HNO_2 , azotning valentligi 3. N_2O_3 – nitrit kislotaning anhidridi $-100^\circ C$ da qattiq ko'k modda, darhol NO_2 va NO ga parchalanadi.

NO - azot (II) oksidi, toq elektronga ega birikma. Bu oksid gaz fazada dimer hosil qilmaydi. 1980 yilgacha NO ning foydali xususiyatlari ma'lum emas edi. Tabiiy holatda bu oksidning aylanishi, arterial bosimni kamaytirishi va mikroblarni o'ldirishi ma'lum. Hozirgacha NO minglab maqolalar e'lon qilingan, lekin uning biologic roli deyarli o'rganilmagan.

N_2O bu birikmadagi azotning o.d. 1 ga teng deb hisoblanadi. (ayniqsa, NNO), uni azot zakisi ham deyiladi. N_2O ransiz reaksiya qobiliyati kam birikma. Ko'p yillardan beri u anesteziyalovchi birikma sifatida ishlatiladi. Bu gaz aralashmasi 50:50 nisbatda kislorod bilan og'riqsizlantiruvchi modda sifatida ishlatiladi.

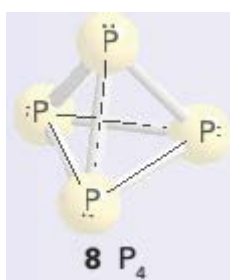
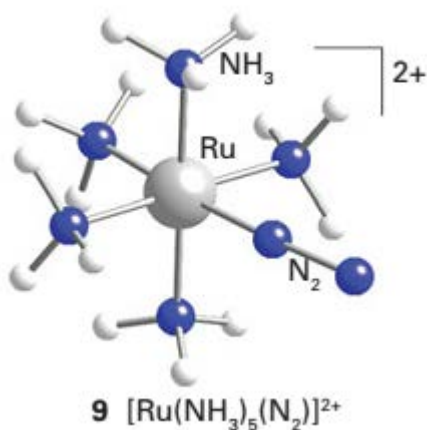
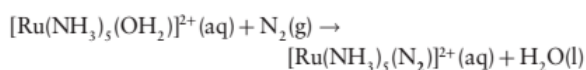
15.4 rasm. Sanoatda va laboratoriyada xladoreagent ammiakni ishlatilish sxemasi.



B15.1 azotning aylanish sxemasi.

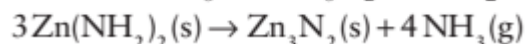
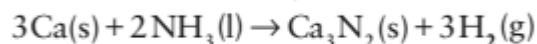
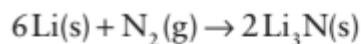
Azotning xona sharoitida aktivlash oxirgi paytlarda ko'p maqolalar bag'ishlangan. Bu ishlarga baktariyalarning xona sharoitida azotni o'zlashtirishi turtki bolgan. Azotning NH_4^+ ga katalitik konversiyalanishi Fe, Mo va S metalloenzimlar ishtirokida amalga oshadi.

комплекса:

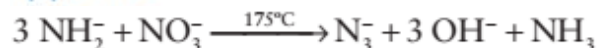


Bu sohadagi oxirgi ishlardan biri molibdenli katalizatorlarni ishlatilishi bo'lib, unda triamidoamin tetradentant ligandi katalizator sifatida ishlatilgan.

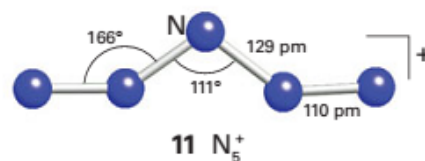
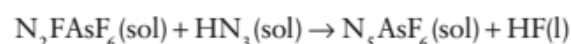
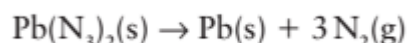
Nitridlar va azidlar



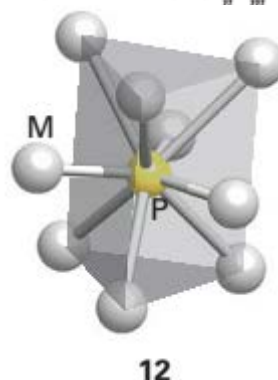
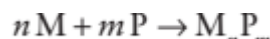
(b) Azides



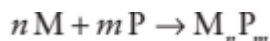
:



Fosfidlar



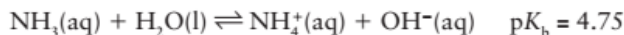
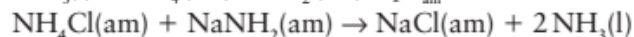
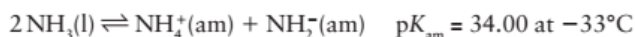
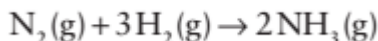
Elementlarning fosfidlari shu elementni qizil fosfor bilan inert atmosferada qizdirish orqali olinadi:



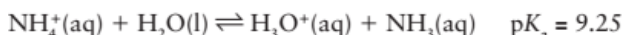
Bu birikmalar M_4P dan MP_{15} gacha ma'lum..

Gidridlar

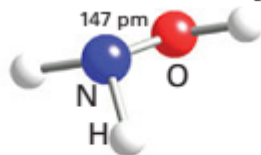
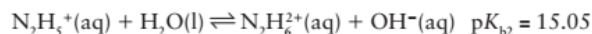
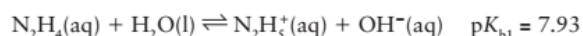
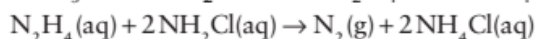
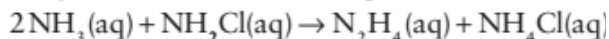
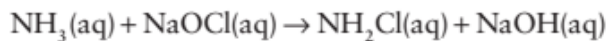
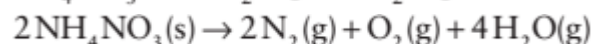
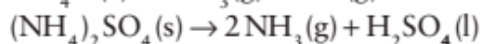
Amiak Gaber usulida olinadi



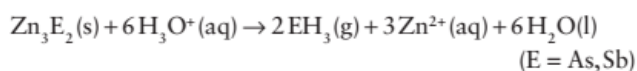
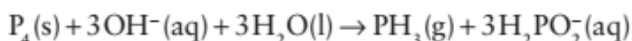
:



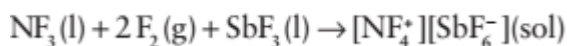
:



14 Hydroxylamine, NH_2OH



NH_3 , 107.8° PH_3 , 93.6° AsH_3 , 91.8° SbH_3 , 91.3°



Galogenidlar

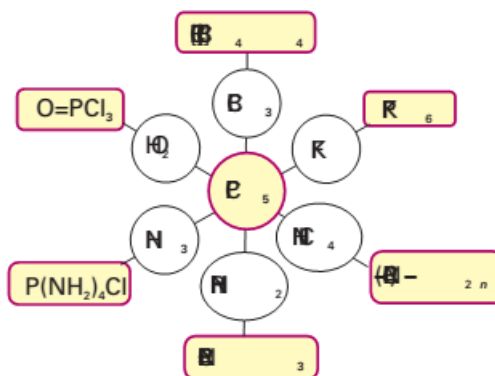
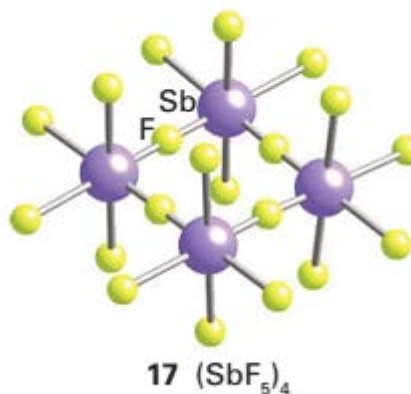
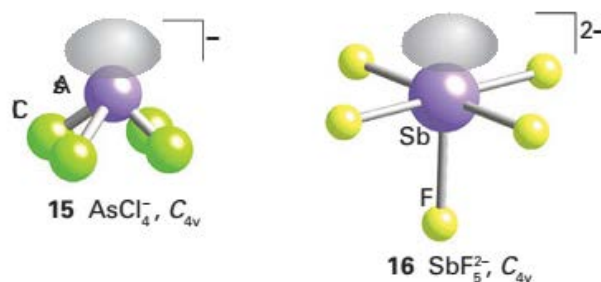
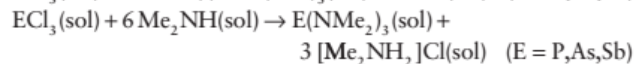
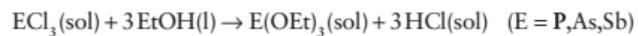
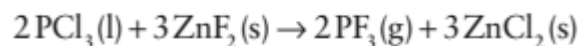
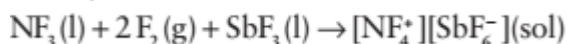
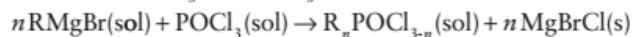
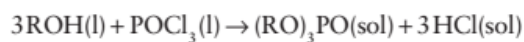
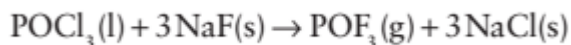
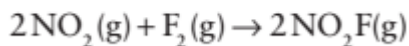
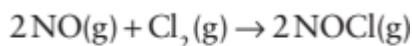


Figure 15.5 The uses of phosphorus pentachloride.

Oksigalogenidlar



Nitratlarnig oksidlari va iksoanionlari

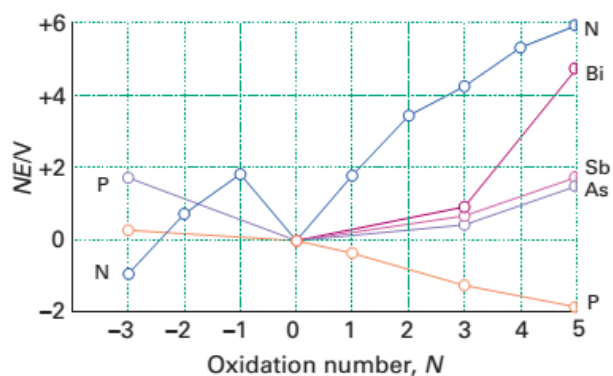
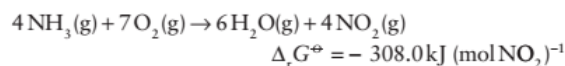


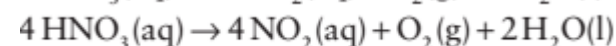
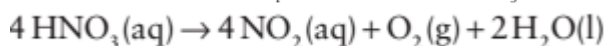
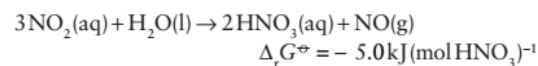
Table 15.2 Azotning oksidlari. Oxides of nitrogen

Oxidation number	Formula	Name	Structure (gas phase)	Comments
+1	N ₂ O	Nitrous oxide (dinitrogen oxide)		Colourless gas, not very reactive
+2	NO	Nitric oxide (nitrogen monoxide)		Colourless, reactive, paramagnetic gas
+3	N ₂ O ₃	Dinitrogen trioxide		Blue solid (m.p. 101°C); dissociates into NO and NO ₂ in the gas phase
+4	NO ₂	Nitrogen dioxide		Brown, reactive, paramagnetic gas
+4	N ₂ O ₄	Dinitrogen tetroxide		Colourless liquid (m.p. -11°C); in equilibrium with NO ₂ in the gas phase
+5	N ₂ O ₅	Dinitrogen pentoxide (dinitrogen pentoxide)		Colourless, ionic solid [NO ₂][NO ₃] (m.p. 32°C); unstable

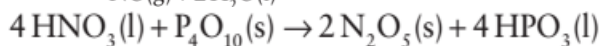
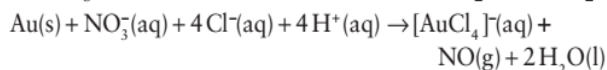
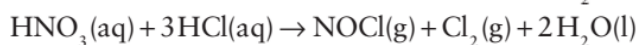
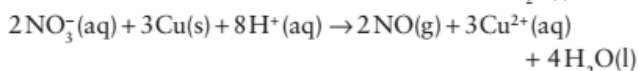
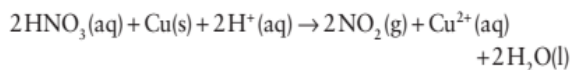
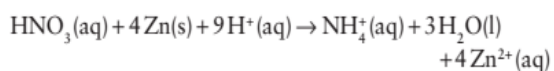
15 guruh elementlari uchun Frost diagrammasi



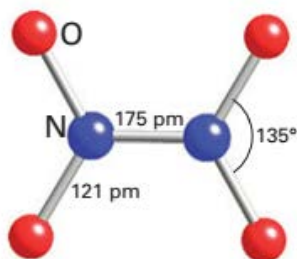
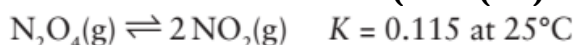
:



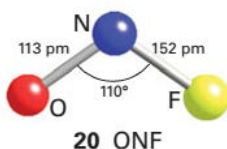
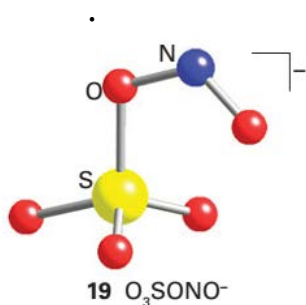
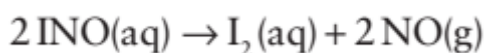
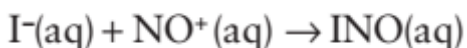
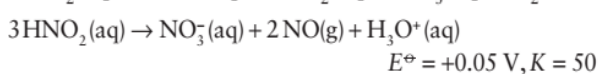
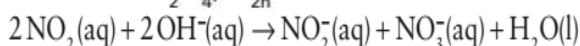
Anorganik kimyo fanidan majmua



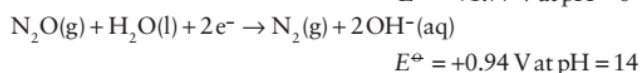
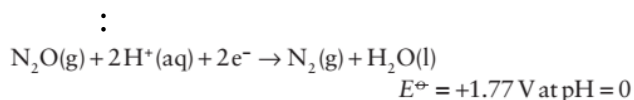
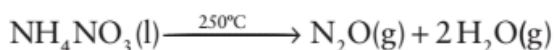
(Azot(IV) va III oksianionlari



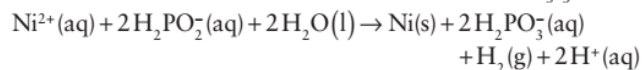
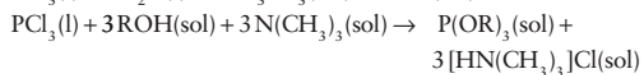
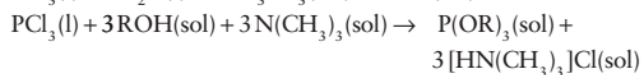
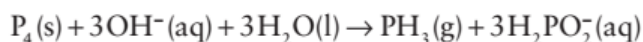
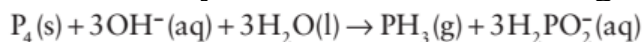
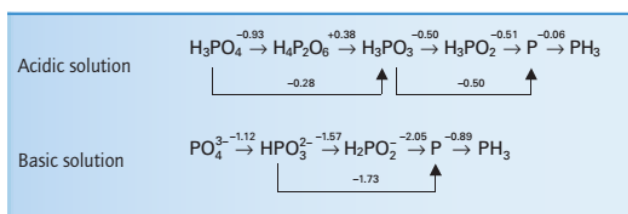
18 N_2O_4 , D_{2h}



Azotning past oksidlanish darajasiga ega birikmalari



Posfor, mishyak, surma va vismutning oksidlari

**Table 15.4** Latimer diagrams for phosphorus

Kondensirlangan fosfatlar

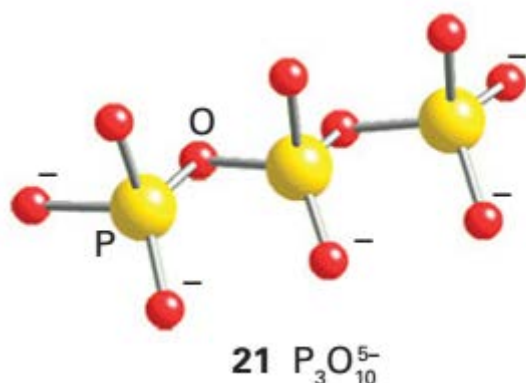
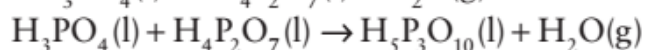
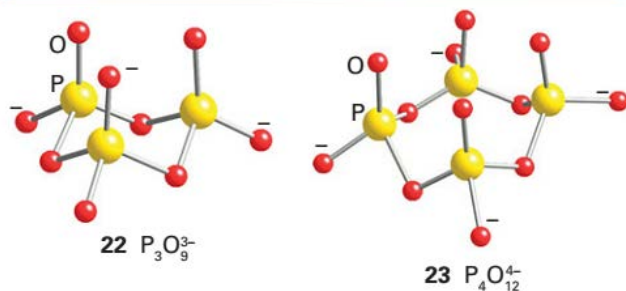
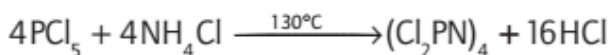
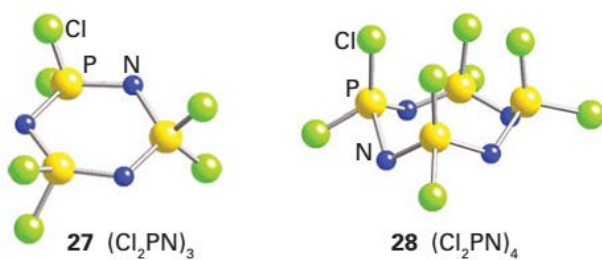
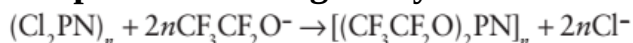


Table 15.5 Some phosphorus oxoanions

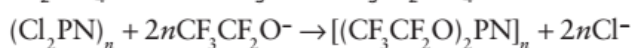
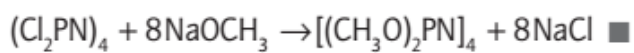
Oxidation number	Formula	Name	Structure	Comments
+1	H_2PO_2^-	Hypophosphite (dihydrodioxophosphate)		Facile reducing agent
+3	HPO_3^{2-}	Phosphite		Facile reducing agent
+4	$\text{P}_2\text{O}_6^{4-}$	Hypophosphate		Basic
+5	PO_4^{3-}	Phosphate		Strongly basic
+5	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	Diphosphate		Basic; longer chain

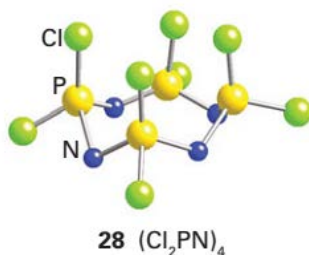
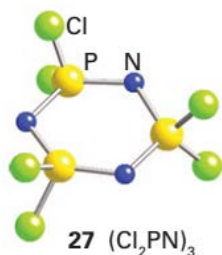


Poluposfazenlarning tibbiyotdahi ahamiyati



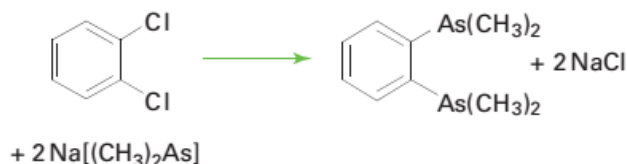
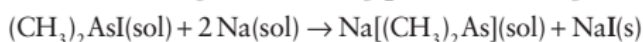
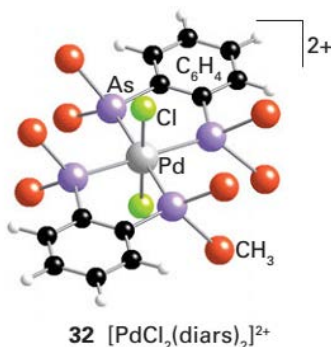
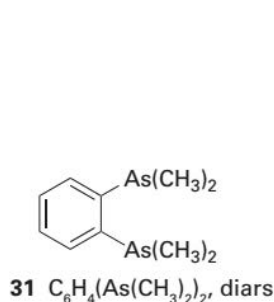
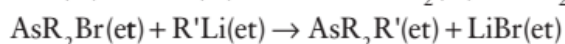
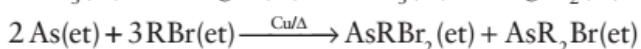
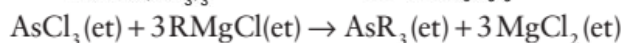
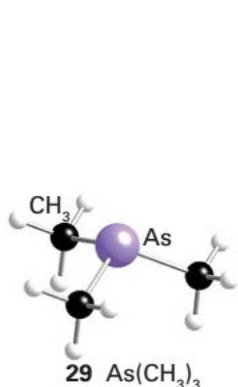
:



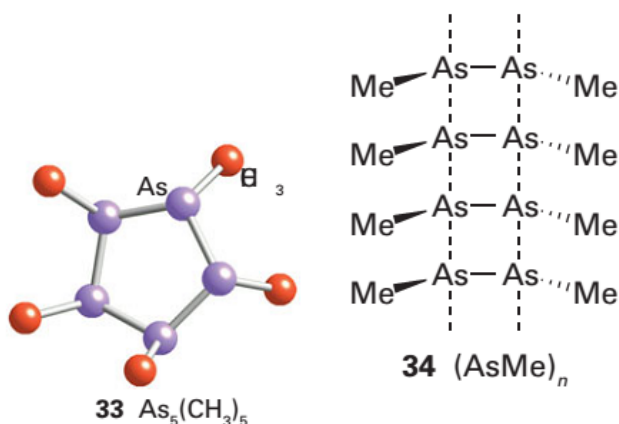


Mishyak, surma va vismutning organometall birikmalari

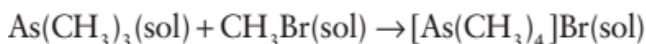
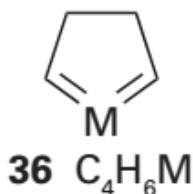
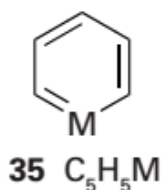
Mishyak, vismut va surmaning organometall birikmalari +3 o.d. uchraydi. U birikmalar 29, 30 ko'rsatilgan. Mishyak birikmalari qachondir bacterial infeksiyalar, gerbisid va fungisid sifatida ishlatilgan. Ularning zaharliligi yuqoriligi uchun ular hozirda amaliy ahamiyatga ega bo'lmay qoldi.



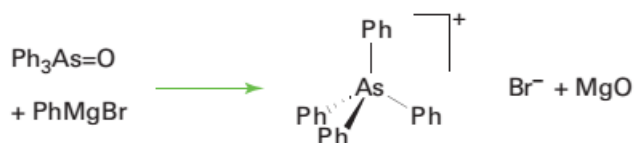
Poliarsenazlar 6 birlikkacha o'rganilgan. Polimerazanlar (33) ajinsimon to'r hosil qiladiva Narvon ko'rinishga ega (34):



Metall organic birikmalarga As, Sb va Bi birikmalari ma'lum. Ularni ichida ayrometallar juda yaxshi o'rganilgan. Benzolga o'xshash geterosiklik halqaga ega. Arsabenzol, 200 j c gacha barqaror. Stibabenzol ajratib olingan, oson polimerlanadi, bismabenzol ancha barqaror.



:



Asosiy adabiotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/
P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.

3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaxov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "Ozbekiston", 2002.
5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003.
6. Д.А.Князев. Неорганическая химия: учеб. для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
10. H.R. To'xtaev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtaev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar

1. Guruh elementlariga umumiy tasnifnoma;
2. Azot, uning birikmalari, vodorodli va kislorodli birikmalari;
3. Fosfor, olinishi, oksidlari, kislotalari;
4. Azotli va fosforli o'g'itlar;
5. Mishyak, surma, vismut, ularning birikmalari.

16 - MA'RUZA

3.16. 16-guruh elementlari. Xalkogenlar. Tabiatda tarqalishi va oddiy moddalarining olinishi. Galogenidlari

Ma'ruzaning maqsadi – 16 –guruh elementlari va unung birikmalari bilan talabalarni tanishtirish va bunda olingan bilimlarni farmatsiya fanlari sohasiga qo'llay bilish. Ushbu guruhdagi moddalarning xossalari asosida dori moddalarini ishlash sohaslarini yaxshi o'rganish.

Ajratilgan vaqt - 2 soat.

Tayanch iboralar: kislorod, oltingugurt, selen, tellur, polloniy.

Ma'ruzaning rejasi:

8. 16-guruh elementlarining umumiy tavsifi.
9. Kislorod va unung birikmalar.
10. Oltingugurt va unung birikmalari.
11. Sulfidlar ularning qaytaruvchilik xossalari.
12. Sulfitlarning ham oksidlovchi va ham qaytaruvchi xossalari
13. Sulfat kislota va unung tuzlari.
14. Oltingugurtning murakkab kislotalari.
15. O, S, Se tibbiyotdagi ahamiyati.

16 The Group 16 elements

16 guruh elementlari. Kislorod va oltingugurt ⁴⁶

16 guruh elementlari hayot uchun muhim elementlardir. Kislorod suvni tarkibida va atmosferada uchraydi. Ularinig ikkalasi ham hayotning hamma shakllarida ahamiyatga ega. Dikislorod fotosintez jarayonida sintezlanadi va organizmlar tomonidan nafas olish jarayonida o'zlashtiriladi. Oltingugurt ham hayotiy jarayonlarda muhim rol oynaydi va selen juda oz miqdorda kerak bo'ladi.

16 guruhning elementlari kislorod, oltingugurt, selen va tellur ba'zan xalkogenlar deb ataladi. Bu nom grekchadan ruda hosil qiluvchilar ma'nosini beradi. Oltingugurt va selenda halqa va zanjir hosil qilish xossalari mavjud. Boshqa guruhlariga o'xshash guruhda kislorod boshqa elementlardan farq qiladi. U normal sharoitda ikki atomli molekula holatida mavjud, unung birikmalarida koordinatsion soni past.

Bu guruhning barcha a'zolari kisloroddan boshqasi qattiq moddalar. Metallic xossalar yuqoridan pastga qarab ortib boradi.

Tayanch iboralar: 16 guruh elementlari orasida kislorod eng elektromanfiy element hisoblanadi. Bu elementlar bir necha allotropic shakl o'zgarishlar holatida

⁴⁶ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825

uchraydi. Kislorod, oltingugurt, selen metallmaslar, tellur metalloid, polloniy bo'lsa metal hisoblanadi. 16 guruh elementlari uchun allotropiya va polimorfizm eng asosiy xossalardan biridir. oltingugurt uchun polimorf o'zgarishlar va tabiiy allotropiya boshqa har qanday elementdan ko'ra keng tarqalgan.

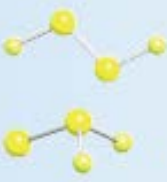
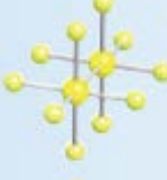
Bu guruhda elektron konfiguratsiyaning ns^2np^4 bo'lishi maksimal oksidlanish darajasi +6 bo'lishini taqozo etadi. Elektron konfiguratsiya yana -2 oksidlanish darajasini barqarorligini ko'rstadi. Bu ayniqsa kislorod uchun keng tarqalgan. Oltingugurt uchun o'ziga xos tarafi barqaror birikmalar hosil bo'lishidir.

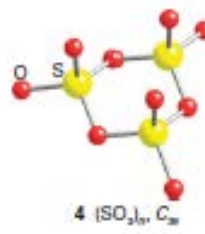
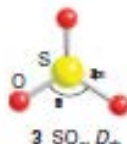
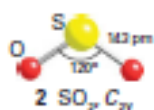
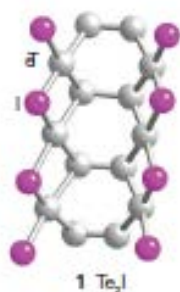
Kislorodning yuqori elektromanfiyligi uni kimyoviy xossalariga kuchli ta'sir etadi. kislorod atomining kichikligi va o'ziga xos p- orbitallar uni o'ziga xos kimyoviy xossalarni belgilaydi. Kislorodning koordinatsion soni 4 ga etadi, oltingugurttda bo'lsa koordinatsion son 4,5,6 ga etadi, masalan SF_6 .

Dikislorod (O_2 ko'p elementlarni oksidlaydi va ko'pdan ko'p noorganik) va organik moddalar bilan ta'sirlashadi. Faqat. He, Ne, Ar bilan tog'ridan to'g'ri odatdagi sharoitda inert gazlar oksidlar hosil qilmaydi. Dikislorodning gmoglobin oqsili bilan hosil qiladigan koordinatsiysi uning transport xossasini belgilaydi. Kislorod yer sharining 46 % massasini tashkil etib hamma silikatli minerallar tarkibiga kiradi. U okeanlarning 86 % massasini va suvning 89 % massasini tashkil etadi. Odam organizmining $2/3$ qismini kislorod massasi tashkil etadi. u atmosferaning 21 % hajmini tashkil etadi. 1-4 sxemalarda oltingugurt oksidlari berilgan.

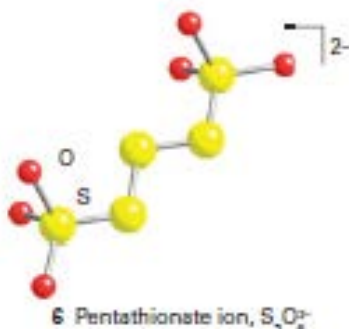
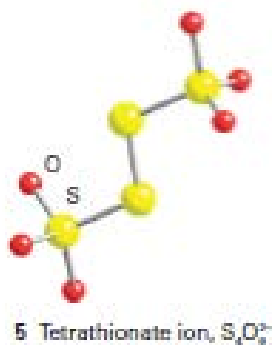
16.1-jadval. Oltingugurtning galogenli birikmalari

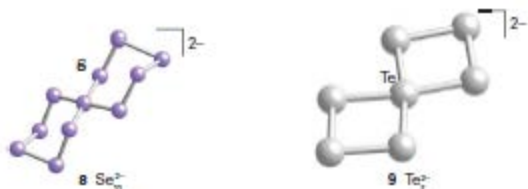
Table 16.3 Some halides of sulfur, selenium, and tellurium

Oxidation number	Formula	Structure	Remarks
+4	MX_2 (X = F, Cl, Br, I)	Halide bridges	Silver gray
+1	S_2F_2	Two isomers: 	
	S_2Cl_2		Reactive
+2	SCl_2		Reactive
+4	SF_4 SeX_4 (X = F, Cl, Br) TeX_4 (X = F, Cl, Br, I)		Gas SeF_4 liquid TeF_4 solid
+5	S_2F_8 Se_2F_{10}		Reactive
+6	SF_6 , SeF_6 TeF_6		Colourless gases Liquid (b.p. 36°C)

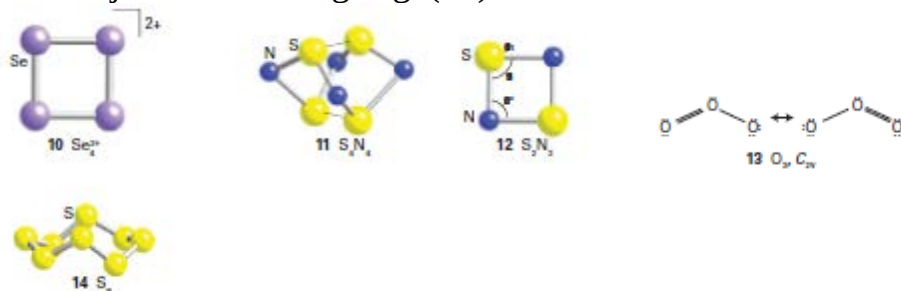


Tetrathonat ionida 4 ta oltingugurt atomlari o'zaro bog'langan(5). Pentationat ioni ham oldingi ionga o'xshash tuzilishga ega(6). Oltingugurt ko'priklari hosil bo'lishi tritionat(7), selen(8) va tellurga(9) ham xos birikmalardir.





Ko'priqli birikmalar selenda Se_4^{2+} holatida uchrasa, oltingugurtning nitridlari juda xilma xil(11-12). Ozonning burchakli tuzilishi berilgan(13). Oltingugurt bo'lsa tojsimon tuzilishga ega(14).



Metallarning sulfidlari va kompleks sulfidlar.

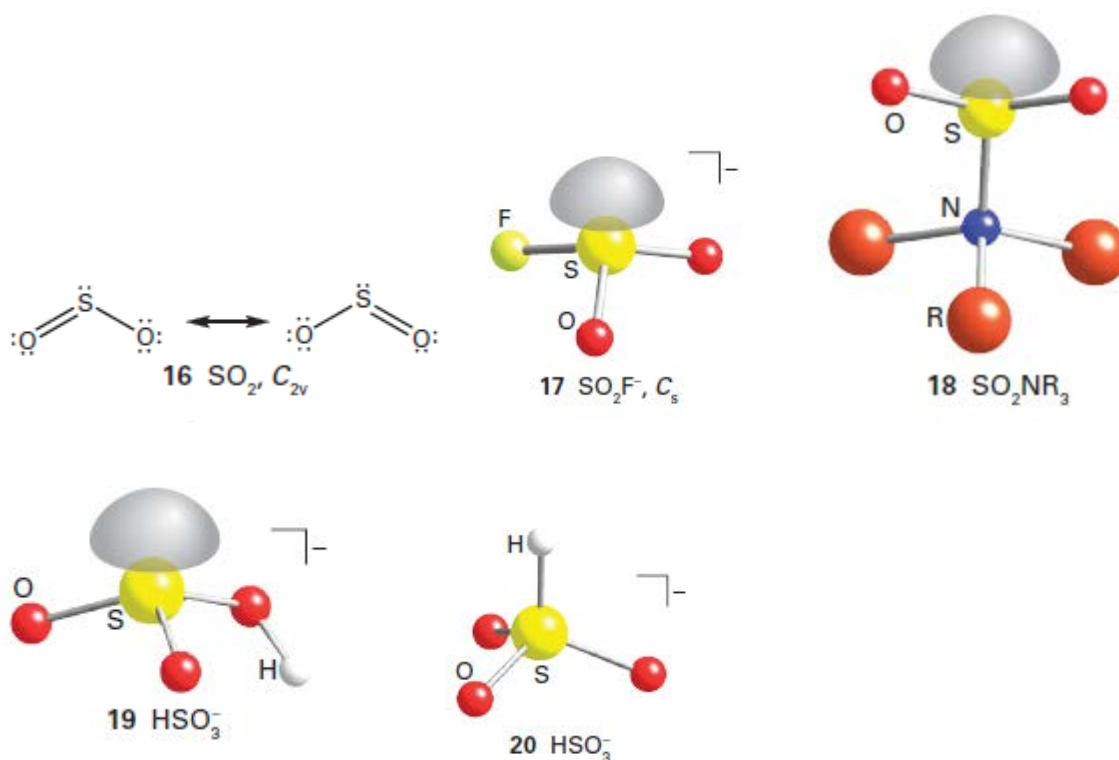
Oltingugurt- kislorodga nisbatan elektromanfiyligi past va kimyoviy jihatidan yumshoq element bo'lgani uchun oksidlanish darajasi yuqori, u d-blok o'ng tomondagi yumshoq metallarga kuchliroq ta'sir qiladi. Zn^{2+} ionini tutgan masalan; rux (II) sulfidni H_2S va NH_3 suvli eritmasiga solganda oson kristallanadi. (pH ni boshqarish uchun) shu bilan bir vaqtning o'zida Sc^{3+} xisobiga $\text{Sc}(\text{OH})_3$ hosil bo'ladi.

Metallarning sulfidlari va kompleks sulfidlar.

Oltingugurt- kislorodga nisbatan elektromanfiyligi past va kimyoviy jihatidan yumshoq element bo'lgani uchun oksidlanish darajasi yuqori, u d-blok o'ng tomondagi yumshoq metallarga kuchliroq ta'sir qiladi. Zn^{2+} ionini tutgan masalan; rux (II) sulfidni H_2S va NH_3 suvli eritmasiga solganda oson kristallanadi. (pH ni boshqarish uchun) shu bilan bir vaqtning o'zida Sc^{3+} xisobiga $\text{Sc}(\text{OH})_3$ hosil bo'ladi.

a) Monosulfidlar

Monosulfidlar, monooksidlar singari birinchi qator d-blok (9.10. jadval) metallariga tegishli. Monosulfidlar monooksidlardan farqli ravishda nikel arsenidni tuzilishiga ega. (2.15. rasmga qara) Lekin ba'zi birlari NaCl tuzilishida bo'lib ionli (qattiq) kation va anion almashinuvi tuzilishiga ega. NiAs juftligi kovalent (yumshoq) almashinuviga moil va atomlar orasidagi masofa qisqa bo'lganda reaksiyaga kirishadi.



16.2- jadval .Monosilfid d- metallar tuzulishi

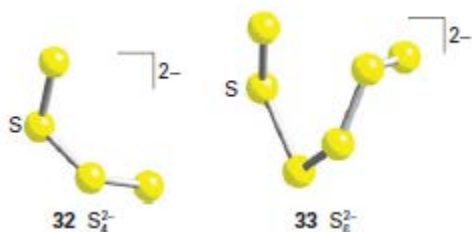
Kristall panjara turi	Guruhlar						
	4	5	6	7	8	9	10
Nikel arsenide(ajratib olingan	Ti	V	-	Mn ^b	Fe	Co	Ni
Osh tuzi(ajratib olinmagan	Zr	Nb	-				

^a6-guruh monosulfidlari bu erda ko'rsatilmagan, og'ir metall sulfidlari murakkab tuzilishga ega.

^bMnS ikki xil polimorf modifikasiyaga ega bo'lib uning biri NaCl ikkinchisi- vyorsit.

b) Disulfidlar

d- metall disulfidlari ikkita katta sinfga bo'linadi. (16.3- jadval) sinf qatlamli turdagi CdJ_2 yoki MoS_2 , ikkinchi tur S_2^{2-} guruhidagi diskret birikmalariga kiradi.

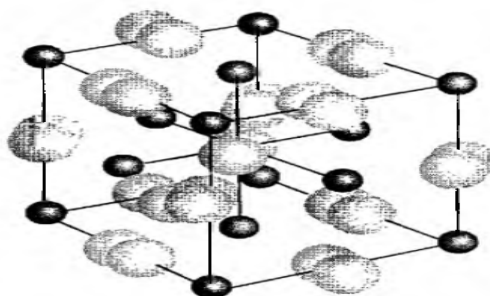
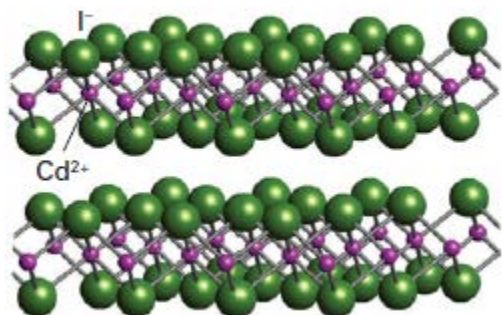


16.3- Jadval. (MS₂) d- metall disulfidlarning tuzilishi

Kristall panjara turi	Guruhlar							
	4	5	6	7	8	9	10	11
Qavatli(ajratib olingan	Ti	V	-	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Pirit yoki markizit (ajratib olinmagan) ^a	Zr Hf	Nb Ta	Mo W	Re	Ru Os	Rh Ir	Pt	

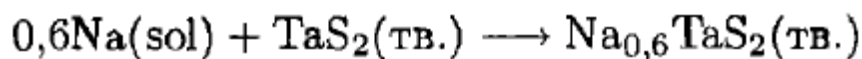
^aAjratimagan metallar disulfid hosil qilmaydi yoki murakkab disulfid hosil qiladi.

16.1- Rasm. Ko'p disulfidlar CdJ₂ tuzilishiga ega. (So'ngi qavatlar o'rnida sulfidlar joylashishi mumkin). FeS₂ piritning tuzilishi CdI₂ ga o'xshaydi(16.2-rasm).



16.2-rasm. Pirit tuzilishi. FeS₂

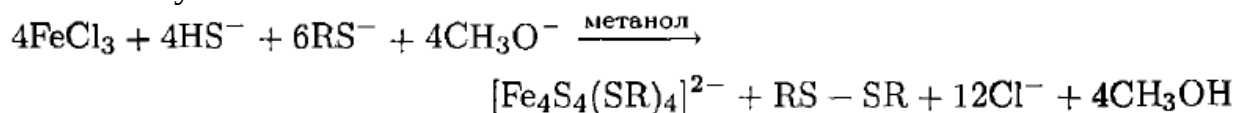
Ba'zi bir qatlamli metall sulfidlari interkalasiya reaksiyasiga oson kirishadi, bunda ba'zi bir ionlar yoki molekulalar yaqinida joylashgan oltingugurt qatlamlariga kiradi. Shu bilan bir vaqtda oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari ketadi.



Bu reaksiyada ammiakda eritilgan Na⁺ ioni o'z elektronini TaS₂ ga berib, oltingugurtning bo'sh qatlamlariga kiradi.

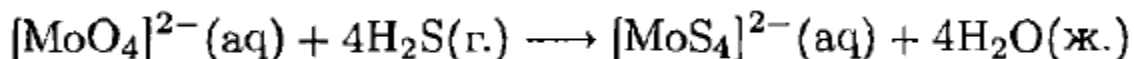
a) Sulfid komplekslari

Koordinasion kimyoda oltingugurt va kislorodtutuvchi birikmalar bir- biridan keskin farq qiladi. Shunday moddalardan birining tuzilishi 7.5. rasmda ko'rsatilgan [Fe₄S₄(SR)₄]²⁻. Bu moddani havosiz holatda (boshlang'ich) moddalardan birlamchi olish reaksiyasi:



Moddaning oson hosil bo'lishi va turli xil organik R-guruhlar xisobiga ketishi Fe₄S₄ ning karakas tuzilishining termik chidamliligidan dalolat beradi.

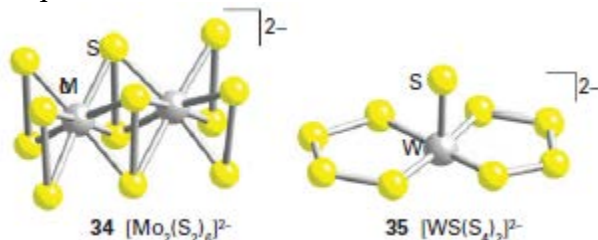
Oddiy tiometall $[\text{MoS}_4]^{2-}$ kompleks turidagi moddalar olinishida gazsimon vodorod sulfidni molebden yoki volframni kuchli ishqoriy suvli eritmasidan o'tkazishdan olinadi.



Bir nechta metall atomi tutgan kompleks moddalar sintezida ko'pincha tetratiometall anioni hosil bo'ladi. Masalan Co^{2+} va Zn^{2+} singari zariyadli ionlar bilan reaksiyaga kirishadi.



S_2^{2-} va S_3^{2-} singari polisulfid ionlari ammoniy sulfide eritmasiga oltingugurt qo'shganda ligand rolini o'ynaydi. Masalan polisulfid va MoO_4^{2-} reaksiyasidan hosil bo'luvchi ion $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)_6]^{2-}$ (30) ko'rsatish mumkin. U ko'priksimon S_2^{2-} ligandga ega, unga nisbatan kattaroq ligand S_4 tutuvchi $[\text{MoS}(\text{S}_4)_2]^{2-}$ (31) xelat xalqa tutuvchi ion.



d- blok boshidagi binary disulfidi metallari qatlamli tuzilishga ega, shu vaqtning o'zida Fe^{2+} va d-blokdan o'ng tarafda turuvchi boshqa metallar S_2^{2-} diskret ion tutadi. 4d va 5d metallari uchun polisulfid ligadli komplekslar tegishli. Oltingugurt oksidlanish darajasi past bo'lgan metallar bilan reaksiyaga



Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.
2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.- 486 с.
4. N. A. Parpiyev, H. Rahimov, A. G. Muftaxov. Anorganik kimyoning nazariy asoslari. T., "Ozbekiston", 2002.
5. N.A.Parpiyev, A.G.Muftaxov, H.R.Rahimov, Anorganik kimyo. "O'zbekiston", 2003.

6. Д.А.Князев. Неорганическая химия:учеб.для ВУЗов /Д.А.Князев, С.Н.Смарыгин.-3-изд.испр.-М.:Дрофа, 2005.- С.591.
7. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учебник для ВУЗов/ Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др.; под ред. Ю.А.Ершова- 4 изд.,-М.: Высш.шк.,2003.- 560 с. ил.
8. Е.Я.Левитин, А.Н.Бризицкая, Р.И.Клюева Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов фармац. ВУЗов и фармац. Фак. медВУЗов.Х.:Изд-во НФАУ: Золотые страницы, 2002.- С. 536 .
9. Н.Р. То'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya " -5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
10. Н.Р. То'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
11. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instuti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

17- ma'ruza

3.17. 17-guruh elementlari. Galogenlar va nodir gazlar

Ma'ruzaning maqsadi: 17 guruh elementlarining umumiy tasnifi. Ftor, xlor, brom, yod to'g'risida ma'lumotlar bilan talabalarni tanishtirish. Ularning birikmalarini tibbiyotdagi o'rnini talabalarga yetkazish.

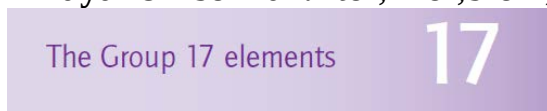
Ajratilgan vaqt-2 soat.

17-guruh elementlari. Galogenlar va nodir gazlar

Ma'ruzaning rejasi:

1. 17 guruh elementlarining umumiy tasnifi.
 2. Ftor, uni tabiatda uchrashi, olinish, xossalari, birikmalari.
 3. Xlor, uni fizik-kimyoviy xossalari olinishi.
 4. Xlorning kislorodli birikmalari. Ularning olinishi va xossalari.
 5. Brom va yod. Ularning olinishi, xossalari, ishlatilishi. Tibbiyotda ishlatilishi.
- Tayanch so'zlar: Galogenlar. Ftor, oksidi, kislotalari, ftoridlar, freonlar. Xlor oksidlari, kislotalari, xloridlar, xloritlar, perxloratlar. Bromidlar va niodidlar.
6. Inert gazlar va ulaning birikmalari.

Tayanch so'zlar: ftor, xlor, brom, iod. Gibridlanish. Kislotalari.



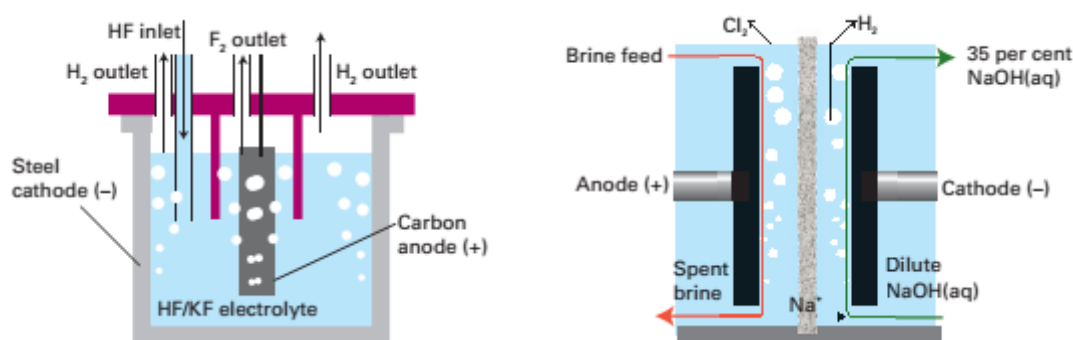
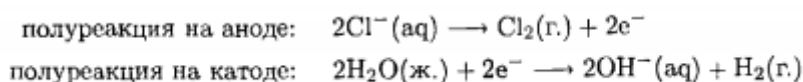
Galogenlar va inert gazlar*⁴⁷

Sanoatda F_2 va Cl_2 asosan elektroliz usulida olinadi. Bunda suvsiz HF va $NaCl$ eritmasi elektroliz qilinadi. **Ftor birikmalari uqori uchuvchanlikka ega, ular Brenstedning va Luyisning kuchli kislotalari hisoblanadi, ftor elementlarning yuqori oksidlanish darajasida barqaror giladi.**

Psevdogalogenlar

Qator elementlar galogenlar xossaloriga yaqin xossalarga ega, shuning uchun ularni psevdogalogenlar deyiladi. Masalan, disian (17.1 –jadval) $(CN)_2$, xuddi digaloganlarga o'xshash gaz fazada termokimyoviy yoki fotokimyoviy dissosiasiyaga uchraydi.

⁴⁷ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825



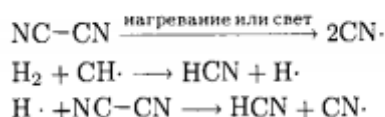
17.1 rasm. Forni Suvsiz HF dan olish sxemasi.

17.2 rasm. Xlor olishga imkon beruvchi elektrolizyorning sxemasi.

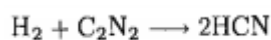
17.1 jadval. Psevdogalogenlar, psevdogalogenidlar va ularga mos kislotalar

psevdogalogenid	psevdogalen	E^0, V	kislota	$\text{p}K_a^{(1)}$
sianid CN^-	disian NCCN	+0,27	vodorod sianid sinil kislota HCN	9,2
tiosianat SCN^-	ditiosian NCSSCN	+0,77	vodorod izosianat rodanid kislota	-1,9
sianat OCN^-			izosianat kislota HNCO	3,5
fulminat CNO^-			fulmin kislota HCNO (гремучая кислота)	
azid NNN^-			azotovodorod kislota HNNN	4,92

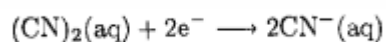
Ular galogenlarga o'xshash vodorod bilan radikal ta'sirlashadi:



Umumiy reasiya:



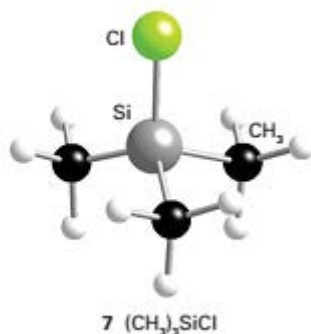
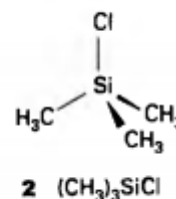
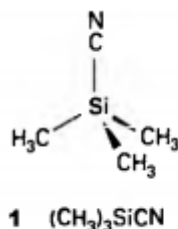
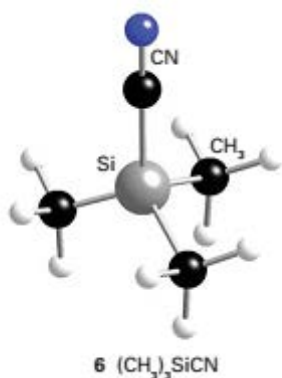
Ulrning qaytarilishi ham bir-biriga o'xshash::



Psevdogalogeniddan olinadigan anion, psevdogalogenid ion deyiladi, masalan, CN^- .

Kovalent psevdogalogenidlar ham bor, p-blok elementlari galogenlarga o'xshash.

Ular galoganlarga o'xshash tuzilishga ega. Ular o'xshash reaksiyaga (1) va (2) almashinish reaksiyalariga kirishadilar.



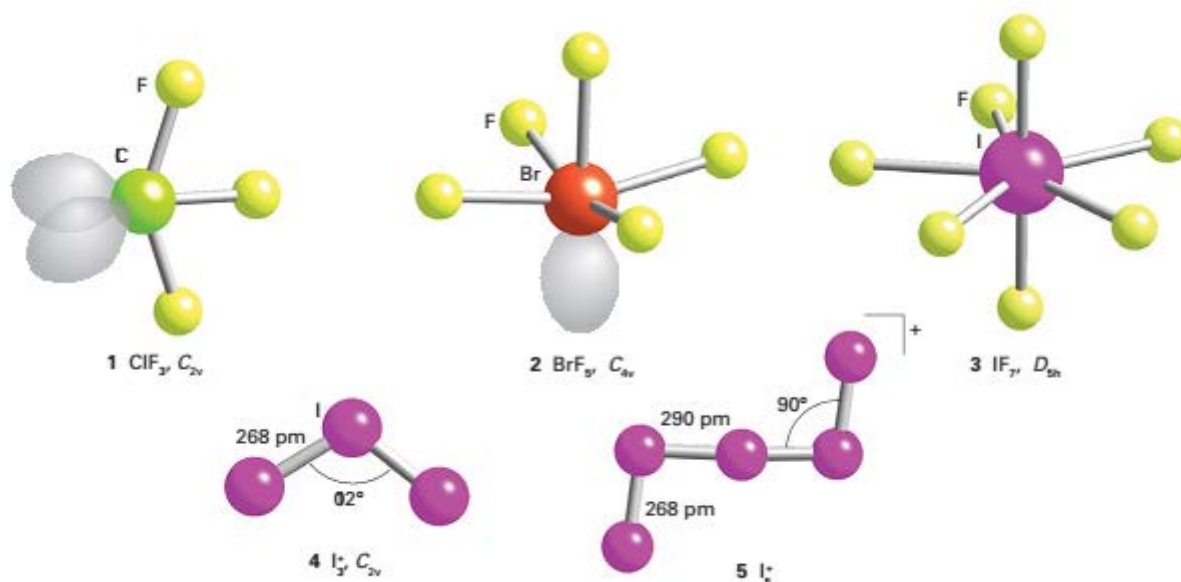
Bu o'xshahshliklarga qaramasdan psevdogalogenlar va psevdogalogenidlar ma'lum farqga ega. Psevdogalogenid ion sferik emas, shuning uchun ion birikmalar har xil bo'ladi (NaCl qirralari markazlashgan kub kristal, NaCN unaqa emas. Psevdogalogenidlar elektromanfiyligi kam, ular ko'proq donor birikmalar. Masalan, SCN^- ambident liganddek o'zini tutadi, uymshoq kislotalar bilan u S atomi orqali bog'lansa, qattiq kislotalar bilan azot atomi orqali bog'lanadi.

Psevdogalogenlar va psevdogalogenidlar galogen va galogenidlarga o'xshahsh bo'ladi, mos ravishda. Psevdogalogenlar dimerlar metallar bilan molekulyar birikmalar va ishqoriy metallar bilan ionli birikmalar hosil qiladi.

Galogenlarnind o'zaro birikmalari

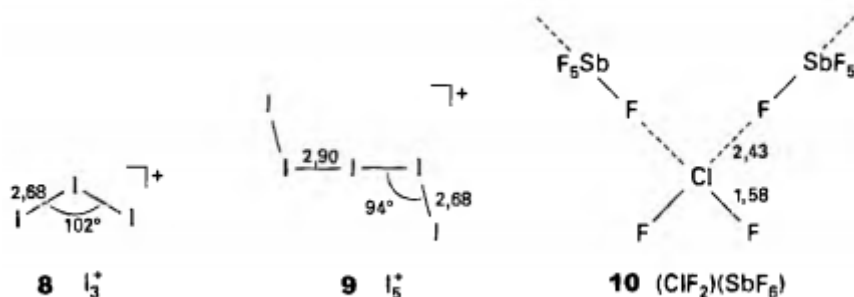
Galogenlar o'zaro birikmalar hosil qiladi. Bu birikmalar binary birikmalar bo'lib ular XY , XY_3 , XY_5 va XY_7 , formulaga ega, elektromanfiyligi kam markaziy atom X hisoblanadi

Ularning eng asosiy strukturalari 1-7 gacha keltirilgan.

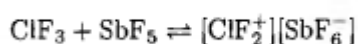


b) Poligalogen kationlar

Kuchli oksidlovchi muhitlarda, masalan tutaydigan sulfat kislotada (oleum) I_2 ko'k rangli paramagnet kation I_2^+ gacha oksidlanadi. Shuningdek Br_2^+ kationi ham mavjud. Bu kationlarda bog' mos galogenga nisbatan qisqa, chunki π orbitalda elektron yo'qotish bog' uzun bo'lishiga olib keladi. Bundan tashqari Br_5^+ , I_3^+ va I_5^+ yirik poligalogen kationlar ham bor. Ularning tuzilishi rentgenografik usulda aniqlangan. (8-10).



XF_n^+ poligalogen kationlar quyidagi reaksiyada F^- ionining ag'ralishi Luyisning kuchli kislotasai SbF_5 ta'sirida hosil bo'ladi



17.2 jadvalda poligalogen kationlar keltirilgan. Bu moddalarni qattiq holatda tekshirish F^+ kationdan to'la ketmasdanftoridli ko'priklar bilan nbog'langanini ko'rsatadi (10).

17.2 Galogenlararo tipik kationlar

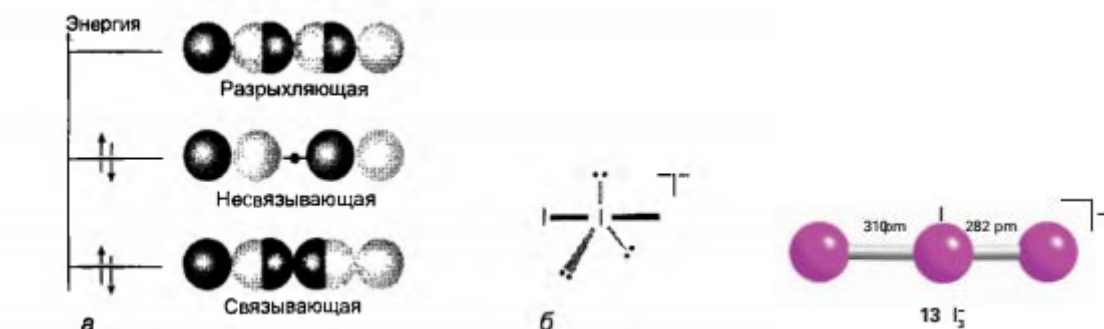
$[\text{XF}_2]^+$	$[\text{XF}_4]^+$	$[\text{XF}_6]^+$
$[\text{ClF}_2]^+$	$[\text{ClF}_4]^+$	$[\text{ClF}_6]^+$
$[\text{BrF}_2]^+$	$[\text{BrF}_4]^+$	$[\text{BrF}_6]^+$
	$[\text{IF}_4]^+$	$[\text{IF}_6]^+$

Luyis kislotalarining xossalari galogen molekularining donor ionlar bilan hosil qiladigan poligalogenidlar deb ataladigan ionlarda korinadi.

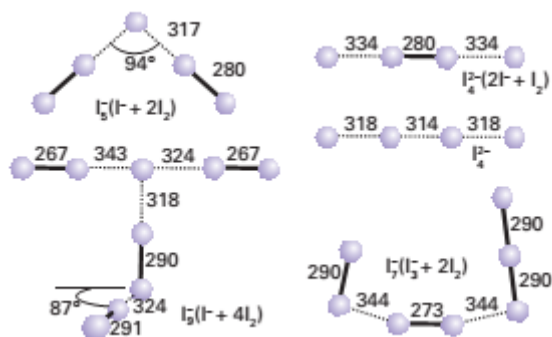
a) Poliiodidlar

I_2 eritmasiga I^- ionlari qo'shilsa qora jigar rangli bo'yalish amalga oshadi. Bu rang poliiodidlar eritmasiga taaluqli bo'lib, shunday rang triodid (I_3^-) va pentaodid borligidan darak beradi. Bu poliiodidlar Luyisning kislota asos komplekslari hisoblanadi, ularda I^- va I_3^- asoslar I_2 bo'lsa kislota hisoblanadi (17.11 rasm). Luyis strukturasida I_3^- markaziy atom iod trigonal bipiramidal joylashgan, uchta ekvatorial holat bo'linmagan elektronlar bilan band etilgan, aksial holat bo'lsa bog'lovchi elektronlar egallagan.

I^- ionlari I_2 ni boshqa molekularlari ta'sirida bir zaryadli poliiodid anionlar hosil qilishi mumkin $[(\text{I}_2)_n(\text{I}^-)]$. Bu qatorda eng barqaror ion I_3^- .



17.3-rasm. Poliiodid ion I_3^- : a — I_3^- ionlari ta'siri; б — chiqiziqli tuzulishini tushuntirish.



17.4- rasm. Poliiodid ionlarning tuzilishi va zanjirlarning bayoni I^- , I_2 va I_3^- .

17.3 –jadval. Galogenlarning oksoanionlari

Сте- пень окис- ления	Фор- мула	Название ^{а)}	Точеч- ная группа	Форма	Примечания
+1	ClO^-	Гипохлорит [мо- нооксохлорат(I)]	$C_{\infty v}$		Хороший окислитель
+3	ClO_2^- ^{б)}	Хлорит [диок- сохлорат(III)]	C_{2v}		Сильный окислитель, склонен к диспропор- ционированию
+5	ClO_3^-	Хлорат [три- оксохлорат(V)]	C_{3v}		Окислитель
+7	ClO_4^- ^{в)}	Перхлорат [тетра- оксохлорат(VII)]	T_d		Окислитель и очень слабый лиганд

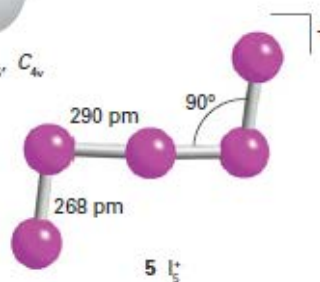
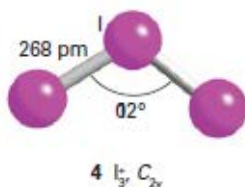
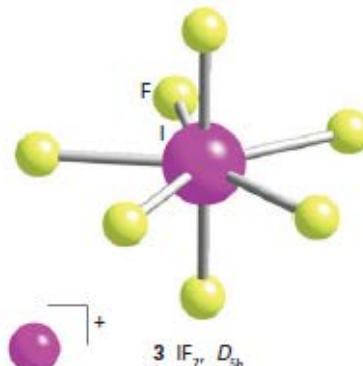
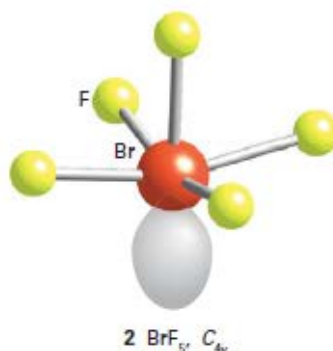
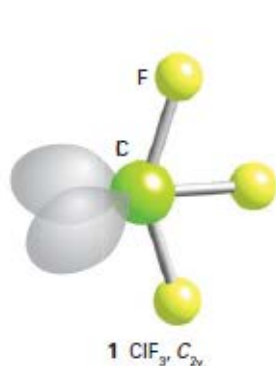
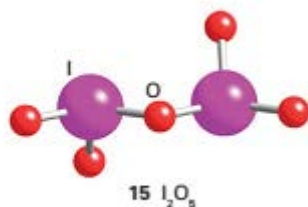


Таблица 17.4. Хлорксокислотарининг kuchi

Кислота	q/p	pK _a
HOCl	0	7,53 (слабая)
HOClO	1	2,00
HOClO_2	2	-1,22
HOClO_3	3	-10 (сильная)

Table 17.3 Selected oxides of chlorine

Oxidation number	+1	+3	+4		+6	+7
Formula	Cl ₂ O	Cl ₂ O ₃	ClO ₂	Cl ₂ O ₄	Cl ₂ O ₆	Cl ₂ O ₇
Colour	brown-yellow	dark brown	yellow	pale yellow	dark red	colourless
State	gas	solid	gas	liquid	liquid	liquid

18

The Group 18 elements

Inert gazlar. 18 guruh elementlari

Yengil inert gazlarning past qaynash harorati (He —4,2 K; Ne —27,1 K; Ar — 87,3 K) ularning bog'lovchi kuchlarning yo'qligi, atomlarni bog'laydigan dispersion kuchlarning bo'shligi tufayli dir. Geliy kriogen texnikada mavjud moddalar ichida eng past qaynash haroratiga ega modda, kriotexnikada sovutuvchi agent , o'tkazuvchiligu uyqori bo'lgan magnitlarni sovutishda YAMR spektroskopiyada va tomografiyada ishlatiladi. 2,178 K past haroratgacha sovitilganda u ikkinchi suyuq fazaga o'tadi va geliy 11 deyiladi. Bu faza supersuyuq faza deyilib(o'ta uyqori oquvchanlikka ega< chunki u qovushoqlikka ega emas. Qattiq geliy bosim ostida hosil bo'ladi.

Geliy kichik zichlikka ega va yonmaganligi uchun uni havo sharlari va dirijabllar tayyorlashda ishlatiladi. Ar asosan inert gaz atmosferasini hosil qilish uchun, ayniqsa argonli svarkada ishlatiladi. Inert gazlar xar xil erug'lik manba'larida , neonli indikatorlar, fluorescent lampalar, ksenon impulsli lampalar va lazerler tayyorlashda ishlatiladi.

Radon etom energetikasi va uran hamda toriyning radioaktiv yemirilish mahsuloti hisoblanadi. Ionlashgan nurlarning tarqalishi hisobiga sog'liq uchun zararli. Odatda u radioaktiv nurlanishga o'z hissasini qo'shadi. Lekin tuproq, tog jinslari, qurilish materiallari anchagina miqdorda uran birikmalari konsentrasiyaga ega bo'lsabinolarda radon katta miqdorlari borligi topiladi.

Inert gazlar bir atomli. Geliy inert gaz, yorug'lik manba'larida, lazerda, elektr-razryadli lampalarda ishlatiladi. suyuq geliy past haroratlarda sovutuvchi agent. Raon radioaktiv modda , u juda tez tarqaladi, chunki gaz modda.

Nodir gazlarning birikmalari

1962 y. Mart oyida Nil Barlett Kolumbiya Britaniya universitetida birinchi marta inert gazlar reaksiyalarini amalga oshirdi. Barletttdan bir hafta keyin R.Xoppe Muynster universitetidan ma'lumotidan butundunyo larzaga keldi. Bir yilni ichida ksenonning kislorodli va fluorli birikmalari olindi va tavsiflandi.

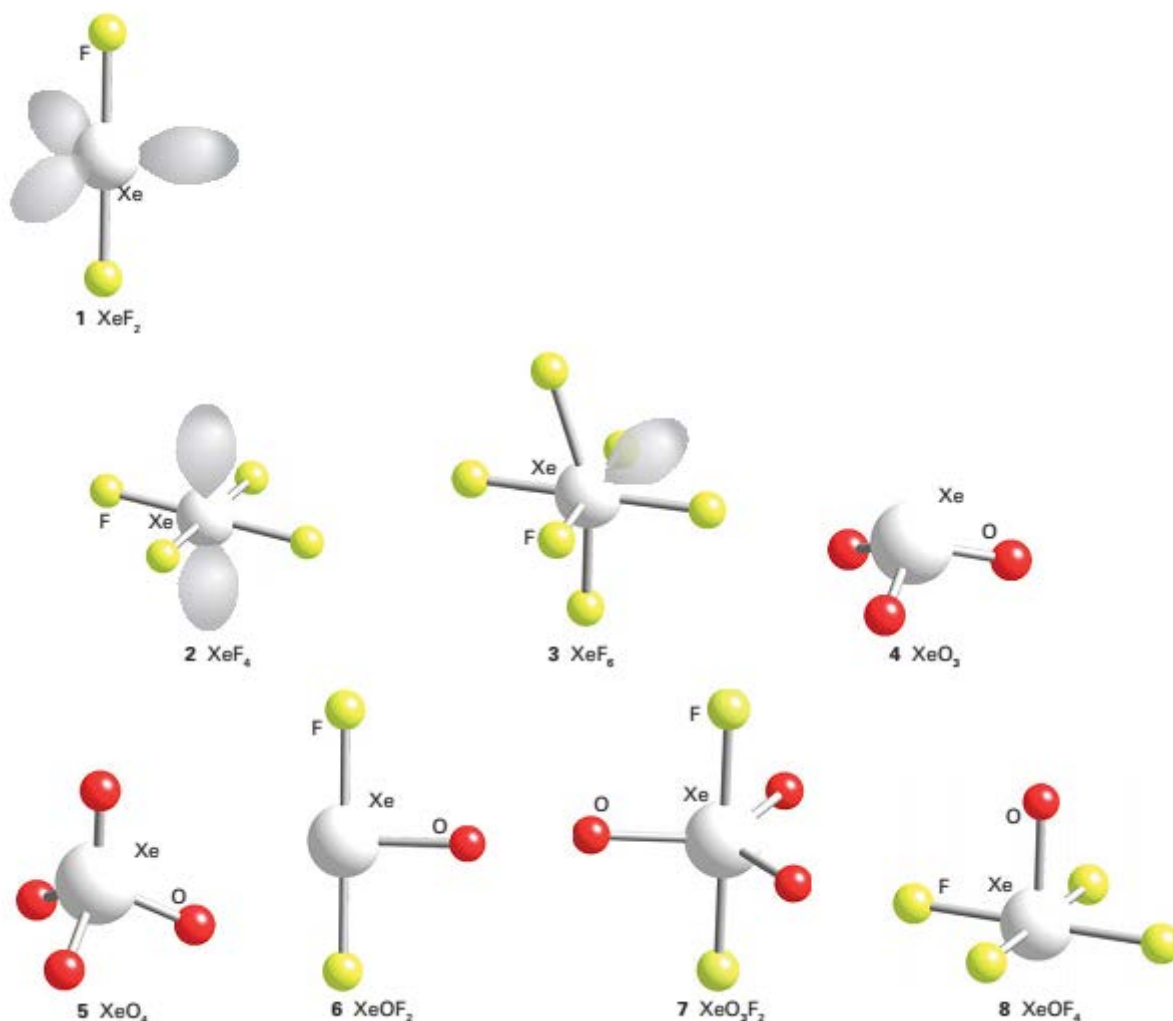
Xe va fluorning o'zaro



XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 chiziqli birikmalar (15), tekis kvadrat (16) va buzilgan oktaedrik tuzulishga ega (17). Qattiq holatdagi XeF_6 ancha murakkab u ftorid ko'priklariga ega.

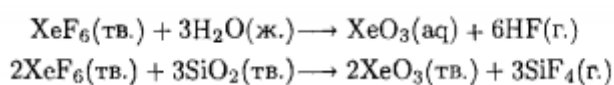
Ksenon ftoridlari nikel idishda ksenon va ftor ta'siridan olinadi. NiF_2 idish uyzasida himoya pardasi hosil qiladi uyqori ftoridlar hosil bo'lishida ftor miqdori ko'p va umumiy bosim uyqori bo'lishi kerak.

Ksenon ftor bilan qator ftoridlar hosil qilad: XeF_2 , XeF_4 va XeF_6 (1-8).



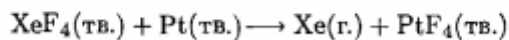
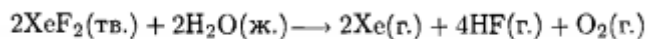
6) Ksenon ftoridlarinig reaksiyalari

Ksenon ftoridlarining reaksiyalari galogenlaro birikmalarga o'xshaydi, ular oksidlanish –qaytarilish va almashinish reaksiyalarida ishtirok etishi mumkin. Muhim realsiyalardan birida XeF_6 ftor kislorodga almashinadi:

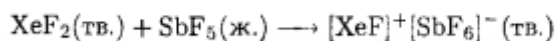


XeO_3 Xe troksidi juda xavfli portlovchi modda. Isqoriy eritmalarda Xe(VI) HXeO_4^- sekin parchalanadi va bir paytni o'zi'a disproporsialanish suvning

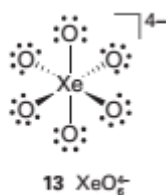
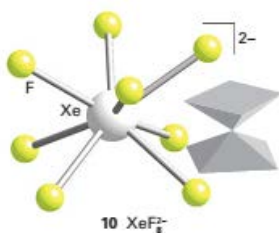
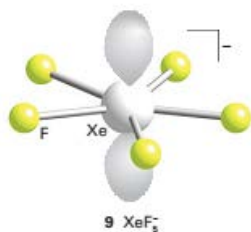
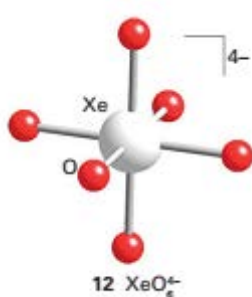
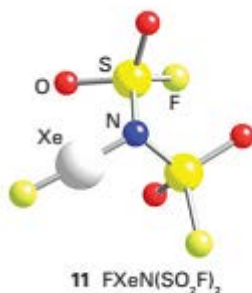
oksidlanishi amalga oshadi va Perksenat ion va ksenon hosil qiladi: Shuningdek ksenon ftoridlarining uyqori oksidlovchilik xossalari quyidagi misollarda ko'rinadi:

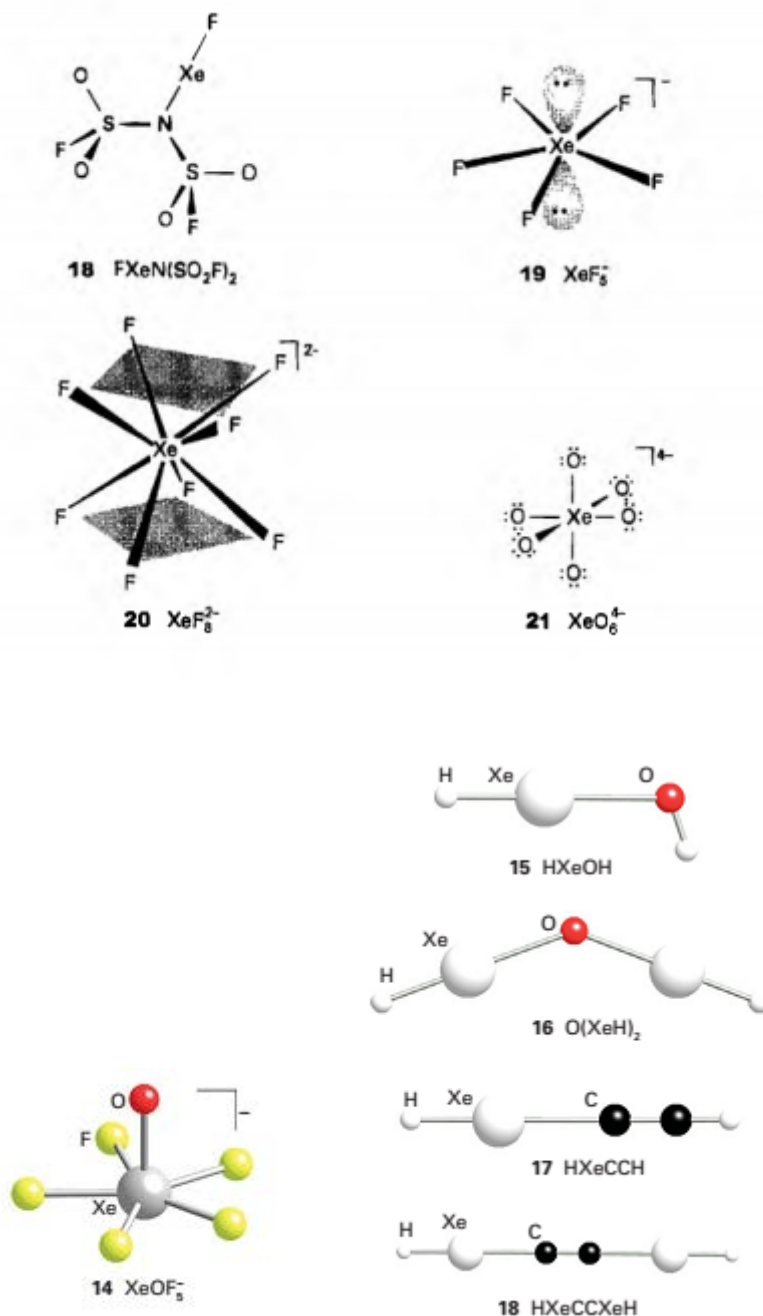


Galogenlaro birikmalarga o'xshash ksenon ftoridi Luyisning kuchli kislotalari bilan ta'sirlashib kation hosil qiladi:

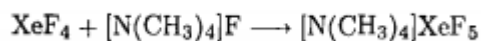


Bu kationlar qarshi ionlar bilan ftoridli ko'priklar bilan bog'langan. Xe ning azot (18) Xe ning uglerod bilan $[\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)][\text{C}_6\text{F}_5\text{BF}_3]$ birikmalari ma'lum. XeF_2^+ hosil bo'lishini ko'rsatuvchi birikmalar bor(9-13,14-21).





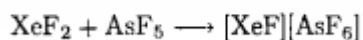
Galogenlaro reaksiyalarga o'xshash XeF_4 Luyis asosi F^- bilan asetonitril eritmasida XeF_5^- ionini hosil qiladi:



Ksenon ftoridi inert gazlarning boshqa birikmalari olishda keng ishlatiladi. Shunday yo'llardan biri ksenon ftoridining nukleofil reaksiyalaridir.



HF ajralishi tufayli birikma hosil boladi. Kuchli Luyis kislotasi AsF_5 F^- ni uylib olish xossasiga ega, bunda $[\text{XeN}(\text{SO}_2\text{F})]^+$ kaioni hosil bo'ladi. Boshqacha usulda Xe-N hosil bo'lishi uchun ksenon ftoridi Luyisning kuchli kislotasi bilan ta'sir ettiriladi.

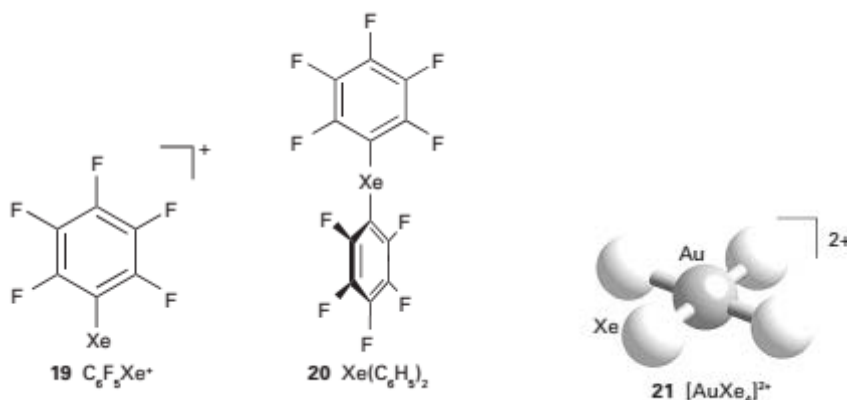


Keyin Luyis asosi CH_3CN bilan ta'sir ettirilsa $[\text{CH}_3\text{CNXeF}][\text{AsF}_6]$ hosil bo'ladi.

Ksenon ftoridi kuchli oksidlovchi, u komplekslar hosil qiladi, F^- **ioni bilan birga** XeF_5^- XeF_7^- **u** XeF_8^{2-} . **Bu moddalar Xe ning boshqa birikmalarini olishda ishlatiladi.**

б) Boshqa inert gazlarning birikmalari

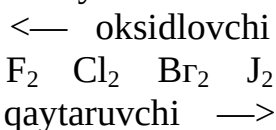
Radon Xe ga nisbatan kam ionlanish energiyasiga ega, shuning uchun u birikma hosil qilishi ham osonroq. RnF_2 va kation birikma $[\text{RnF}^+][\text{SbF}_6^-]$ olinganligini isbot etuvchi ma'lumotlar bor, ularni batafsil organish bu birikmalarning radioaktivligi sabali qiyinchiliklar tug'diradi. Kriptonnig ionlanish energiyasi, Xe dan uyqori, uni bog' hosil qilish qobiliyati chegaralangan. Kripton diftoridi KrF_2 kripton va Ftorga past haroratda elektr razryadi ta'sir ettirib olingan (-196°S). Bunda rangsiz qattiq modda olingan, uni molekulasini chiziqli tuzilishga ega. Oxirgi paytlarda 19-22 qator nXe va Rn birikmalari olingan.



Ftor atomining elektronlarni qo'zg'algan holatiga o'tkazish mumkin emas. Shuning uchun uning valentligi 1. Boshqa atomlarda juftlashmagan elektronlarni qo'zg'atish mumkin. Masalan valentlik 3, 5, 7 bo'ladi. At da 7 valentlik birikmasi yo'qligi haligacha tushuntirilmagan.

Galogenlar atomi oksidlanish darajasi -1 bo'lgan ionlar hosil qiladi, atom radiusi qancha kichik bo'lsa, shuncha yaxshi.

Neytral atomlarning qaytaruvchanlik xossasi atom radiusi ortishi bilan ortadi va oksidlovchilik xossasi kamayadi.



Xlor molekulasining atomlarga dissotsiyanish energiyasi ftordan ko'ra ko'p. Ftorning bu anomal xossasi d-pog'onaning yo'qligi bilan tushuntiriladi. Xlor va boshqa molekulalarda bo'sh d-orbitallar bor. Shuning uchun bunda qo'shimcha donor-akseptor bog'lanish yuziga keladi, buning hisobiga bog' mustahkamlanadi.

F 2s 2p

Cl 3s 3p

FTOR⁴⁸

Juftlashmagan 1 elektron ftorda bo'lishi uni xossalarini vodorodga o'xshashligiga olib keladi. Elektromanfiyligi eng katta ftorning oksidlanish darajasi -1 ga teng.

Ftor ko'p tarqalgan element. Yer sharidagi miqdori 0,03%. Ftorning minerallaridan ahamiyatga egasi CaF_2 – plavik shpati. (flyuarit)

Na_3AlF_6 – kumolit.

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ – ftorappatit.

Ftorli birikmalar odam organizmida (asosan tish va suyakda) bo'ladi.

: F : F : F — F

Ftor molekulasida kichik massaga ega va juda harakatchan. Shuning uchun F_2 och sariq rangli gaz.

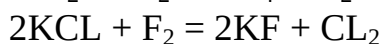
Ximiyaviy aktiv, kuchli oksidlovchi.

F_2 molekulasining ximiyaviy aktivligi yuqoriligi, uning dissotsiatsiya energiyasi kamligi bilan tushuntiriladi. (156 kJ/mol)

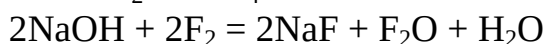
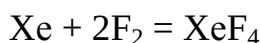
Lekin F_2 ni hosil qilgan birikmalarining barqarorligi yuqori bo'ladi. (ajr. energiyasi 200-600 kJ/mol)

Lekin F_2 ishtirok qiladigan reaksiyalarning aktivlanish energiyasi kam. (< 4 kJ/mol)

Akademik A.E. Fersman ta'biri bo'yicha ftor “hamma narsani yeydigan” element. Ftor atmosferasida suv, shisha ham yonadi.



Ftor hatto ba'zi inert gazlarni ham oksidlaydi.



F_2 bevosita geliy, neon va argon bilan o'zaro ta'sirlashmaydi.

F_2 ning ximiyaviy aktivligi yuqori bo'lgani uchun hamma materiallarni korroziyaga uchratadi. F_2 ni olish, saqlash va ishlab chiqarishda Ni va uning qotishmalari ishlatiladi. Chunki bunda Ni atrofida NiF_2 pardasi hosil bo'ladi, u oksidlanishdan saqlaydi.

Ishlatilishi. Ftorni ko'p miqdorda ishlatilishi uranning izotoplarini ajratishda qo'llanilishi tufayli bo'ladi.

$^{235}\text{UF}_6$ va $^{238}\text{UF}_6$ diffuzion metod ishlatiladi.

Oxirgi paytlarda F_2 har xil sovituvchi agentlar (freonlar) CF_2Cl_2 va polimer materiallar olishda ishlatiladi.

Tetraftoretilen: $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ yuqori ximiyaviy aktivligiga ega. Suyuq ftor va uning birikmalari raketa yoqilg'isi sifatida ishlatiladi.

⁴⁸. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo (“Farmasiya –5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T.”Nohsir”,2011.520 b.

Ftor 1886 yilda birinchi marta Musson tomonidan KHF_2 ni plavik kislota da elektroliz qilib olingan.

$\text{KF} + 2\text{HF}$ (suyuqlanish temperaturasi = 70°C) elektroliz qilinganda, idish Ni dan yasalgan bo'lishi kerak. Bu idish katod bo'ladi.

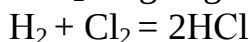
Anod ko'mir elektrod, bu ko'mir mis yoki Ni diafragmasi bilan o'ralgan.

Diafragmaning vazifasini katodda ajraladigan vodorod va anodda chiqadigan ftorni bir-biridan ajratish, bo'lmasa portlash yuz beradi.

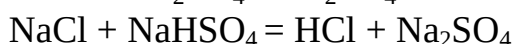
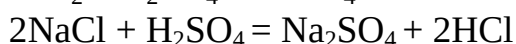
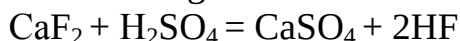
Galogenvodorod kislotalarining olinishi

Laboratoriya usulida olinishi:

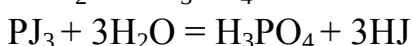
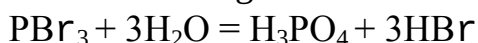
1. H_2 ni galogenlar bilan to'g'ridan-to'g'ri birikishi.



2. Galoidlarga kuchli kislota ta'sir ettirish.

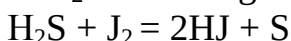


3. Galoidlarning metallmaslar bilan hosil qilgan birikmasi gidrolizi orqali

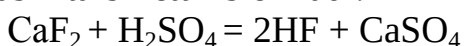


2-usuldanfoydalanib HJ va HBr olib bo'lmaydi. Chunki J^- ioni H_2SO_4 ni H_2SO_4 ni H_2S gaz Br^- bo'lsa SO_2 gacha qaytaradi.

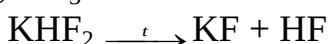
4. H_2S ni erkin galogenlarga ta'sir ettirib:



HF laboratoriya va texnikada konsentrlangan H_2SO_4 ni plavik kislota sinita'sir ettirib olinadi:

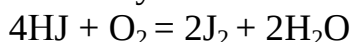


Suvsiz HF Na va K kompleks tuzlarini qizdirib olinadi: NaHF_2 ; KHF_2 ; K_2HF ; KH_3F .



Shuning uchun HBr va HJ bromide va xloridlarga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirib olib bo'lmaydi белмайди.

Molekulyar kislorod HJ ni oksidlaydi.



HBr juda sekin va HCl ta'sirlashmaydi.

Ishlatilishi. HCl metallurgiya, to'qimachilik, oziq-ovqat va meditsinada ishlatiladi.

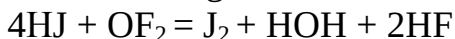
Galogenlarning kislorodli birikmalari.

Ftorda + oksidlanish darajasi hech qachon bo'lmaydi, chunk itabiatda undan kuchli oksidlovchi yo'q. Uning ionlanish potentsiali 17,42 V. Undan so'n gazot - 14,53 V, kislorod - 13,61V.

1927 yildaLebobirinchimarta KHF₂elektrolizida OF₂hosilbo'lishiniko'rsatdi. Bumoddagazholatdagiftorninatriyishqorieritmasidano'tkazilsahosilbo'ladi.



1930 yilda Ruff OF₂ konstantalarini tekshirib, uning kuchli oksidlovchiligini ko'rsatdi. OF₂ – rangsiz, o'tkir hidli gaz. T_{suyuq} = - 723,8°C. T_{qayn} = -144,8°C.



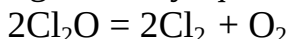
Galogenlarning kislorodli birikmalari to'g'risida to'xtalamiz.

Xlorda Cl₂O; ClO₂; Cl₂O va Cl₂O₇

Xlor kislotalar hosil qiladi. HClO; HClO₂; HClO₃; HClO₄.

Cl₂O – yashil jigarrang gaz. Nafas olish va shilliq pardalarga kuchli ta'sir qiladi. T_{suyuq} = -115°C. T_{qayn} = + 3,7°C. d=3,02.

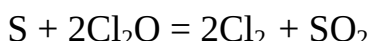
Cl₂O – kuchli endotermik modda. Shuning uchun u juda beqaror. Qizdirilganda, suyuq holatda kuydirilganda portlaydi.



Suvda Cl₂O erib HClO hosil qiladi:



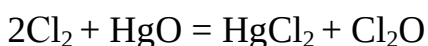
kuchli oksidlovchi:



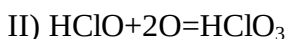
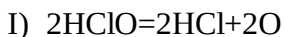
Disproporsiyalanish reaksiyasi:



Olinishi:

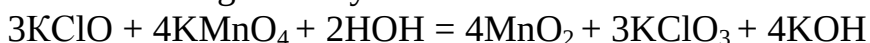


HClO – gipoxlorit kislota, beqaror, faqat suyultirilgan eritmalardagina mavjud:



havoda turganda HCl va HClO₃ hosil qiladi.

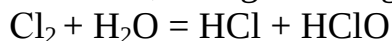
HClO va uning tuzlari yaxshi oksidlovchi.



disproporsiyalanish:



HClO kuchsiz kislota, uning tuzlari gipoxloridlar xlorning suv bilan ta'siri orqali olinadi.



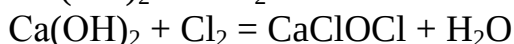
1792 y. da Parij yaqinidagi Javel degan joyda Bertole gaz holatdagi xlorni kaliy karbonat eritmasidan o'tkazib, quyidagi moddalarni oldi:



1820 yilda Labray soda yoki natriy gidroksid eritmasidan xlor o'tkazib:



Ca(OH)₂ dan Cl₂ o'tkazilsa xlorli ohak hosil bo'ladi.



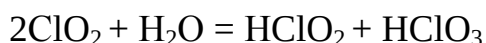
CaClOCl ning parchalanish mexanizmi:

1) $\text{CaClOCl} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{Cl}_2$ bakteriyalarni o'ldiradi.

2) $2\text{CaClOCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCl} + \text{CaCO}_3 + 2\text{HClO}$

$\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$ (atomar)

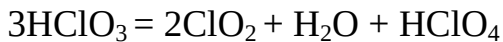
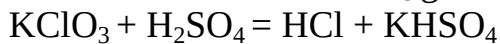
Xlor (IV) oksid. Yashil sariq rangli bo'g'uvchi gaz. -76°C da qaynaydi. ClO_2 – sovutilganda qizil jigar rangli suyuqlikka aylanadi. Agar yana sovutilsa, jigarrangli kristall hosil bo'ladi. Bu oksid suvda eritilganda xlorit va xlorat kislota hosil bo'ladi.



Ishqoriy muhitda bu reaksiya qaytmas bo'ladi.



ClO_2 ni olish uchun KClO_3 ga konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettiriladi.



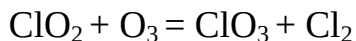
ClO_2 – juda kuchli oksidlovchi:



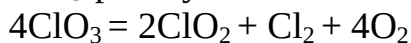
HClO_2 – texnik ahamiyatga ega emas.

NaClO_2 – oqartaruvchi modda sifatida ishlatiladi. Kir yuvish kukunlariga qo'shiladi. Og'ir metallarning xloritlari urilganda yoki qizdirilganda portlaydi.

Xlor trioksidi – $\text{ClO}_3 \cdot \text{ClO}_2$ ozon ta'sir ettirib olinadi.

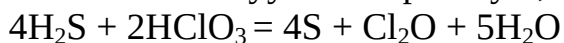


ClO_3 portlaydi:

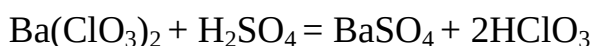


HClO_3 – faqat eritmada mavjud, eritmadagi konsentratsiyasi 40% dan ortmaydi.

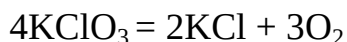
50% li eritma tayyorlansa portlaydi, bir asosli kuchli kislota.



Olinishi:



Xlorat kislota rangsiz, qattiq moddalar, xona temperaturasida barqaror va suvda yaxshi eriydi. Ular oksidlovchi, lekin gipoxloritlarga qaraganda kuchsiz oksidlovchi.

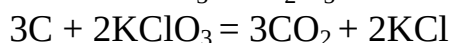
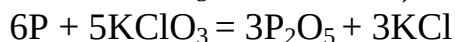
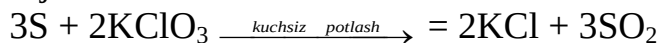


Xloratlarni olish uchun 60-70°C da ishqorlar eritmasiga gaz holatdagi xlor yuborib olinadi



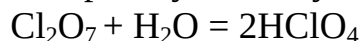
KClO_3 – suvda yaxshi eriydi va monokristallar hosil qiladi. Gugurt ishlab chiqarish, Bengal olovi va portlovchi moddalartayyorlashda ishlatiladi.

Tajriba:

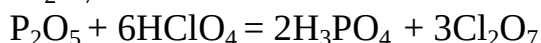


Shakarni juda sekin tuz bilan aralashtiriladi va 1 tomchi konsentrlangan sulfat kislota qo'shilsa yorug' alanga berib yonadi.

Cl_2O_7 toza holda moysimon suyuqlik, qaynash temperaturasi 83°C. Qattiq chayqatilsa portlaydi. Oddiy sharoitda P va S ni oksidlaydi.



Cl_2O_7 ni olish uchun:



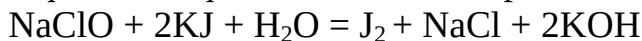
HClO_4 – 12 °C dan pastda harakatchan suyuqlik, havoda kuchli tutaydi,

Olinishi: $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HClO}_4 + \text{KHSO}_4$

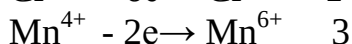
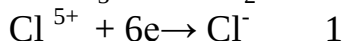
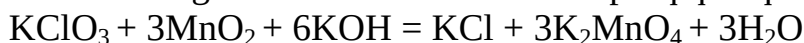
Suyuq HClO_4 – molekula dimerlangan.

ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^-

Chapdan o'ngga qarab barqarorlik ortadi. Gipoxlorid har qanday muhitda oksidlovchi:



Xloratlarning oksidlovchilik xossasi ko'proq qattiq holda ko'rinadi:



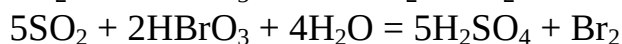
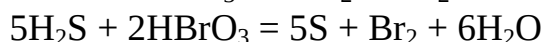
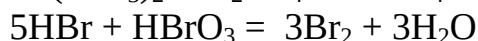
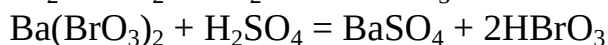
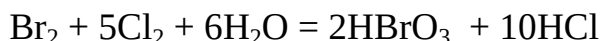
Gipobromid kislota HBrO erkin holda uchramaydi, hatto gipoxlorid kislota ham uchramaydi. Ular faqat past haroratda eritmadagina mavjud bo'ladi. Bu eritma sariq rangli. Tuzlari beqaror bo'lib, faqat eritmadagina mavjud bo'ladi. Gipobromid kislota tuzlari KCl tuzi kabi olinadi va gipobromidlar deyiladi.



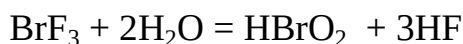
Bromat kislota – HBrO_3 beqaror modda bo'lib, faqat suvdagi eritmalarida mavjud bo'ladi, 100°C da parchalanadi.

HBrO_3 – bir asosli kuchli kislota. SO_2 , H_2S , HBr larni oksidlaydi.

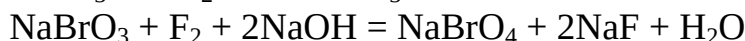
Olinishi:



Bromat kislota BrF_3 ning gidrolizi qilib olinadi:



Hosil bo'lgan bromat kislota disproportsiyalanadi:



Gipoyodid kislota HJO juda beqaror bo'lib, eritmadagina mavjud bo'ladi, xolos. Uning tuzlari sovuqda ishqoriy yod eritmasida eritib olinadi.



KJO sovuqda disproportsiyalanadi:



Gipoyodid kislota simob oksidni yod bilan aralashtirib olinadi:



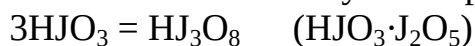
Gipoyodid kislota gipobromit va gipoxlorit kislotalarga nisbatan kuchsizroqdir.



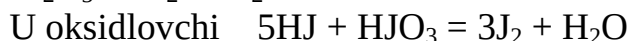
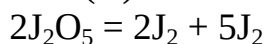
Yodat kislota HJO₃ gipoxlorit va gipobromid kislotalarga nisbatan ancha barqaror.

Suvda yaxshi eriydi. 310 g gipobromit kislotala 100 g suvda eriydi.

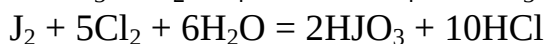
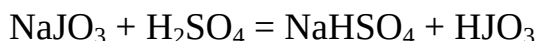
Yodat kislota molekulyar komplekslar hosil qiladi:



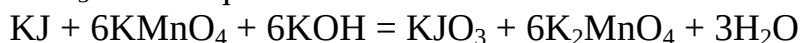
Yod (V) oksidi oq kukun modda. Oson parchalanadi.



Olinishi:



KJO₃ tuzi barqaror.



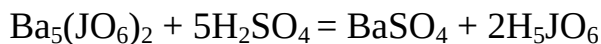
Periodat kislotasi – HJO₄.

HJO₄·2H₂O (H₅JO₆) ortoyod kislotasi deyiladi.

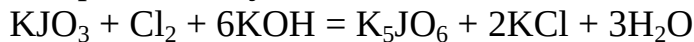
Bu kislotadagi hamma vodorod atomlari metallga aylanishi mumkin.

Ag₅JO₆ tuzi ma'lum. H₅JO₆ gigroskopik modda.

Olinishi:



Ortoperiodatlar yodlarni xlor ishtirokida oksidlab olishi mumkin:



KJO₃ ni ishqoriy muhitda elektroliz qilib ham ortoperiodatlar olish mumkin.

HJO₄·4H₂O ham ma'lum. H₂O·HJO₄ – kompleks ham bor.

Asosiy adabiyotlar:

1. Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.

2. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 1/ Перевод с англ. М.Г.Розовой, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-679 с.
3. Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина, М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.
4. H.R. To'xtayev, R.Aristanbekov, K.A. Cho'lponov, S.N. Aminov. Anorganik kimyo ("Farmasiya "-5720500- bakalavriyat ta'lim yo'nalishi uchun darslik/ O'zR Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi.-T."Nohsir",2011.520 b.
5. H.R. To'xtayev, « Anorganik kimyo » ma'ruzalar matni, 2015, 219 b.
6. Umumiy va anorganik kimyodan amaliy mashg'ulotlar: farmatsevtika instituti talabalari uchun o'quv qo'llanmasi (Mualliflar S.N.Aminov, R.Aristanbekov, H.R. To'xtayev va boshq.; S.N.Aminov tahriri ostida). T.,2016.-512 b.

Jonlantirish uchun savollar

1. 17- guruh elementlarining umumiy tasnifi.
2. Ftor, uni tabiatda uchrashi, olinish, xossalari, birikmalari.
3. Xlor, uni fizik-kimyoviy xossalari olinishi.
4. Xlorning kislorodli birikmalari. Ularning olinishi va xossalari.
5. Brom va yod. Ularning olinishi, xossalari, ishlatilishi. Tibbiyotda ishlatilishi.

18- ma'ruza

3.18. Bionoorganik kimyo

Ma'ruzadan maqsad : talabalarni noorganik moddalar va ularning birikmalarini tibbiyotdagi va farmatsiyadagi o'rni bilan tanishtirish.

Ajratilgan vaqt: 2 soat.

Ma'ruzaning rejası:

1. Binoorganik kimyo tushunchasi;
2. Tirik tabiatda kimyoviy elementlar;
3. Metall ionlarining biologik o'rni;
4. kalsiy biokimyosi;
5. kislorodning tashilishi va ko'chishi.
6. Kislotali mexanizm bo'yicha ta'sir etuvchi fermentlar;
7. Karbondioksit va karbonpeptidlar.

Tayanch so'zlar: bionoorganik kimyo, tirik organizmga ionlar, kalsiy va magniyniing roli, gemoglobin, gemoglobin, biologik komplekslar, fermentlar.

Bionoorganik kimyo. Tirik tabiatdagi kimyoviy elementlar⁴⁹

Bu bo'lim metal ionlarining biologik rolini tatqiq etadigan shiddat bilan rivojlanayotgan bionoorganik kimyoga bag'ishlanadi. Avval metal ionlari to'g'risida ma'lumot, so'ngra ularning tabiatda tarqalishi, ularning asosiy funksiyalari, keyin shi ionlar bilan biokomplekslar hosil qilgan ligandlar muhokama etilgan. O'zidan bu oldingi bo'limlarda ko'rilganidan bir muncha murakkabdir. Biologik komplekslarda bu ionlar va ligandlar ta'siri aniq muvozanatlashgandir. Misol sifatida, kislotodning ko'chishi ko'rib chiqilgan. Bo'limning anchagina qismi tarkibida metal ionlaridan iborat aktiv markazlar tutadigan fermentlarga bag'ishlangan. Azotning o'zlashtirilishi, biologik muhim jarayonlardan oksidlanish va qaytarilish fermentlar tomonidan tezlashtiriladi. Bo'limni metal ionlarining tibbiyotdagi roli, tirik organizmlarning asosiy energiya menba'si hisoblangan fotosintez to'g'risidagi shu kungacha yig'ilgan bilimlar nihoyasiga etkazadi.

Oddiy va klassik noorganik kimyodan farqli o'laroq, tirik tabiat ancha murakkab strukturalar -to'qimalar, ularda doimiy massa va energiya almashinuvi odatdagi muvozanat jarayonlaridan juda uzoqda amalga oshadi. Biologik sistemalarda ketayotgan jarayonlar uchun noorganik kimyoning asosiy prinsiplari juda ham foydali bolib, ko'pdan ko'p elementlarning barqaror holatlarini uyzaga keltirishda muhim ahamiyatga ega. Noorganik kimyo va biologik kimyo chegarasida uyzaga kelgan fan bu bionoorganik kimyo deyiladi. Noorganik kimyodagi bilimlarimiz, biologik jarayonlarni tushuntirishda yordam beradi, biologik jarayonlarni modellashtirishdagi yangi noorganik moddalarni qidirishda

⁴⁹ Shriver and Atkins, Inorganic Chemistry, Fifth Edition, 2010/ P.W. Atkins, T.L. Overton, J.P. Rourke, M.T. Weller and F.A. Armstrong, W.H. Freeman and Company, New York. 2010. P. 825.

yordam beradi, bizning tabiatdagi taxminlarimizni tekshirishga va metallarning biologik rolini to'g'risidagi bilimlarimizni kengaytirishga imkon beradi.

Bu bo'lim asosiy guruh elementarining biologik roli kattaligini hisobga olgan holda bionoorganik kimyoning asosiy yo'nalishi d-metallar kimyosi bilan bog'langanligini ko'rsatadi.

Bu bo'limda g'ayri oddiy metal ionlarining koordinasiyasi, oldin ko'rib chiqqilgan, ko'pdan-ko'p reaksiyalar: Bryonsted va Luyis bo'yicha kislota asos reaksiyalari, elektron va atomlar kochishi bilan sodir bo'ladigan kislota-asos reaksiyalari hamda elektron o'tishi bilan kechadigan fotoinisirlanadigan reaksiyalar kiradi.

Tirik tabiatdagi kimyoviy elementlar

Elementlarning tirik tabiatda va yer po'stlog'ida tarqalishi juda kata farqlanadi. 18.1 jadvaldan ko'rinib turibdiki, yer po'stlog'i Al va Si ga juda boy, ayni paytda sut emizuvchilarda ularning miqdori juda ham kam. Mis va selen miqdori yer po'stlog'ida izlari bo'lgan holda termodinamik muvozanat bilan kurash momaynida tirik tabiatda teskari, eng markaziy rolni o'ynaydi. Tirik organizmda birdan bir birikma holatida uchraydigan (koferment-B-12)kobalt bunga yaqqol misoldir. Ko'pdan ko'p siyrak elementlar, masalan, Be, Tl, U biologik sistemalarda uchramaydi.

Metall ionlarining biologik roli

18.2 jadvalda metal ionlari tutgan biologik molekulalar keltirilgan, ular asosan oqsillar hisoblanadi. 30% fermentlar tarkibida metallar bor Bunday metallofermentlar kop jarayonlar uchun katalizator bo'ladi: kislotali gidroliz(gidrolaza), oksidlanish reaksiyali(oksida va oksigenaza), shuningdek uglerodskletining joyi o'zgarishi (sintaza va izomeraza). Metall ionlari molekulaning ma'lum bir strukturasini saqlash uchun ham zarur boladi. Masalan, Ca^{2+} ioni oqsil molekulasi g'ujanaksimon holatga o'tishida kerak bo'ladi.

18.1 jadval. Elementlarning massa jihatidan tarqalishi kamayib borish qatorida

Yerda		Inson
Yer po'sti	Ocean	
O	O	H
Si	H	O
Al	Cl	C
Fe	Na	N
Ca	Mg	Na
Mg	S	K
Na	Ca	Ca
K	K	Mg
Ti	C	P
H	Br	S
P	B	Cl

Metall ionlari tutgan molekulalar (faqatgina fermentlar emas), electron tashuvchilar,'ziga xos qattiqlikga (yoki uymshoqlik) ega ova elektrod potentsiiali qiymatini namyon etadi.

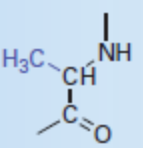
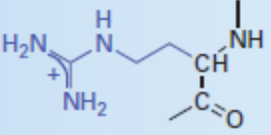
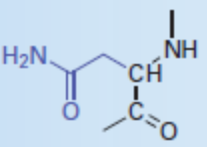
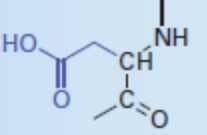
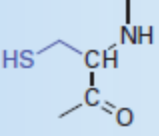
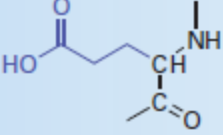
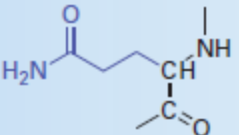
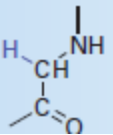
18.2. Biologik struktura materiallarida minerallar

Mineral	Formula	Organizmlar	Organlar
Kalsit	CaCO_3	Qushlar	Tuxum po'chog'i
Aragonit	CaCO_3	Moluska	Tasqi qobig'i
Gidroksiapatit	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})$	Umurtqalilar	suyagi
		Sut emizuvchilar	suyagi
Kremniy dioksidi	SiO_2	Duatomen Bludechka O'simliklar	To'qima devoir Tishi barglari

Ushbu bo'lim polipeptidlarga bag'ishlangan. Bu makromolekulalar α -aminkislotalardan peptid bog'lari orqali hosil bo'lgan (1). Ba'zan bu yerda «peptid qoldig'I» termini ishlatiladibu holda suv ajralib chiqqanda qolgan qoldiq aminokislota tushuniladi. 18.3 jadvalda oqsillarda uchraydigan 20 asosiy aminokislotalar va ularning qisqartirilgan nomlari keltirilgan. E'tiborga olamiz, bu aminokislotalar zanjiri alkil, karboksil(-COOH), gidroksil guruhlar (-OH), merkaptiguruh (-SH), aminiguruh(-NH₂). Alkil guruhlar gidrofob tabiatga, polyar guruhlar bo'lsa, u yoki bu darajada gidrofil xaraktarga ega. Polyar guruhlar Bryonsted asoslari yoki kislotalari bo'lib, ular metal ionlariga koordinasiyalashgan

18.3-jadval.Aminokislotalar va ularning turlari

Table 27.2 The amino acids and their codes

Amino acid	Structure in peptide chain (side chain shown in blue)	Three-letter abbreviation	One-letter abbreviation
Alanine		Ala	A
Arginine		Arg	R
Asparagine		Asn	N
Aspartic acid		Asp	D
Cysteine		Cys	C
Glutamic acid		Glu	E
Glutamine		Gln	Q
Glycine		Gly	G

bo'ladi. Metallofermentlarda metal ionlari peptidlar qoldig'idagi funksional guruhlar bilan koordinasion o'rovga ega bo'libularning ahamiyati juda katta. Bularning hammasi metallofermentlarning xossalari belgilaydi, bu hodisalarning o'ziga xos taraflari ancha batafsil qarab chiqiladi.

Metallofermentlardan tashqari metall ionlari amorf yoki kristall qattiq moddalar tarkibiga kirib ko'p organizmlarda struktura materiali vazifasini o'taydi. Sanoatda fosforning manba'si tarkibida kalsiy tutgan gidroksiapatitlar hisoblanadi. Bu mineral hayvonot dunyosida suyakning asosiy qismi, tish va uning ustki qismida qoplangan. Mineral moddalar organik birikmalar bilan birgalikda mavjud.

Masalan, suyak va tishda gidroksiapatit kollagen oqsili bilan birga bo'ladi, u esa mineralning kristallarini o'sishi, mexanik va shakllarini belgilaydi.

Kremniy birikmalari tabiatda kam tarqalgan, lekin istisno sifatida dengiz suvo'tlari(diatom)ni olish mumkin. O'lgan suv o'tlarining dengizdagi qoldiqlari «diatom tuprog'i» deb uyritiladi. Bu judayam foydali modda, u laboratoriya va sanoat fitrlari tayorlashda kerak bo'ladi..

Metall ionlari tirik tabiatda katalizator, signallar jo'natish,energiya saqlash, uymshoq va qattiq toqimalarning mineral asosini tashkil qilishda ishlatiladi.

Kalsiyning biokimyosi⁵⁰

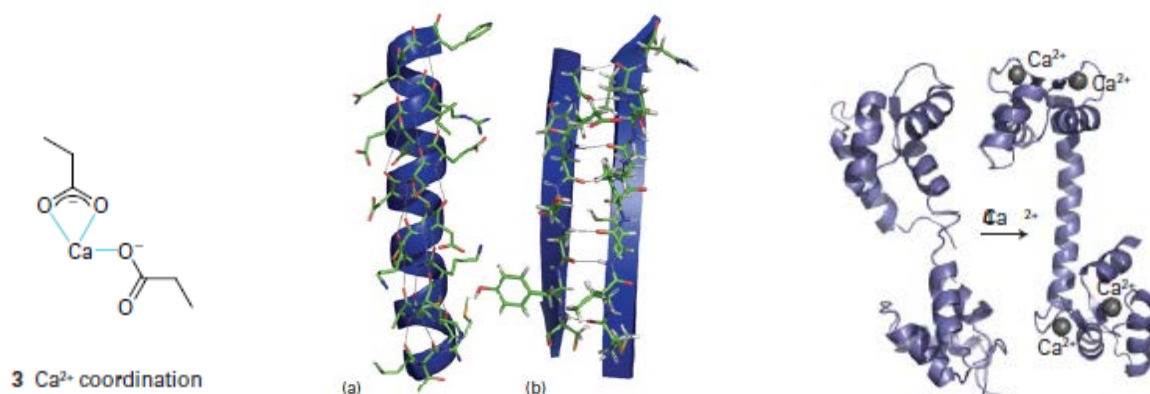
Ca^{2+} ionlari qattiq biomateriallar strukturasi tarkibiga kirishidan tashqari, ular gormonlarning ajralishi va ta'sirida, muskullarning qisqarishida, qonning quyilishi va oqsil molekulasi strukturasi barqaror bo'lishida ham muhim ahamiyatga ega bo'ladi. Rentgenostrukturaviy YaMR spektroskopiya usullarida tekshirish kalsiy ionining kalsomodulenga, troponin C va boshqa o'xshash oqsillarga birikishi konformasion o'zgarishlar bilan amalga oshishi va sanalgan oqsillarning membrane sirtida va toqimalar reseptori sirtida konformasion o'zgarishlarga olib kelishi aniqlangan.

Kalsiyning biokimyosidagi o'ziga xos xossalari uni qattiq ligand kislorodga munosabatidan va uning komplekslarini ishqoriy metallar va d- metallar komplekslaridan kirishimligi ozligi bir tomondan va uning analoglari Ca, Be va magniy komplekslariga nisbatan inertligini ko'rsatadi.

Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari xossalari orasidagi farq 3 ta omilga bog'lanadi. 1-chidan kalsiy ionlari neytral kislorod saqlovchi donor ligandlarga (karbonil birikmalar, spirtlar) va suvga kam tanlanib ta'sir qilish xossasiga ega. 2-chidan, kalsiy ionlari ishqoriy metallarni eslatadi, (natriy yoki kaliy)u uyqori koordinasion son va noto'g'ri koordinasion o'rovga ega. Uyqori zaryadga ega bo'lib Ca^{2+}

Ionlari anionlarni bog'lashi mumkin, ishqoriy metallarning ionlari bunday ionlarni bog'lash xossasiga ega emas. 3-chidan, kalsiy ioniga ligandlarning joylashuvi va ajralib chiqishi juda oson, ligandning birikishi diffuziya tezligi bilan aniqlanadi, ligandning ajralib chiqish tezligi bo'lsa- hosil bo'lgan kompleksning barqarorligiga bog'liq bo'ladi. Suv molekulasi strukturasi Mg^{2+} koordinasion sferasida almashinuv tezligi 105 s^{-1} ni tashkil etadi, bu taxminan Ca^{2+} ga nisbatan 1000 marta kamdir. Almashinish reaksiyalaridagi kata tezlik kalsiy ionini sezgir almashinish reaksiyalarida juda «qulay» ion bolishiga olib kelib, sistemadagi tasqi ta'sirga tez javob berish uuzaga kelishiga olib keladi, masalan, membraba kanallarining tez ochilib yopilishi, uolar transportini bosqarish jarayonida yoki muskul toqimalaridagi qisqarish jarayonlarini boshqarishda kerak bo'ladi.

⁵⁰ Д.Шрайвер, П.Эткинс. Неорганическая химия. В 2-х т. Т 2/ Перевод с англ. А.И.Жирова, Д.О.Чаркина, С.Я. Истомина,М.Е.Тамм-Мир, 2004.-486 с.



18.1 rasm. Oqsilning polipeptid zanjiri konformasiyasiga metal ioni, masalan Ca^{2+} anchagina ta'sir etishi mumkin.

Kalsiyni bog'laydigan oqsillar o'z tarkibida aspragin va glutamin kislotalari tutadi, yon zanjirdagi karboksil guruhlar qattiq kislorodli ligandlar sifatida bog'lanadi. Ca^{2+} ushlashi mumkin bo'lgan og'zlardan biri rentgenostrukturaviy analiz qilinganda uni tuzilishi aniqlangan. Bunda Ca^{2+} ioni buzilgan tetraedrda (2) va u to'rtta karboksil guruhlar bilan bog'langan.

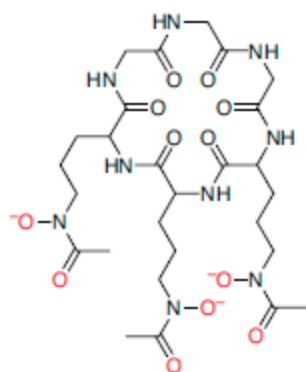
Kamdan-kam Ca^{2+} ioni ba'zan oqsil molekulasidagi har xil fragmentlarnianionlar yoki karbonil guruhga koordinasiyalab «ko'prik», xizmatini o'tashi mumkin (18.1 rasm). Bunda polipeptid zanjiri maxsus konformasiyasi amalga oshadi. Misol, hozirgi korilgan struktura(2): polipeptid zanjir shunday bukiladiki, kalsiy ioni uchun 4 karboksil guruhi koordinasiyalashib qoladi. Natijada makromolekulaning spiral qismida siljish ro'y beribspiral qism biri-ikkinchisiga nisbatan suriladi. Oqsil makromolekulasidagi konformasiya o'zgarishi strukturani va to'qima hayotidagi faoliyatni, xususan, osish va energiya almashinish tezligini belgilaydi.

Ikki zaryadli Ca^{2+} va Mg^{2+} ionlari oqsil molekulari konformsiyasiga ta'sir etadiva shu bilan birga to'qimalar strukturasi va hayot faoliyatiga ta'sir etadi; Ca^{2+} ionining kirishuvchanligi tez uyz beradigan struktura o'zgarishlarni ta'minlaydi.

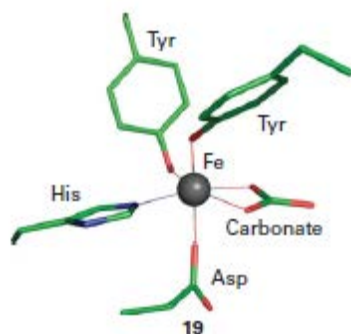
Kislorodning tashilishi va ko'chishi

Molekulyar kislorodning reaksiyalari butun bo'limda muhokama etiladi, chunki kislorodni uytilishi (nafas olish) va uni ajralishi (fotosintez) eng muhim biologik oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga misol bo'lib, elektronni kochishi, atomlarning kochishi va fotokimyoviy jarayonlarda ahamiyatga ega.

Evoluysiya jarayonida uch xil oqsil hosil bolgan, ular kislorodni bog'lay oladi va bir joydan ikkinchi joyga ko'chirishi mukin. Ularni odatda kislorod tashuvchilar deyiladi. Shunday oqsillarning aktiv markazida har bir organizmga bog'liq ravishda bitta yoki ikkita metal ioni turadi. Kislorod tashuvchilardan keng tarqalgan va mashur gemoglobin (18.2 rasm)nlarning qonidagi eritrositlarda bo'ladi.



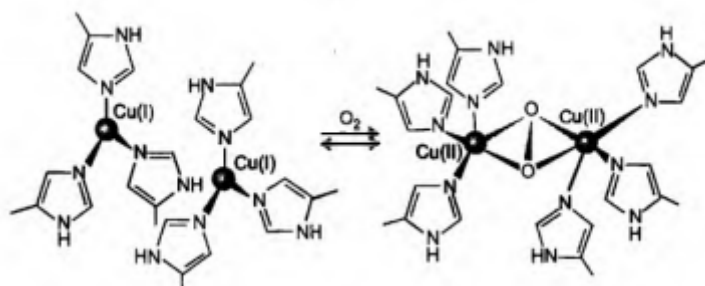
18 Ferrichrome



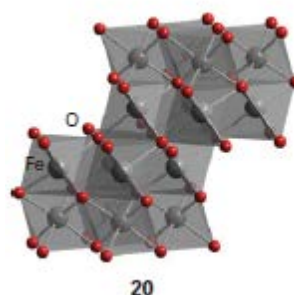
19

18.2 rasm. O_2 molekulasini gemoglobinning aktiv markaziga birikishida (gemga) u temirning (II) atomi tomonga harakat qiladi, shunda elektron ko'chishi amalga oshib temir (III) gacha oksidlanadi, kislorod molekulasini bo'lsa O^{2-} gacha qaytariladi. E'tibor beramiz, porfirin halqasi gistidin qoldig'iga qarab bukiladi (chapda) va yana teisi bo'lib kislorod biriktirish xossasiga ega (o'ngda) bo'lib qoladi.

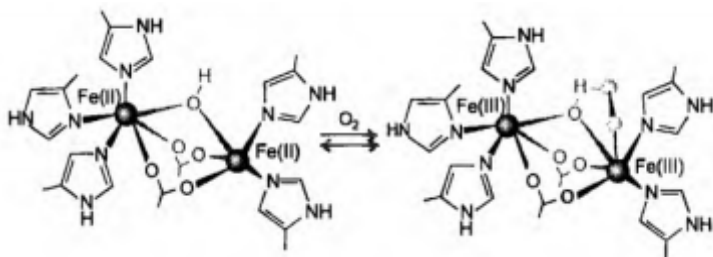
Uning biologik roli kislorodning o'pkadan yoki jabralardan toqimalarga etib borishini ta'minlaydi, nafas olish jarayonida u CO_2 ga aylanadi. Umurtqalilar kislorodni ma'lum miqdorini zahirada ushlab tura oladi, buning uchun mioglobini oqsili javob beradi. Bu oqsilning aktiv markazi gemoglobinga o'xshaydi. Mioglobini kislorodni hisobiga muskul toqimalari aktiv ish bajarishi mumkin, gemoglobin olib kelgan kisloroddan ko'ra bu kislorod ko'proq sarflanadi.



18.3 rasm. kislorod tashuvchi struktura- gemosianin moluska va artropodlarda aniqlangan. Kislorodning molekulaga birikishi mis(I)ni mis(II) ga oksidlaydi, kislorod bo'lsa O_2^{2-} gacha oksidlanadi.



20



18.4 rasm. Gemeritrin strukturasi kislorod tashuvchi rolini bajaradi, u dengiz chuvalchanglarida borligi aniqlangan. Kislorod molekulasini birikib HO_2^- ioniga aylanadi, temir atomi bo'lsa (II) dan Temir (III) atomiga o'tadi.

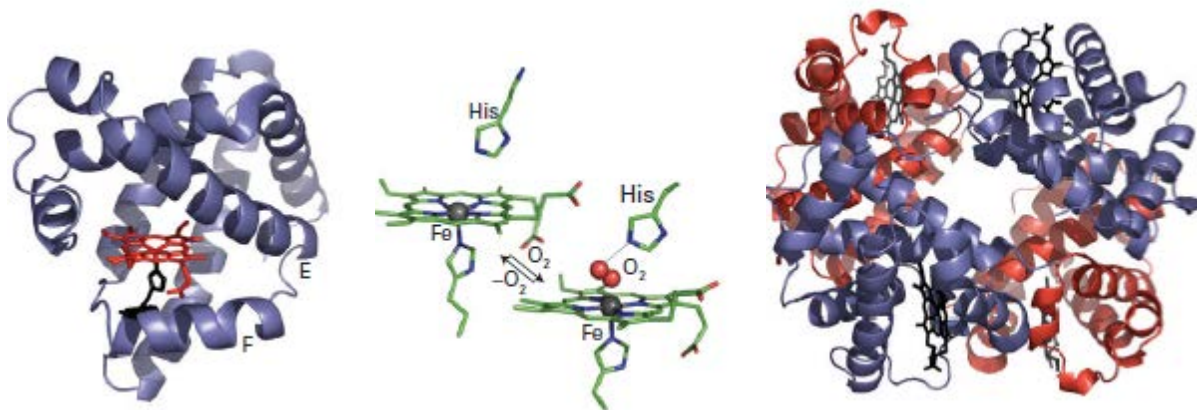
Boshqacha tipdagi kislorod tashuvchi gemosianin chig'anoq (moluyska) va krablarda (bo'ginoyoqlarda) borligi aniqlangan. Kislorod molekulasini bog'laydigan aktiv markaz ikkita mis atomidan tashkil topgan, ular esa oqsil molekulasiga bog'langan. Kislorod molekulasini ta'sirida mis atomi (18.3-rasm) mis(II) gacha oksidlanadi, bunda kislorod O_2^{2-} gacha qaytariladi.

Uchinchi kislorod tashuvchi – gemeritrin (18.4-rasm) kamdan kam dengiz chuvalchanglarida uchraydi. Aktiv markaz Fe^{2+} bir-biriga yaqin joylasgan, ular oqsil molekulasini bilan bog'langan, lekin gemli makrosikl bilan bog'lanmagan. Kislorod molekulasini HO_2^- holatida temir atomlarining biri bilan bog'langan. qiziq tarafi, ba'zi gemeritrin saqlovchi organizmlar, kislorodni saqlash uchun aktiv markaz struktura sifatida mioglobindan foydalaniladilar.

Kislorod molekulasini gemoglobin va mioglobinning Fe porfinli fragmentlari, oqsilga birikkan mis ionini, gemosianindagi, oqsilga birikkan gemeritrin bilan bog'lanadi.

a) Gemoglobin va mioglobin

Gemoglobin (Hb) molekulasining oqsilli qismi spiralibu oqsilning kislorodni tashishi oqsil faoliyatida muhim rol oynaydi. Uni o'ramlari prujinaga o'xshaydi, temir porfin fragmentini kislorod bilan bo'ladigan har qanday koordinasiyaga javob beradi va bu kuchlanishni boshqa fragmentlarga jo'natadi. Oqibatda temir porfin fragmentini kislorodga moyilligi ortadi. Bu hodisa kooperativ effekt deyiladi, shuni hisobiga gemoglobin kislorodni uytadi va samarali etkazib beradi. Shunday qilib, kislorod molekulasini birikishini faqat aktiv markazlarga, oqsil molekulasini strukturasi ham o'zgartiradi (18.5-18.6 rasmlar).



18.5 rasm.. Mioglobin strukturasu. Polipeptid zanjir g'ujanak holatga o'tgan.

18.6 rasm. Mioglobindagi temir atomini koordinasion qurshovi.

Kislotali kataliz mexanizmi bo'yicha ta'sir etuvchi fermentalar

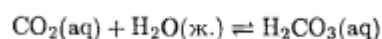
Brensted va Luyis bo'yicha kislotalarning faolligi markaziy atom metallning oksidlanish darajasi ortishi bilan metall ioning gidratlanishi ortadi. Bu fundamentall xossa metallofermentlarning faoliyatini asosini tashkil etadi, ular Luyis kislotalari sifatida kislotali katalizatorlar rolini bajaradi ionning metallga koordinasiyalanishi orqali protonni oson ajratadi. Metalloferment tarkibidagi metall ion kichik komplekslarning eritmadagi bajar aolmaydigan rolini bajaradi.

Zn^{2+} ion ko'pdan ko'p biologik sistemalarning aktiv markazining asosini tashkil etadi, bunda u luyisning kislotali vazifasini bajaradi. Qiziq tarafi bu ion Mg^{2+} va Cr^{2+} ioniga ulchami yaqin, lekin, lekin ulardan ko'ra ko'p uchraydi. Avvalo Zn^{2+} juda yaxshi reseptor va u Mg^{2+} ion va ko'plab biologik sistemalarga nisbatn ancha kuchli kislota. Cu^{2+} ion bo'lsa ancha uymshoq, ruxdan farqli o'laroq Cu^{+} gacha qaytarilish xossasiga ega, bu oksidlanish –qaytarilish reaksiyalari ketishiga sabab bo'ladi.

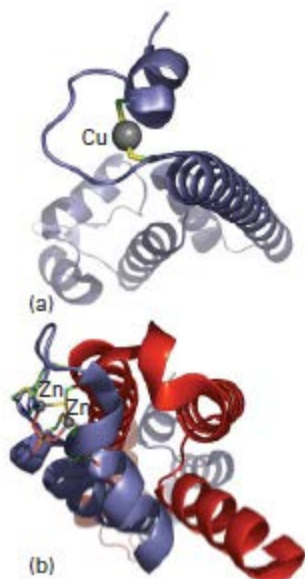
Bundan tashqari, kataliz jarayoni atomlarning qayta guruhlanishini taqozo etadi. Demak, metall ionining o'ralishi katta tezlikda ketadi, bu esa ligandlarning strukturasini, tez birikishi yoki ajralishiga sabab bo'ladi. Zn^{2+} kompleksda ancha uyqori harakatchalikka ega va bu xossa Mg^{2+} va Ni^{2+} dan uyqori turadi. Ani paytda qayta guruhlanish Mg^{2+} va Cu^{2+} dan osoroq boradi. Xossalari jihatidan Zn^{2+} ioniga yaqin ion Cd^{2+} hisoblanadi, lekin bu element juda kam uchraydi.

Karbongidraza

Bu bo'limda rux tutgan fermentlardan karbongidraza ko'rib chiqiladi, bu ferment yaxshi o'rganilgan va eng muhim gidrolaz fermentlari qatoriga kiradi. Karbongidraza eng oddiy, juda muhim jarayonni amalga oshiradi:



Kopgina fermentlar ishtirokida ketadigan reaksiyalar uchun ketma-ket keladigan reaksiyalar juda qiyin ayni paytda uni muvaffaqiyatli amalga oshirishni bir necha usullari bor. Ushbu rux tutgan ferment bir necha izofermentlar holatida mavjud, ularning shakllari rim raqamlari bilan belgilanadi.

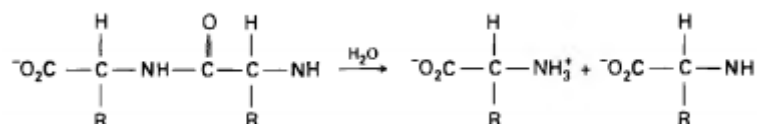


Karbongidraza juda muhim gidroliz reaksiyalarini amalga oshiradigan fermentlar qatoriga kiradi; ikkita karboksipeptidaza, oqsil molekualaridan aminokislotalarni ajratib olishda muhim rol o'ynaydi. Shuningdek ishqoriy fosfataza fosfat kislota efirlarini gidrolizlaydi. Для Karbongidrazani tavsiflash uchun bir qancha usullar ishlatib ko'rilgan. Avvalo bir qancha izofermentlarning kristall strukturasi kinetik ingibitorlar ishtirokida o'rganildi. Hamma holatlarda ruxning koordinasion soni 4 ga teng., 3 ta koordinasion joyni ham gistidin halqasidagi imidazol guruhning azot atomlari egallaydi, to'rtinchi joyni suv molekulasini yoki gidroksil ioni egallaydi.

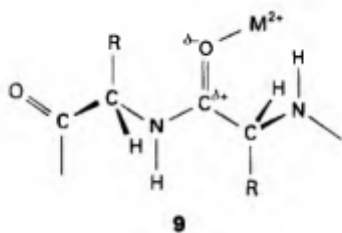
pH ortishi bilan CO_2 va suv orasidagi reaksiya tezligi ortib boradi. Bu kuzatuvlar ruxga koordinasiyalashgan suv oson va qaytar tarzda OH^- ionini hosil qiladi, u esa CO_2 ga nisbatan nukleofil rolini o'ynaydi. Ushbu mexanizm 19.1 sikl bilan ko'rsatilgan.

Karboksipeptidaza

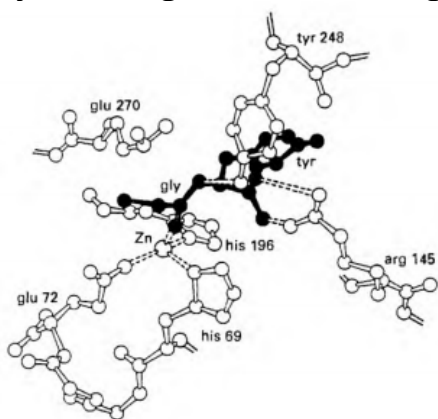
Karboksipeptidaza yana bir tarkibida rux tutgan fermentlar oilasidir. Ularning faoliyati peptid bog'larining katalitik gidrolizini amalga oshirish hisoblanadi:



Hjuda yaxshi ho'kiz yaxshi o'rrganilgan, u polipepetid zanjiri bitta Zn^{2+} ionidan tashkil topgan. Rentgenostrukturaviy analiz buzilgan tetraedrik konfigurasiya borligini ko'rsatadi(19.10 rasm).Bu erda ham suvning Zn^{2+} ga koordinasiyasi H_2O va nukleofil orasidagi muvozanat jarayonini tezlashtirishi mumkin. Rux ioni katalizator roliga va LUYIS kislotasining katalizatori bo'lib, peptid guruhidagi karbonil guruhini gidrolizga moyilligini oshirishi va uglerod atomining elektron buluti zichligini kamaytirirshi mumkin (9)



Strukturaviy tekshirishlarning ko'rsatishicha subsrtaning birikishi tirozin qoldigini aktiv markaz tomonga suradi.Balki, bu qoldiq gidroliz reasiyasining mexanizmida katta rol o'ynar.Rentgenostrukyuraviyy tekshirishlarmodel substrat ishlatilganda yana bir boshqacha mexanizm amalga oshishini ko'rsatdi, unda ataka qilinayotgan karbonil guruhi arginin qoldig'I bilan vodorod bog' hosil qiladi, suv molekulası ruxning koordinasion sferasida qoladi va substratni gidroksomexanizm bo'yicha ishg'ol etadi.Diolning struturasi 18.7 rasmda berilgan.



18.7-rasm. Karboksipeptidazaning A kristallstrukturasi fragmenti. Aktiv markaz bilab bog'langan glisiltirozin molekulasi ajratib olingan⁵¹.

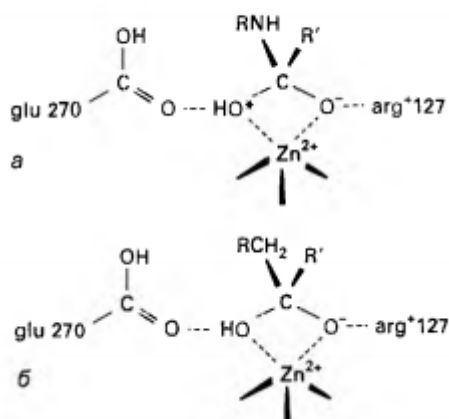
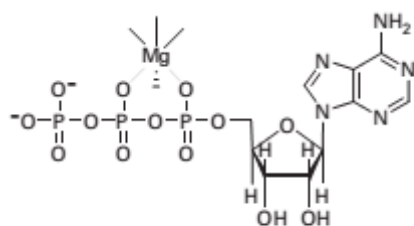
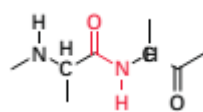


Рис. 18.7. Karboksiptidaza bilan faollashtirilgan asosiy mahsulot(diol) substrat. Uylduzcha bilan kislorod atomi gidroksil guruhdan chiqadigan , Zn^{2+} ioni bilan ta'sirlasahadigan gidroksil guruh ko'rsatilgan.

⁵¹ Blow D. M., Steitz T. A., Ann. Rev. Biochem., 39, 79 (1970).



1 Mg-ATP complex



2 Peptide bond