

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

АНОРГАНИК КИМЁ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус
таълим вазирлиги Олий ўқув юрталарининг кимё
ихтисослиги бўйича таълим олувчи талабалари
учун дарслик сифатида тавсия этган*

24.2
П 21

Тақризчилар:

проф. Қ. А. Аҳмеров, проф. О. А. Шобилолов,
доц. Ҳ. А. Ҳамидов

Парпиев Н. А. ва бошқ.

Анорганик кимё: Олий ўқув юр்தларининг кимё ихти
сослиги буйича таълим олувчи талабалари учун дарслик
Н. А. Парпиев, А. Г. Муфтахов, Ҳ. Р. Раҳимов, — Т.: «Ўзбе
кистон», 2003. 504 б.

1. 1,2 Автордош.

Ушбу дарсликда Д. И. Менделеевнинг кимёвий элементлар даврий системасидати деяр
қиммат элементларнинг, уларнинг бирикмалари хоссалари, муҳим бирикмаларининг олиниги
ни мисалгайлини баён этилган.

«Анорганик кимё» дарслиги олий ўқув юр்தларида кимё фани буйича таълим олади
бажаларлар учун мўъжалланган бўлиб, ундан мутахассисликлари кимё (В 440 400); ки
технологияси ва биотехнология (В522700); кэмёб, номир ва тарқоқ металлар технологияси
523200) ҳамда оғлиқли сақлаш (В 523200) соҳасидаги талабалар фойдаланишлари мумкин

Н. А. Парпиев, А. Г. Муфтахов, Ҳ. Р. Раҳимов

АНОРГАНИК КИМЁ

*Муҳаррир Р. С. Тоирова, М. А. Юсупова
Техник муҳаррир У. Қим
Бадий муҳаррир Т. Содиқов
Мусаҳҳих Ш. Мақсудова*

ББК 24.2я

Тертишга берилди 06.03.2003. Босишга руҳсат этилди 12.11.2003. Бичими 84×108¹
Офсет босма усулида босилди. Шартли б. т. 26,46. Нашр б. т. 25,97. Нусхаси 1000
28-рақамли буюртма. Баҳоси шартнома асосида.

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

Нашр № 48—2002

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

П 1704000000-59 2003
M351(04) 2003

ISBN 5-640-01782-1

© «Ўзбекистон» нашриёти, 2003.

СЎЗ БОШИ

Ҳозирги замон анорганик кимё дарслиги олдига қўйиладиган талаблар бу фаннинг тарихий ривожланишига ва олий билимгоҳни қайта қуриш режаларига жавоб бера оладиган бўлиши керак.

XIX асрда маъданли конлар, металлургияга хос жараёнлар, шиша, чинни, кислота, асос (ишқор) ва тузлар ишлаб чиқаришга доир таҳлилий тадқиқотлар асосида ривож топган анорганик кимё ўзининг йўналиши жиҳатидан органик кимёдан анча узоқда бўлиб, кимёвий фанлар қаторида иккинчи ўринни эгаллаган эди. Ўша замон кимёгарлари сода тайёрлаш, сульфат кислотани катализатор иштирокида ишлаб чиқариш, махсус пўлатлар яратиш, металлшунослик соҳасидаги жараёнларни ўзларининг биринчи ўриндаги муваффақиятлари деб билар эдилар. Д. И. Менделеевнинг даврий қонуни ва даврий системасининг кашф этилиши ўтган асрнинг оламшумул илмий муваффақияти бўлди. Бу кашфиёт анорганик кимёнинг XX асрдаги эгаллаган ҳолатини ва унинг янги асрдаги вазифасини режалаб берди.

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

Модда тузилишига доир назарияларнинг ривожланиши анорганик кимёни жуда муҳим муваффақиятлар томон йўналтирди. XX асрнинг 50-йилларига келиб, олимлар ядро ёқилгисининг моҳиятини ва даврий системасидаги урандан кейинги элементлар синтезини ўзлаштиришга муваффақ бўлдилар. Даврий системанинг энг оғир элементлари ва уларнинг бирикмаларини тадқиқот этиш соҳаси радиоактивлик билан алоқадор эканлиги туфайли анорганик кимёнинг янги бир соҳаси — радиокимё йўналиши яратилди. Бу соҳанинг муваффақиятлари космохимёга катта таъсир кўрсатди: натижада кимёвий элементларнинг синтези юлдузларда содир бўлишиги ҳақидаги ғоялар тўғри деб топилди.

Даврий системанинг энгил ва ўртача вазндаги элементларни ўрганиш жараёнида тадқиқот олиб борган олимлар табиатнинг энг муҳим сирларини очишга муваффақ бўлдилар. Водород, углерод, азот, кислород, олтингугурт, темир, кобальт, молибден, йод ва бошқа элементларнинг атомлари эркин — «тинч» ҳолатда мавжуд бўдсалар-да, уларга

нур ва электр энергия таъсир этганда, зарурий шароит яратилганда мураккаб моддалар ҳосил бўлади.

Эволюция жараёнида эса улар тирик ва фикрловчи материя куринишига айланади. Эндидликда биокимё билан анорганик кимё ўртасида «биоген элементлар» руйхати тузилди. элементорганик кимё соҳаси ривожланди. Биоген элементлар жумласига, масалан, водород, кислород, азот, углерод, фосфор, темир, магний, калий, натрий, молибден, йод каби элементлар кириши аниқланди. Анорганик кимё «навқирон» фан соҳаси сифатида узининг ривожланиш йулини топиб олди дейиш муболағасиз бўлади.

Ўқувчилар ихтиёрига ҳавола этилаётган ушбу дарсликда анорганик кимёвий ҳозирги ҳолати, унинг махсус материаллар тайёрлашдаги ўрни, даврий система тараққиётидаги янги қарашлар, анорганик кимёнинг назарий асослари, атом, ядро, молекулалар тузилиши, кимёвий мувозанат, координацион бирикмалар, экологиянинг баъзи муаммолари баён этилади. Китобда моддаларнинг кимёвий тузилиши билан уларнинг хоссалари ва қулланиши орасидаги муносабатлар батафсил баён этилди. Дарсликда баён этилган анорганик бирикмаларнинг даврлар ва группачалар бўйича ўзгариб боришида қузатиладиган қонуниятлар шу фаннинг мазмунини чуқур тушунган ҳолда талабаларни зарурий хулосалар чиқаришга ўргатишни кўзда тутди.

Ўқувчидан китобнинг ҳар қайси боби охирида келтирилган саволларга жавоб бериши ва топшириқларни бажариши талаб қилинади, зеро, бу вазифаларни бажариш ўқувчиларнинг мустақил ишларини самарали бўлишига ёрдам беради.

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

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

МУҚАДДИМА

Мазкур дарслик муаллифларнинг «Анорганик кимёнинг назарий асослари» деб аталган китобининг давоми бўлиб, университет ва институтларда таълим олувчи талабалар учун мўлжалланган. Ундан, кимё, кимё-технология, педагогика, биология, тиббиёт соҳаларида мутахассисликларни эгаллашга тайёрланаётган талабалар, ўрта ва олий билим-гоҳларнинг ўқитувчилари ва ўқувчилари фойдаланишлари мумкин, чунки бу китобда замонавий анорганик кимёнинг фактик материали замонавий кимё назариялари асосида хийла мукаммал ёритилган.

Муаллифлар китобда Ўзбекистон мустақил жумҳуриясининг, МДХ ва чет эл олимларининг анорганик кимё соҳасидаги янги ишларини, кимёнинг истиқболларини еритишга ҳам эътибор бердилар.

Китоб муаллифларининг ишонч ва эътиқодига кўра анорганик кимёни ўқитишдан мақсад — талабаларни маълум тартибда йиғилган мавжуд материал ва замонавий концепциялар йиғиндисини билан таништиришигина эмас, балки талабани ижодий ишлашга, яъни мавжуд материални таҳлил қилиб, унинг сабабларини тушунган ҳолда зарурий хулосалар чиқаришга ўргатишдан иборат. Мавжуд материални таҳлил қилиш ва унинг сабабларини тушунмаган ҳолда анорганик кимё курсини ўрганмаган талабанинг кимёни сира ўқимаган кишидан ҳеч қандай фарқи йўқ. Шуларни назарда тутиб, китоб муаллифлари анорганик кимё курсини системали равишда баён этишга, ҳар қайси талаба элементлар атомларининг электрон тузилиши ҳамда валентлик назариялари асосида кимёвий системаларда содир бўлаётган жараёнлар сабабини тушунишига алоҳида эътибор бердилар.

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

КИМЁВИЙ МОДДАЛАР ВА КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР

1. 1. КИРИШ

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

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

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

давонида катта ютуқларга эришди. Резерфорд XX аср бошларида (1911 йилда) ўз лабораториясида шогирдлари Гейгер ва Марсен томонидан бажарилган тажрибалар асосида атом тузилиши ҳақида ядро моделини таклиф этди: бу назариянинг асослари ҳақида ушбу дарсликнинг I қисмига мувофиқ атомнинг деярлик барча массаси атомнинг ядросида ғуж жойланган бўлиб, электронлар ядро атрофида ҳаракат қилади. Макро-олам ҳақидаги Ньютон механикаси микро-олам муаммоларини ечишда тамонида ожиз эканлиги аниқлангач, бу муаммони ечиш йўлида кўп олимлар (Планк, Эйнштейн, Н. Бор, Фок, Полинг ва бошқалар) атом тузилиши ва кимёвий боғланишнинг табиати ҳақида янги-янги кашфиётлар яратишга муваффақ бўлдилар. Бу назариялар асосида даврий системанинг физик маъноси очиб берилди ва у кимёвий элементлар атомларининг табиий систематикаси эканлиги аниқланди.

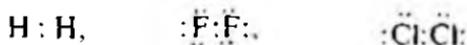
Кимё — моддалар ва уларда содир бўладиган ўзгаришлар ҳақидаги фан бўлиб, унинг тадқиқот соҳаси кимёвий элементлар ва уларнинг бирикмаларидир. Кимёвий элемент деганда бир хил ядро зарядига ва шу билан бирга улар электронларининг орбиталларида жойлашиши бир хил бўлган атомлар туркумини тушунмоқ керак.

1.2. КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР

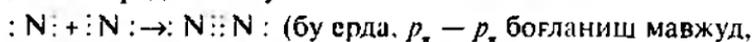
Кимёвий элементларнинг хоссалари уларни ташкил этган атомларнинг электрон тузилишига, унинг бошқа элементлар атомлари билан бирикиб турли мураккаб моддалар, шунингдек, ўз-ўзининг атомлари билан ўзаро бирикиб турли хусусиятга эга бўлган (аллотропик шакл кўринишлар) оддий моддалар ҳосил қилишига боғлиқ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

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

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



Азот ва кислород молекулаларининг ҳосил бўлишини қуйидагича ифодалаш мумкин:

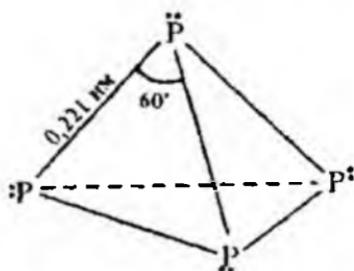


$:\ddot{\text{O}} : + : \ddot{\text{O}} : \rightarrow \ddot{\text{O}} :: \ddot{\text{O}} :$ (бу ерда ҳам, $p_x - p_x$ боғланиш мавжуд)

Юқори температураларда S_2 ва P_2 молекулалари ҳам барқарор бўлади.

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

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

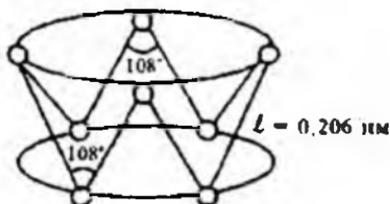


$p_x - p_x$ -боғланиш масофаси 0,221 нм, $\text{P} - \text{P} - \text{P}$ боғланишлар орасидаги бурчак 60° га тенг. Бундай бурчаклар кичик бўлганлиги туфайли, Полинг ҳисоблашига мувофиқ 1 моль P_4 учун тўғизлик энергияси тахминан 100 кЖ ни ташкил этади. Шу сабабли, оқ фосфор P_4 реакцияда актив қатнашиш хусусиятига эга.

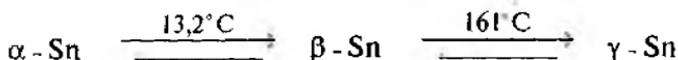
Фосфор бир неча полиморф шаклларда бўла олади. Қизил фосфорнинг тузилиши ҳозиргача тўлиқ аниқланган эмас. Оқ фосфорни босим остида қиздириш орқали ҳосил бўладиган қора фосфорда ҳар бир фосфор атоми учта қўшни атом билан 0,217—0,220 нм узунликдаги боғланишларга эга, улар ўзаро қўшалок қаватлар ҳосил қилади;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

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

туғурт (толасимон тузилишига эга)да S_x бугинлардан иборат занжирлар мавжуд.



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

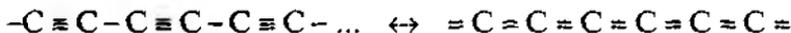


олмос тузилишига эга кулранг тусли, диамагнит модда:
 $d = 5,85 \text{ г. см}^{-3}$.

айниган куб тузилишига эга, оқ рангли парамагнит модда:
 $d = 7,31 \text{ г. см}^{-3}$.

ромбоэдрик тузилишига эга, оқ тусли
 $d = 6,5 \text{ г. см}^{-3}$.

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



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

1.3. МЕТАЛЛМАСЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ЭЛЕМЕНТЛАР ДАВРИЙ ЖАДВАЛИДАГИ ЎРНИ

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

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

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

Водород ишқорий металллар ва галогенларнинг хоссаларини ўзида мужассамлаштиради. Водород атомининг ташқи қаватида, худди ишқорий металлларнинг атомларидаги каби, битта электрон мавжуд. Водород ўзининг электронини йўқотганида протон ҳолатига ўтади. Лекин протоннинг радиуси (10^{-6} нм) ишқорий металл ионларининг радиуси 0.06—0.17 нм дан кескин фарқ қилади.

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

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

ҳам, металлмаслар синфига ҳам киритиб бўлмайди. Яна улар шу билан диққатга сазоворки, элементларнинг табиий қаторида бу газлар металллар билан металлмасларни бири-биридан аниқ фаркли эканлигини билдиради: уларнинг ҳар бири Д. И. Менделеев жадвалида типик металл билан гипик металлмасларнинг қоқ ўртасида жойлашган.

Дарҳақиқат, агар барча кимёвий элементларни уларнинг атомлари тартиб рақамларини ўсиши тартибида кўздан кечирсак, ҳар қайси давр чегарасида элемент атомларининг металл хоссалари кескин кучсизланиб, металлмаслик хоссалар кучайиб боради. Бир даврнинг энг актив металлмасидан кейинги даврнинг энг актив металлга нодир газ орқали кескин равишда ўтилади. Металллар ҳам, металлмаслар ҳам бирикмалар ҳосил қилганларида нодир газ атомининг электрон конфигурациясини ҳосил қилишга интилиши бизга маълум, лекин улар бу ҳолатга бошқа-бошқа йўллار билан эришади: бунда металлмаслар ўзларига етишмаган электронларни қабул қилиб (электрон акцептор бўлиб) қайтарилиши, металллар эса ўзларининг ташқи қаватларидаги электронларини йўқотиб (электрон донор бўлиб) оксидланишлари керак.

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

Энди типик металлмас хусусиятига эга бўлган элементларни ўтайлик. Кимёвий элементларнинг фақат 22 таси металлмасларни ташкил қилади. Улар Д. И. Менделеев элементлар Даврий жадвалининг ўнг томонидаги юқори қисми банд этади (I. 1-расм). Улар жадвалда учбурчак бўйлаб жойлашган; учбурчак чўққисини фтор банд этади; унинг асосини эса бор — астат чизигида ётувчи В, Si, As, Te, At элементлар эгаллайди.

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

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

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

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

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

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

га тўғри келадиган кислород атомлари сони стехиометрик қийматидан бир мунча ортиқча ёки кам бўлиши мумкин. (Бундай ҳолларда титан оксид молекуласи таркиби $TiO_{0,6}$ — $TiO_{1,3}$ оралиғидаги формулалар билан ифодаланади.) TiO да бир атом титанга 1 атом кислород тўғри келади, $TiO_{0,6}$ да 10 та атом титанга 6 та кислород атоми тўғри келади. $TiO_{1,3}$ да эса 10 та Ti атомига 13 та кислород атоми тўғри келади. $TiO_{0,6}$ — $TiO_{1,3}$ соҳа **гомогенлик соҳа** деб аталади. Энг катта гомогенлик соҳалар металллар қотишмаларида учрайди. Турли оксид, сульфид, теллурид, карбид, нитрид ва бошқа кристалл бирикмалар ҳам ўзгарувчан таркибга эга бўлади.

1.5. ГИДРИДЛАР

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

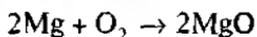
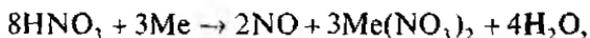
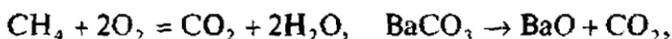
1.6. ОКСИДЛАР. ПЕРОКСИДЛАР

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

сидларни одатда **асосли, кислотали, амфотер** ва **туз ҳосил қилмайдиган** оксидлар деб тўрт гурпуага бўлинади. Сувнинг ўзини эса амфотер оксидлар жумласига киритилади. Оксидларнинг **асослик, кислоталик** ва **амфотерлик** хоссалари айти элементнинг оксидланиш даражасига ҳам боғлиқ. Айти элементнинг оксидланиш даражаси ортганида ўша элемент оксидларининг кислоталик хоссалари кучаяди; оксидланиш даражаси пасайганда аксинча асослик хоссалар кучайиб, кислоталик хоссалар заифлашади. Агар оксид таркибидаги элементнинг оксидланиш даражаси ўша элемент жойлашган даврий система гурпуа тартиб рақамига тенг бўлса, бундай оксидни **характеристик оксид** деб аталади. Баъзи элементларнинг характеристик оксидлари ниҳоятда беқарор бўлади (масалан, Tl_2O_3 , SeO_3 , Bi_2O_5 лар). VIIIБ гурпача элементларидан фақат **Os** ва **Ru** характеристик оксидлар ҳосил қилади, лекин **Jr, Pt, Rh, Pd, Co, Ni, Fe** лар характеристик оксидлар ҳосил қилмайди.

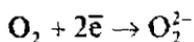
Асосли, кислотали, амфотер ва туз ҳосил қилмайдиган оксидлардан ташқари **тузсимон** оксидлар ва **пероксидлар** ҳам учрайди. Туз ҳосил қилмайдиган оксидлар жумласига фақат баъзи металлмасларнинг оксидлари (N_2O , NO , SiO , CO ва ҳоказолар)гина эмас, ҳатто баъзи металлларнинг оксидлари (OsO_4 , RuO_4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

Оксидларнинг олиниш реакциялари:



Пероксидлар водород пероксиднинг ҳосилалари деб қаралади. Кўпчилик элементлар пероксидлар ҳосил қила олади. Масалан, даврий системанинг III гурпласидаги **B** ва **La** элементларидан бошқа элементлар пероксидлар ҳосил қилмайди; шунингдек, **Au, Hg, Sb, Bi** лар ҳам пероксидлар ҳосил қилмайди.

Барча пероксидлар таркибида пероксид ион $\{:\ddot{\text{O}} - \ddot{\text{O}}\}^{2-}$ (ёки O_2^{2-}) мавжуд. Унинг ҳосил бўлиш схемаси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



Пероксид ион O_2^{2-} оксидловчи (яъни $\text{O}_2^{2-} + 2e \rightarrow 2\text{O}^{2-}$) ва қайтарувчи ($\text{O}_2^{2-} - 2e \rightarrow \text{O}_2$) хоссаларини намоён қилади.

Барча пероксидларни икки гурпуга бўлиш мумкин:

- а) металлларнинг пероксидлари,
- б) кислоталарнинг пероксидлари.

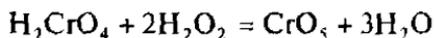
Металл пероксидларни водород пероксидадаги водород атомлари ўрнига металл алмашинган маҳсулотлар деб қаралади; масалан, BaO_2 , ZnO_2 .

Актив металллар субпероксидлар (масалан, K_2O_4 , RbO_2 , CsO_2 лар) ҳосил қилади.

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

Кислоталарнинг пероксидлари ёки пероксокислоталарни кислотали оксидларнинг водород пероксид билан бирикиш маҳсулоти деб қараш мумкин. Масалан: пероксо-сульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ни $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ деб қараш ҳам мумкин. Унинг тузилиш формуласини $\text{HO}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ шаклида ёзилади.

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



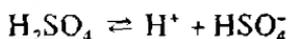
бу пероксиддан пероксохромат кислоталар $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_{12}$ ва H_3CrO_8 ҳосил бўлади.

Моноперсульфат кислота H_2SO_5 ни $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ куришида, унинг тузилиш формуласини $\text{HO}-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ шаклида ёзилади.

Пероксофосфат кислотани $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, яъни $(2\text{H}_3\text{PO}_3)$ шаклида ёзиш мумкин.

Пероксидлар кучли оксидловчилар жумласига киради. Уларнинг кўпчилиги рангдор моддалардир.

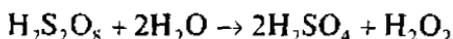
Водород пероксид олиш учун маълум (анча юқори) концентрациядаги сульфат кислота эритмаси электролиз қилинади. Бу кислота эритмада қуйидагича диссоциланади:



Шу сабабдан анодда персульфат кислота ҳосил бўлади:

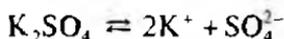


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ сув билан реакцияга киришиб H_2SO_4 ва H_2O_2 ни ҳосил қилади:



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

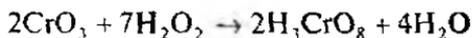
1. Тузларнинг концентрланган эритмаларини электролиз қилиш орқали:



Анод жараёни пероксид ионининг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:

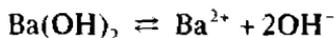


2. Водород пероксид оксидлар билан реакцияга кирилади;



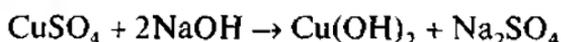
1.7. ГИДРОКСИДЛАР

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



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

KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ лар ишқорлар жумла-
сига киради. NH₄OH кучсиз ишқор хоссаларига эга. Лекин
сунда эримайдиган гидроксидлар кўпчиликни ташкил
қилади. Улар туз билан ишқор орасидаги реакция натижа-
сида ҳосил бўлади:

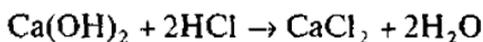


Оксид ва пероксидларнинг хоссалари даврий система-
нинг даврлари ичида чапдан ўнгга ўтган сари қуйидагича
ўзгаради:

асослик хосса → амфотерлик хосса → кислоталик
хосса.

Ишқорий, ишқорий-ер металлларнинг ҳамда паст ок-
сидланиш даража намоён қиладиган кўпчилик оралик ме-
таллар гидроксидларининг хоссалари ҳам юқорида келти-
рилган схема бўйича ўзгаради.

Гидроксидлар кислоталарда эриганида тузлар ҳосил
бўлади;

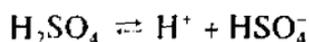


Бериллий, алюминий, галлий, индий, қалай (II, IV),
кўрғошин (II, IV), рух хром (III) ва бошқа металлларнинг
гидроксидлари ва оксидлари амфотер хоссалар намоён
қилади. Амфотер гидроксидлар (ва оксидлар) ишқорларда
ҳам, кислоталарда ҳам эрийди. Гидроксидлар турли мақ-
садлар учун қўлланилади.

1.8. СУЛЬФИДЛАР

Олтингугуртнинг металллар ва баъзи металлмаслар (В,
Р, Si, As ва ҳоказо) билан ҳосил қилган бирикмалари—
сульфидларда олтингугуртнинг оксидланиш даражаси —2
га тенг. Металл сульфидларни сульфид кислота H₂S нинг
гузлари деб қараш мумкин. Баъзи металлларнинг полисуль-
фидлари ёки персульфидлари эса полисульфид кислота H₂S_x
чинг тузларидир (бу ерда, x = 2 дан 23 гача бўлиши мум-
кин). Полисульфидлар молекуласида олтингугурт атомла-
ри орасида ковалент S—S ва ион боғланишли Me—S бўғин-
лар мавжуд. Агар системада n(S) : n(Me) нисбат ортиб
кетса —S—S— боғланишлар сони кўпайиб ковалент боғла-
нишлар улуши ортади ва маҳсулот яримўтказгич хоссала-
рига эга бўлиб қолади.

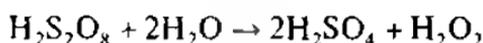
Водород пероксид олиш учун маълум (анча юқори) концентрациядаги сульфат кислота эритмаси электролиз қилинади. Бу кислота эритмада қуйидагича диссоциланади:



Шу сабабдан анодда персульфат кислота ҳосил бўлади:

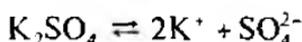


$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ сув билан реакцияга киришиб H_2SO_4 ва H_2O_2 ни ҳосил қилади:

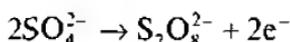


Пероксокислоталар ва уларнинг ҳосилаларини қуйида келтирилган икки усулда ҳосил қилиш мумкин:

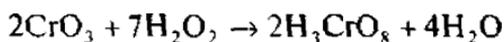
1. Тузларнинг концентранган эритмаларини электролиз қилиш орқали:



Анод жараёни пероксид ионининг ҳосил бўлиши билан амалга ошади:

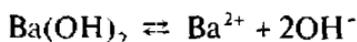


2. Водород пероксид оксидлар билан реакцияга киритилади;



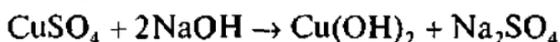
1.7. ГИДРОКСИДЛАР

Кўпчилик оксидлар сув билан бевосита реакцияга киришганида **гидроксидлар** ҳосил бўлади. Гидроксид таркибида айни элементнинг атоми гидроксид группа OH нинг кислороди билан бириккан бўлади. Сувдаги эритмада металл гидроксидлар диссоциаланади;



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

KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ лар ишқорлар жумла-
сига киради. NH₄OH кучсиз ишқор хоссаларига эга. Лекин
сунда эримайдиган гидроксидлар кўпчиликни ташкил
қилади. Улар туз билан ишқор орасидаги реакция натижа-
сида ҳосил бўлади:

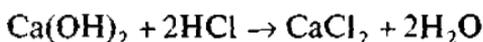


Оксид ва пероксидларнинг хоссалари даврий система-
нинг даврлари ичида чапдан ўнгга ўтган сари қуйидагича
ўзгаради:

асослик хосса → амфотерлик хосса → кислоталик
хосса.

Ишқорий, ишқорий-ер металлларнинг ҳамда паст ок-
сидланиш даража намоён қиладиган кўпчилик оралик ме-
таллар гидроксидларининг хоссалари ҳам юқорида келти-
рилган схема бўйича ўзгаради.

Гидроксидлар кислоталарда эриганида тузлар ҳосил
бўлади;



Бериллий, алюминий, галлий, индий, қалай (II, IV),
қўрғошин (II, IV), рух хром (III) ва бошқа металлларнинг
гидроксидлари ва оксидлари амфотер хоссалар намоён
қилади. Амфотер гидроксидлар (ва оксидлар) ишқорларда
ҳам, кислоталарда ҳам эрийди. Гидроксидлар турли мақ-
садлар учун қўлланилади.

1.8. СУЛЬФИДЛАР

Олтингургуртнинг металллар ва баъзи металлмаслар (В,
Р, Si, As ва ҳоказо) билан ҳосил қилган бирикмалари—
сульфидларда олтингургуртнинг оксидланиш даражаси —2
га тенг. Металл сульфидларни сульфид кислота H₂S нинг
тузлари деб қараш мумкин. Баъзи металлларнинг полисуль-
фидлари ёки персульфидлари эса полисульфид кислота H₂S_x
нинг тузларидир (бу ерда, x = 2 дан 23 гача бўлиши мум-
кин). Полисульфидлар молекуласида олтингургурт атомла-
ри орасида ковалент S—S ва ион боғланишли Me—S бўғин-
лар мавжуд. Агар системада n(S) : n(Me) нисбат ортиб
кетса —S—S— боғланишлар сони кўпайиб ковалент боғла-
нишлар улуши ортади ва маҳсулот яримўтказгич хоссала-
рига эга бўлиб қолади.

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

Оливиши. Металл сульфидлар олтингургурт билан металлнинг бевосита бирикиши ёки металлнинг H_2S билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади; ундан ташқари металлларнинг тузлари эритмаси орқали H_2S ўтказиш билан металл сульфидлар (масалан, CuS , CdS , HgS , PbS , SnS ва ҳоказолар) олиш мумкин. Ишқорий металлларнинг сульфидлари (Me_2S лар) ион-ковалент боғланишга эга бўлган содда тузлардир. Улар кўпинча полисульфидлар (масалан, Na_2S_4 , Rb_2S_4 , K_2S_5 ва ҳоказо) ҳосил қилади. Ишқорий-ер металлларнинг сульфидлари жумласига MeS таркибли моддалар киради. Бу гурппадаги сульфидлар оғир металлларнинг тузлари аралашмаси узоқ вақт давомида ёруғлик сочадиган **люминесцент** хусусиятга эга бўлади.

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

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

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

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

1.9. ГАЛОГЕНИДЛАР

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

Олиниши. Галидларни олишда бевосита металл билан галоген реакцияга киритилади; ёки водород галогенид кислоталарни металллар, металл оксидлари, гидроксидлари, сульфидлари ва кучсиз кислота тузларига таъсир эттирилади.

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



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

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

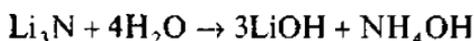
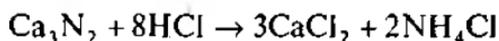
1.10. НИТРИДЛАР ВА КАРБИДЛАР

Электрманфийликлари азотнинг ва углероднинг электрманфийлигидан кичик бўлган элементлар билан азот,

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

1. *Ион боғланишга эга бўлган тузсимон нитрид ва карбидлар.*

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



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

2. *Ковалент нитридлар ва карбидлар* (BN , SiC), ионковалент нитрид ва карбидлар (Be_3S , Al_4C_3 , Ga_4C_3 , In_4C_3).

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

3. *Металлсимон нитрид ва карбидлар.*

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

1.11. РЕАГЕНТЛАР

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

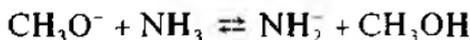
ини назарий асослари» номли китобда тўлиқ баён этилган; «чүктирувчи ва эригувчилар» одатда аналитик кимё курсида тўлиқ ўтилади. Шу сабабли уларга тўхталиб ўтирмаймиз.

Бирча группалардаги моддалар қандай бўлмасин реакцияда иштирок этиши сабабли анорганик моддаларнинг группалари элемент ва бирикмаларини замонавий кимё адабиётида «реагентлар» деб аташ қабул қилинган.

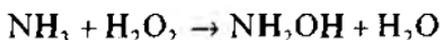
Яна шуни айтиб ўтиш керакки, бир турдаги атом-молекуляр заррачалар, яъни реагентлар кимёвий реакцияларда турли хоссалар намоён қила олади. Улар электрон-донорлик, электрон-акцепторлик, протон-донорлик, протон-акцепторлик заррачалар, кислота ва асос шаклида, координацион бирикмалар ҳосил қилувчилар ва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

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

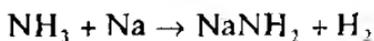
Маълумки, сувдан ташқари эритувчиларда аммиак кислота вазифасини бажаради:



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



Аммиак реакцияда оксидловчи сифатида қатнашиши ҳам мумкин:



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



Лекин аммиак кўпчилик реакцияларда асослик ва лигандлик вазифасида қатнашади. Бу икки хусусият одатдаги шароитда юқорида кўрсатилганлар ичида энг муҳимини ташкил қилади. Бинобарин, аммиакни асослик ва лигандлик ролини бажарувчи реагент дейиш мумкин. Демак, бирор реагентни кимёвий жиҳатдан бирор синфга киритишда у қандай реакцияларда қандай вазифани бажара олишига ҳам эътибор бериш керак. Агар атом-молекуляр заррачанинг реакциялардаги иштироки эътиборга олинмаса, у реагентнинг структураси асосида унда маълум кинетик ва термодинамик имкониятлар борлиги ҳақидагина хулоса чиқариш мумкин.

1.12. КИМЁВИЙ РЕАКТИВЛАР

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

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

• шиб, ҳатто унинг таркибида неча молекула кристалланиш суви борлиги ҳам кўрсатилмайдиган ҳоллар ҳам бўлиб туради.

Анорганик реактивларнинг қўлинча рационал ва тўлиқ номлари кўрсатилади. Баъзан органик реактивларнинг қисқартирилган номлари ёзилади.

И б о б

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

II.1. АСОСИЙ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

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

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

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

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

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

Д. И. Менделеев жадвалида ҳар қайси даврнинг бошидан охирига ўтган сари элементларнинг металлмаслик хоссалари кучайиб боради: ҳар қайси группа чегарасида эса юқоридан пастга тушган сари бу хосса заифлашади. Металлмаслар оддий ва мураккаб анионлар ҳосил қилиш қобилиятига эга (масалан, Cl^- , F^- , Br^- , I^- , S^{2-} , O^{2-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ва ҳоказо). Металлмаслар орасида галогенлар энг юқори электрманфийликка эга. Уларнинг электрманфийлиги фтордан астатга ўтган сайин камаяди.

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

(III⁻), оксид (NO), сульфид (CS₂) йодид (AsJ₃), карбид (SiC) ва ҳоказо бирикмалари ҳосил бўлади. Металлмаслар металллар билан бирикиб, металлларнинг гидрид, оксид, сульфид, нитрид, фосфид, карбид, борид, силицид ва ҳоказо бирикмаларини ҳосил қилади. Бу бирикмаларда атомлараро ионли, қутбли ва, баъзан ковалент боғланишлар юзага келиб чиқади. Металлмасларнинг ўзаро ва металллар билан ҳосил қилган бирикмалари жуда катта амалий аҳамиятга эга.

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

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

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

Группача	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
Валент поғона конфигурацияси	s^1	s^2	s^2p^1	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6

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

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

5. Тартиб рақами ортган сари давр ичида сиртки *s*- ва *p*- орбитал энергиялари орасидаги айирма катталашиб боради:

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

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

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

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

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

VIIA группа элементларида оксидланиш даража нолга (He, Ne, Ar); +2 ва +4 га (Kr); +2, +4, +6, +8 га (Xe, Rn) тенг

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

8. Кимёвий боғланиш давр чегарасида аввал ион боғланишли, кейин қутбли-ковалент ва ниҳоят қутбсиз ковалент хусусиятли бўлиб қолади. NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 , PCl_3 , SCl_2 ва Cl_2 қаторида бу ҳол яққол кўринади.

II. 2. ВОДОРОД

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

Элементлар кимёсининг мазмунини «Анорганик кимёнинг назарий асослари» номли китобда баён этилган назарий тасавурлар асосида тушунтирамиз.

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

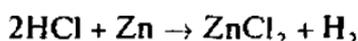
металлар билан ҳосил қилган бирикмалари *гидридлар* деб номланади, металлмаслар билан ҳосил қилган бирикмаларида катион вазифасини бажаради ва уларни анион вазифасини бажарадиган элементлар орқали (галогенводородлар Hg_{2l} , халькогенидлар H_2S , H_2Se , H_2Te ва бошқалар) номланади. Водороднинг металлмаслар билан ҳосил қилган бирикмаларида баъзан оксидланиш даражаси манфий бўлган элементлар умумий қабул қилингандан четланган ҳолда (масалан, H_3N ўрнига NH_3 , H_4C эмас CH_4 ҳолда) ёзилади.

Водород даврий системадаги биринчи элемент бўлиб, унинг атоми ниҳоятда содда тузилишга эга, атоми таркибида 1 та протон ва 1 та электрон мавжуд бўлиб, улар бирига ўзаро тортишув кучи орқали боғланган. Водороднинг электрон конфигурацияси $1s^1$. Водород атоми (гелий $1s^2$) ҳам бошқа элементлар атомлари тузилишидан фарқли ўлароқ, ядро билан электрон орбитали орасида тўсиқ вазифасини бажарадиган электрон қобикларга эга эмас; водород атомида валент электрон бевосита атом ядроси атрофида ҳаракатланади; уни ядро ўзига мустаҳкам тортиб туради, шу сабабли водороднинг (гелийнинг ҳам) ионланиш потенциали катта қийматга, яъни 13,6 эВ га, гелийники эса 24,59 эВ га тенг (III.1-жадвал 41-бетда). Водороднинг нисбий атом массаси 1,008. Водород кайносимметрик элементлар жумласига киради, $1s^1$ -орбитал фақат водород атомида учрайди. Водороднинг учта изотопи маълум. Биринчиси — протий (1_1H), иккинчиси — дейтерий (D ёки 2_1H) ва учинчиси — тритий (T ёки 3_1H). Протий ва дейтерий — турғун изотоплар бўлиб, тритий ярим емирилиш даври 12,42 йил бўлган радиоактив изотопдир. Унинг нисбий атом массаси 3 га тенг. Уларнинг таркиби куйидагича: H да биттадан протон ва электрон; 2_1H да биттадан протон, нейтрон ва электрон бор; 3_1H да битта протон, иккита нейтрон ва битта электрон мавжуд. Табиий водород бирикмаларида протийнинг миқдори дейтерий миқдоридан 6800 марта ортиқ ёки дейтерий миқдори 0,015% ни ташкил қилади. Табиий водородда 3_1H миқдори ниҳоятда кам; у атмосферанинг юқори қаватларида Коинот нурлари таъсирида содир бўладиган ядро реакциялари жараёнида уз-

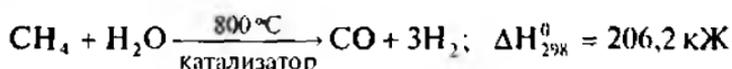
луксиз ҳосил бўлиб туради; унинг миқдори $20,4 \cdot 10^{-17}\%$ га яқин бўлиб β -радиоактивлик намоён қилади.

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

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



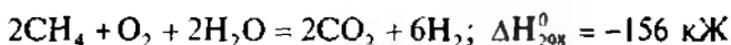
Саноатда водород табиий газлардан, сув газидан, сувни электролиз қилиш, кокс гази, нефтни қайта ишлашда ҳосил бўладиган газлардан олинади. Масалан, табиий газ таркибида метан 800°C да катализатор (никель) иштирокида сув буғи билан реакцияга киритилса, водород ҳосил бўлади:



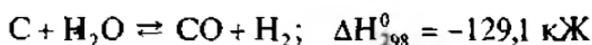
метаннинг чала оксидланишидан CO билан H_2 ларнинг аралашмаси ҳосил бўлади:



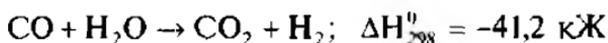
Саноатда водород асосан метанни кислород ва сув буғи орасидаги реакцияси асосида олинади:



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



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

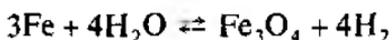


Натижада $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ (ва озгина CO) таркибли аралашма олинади. Бу аралашма босим остида сувда эритилади (CO_2 эритмага ўтади). Баъзан аралашма суюқ ҳаво билан қаттиқ совитилади, бунда CO_2 қаттиқ ҳолатга ўтади. CO дан водородни тозалаш учун газлар аралашмаси иссиқ натрий ишқор эритмасига (ёки Cu_2Cl_2 нинг аммиакли эритмасига) юборилади. Натижада CO ютилади, чунки NaOH билан

CO бирикиб $\text{Na} - \text{O} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{O} \\ \text{<} \text{H} \end{array}$ таркибли натрий формиатни

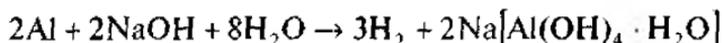
ҳосил қилади.

Чўлганган темирға сув буғи таъсир эттириш усули:



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

Ишқорга алюминий ёки кремний таъсир эттириш усули:

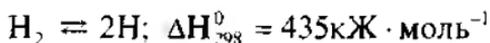


Аэростатларни водород билан тўлдиришда шу усулдан фойдаланилади.

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

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

талл панжарага эга. Водород молекулалари фақат 2000 °С дан юқоридагина атомларга парчалана бошлайди:



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

Атомар водород бир атомининг иккинчи атоми билан бирикиш реакцияси, рекомбинация жараёнида $\text{H} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 435\text{кЖ}$ ажралиб чиқадиган энергияни бирор модда ёки идиш девори ютиб, қаттиқ қизийди. Бу ҳодисага асосланиб Ленгмюр атомар водород горелкасини кашф этган.

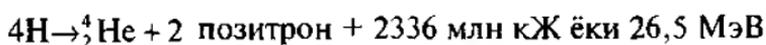
Атомар водород кўпчилик металлларда осонлик билан эрийди. Бунинг натижасида қотишмалар, қаттиқ эритмалар ёки кимёвий бирикмалар ҳосил бўлади. Ўзида водород эритган металл эса мўрт бўлиб қолади.

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

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

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

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



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

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

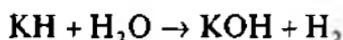
Таркибида бирор элемент ва водород бўлган бирикмалар гидридлар деб аталади. Улар энг оддий бирикмалар жумласига киритилиши керак, чунки водород атоми бошқа барча атомларга қараганда оддий тузилишга эга. Гидридлар ҳам жуда кенг қўлланилади; баъзи гидридларнинг тузилишини ўрганиш натижасида кимёвий боғланиш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

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

Д. И. Менделеев Даврий системасининг асосий гурпача элементлари ҳосил қилган гидридларни куйидаги уч синфга бўлиб ўрганилади: 1) тузсимон, 2) учувчан ва 3) полимер гидридлар. Буларнинг ҳар бирига қисқача тўхталиб ўтамиз.

Тузсимон гидридлар ишқорик ва ишқорий-ер металлларнинг гидридларидир. Уларнинг умумий формуласи Me^+H^- ва $\text{Me}^{2+}(\text{H}^-)_2$. Бу гидридларда металл билан водород орасида

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



бунда гидрид қайтарувчи сифатида реакцияда қатнашади.

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

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

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

чан гидридларнинг ҳаммасини ҳам бевосита синтез қилиш мумкин бўлавермайди.

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

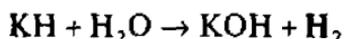
VIA ва VIIA группачалар гидридларининг сувли эритмалари кислоталик хоссаларини намоён қилади.

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



VA группачанинг қолган гидридлари, шунингдек, IVA группа гидридлари, ўзларига протон қўшиб ололмайди. Бор ҳамда галлий элементларининг энг содда гидридлари B_2H_6 ва Ga_2H_6 таркибга эга. Бу турдаги ковалент гидридларни IV—VII группанинг бош группачасидаги элементлар ҳосил қилади, уларда водород катион сифатида бўлади (яъни гидрид ҳосил қилувчи элементларнинг НЭМ лари водородникдан катта), уларнинг таркиби ЭH_4 , ЭH_3 , ЭH_2 ва ЭH га жавоб беради. Бундай гидридларнинг таркибидаги элементларнинг НЭМ қийматлари кичик бўлса ҳам, масалан, SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 ва элементларнинг оксидланиш даражаси -4 (элементларнинг НЭМ лари мос равишда 1,9; 1,8; 1,8), PH_3 , AsH_3 , SiH_3 , BiH_3 ларда элементларнинг оксидланиш даражалари -3 (элементларнинг НЭМ лари мос равишда 2,2; 2,0; 1,9; 1,9) бўлади. Ҳар бир группа охирида жойлашган элементларнинг гидридлари деярлик нотурғун, масалан, PbH_4 , PoH_2 , AtH лар олинмаган, BiH_3 эса ҳосил бўлиб қолган парчаланиб кетади. Кимёвий боғ табиати ковалент хусусиятга эга бўлган гидридлари сувда эрувчанлиги жуда ёмон (CH_4 , SiH_4 ва бошқалар), лекин улар қутбсиз органик эритувчиларда яхши эрийди. Кимёвий боғнинг қутб-

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



бунда гидрид қайтарувчи сифатида реакцияда қатнашади.

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

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

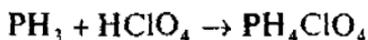
Учувчан гидридлар. Бу гидридларнинг сони тузсимон гидридлар сонига қараганда анча кўп. Даврий системадаги IVA, VA, VIA ва VIIA группачалар элементлари учувчан гидридлар ҳосил қилади. Бу гидридларда элемент билан водород орасида ковалент боғланиш вужудга келади. Ковалент гидридларда элементларнинг оксидланиш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

чан гидридларнинг ҳаммасини ҳам бевосита синтез қилиш мумкин бўлавермайди.

Учувчан гидридларнинг суюқланиш ва қайнаш температуралари ҳам турлича. Чунончи, Даврий системанинг группачалари ичида гидридларнинг суюқланиш ва қайнаш температуралари гидридларнинг молекуляр массалари ортган сайин юқорилашиб боради. Лекин HF, H₂O, NH₃ лар бу қоидага бўйсунмайди, чунки бу бирикмаларнинг молекулалари катта диполь моментга эга бўлган қутбли заррачалардир. Улар ўзаро **водород боғланиш** орқали ассоциланган йирик маҳсулотлар ҳосил қилади. Масалан: H—F...H — F...

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

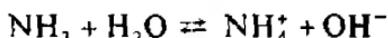
VA группача гидридларидан фақат NH₃ ва PH₃ асос хоссаларига эга: шунда ҳам PH₃ — фосфин, ниҳоятда кучсиз асосдир. У фақат кучли кислоталардангина протонларни тортиб олади. Масалан:



VA группачанинг қолган гидридлари, шунингдек, IVA группа гидридлари, ўзларига протон кўшиб ололмайди. Бор ҳамда галлий элементларининг энг содда гидридлари B₂H₆ ва Ga₂H₆ таркибга эга. Бу турдаги ковалент гидридларни IV—VII группанинг бош группачасидаги элементлар ҳосил қилади, уларда водород катион сифатида бўлади (яъни гидрид ҳосил қилувчи элементларнинг НЭМ лари водородникидан катта), уларнинг таркиби ЭН₄, ЭН₃, ЭН₂ ва ЭН га жавоб беради. Бундай гидридларнинг таркибидаги элементларнинг НЭМ қийматлари кичик бўлса ҳам, масалан, SiH₄, GeH₄, SnH₄ ва элементларнинг оксидланиш даражаси -4 (элементларнинг НЭМ лари мос равишда 1,9; 1,8; 1,8), PH₃, AsH₃, SiH₃, BiH₃ ларда элементларнинг оксидланиш даражалари -3 (элементларнинг НЭМ лари мос равишда 2,2; 2,0; 1,9; 1,9) бўлади. Ҳар бир группа охирида жойлашган элементларнинг гидридлари деярлик нотурғун, масалан, PbH₄, PoH₂, AtH лар олинмаган, BiH₃ эса ҳосил бўлиб қолган парчаланиб кетади. Кимёвий боғ табиати ковалент хусусиятга эга бўлган гидридлари сувда эрувчанлиги жуда ёмон (CH₄, SiH₄ ва бошқалар), лекин улар қутбсиз органик эритувчиларда яхши эрийди. Кимёвий боғнинг қутб-

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

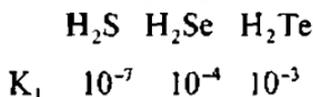
V A группачанинг гидридлари сувли муҳитда эритувчи билан реакцияга киришганда асослик хусусиятларини намоён қилади, масалан:



Боғ табиати кутблироқ бўлган VI A группача элементларининг гидридлари эса диссоциланганда кислоталик хусусиятга эга бўлади:



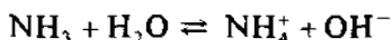
Шу группачадаги элементлар гидридларининг кислоталик хоссаси юқоридан пастга утиш тартибида ортиб боради:



VI A группачанинг галоидводородлари (HCl, HBr, HI) нинг сувдаги эритмалари кучли кислоталик хоссасини намоён қиладилар. Бу қаторда H-gal боғининг кутбилиги ортиб бориши ва барқарорлиги камайиб бориши туфайли кислоталик хусусияти ортиб боради.

II даврдаги V—VII группалардаги асосий группача элементларининг гидридлари (NH₃, H₂O, HF) кейинги даврлардаги айни группачаларнинг гидридларидан кескин фарқ қилади, бунга асосий сабаб уларнинг водород боғи ҳисобига кучли ассоциланган ҳолатнинг пайдо бўлишидир.

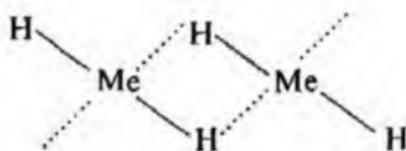
Юқорида келтирилган учта гидриднинг сувли эритмаларидаги диссоциланиши уч хил бўлишини куйидаги тенгламалардан кўриш мумкин:



Бу моддаларда N—H, O—H ва F—H боғларининг қутблилиги ортиб боради, биринчисида азотнинг тақсимланмаган электрон жуфти сувнинг мусбат қутбли водород иони билан мустаҳкам донор-акцептор боғ ҳосил қилади, H—F даги протон сувнинг кислород атоми билан шундай боғ ҳосил қилади, ҳосил бўлган F⁻ ионида заряд зичлиги катта бўлиши туфайли HF молекуласи билан HF₂⁻ нинг ҳосил қилиниши, бу модда H⁺ эритмасида эркин H⁺ ионлари миқдорининг камайишига олиб келади, яъни HF эритмасида H⁺ ионлари миқдори нисбатан камаяди,

Баъзи гидридлар, масалан, (BeH₂)_x, (BH₃)_x, (MgH₂)_x, (AlH₃)_x лар полимер ҳолатига ўтиши натижасида водород атоми иккита қўшни марказий элемент билан боғланиши натижасида димер ёки полимер тузилиш пайдо бўлади. Бундай ҳолат, асосан, қўзғалган ҳолатдаги атомнинг валент қобигида бўш орбиталь бўлганда, яъни мономер гидрид электрон етишмаган молекула ҳосил қилганда содир бўлади.

Полимер гидридлар. Be, Mg, Al, Jn, Tl каби элементлар полимер гидридлар ҳосил қилади. Уларнинг формулаларини (BeH₂)_n, (TlH₂)_n, шаклида ёзиш мумкин. Бериллий, магний ва бошқа гидридларининг тузилиш формулаларини қуйидагича ёзиш мумкин:



Бу формулада Me = Be, Mg, Al, Jn, Ta элементлари бўлиши мумкин. Бу бирикмаларда боғланишлар сони боғловчи электрон жуфтлар сонидан ортиқ бўлганлиги учун уларни **электронга танқис бирикмалар** деб юритилади.

Иккинчи гурпуага тааллуқли бўлган гидридлар оралик, *d*-элементлар ҳосил қиладилар, улардаги боғланиш табиати металлларга хос бўлган боғланиш билан тавсифланади, уларнинг кўпчилигида водород металл кристалл панжарасига сингиган ҳолатда бўлади, таркибида водород атомлари сони кўп бўлмайди, масалан; ЭН, ЭН₂, баъзан эса ЭН₃ бўлади. Водород атоми октаэдр тузилишга эга бўлган металллар кристалл панжараларининг бўшлиқларида (бу ҳолда уларнинг

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

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

Лантаноидлар ва актиноидлар кўпинча таркиби ЭН₃ (баъзилари, масалан РгН₂ ва РuН₂ ларни ҳосил қилади), Тi ва Zr лар таркиби ЭН₂ га яқинлашиб борадиган ностехиомерик бирикмалар ҳосил қилади, V ва Hf лар эса таркиби ЭН га яқинлашиб келади. Даврий жадвалнинг ўнг томонидаги *d*-элементларнинг гидридлари таркибида водород миқдори жуда кам, стехиометрияга жавоб бермайдиган таркибга эга. Нодир металллар орасида палладий ўзининг ҳажмига қараганда 800—900 марта кўпроқ ҳажмдаги водородни сингдирганда ҳам формуласи PdH_{0,8} га яқинлашади. Мис, кумуш рух турғун бўлмаган CuH, AgH ва ZnH₂ ларни ҳосил қиладилар.

III б о б

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIIA ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

III. 1. VIIA ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

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

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

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

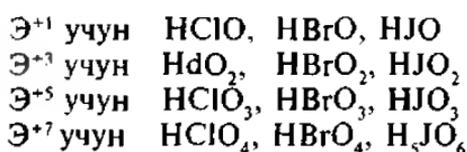
Галоген сўзи *юнонча* «галос» (туз) ва «генодос» (туғди-рувчи) сўзларидан келиб чиққан.

Галогенларнинг дастлабки тўрттаси табиатда анчагина тарқалган, сўнгги галоген — астат эса табиий радиоактив емирилишларнинг оралиқ маҳсулотлари таркибида учрайди; у сунъий равишда, ядро реакциялари ёрдамида ҳосил қилинади. Галогенларнинг даврий системада нодир газлар яқинида жойлашиши уларнинг кимёвий хоссаларида акс этади. Галоген атомларининг сиртқи поғонасини еттитадан электрон ($s^2 p^5$) бўлиши сабабли галоген атоми ўзига яна битта электрон бириктириб олиб, ўзининг сиртқи поғонасини саккиз электронли ($s^2 p^6$) октет конфигурацияга ўтказишга интилади. Галогенларнинг ҳаммаси ҳам эркин ҳолатда кучли оксидловчилар бўлиб, айниқса фтор бизга маълум бўлган барча оксидловчилар орасида энг кучлиси ҳисобланади. Галогенлар группчасининг биринчи аъзоси фтор — бошқа галогенлардан бирмунча фарқ қилади. У кай-носимметрик элемент бўлиб, фақат — I га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Унинг кислородли бирикмаси F_2O да ҳам фторнинг оксидланиш даражаси — I дир. Шунинг учун F_2O нинг номи *кислород фторид* деб юритилади. Фторнинг водородли бирикмаси водород фторид — H_2F_2 сувда яхши эрийдиган суюқлик. Водород фторид сувдаги эритмасида икки босқичда ионларга ажралади. Унинг биринчи босқичи худди ўртача кучдаги кислоталарнинг ионларга ажралишидек бўлиб, иккинчи босқичи эса кучсиз кислоталарнинг диссоциланиши кабидир. Шу сабабли фторид кислотани ўртача кучдаги кислоталар қаторига кири-тиш мумкин.

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

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

Уларнинг муҳим гидроксидлари қуйидагилардан иборат:



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

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



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

Технеций ва рений ўз бирикмаларида асосан +7 га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг бундай оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидларнинг умумий формуласи HЭO_4 дир. Бу гидроксидларнинг кислоталик ва оксидлаш қобилияти HMnO_4 — HTcO_4 — HReO_4 қаторида чапдан ўнгга ўтган сари камайиб боради.

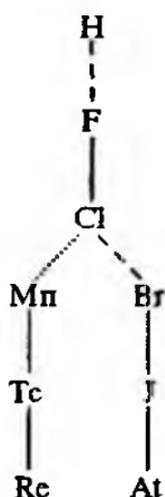
Шунингдек, H_2MnO_4 — H_2TcO_4 — H_2ReO_4 ларнинг кислоталик кучлари ҳам чапдан ўнгга томон камаяди.

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

VIIA группача элементларнинг асосий хоссалари.

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

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

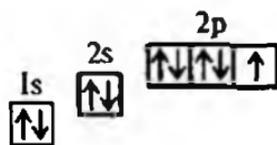


VII группа элементларининг умумий манзарасини 1935 йилда Б. В. Некрасов томонидан таклиф қилинган қуйидаги схема шаклида тасвирлаш мумкин.

Бу схема узлуксиз чизиқлар билан бирлаштирилган элементлар **ўзаро тўлиқ ўхшаш** (яъни барча оксидланиш даражаларда ташқи электрон қобиғи бир хил тузилишга эга бўлган) элементлардир; пунктир чизиқлар билан бирлаштирилган элементлар **тавсифий валентликларидан ташқари** бўлган барча валентлик ҳолатларда ўзларининг ташқи электрон қобиқлари тузилиши жиҳатидан бири-бирига ўхшайди — уларни **тўлиқсиз ўхшаш элементлар** дейилади; нуқталар билан бирлаштирилган элементлар фақат тавсифий валентликка эга бўлганларидагина бир-бирига ўхшаш бўлади. Тавсифий валентлик деганда элементнинг даврий системасидаги группа рақамига тенг бўлган максимал валентлик ҳолатини тушунмоқ керак.

III.2. ФТОР ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

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



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

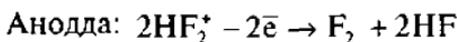
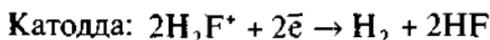
Фтор табиатда деярли кўп тарқалган элемент. Унинг Ер қобиғидаги масса улуши $2,7 \cdot 10^{-2} \%$ ни ташкил этади. Фторнинг энг муҳим минералларидан флюорит CaF_2 , криолит Na_3AlF_6 , фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ маълум. Фтор бирикмалари тиш ва суяклар таркибига (тиш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

Олиниши. Фторни биринчи марта 1886 йилда Муассан сувсиз суюқ водород фторидга араштирилган KF ни электролиз қилиш натижасида олишга муваффақ бўлган. Унинг бирикмалари жумласига HF , металл фторидлари (CaF_2 , KF , CuF , AlF_3 , KHF_2 , AgF , AgF_3 , TlF_3 , CoF_3 , PIF_4 , NdF_3 , DyF_3 , RhF_4 , BiF_3 , MoF_6 , ReF_7 , KN_2F_3 , KN_3F_4 ва бошқалар) киради.

Эркин фтор ҳосил қилиш учун $\text{HF} + \text{KF}$ нинг эвтектик аралашмаси ёки осон суюқланувчан KHF_2 , KN_2F_3 таркибли ацидокомплекслари электролиз қилинади. Электролизни пўлат электролизёрларда амалга оширилади. Катод билан анод бир-биридан диафрагма билан ажратилган бўлиб, анодда фтор, катодда водород ажралиб чиқади. Аслида электролизда KHF_2 эмас, HF иштирок этади; чунки у:



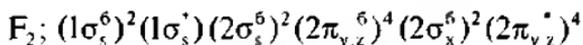
тенгламага мувофиқ диссоциланади:



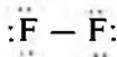
жараёнлар содир бўлади.

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

Фтор одний модда сифатида икки атомли молекула (F_2) лар ҳосил қилади. Унинг молекуляр орбиталлари қуйидаги электрон конфигурацияга эга

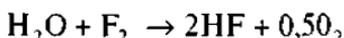


ёки боғловчи орбиталларда бўшаштирувчи орбиталлардагига қараганда иккита ортиқча электрон бўлганлиги сабабли F_2 даги боғланиш тартиби I га тенг ва F_2 формуласи қуйидагича ёзилади:

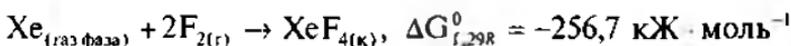


Фторнинг физик ва кимёвий хоссалари. Фтор ўзига хос уткир ҳидли сариқ тусли газ. Газ ҳолатдаги фтор суюқ HF да эрийди. Суюқ фтор суюқ кислородда чексиз эрийди. Қаттиқ фтор -288°C дан паст температурада моноклиник тузилишга, ундан юқорида эса куб шаклли молекуляр панжара ҳосил қилади.

Фтор 0°C га яқин температурада сувда эритилса, гипофторит кислота HOF ҳосил бўлади. Бу модда рангсиз; $t^\circ_{\text{с.ж.к}} = -117^\circ\text{C}$ бўлиб, хона температурасидаёқ емирилиб HF ва кислородга айланади. Бинобарин, фтор таъсирида сув емирилади:



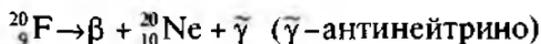
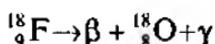
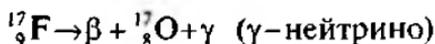
Фтор барча элементлар билан, ҳатто нодир газлар билан реакцияга киришади, масалан:



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

Элементларнинг НЭМ жадвалида фтор биринчи ўринда жойлашган. Фтор атомининг радиуси кичик бўлганлиги сабабли унинг ядроси электронларини жуда кучли тортиб туради (кайносимметрия концепцияси). Шунинг учун фтор атомининг ташқи қаватидан биронта электронни чиқариб юбориш ниҳоятда қийин. Фтор энг кучли металлмас, у энг кучли оксидловчи, жуда кўп моддаларни оксидлай олади. Кислород ва азот билан бевосита бирикмайди, қолган барча элементлар билан тегишли реакциялар шароитда бевосита бирикади. Фтор водород билан ҳатто қоронғуда ҳам шиддатли реакцияга киришади, -250°C да бу реакция портлаш билан содир бўлади. Фтор олтин, платина сингари нодир металлларга уларни чўғ ҳолатигача қиздирилганда, бошқа кўпчилик металлларга эса одатдаги температурада таъсир этади. Кўрғошин, никель ва миснинг сирти фтор атмосферасида 100°C даёқ шу металлларнинг фторидлари қатлами билан қопланиб, металлнинг ички қисмини фтор таъсиридан сақлайди. Фтор билан бирикма ҳосил қилган элементлар кўпинча ўзларининг мумкин бўлган максимал валентлигини намоён қилади, масалан, PF_5 , JF_7 , OsF_8 ва ҳоказо.

Фторнинг сунъий усул билан ҳосил қилинган изотоплари $^{17}_9\text{F}$, $^{18}_9\text{F}$, $^{20}_9\text{F}$ ларнинг ярим эмирилиш давлари катта эмас: $^{17}_9\text{F}$ учун 66 сек., $^{18}_9\text{F}$ учун 107 минут ва $^{20}_9\text{F}$ учун 12 секундни ташкил этади. Унинг беқарор изотопларининг эмирилиш реакцияларини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:



Фтор $^{18}_9\text{F}$ ўзининг К-қаватидаги электрони кўчиши ҳисобига қуйидагича эмирилиши ҳам мумкин:



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

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

рикмалар тайёрлаш учун ишлатилади. Замонавий совитгичларда совуқ муҳит ҳосил қилиш учун NH_3 ўрнида) фреон CF_2Cl_2 ишлатилмоқда. Винил фторид $\text{CH}_2=\text{CHF}$ ва тетрафтор этилен $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ сунъий полимерлар олишда мономер сифатида ҳам қўлланилади.

III.2.1. ФТОРНИНГ БОШҚА ГАЛОГЕНЛАРДАН ФАРҚИ

1. Фтор ниҳоятда актив ва заҳарли модда. $\text{F}-\text{F}$ боғланиш энтальпияси кичик ($\Delta H_{\text{F}_2}^{\circ} = -159 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$) қийматга эга бўлиши сабабли фтор ўзининг юқори даражада активлиги билан бошқа галогенлардан ажралиб туради.

2. Фторнинг бирикмалари жуда барқарор. Бунинг сабаби шундаки, фтор атомининг радиуси кичик бўлганлиги учун у бошқа галогенларга қараганда кучли ковалент боғланиш ҳосил қилади. Ковалент боғланишга эга бўлган фторидларнинг манфий энтальпиялари катта қийматга эга. Шу сабабдан улар қийинлик билан парчаланadi.

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

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

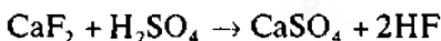
3. Фтор фақат битта (-1) оксидланиш даражасини намоен қилади, чунки унинг L-қобигида саккиздан ортиқ электрон жойлаша олмайди. Шунга кўра фторнинг углеродли бирикмалари реакцияларда инерт хусусият намоен қилади.

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

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

III.2.2. Водород фторид

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

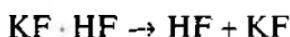


Водород фторид асосан ана шу реакция бўйича олинади. Фторид фторид шишага таъсир этади; шунинг учун бу реакция платина ёки қурғошиндан ясалган идишларда ўтказилади.

Фтор водород билан ниҳоятда шиддатли равишда бирикади:



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



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

Водород фторид ассоциланган бўлганлиги сабабли унинг суюқлинаш ва қайнаш температуралари бошқа галогенводородларникига қараганда юқоридир.

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

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

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

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

Водород фториднинг кимёвий хоссалари.

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

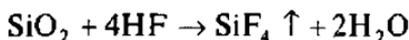
2. Умум эътироф этилган тасаввурларга мувофиқ, водород фториднинг сувдаги эритмаси бир асосли кислота хоссаларини намоён қилади. Сувда HF нинг диссоциланишидан ҳосил бўлган фтор иони водород фториднинг диссоциланмаган молекуласини ўзига қўшиб олиб мураккаб ион HF_2^- га айланади. Бу тасаввурга мувофиқ,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



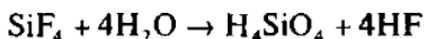
$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 7,2 \cdot 10^{-4} \quad K_2 = \frac{[\text{HF}_2^-]}{[\text{HF}][\text{F}^-]} = 5$$

Плавик кислота хлорид кислотага (ва бошқа водород галогенид кислоталарга) қараганда жуда ҳам кучсиз. Плавик кислота олтин ва платинадан ташқари бошқа кўпгина металлларни ҳам ўзида эритади. У қурғошиннинг фақат сиртига таъсир этади.

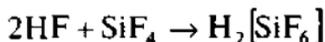
3. Плавик кислота шишани емиради: бу реакцияда шиша таркибидаги SiO_2 плавик кислотада эриб, газсимон кремний(IV) фторид SiF_4 ҳосил қилади:



SiF_4 сув таъсирида гидролизланиб ортосиликат кислота ҳосил қилади:

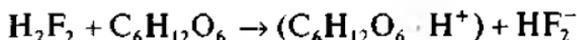


4. Водород фторид SiF_4 билан реакцияга киришиб, гексафтор силикат кислота ҳосил қилади:



Плавик кислота тузлари NaF , KF ва CaF_2 лар сувда ёмон эрийди; лекин унинг кумуш тузи AgF сувда яхши эрийди. Темир, алюминий, хром, титан ва бошқа металлларнинг фторидлари ишқорий металлларнинг фторидлари билан комплекс фторидлар ҳосил қилади. Масалан, $\text{K}[\text{TiF}_5]$, $\text{K}[\text{CrF}_4]$ ва ҳоказо. Оғир металлларнинг фторидлари учувчан бўлади. Масалан, UF_6 одатдаги шароитда $56,7^\circ\text{C}$ да қайнайди.

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



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



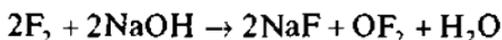
Водород фториднинг 38,3% ли сувдаги эритмаси азетроп эритмалар жумласига киради.

III.2.3. Фторнинг кислородли ва бошқа бирикмалари

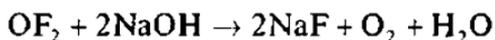
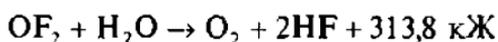
Фторнинг кислородли бирикмалари учта: OF_2 — кислород фторид; O_2F_2 — кислород дифторид, O_3F_2 — озон дифторид.

Фторнинг кислородли кислоталари ва уларнинг тузлари олинган эмас.

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



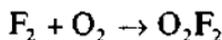
Кислород фторид рангсиз, нафас олиш йўлларига кучли таъсир этадиган газ. Унинг қайнаш температураси -145°C ; суюқланиш температураси $-223,8^\circ\text{C}$; суюқ ҳолда сарғиш тусга эга, -200°C гача барқарор. Сувда эриганида ёки ишқор таъсирида қуйидаги реакциялар содир бўлади:



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

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

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



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

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

Уш парчаланеди. Фторнинг кислородли бирикмаларининг ҳосил бўлиш энтальпиялари (кЖ моль⁻¹ ҳисобида) ушундай:

OF ₂	16,7
O ₂ F ₂	21,2
O ₃ F ₂	26,1

Ксеноннинг фторли бирикмалари ХеF₂, ХеF₄, ХеF₆ иккатга сазовордир. Булардан энг барқарори ХеF₄, унинг учун $\Delta G_f^0 = -256,7$; ХеF₂ники эса $\Delta G_f^0 = -161,2$ кЖ · моль⁻¹ га тенг. ХеF₂ ва ХеF₆ га қараганда ХеF₄ суyoқ HF да кам рийди. Бирикиш реакцияларига заиф киришади. Ксеон фторидлари сув таъсирида парчаланеди. Ксеон фторидлардан фойдаланиб, унинг оксофторидлари (ХеOF₂, ХеOF₄, ХеO₂F₂) ҳосил қилинади.

III.3. ХЛОР ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

Кимёвий белгиси Cl, Z=17, атом массаси 35,453. Электрон конфигурацияси: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁵ ёки KL 3s²3p⁵.

Хлор VIIA группачанинг иккинчи типик элементи бўлиб, унинг НЭМ 3 га тенг, кучли оксидловчи.

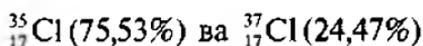
Хлорни 1772 йилда Шееле хлорид кислотага MnO₂ таъир эттириш орқали кашф этган. Фақат 1810 йилда Дэвинг хизматлари туфайли хлор кимёвий элемент сифатида танилган (*юнонча* — «хлорос» — сарғиш-яшил).

Хлор табиатда кенг тарқалган. У, асосан бирикма олида учрайди. Натрий, магний, калий хлоридлар денгиз ва кўл сувларида эриган ҳолатда, ҳамда қаттиқ ҳолатда конларда учрайди. Масалан, NaCl—галит ёки тош туз, [Cl · NaCl —ильвинит; KCl · MgCl₂ · 6H₂O—карналлит; [Cl—ильвин; MgSO₄ · KCl · 3H₂O—каинит номлари билан ритилади.

Тош туз саноат учун зарур хомашё. Унинг уюмлари Германия (машҳур Стассфурт конлари)да, Уралда, Сибирда, Кавказда, Елецкда, АКШ да, Марказий Осиёда учрайди. Океан сувида ош тузи миқдори 2,5% га яқин. Эльтон ва Босқунчак кўлларида ош тузи миқдори ҳатто 26% га етади, бундай эритма ош тузига тўлиқ қолади. Шунинг учун у кўллардан «чўқинди» ош тузи олинади. Бундан ташқари, хлорапатит Са₃(PO₄)₃Cl таркибида ҳам хлор бўлади.

Инсон аъзоларида қарийб 0,25% гача хлор бўлади. Ошқ-озон суяқлигида 0,3—0,4% (тахминан 0,1 моляр) HCl нинг бўлиши жуда катта физиологик аҳамиятга эга, у инсон ва ҳайвонлар аъзоларидаги ҳужайраларда «сув балансини» бошқариб туради.

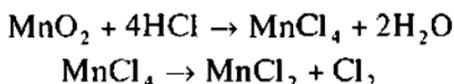
Табиий бирикмаларда хлор иккита изотоп ҳолида учрайди:



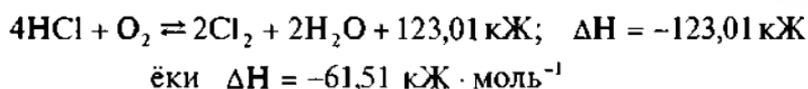
Хлорнинг табиий изотопларидан ташқари 5 та сунъий радиоактив изотоп ^{33}Cl , ^{34}Cl , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ва ^{39}Cl лари олинган.

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

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

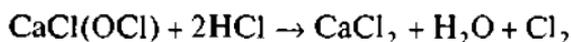


Водород хлорид ўрнида концентранган сульфат кислота билан ош тузидан фойдаланиш ҳам мумкин. Марганец (IV) оксид ўрнида калий перманганат KMnO_4 , калий бихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, хлорли оҳак CaOCl_2 каби оксидловчилар ишлатиш мумкин. Водород хлорид ҳаво кислороди билан 400 °C да фақат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



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

Яна бир усули:



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

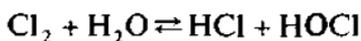
($Cl - 2e \rightarrow Cl_2$), катодда водород ($2H^+ - 2e \rightarrow H_2$), ажралиди ва эритмада NaOH ҳосил бўлади. Шундай қилиб бу реакциядан асосий мақсад ўувчи натрийни олиш бўлсада, қўшимча маҳсулот сифатида жуда кўп миқдорда хлор олинади.

Хлорнинг физик ва кимёвий хоссалари. Хлор сарғиш-яшил тусли газ, унинг қайнаш температураси $-34^\circ C$, қотиш температураси $-101,0^\circ C$. Хлор молекуласи $727^\circ C$ да 0,03, $1727^\circ C$ да эса 52% миқдорда парчаланadi. Хлорнинг критик температураси анча юқори ($143,5^\circ C$). Суюқ хлорнинг буғ босими $0^\circ C$ да 405 кПа, $20^\circ C$ да 608 кПа га етади. Уй температурасида 1 ҳажм сувда 2,3 ҳажм хлор эрийди. Хлор сувдаги тўйинган эритмасидан $8-10^\circ C$ да яшил-сарик тусли кристалл модда $Cl_2 \cdot 8H_2O$ ажратиб олинган, унинг *инконгруэнт** суюқланиш температураси $9,6^\circ C$ га тенг. Бундан ташқари, яна $Cl_2 \cdot 6H_2O$ таркибли кристаллогидрат ҳам олинган. Бу икки модда комплекс бирикмаларнинг *клатратлар* номли бирикмалари жумласига киради.

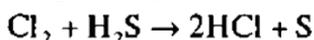
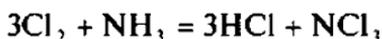
Хлор кучли оксидловчи. Кўпчилик металлмаслар ва металллар (айниқса кукун ҳолатида) хлор билан бирикади: $2Sb + 3Cl_2 \rightarrow 2SbCl_3$. Водород хлор атмосфера-сида ёниб, рангсиз водород хлорид газига айланади:



Унинг учун $\Delta G_r^0 = -94,79 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$. Хлор сув ва ишқор эритмаси билан диспропорцияланиш реакциясига киришади:

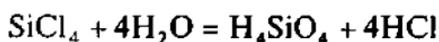


Баъзи гидридлар билан ҳам реакцияда қатнашади:

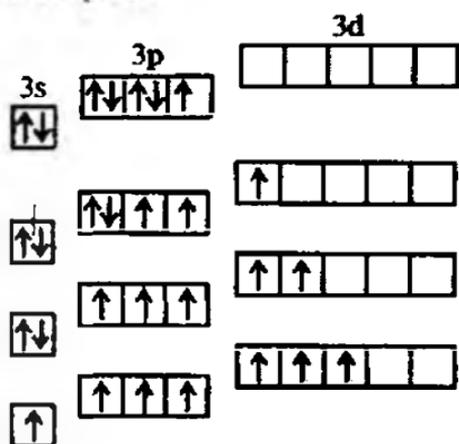


Хлор кўпчилик металлмаслар билан реакцияга киришиб хлоридлар ($ХeCl_2$, $ХeCl_4$, $SiCl_4$, CCl_4) ҳосил қилади. Уларнинг баъзилари *хлорангидрид* хусусиятига эга:

* *Инконгруэнт равишда суюқланиш* — кимёвий бирикмадан иборат қотишма суюқлантирилганда кристалл фазанинг таркиби суюқ фаза таркибидан фарқ қилади.



Хлор атомининг сиртқи валент поғонасида *d*-поғонача мавжуд ва бу поғонача электронлар билан банд эмас: ... $3s^2 3p^5 3d^0$.



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

Бу схемалар асосида қуйидаги хулосага келиш мумкин:

Биринчи ҳолда хлор +3 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлиб, хлорит кислота HClO_2 ни ҳосил қила

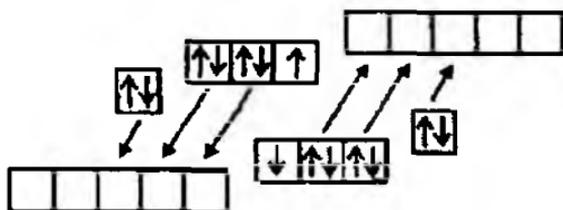
олади, бу кислотага калий хлорит KClO_2 тузи мувофиқ келади.

Иккинчи ҳолда таркибидаги хлорнинг оксидланиш даражаси +5 га тенг бирикмалар ҳосил бўла олади. Бундай бирикмалар жумласига хлорат кислота HClO_3 ва унинг тузлари, масалан, калий хлорат KClO_3 (бертоле тузи) ни киришиш мумкин.

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

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

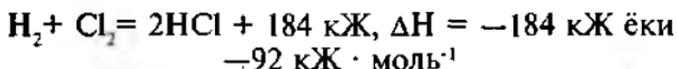
Хлорнинг ишлатилиши. Хлор кимё ва металлургия саноатида кучли оксидловчи сифатида, ичимлик сувни микроблардан зарарсизлантиришда ишлатилади.



Оқлагич оҳак (CaOCl_2), гипохлоритлар (масалан, KOCl) матони оқартириш учун қўлланилади. Шунингдек, хлорли органик моддалар (хлороформ CHCl_3 , тўрт хлорли угле-род CCl_4 , хлорсирка кислота $\text{CCl}_3\text{—COOH}$ ва бошқалар) олишда қўлланилади.

III.3.1. Водород хлорид

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

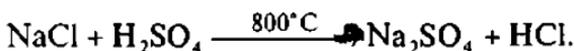
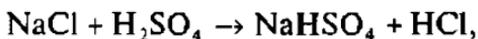


Бу реакция фотохимёвий занжир механизми бўйича со-дир бўлади.

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

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

Водород хлорид олишнинг қадим замонлардан бери қўлланиб келаётган усули — ош тузига концентранган сульфат кислота таъсир эттиришдир. Реакция икки бос-қичда боради:



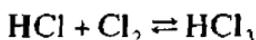
Биринчи босқич одатдаги температурада, иккинчи бос-қич эса юқори температурада (800°C) боради.

Ҳозирги вақтда водород хлорид органик моддаларни хлорлашда қўшимча маҳсулот сифатида кўп миқдорда ҳосил қилинмоқда.

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

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

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



Бу реакциянинг мувозанат константаси $K = \frac{[\text{Cl}_3]}{[\text{Cl}][\text{Cl}_2]} = 0,2$

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

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

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

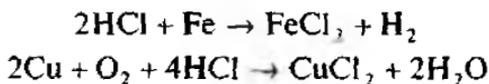
III.2-жадвалда водород галогенид кислоталарнинг азеотроп аралашмалари таркиби, қайнаш температураси, зичлиги ва водород галогенид молекуласининг диполь моменти берилган.

Водород галогенидларнинг азеотроп эритмалари

Бирикма-нинг формуласи	Азеотроп аралашма-нинг таркиби, %	Азеотроп аралашма-нинг қайнаш температураси, °С	Азеотроп аралашма зичлиги, г · см ⁻³	Водород галогенид-нинг диполь-моменти, Кл · м
HF	35,4 HF	120	1,1	0,64
HCl	20,24 HCl	110	1,1	0,34
HBr	48 HBr	126	1,6	0,26
HJ	57 HJ	127	1,7	0,29

Металл хлоридлари хлорид кислота тузларидир. Кўпчилик металлларнинг хлоридлари сувда яхши эрийди. Лекин, кумуш хлорид AgCl, мис(I) хлорид CuCl₂, симоб(I) хлорид Hg₂Cl₂, таллий(I) хлорид TlCl, қўрғошин(II) хлорид PbCl₂ лар сувда ёмон эрийди.

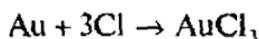
Хлорид кислота кўпчилик металллар билан реакцияга киришади, масалан:



3 моль HCl ва 1 моль HNO₃ (концентрланган эритмалари) аралашмаси («зар суви» ёки «шоҳ ароғи»)да нодир металллар ҳам эрийди; бу эритмада қуйидаги мувозанат система қарор топади:



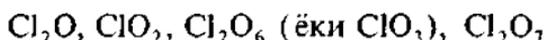
унда олтиннинг эритмага ўтиши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



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

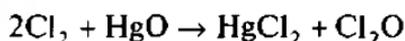
III.3.2. Хлорнинг кислородли бирикмалари

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

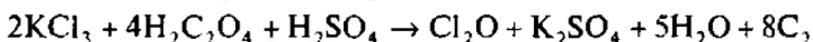


Шунингдек, ClO_2 ва Cl_2O парчаланганда оралиқ маҳсулот сифатида ClO ҳосил бўлиши ҳам исбот қилинган. III. 3-жадвалда хлор оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари, қайнаш ва қотиш температуралари, ҳар қайси оксидга мувофиқ келадиган кислоталарнинг формулалари келтирилган.

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



Уни бошқа реакция орқали ҳам олиш мумкин:

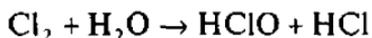


Cl_2O - сарғиш-кўнғир газ, у беқарор модда, портлайди.

III. 3-жадвал

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

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



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

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

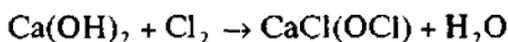
Гипохлорит кислота парчаланиб, атомар кислород чиқариб туради:



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



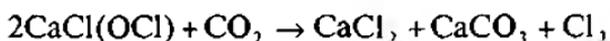
Бу реакция натижасида ҳосил бўлган суюқлик кўп вақтлардан (1820 йилдан) бери Лаборақ суви номи билан оқартириш мақсадлари учун ишлатилиб келади. Калий гидроксид эритмасига хлор юборилишидан ҳосил бўлган суюқлик Жавел суви деб аталади (у ҳам матоларни оқартириш учун ишлатилади). Оҳақ эритмасига тўйингунча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



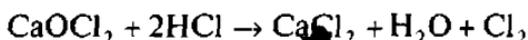
Бу туз хлорли оҳақ номи билан юритиладиган модданинг асосий таркибий қисмини ташкил этади. Аслида хлорли оҳақ таркибида (энг камида) учта модда бўлади:



У ҳавода парчаланеди:



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



Хлорли оҳақ матоларни оқартириш ва дезинфекция мақсадлари учун ишлатилади.

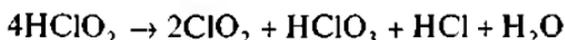
Хлорит кислота ангидриди (Cl_2O_3) олинган эмас. Хлорит (HClO_2) кислотанинг ўзи ҳам фақат суюлтирилган сувли эритмаларда бўлади, ҳалос. У барқарорлиги кам кислота. Унинг диссоциланиш константаси одатдаги шароитда $5 \cdot 10^{-3}$ га тенг.

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

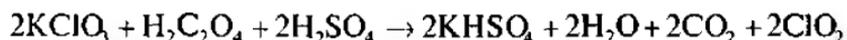
Хлоритлар фақат кислотали муҳитдагина кучли оксидловчи бўла олади; гипохлоритлар эса ҳар қандай муҳитда ҳам оксидловчи хоссаларини намоён қилаверади. Хлоритлар қиздирган вақтда ёки зарб таъсиридан кучли портлаб парчаланadi:



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



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



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

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

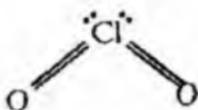


Хлор(IV) оксидга пиридин қўшиб унинг барқарорлиги оширилади. ClO_2 нинг сувдаги эритмаси матоларни оқартиришда ва унга охор беришда ишлатилади.

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

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

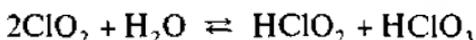
ClO_2 — қутбли модда, унинг диполь momenti 0,26 Кл·м. га тенг. ClO_2 да хлорнинг валент бурчаги $110,5^\circ \text{C}$. Унда хлор атоми sp^2 — гибридланиш ҳолатида бўлади, унинг тузилиш формуласи:



Cl — O масофаси 0,149 нм, у парамагнит модда. Ишқорлар билан хлорит ва хлоратлар ҳосил қилади:



Сув билан эса хлорит ва хлорат кислота эритмаларини ҳосил қилади:



HClO_2 фақат эритмада мавжуд.

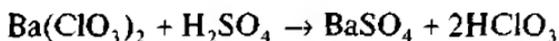
Хлорат ангидрид Cl_2O_5 олинган эмас, у фақат эритмада мавжуд; бошқа Cl(V) бирикмаларидан яна бири — беш фторли хлор — ClF_5 ниҳоятда беқарор модда ва унинг хоссалари ҳалигача яхши ўрганилмаган. Хлоратлар гипохлоритларнинг $50\text{--}60^\circ \text{C}$ да парчаланишидан ҳосил бўлади, масалан:



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



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



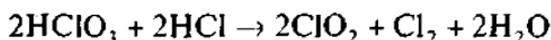
Бу реакцияда ҳосил бўлган чўкмани филтрлаш ва эритмани вакуумда паст температурада буглатиш йўли билан хлорат кислотанинг концентранган эритмаси олинади. У сувли эритмадагина барқарор.

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

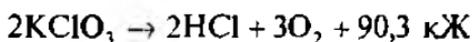
ган. Эритманинг концентрацияси янада оширилганда HClO_3 парчаланиб кетади.

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

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



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



Катализаторсиз қиздирилганда эса парчаланиш қуйидагича боради:



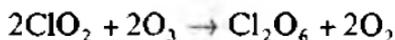
KClO_3 бирданига қаттиқ қиздирилса портлайди, ҳозирги вақтда KClO_3 ва NaClO_3 қайноқ KCl ҳамда NaCl эритмаларини электролиз қилиш йўли билан олинади.

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

Хлоратлардан KClO_3 гугурт тайёрлашда, мушакбозликда, тиббиёт ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

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

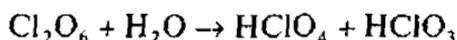
Суюлтирилган ClO_2 га 0°C да озон юбориш орқали хлор(VI)оксид олинади:



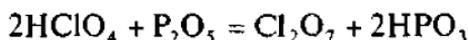
Хлор(VI) оксид одатдаги температурада қорамтир қизил тусли суюқлик ($3,5^\circ\text{C}$ да қотади ва 203°C да қайнайди), тоза ҳолда барқарор, лекин органик моддалар тегса портлаб кетади. Хлор(VI)оксиднинг суюқ ҳолатдаги молекуляр мас-

сиси Cl_2O_6 формулага, буғ ҳолатидагиси эса ClO_3 формулага мувофиқ келади.

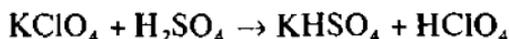
Хлор(VI) оксид аста-секин сувда эриб, хлорат ва перхлорат кислоталарнинг аралашмасини ҳосил қилади:



Cl_2O_7 рангсиз мойсимон суюқлик; унинг қайнаш температураси 83°C , перхлорат кислотадан сувни фосфат ангидрид ёрдамида йўқотиш орқали олинади:



Перхлорат кислота HClO_4 эса перхлоратларга концентранган H_2SO_4 таъсир эттиришдан ҳосил бўлади:



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

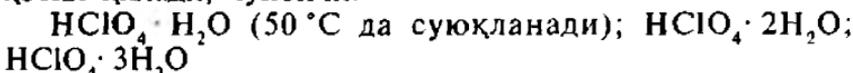
Перхлоратлар ўз навбатида хлоратларнинг катализаторсиз шароитда парчаланишидан ҳосил бўлади.

Техникада перхлоратлар олиш учун хлоратларнинг сувдаги эритмаси анодда оксидлантирилади:



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

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



Ишқорий металлларнинг ва ишқорий-ер металлларнинг перхлоратлари гидролизланмайди, лекин металаямасларнинг перхлоратлари, масалан, JClO_4 гидролизланади.

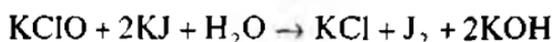
Хлорнинг кислородли кислоталарининг кучи хлорнинг оксидланиш даражаси ортиши билан ошади, лекин уларнинг оксидланиш қобилияти хлорнинг оксидланиш даражаси ортган сайин камаяди:

Кислота кучининг ортиши



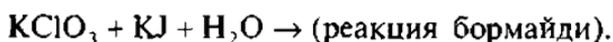
Оксидлаш қобилиятининг кучайиши

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



HClO нинг ўзи ниҳоятда кучсиз кислота.

Хлорат аниони ClO_3^- нинг ҳосилалари анча барқарор; улар фақат кислотали муҳитда оксидловчи сифатида реакцияга киришади:



Перхлорат аниони ClO_4^- нинг ҳосилалари одатдаги температурада, ҳатто кислотали муҳитда ҳам, оксидловчи сифатида реакцияга киришмайди;



III.4. БРОМ ГРУППАЧАСИ

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

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

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

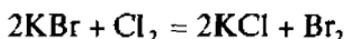
III.4.1. Бром Br

$Z=35$; табиий изотопларнинг масса сонлари 79 ва 81 (табиий бромда $50,5\% \text{}^{79}_{35}\text{Br}$ ва $49,5\% \text{}^{81}_{35}\text{Br}$ бўлади. Бромнинг электрон конфигурацияси $\text{KLM } 4s^2 4p^5$.

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

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

Олиниши. Бром олишнинг энг арзон усули бромидларга хлор таъсир эттиришдир. Бунда хлор бромидлардан бромни сиқиб чиқаради:



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



Бром электролиз усулида ҳам олинади.

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

Бром одатдаги шароитда қизгиш-қунғир рангли суюқ металлмас бўлиб, унинг буғлари ўткир ёқимсиз ҳидлидир.

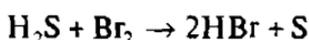
Бром буғлари шиллиқ пардаларни яллиғлантиради ва касалликларга дучор қилади. Суюқ бром терига тушса, узоқ вақт тузалмайдиган яралар ҳосил қилади. Бромли сув совитилганда $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллгидрат ажралиб чиқади (-10°C дан пастда).

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

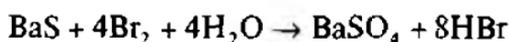


927°C да Br_2 молекулаларининг 2,1 фоизи атомларга парчаланadi.

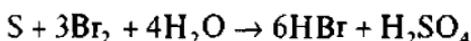
Бром кўпчилик металл ва металлмаслар билан хона температурасида реакцияга киришади; лекин кислород, азот, углерод ва нодир газлар билан бевосита бирикмайди. Бром водород сульфид билан қуйидаги тенгламага мувофиқ реакцияга киришади:



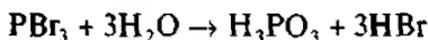
Бромли сув барий сульфидни барий сульфатга айлантиради:



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



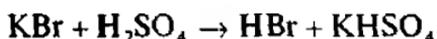
Бром фосфор билан бирикиб PBr_3 ни ҳосил қилади; PBr_3 гидролизга учраганида H_3PO_3 ва HBr ҳосил бўлади:



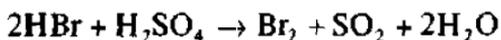
Ишлатилиши. Бром кимё лабораторияларида органик моддаларни синтез қилишда катта аҳамиятга эга. Таркибида бром бўлган баъзи дорилар (масалан, бромурал), тиббиётда ишлатилади. Кумуш бромид фотоплёнкалар тайёрлашда, бромли сув эса оксидловчи сифатида ишлатилади.

III.4.2. Водород бромид

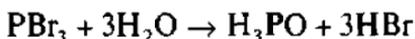
Водород билан бромнинг бевосита бирикишидан водород бромид ҳосил бўлади. Шунингдек, калий бромидга сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан ҳам водород бромид олиниши мумкин:



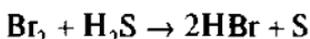
Лекин бу реакция учун қўлланиладиган H_2SO_4 концентрацияси у қадар юқори бўлмаслиги (унинг солиштирма массаси 1,4 г/мл дан кам бўлиши) керак. Акс ҳолда ҳосил буладиган водород бромид оксидланиб бром ажрала бошлайди:



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



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



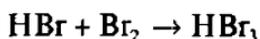
Водород бромид ўткир ҳидли рангсиз газ; ҳавода худди HCl каби тутайди.

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

Водород бромид анча барқарор; $800^\circ C$ да парчалана бошлайди.

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

Водород бромид эркин бром билан ўзаро бирикади:



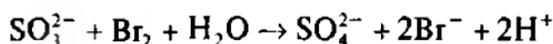
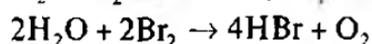
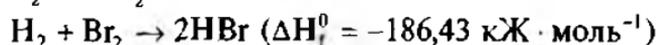
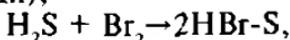
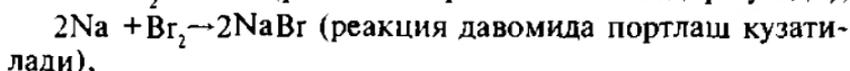
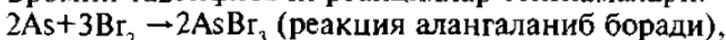
бу реакциянинг мувозанат константаси:

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

га тенг эканлиги мувозанат сезиларли даражада унг томонга силжиганлигини курсатади.

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

Бромни тавсифловчи реакциялар тенгламалари:

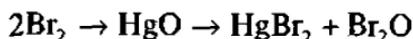


Терига бром тегса кучли оғрийдиган, узоқ вақтлар давомида тузалмайдиган яралар пайдо бўлади. Бромнинг буғи хатто оз концентрацияда ҳам нафас олиш йўллари учун жуда ҳавфли.

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

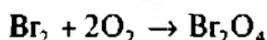
III.4.3. Бромнинг кислотодли бирикмалари

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



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

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



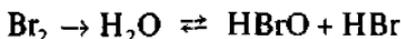
Бу модда -50°C дан юқорида парчаланadi:



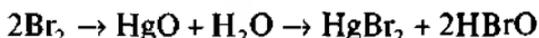
Ҳосил бўлган BrO_3 ҳам беқарор модда.

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

Гипобромит кислота бромнинг сув таъсирида диспропорцияланганида оз миқдорда ҳосил бўлади:

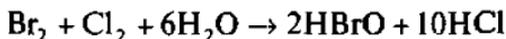


Мувозанатдаги системада HBr ни боғлаш учун бромли сувга симоб(II) оксид қўшилади:



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

Бу кислота бошқа усуллар билан ҳам олиниши мумкин:



Гипобромит кислота тузлари гипохлоритлар каби ҳосил бўлади.

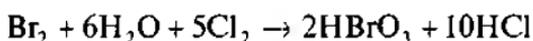
Гипобромитлар беқарор моддалар бўлиб, худди гипохлоритлар каби қиздирганда диспропорцияга учрайди:



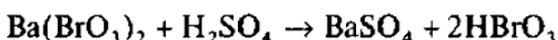
Бу реакция натижасида ҳосил бўладиган KBrO_3 (калий бромат) катта аҳамиятга эга. Техникада KBrO_3 худди KClO_3 каби электролиз йўли билан олинади.

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

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



Бу кислотани бошқа усулда ҳам олиш мумкин:



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

Хлоратларга бромидлар таъсир эттирилганида ҳам броматлар ҳосил бўлади, масалан:

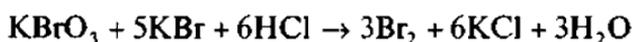


Бу реакция мувозанатининг чапдан ўнгга силжишига сабаб шуки, галогенларнинг тартиб рақами ортиши билан уларнинг кислород бириктириш қобилияти ортиб боради.

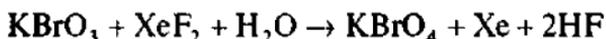
HBrO ва HBrO_3 фақат сувдаги эритмаларда барқарордир. HBrO 30°C дан пастда 6 фоизга, HBrO_3 эса 50 фоизга қадар концентрлаш мумкин.

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

Броматлар билан бромидлар орасида кислотали муҳитда борадиган реакция диққатга сазовордир:



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

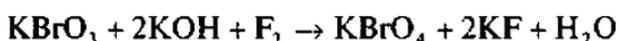


Пербромат кислота HBrO_4 фақат эритмалардагина маълум, уни вакуумда 80% ли ҳолгача концентрлаш мумкин. Қиздирилганда парчаланadi, жуда кучли кислота, эритмаларда ҳам кучли оксидловчи. Уни олиш учун KBrO_4 эритмасини H -катионит орқали ўтказиш қулай.

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



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



III.5. ЙОД ВА УНИНГ БИРИКМАЛАРИ

$Z=53$; нисбий атом массаси 126,9044.

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

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

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

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

Йоднинг табиатда тарқалганлиги катта аҳамиятга эга. Йод бирикмалари организмда модда алмашинувини йўлга солиб туришда муҳим роль ўйнайди. Организмда йод етишмай қолганда *эндемик бўғоқ* деб аталадиган касаллик вужудга келади.

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

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

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

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

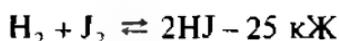
Бир-бири билан аралашмайдиган икки фаза орасида тақсимланган моддалар концентрацияларининг нисбати аynи температурада ўзгармас қийматдир:

$$C_1 / C_2 = D$$

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

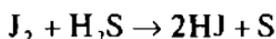
III.7. ВОДОРОД ЙОДИД

Водород билан йод юқори температурада бирикади:

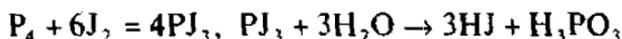


Катализатор (Pt) иштирокида реакция тезда мувозанат ҳолатига келади.

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



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

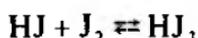


Аммо йодидларга концентранган сульфат кислота таъсир эттириб HJ олиб бўлмайди, чунки ҳосил бўлган водород йодид оксидланиб қолади:



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

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



Бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[HJ_3]}{[HJ][J_2]} = 140$$

бром тутган системаникидан тахминан 8 марта катталиги кўриниб турибди.

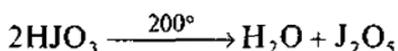
Ишқорий металлар, ишқорий-ер металлар ва кўпчилик бошқа металларнинг йодидлари сувда яхши эрийди. Кумуш йодид AgJ ёмон эрийди, PbJ_2 эса қайноқ сувда яхши эрийди, лекин совуқ сувда ёмон эрийди.

III.7.1. Йоднинг кислородли бирикмалари

Йоднинг J_2O ва J_2O_3 таркибли иккита оксиди маълум. J_2O_3 йоднинг ягона барқарор оксиди ҳисобланади. Унинг ҳосил бўлиш энтальпияси:



J_2O_5 одатда HJO_3 нинг парчаланишидан ҳосил бўлади:



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

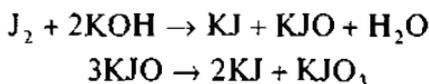
Бундан ташқари J_2O_4 , J_4O_9 каби оксидлар ҳам маълум. Лекин бу моддаларни йодат кислотанинг йод ва JO^+ билан ҳосил қилган тузлари $\text{J}(\text{JO}_3)_3$ ва $\text{JO}(\text{JO}_3)$ деб қараш мумкин.

Йоднинг кислородли кислоталари: гипойодит кислота HJO , йодат кислота HJO_3 ва перйодат кислота HJO_4 лардир. Яна перйодат кислотанинг кристаллогидрат сувли иккита кўриниши бор: $\text{H}_3\text{JO}_5(\text{HJO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ва $\text{H}_5\text{JO}_6(\text{HJO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Унинг бу уч кўринишини бир-биридан фарқ қилиш учун булар турлича номланади, масалан, HJO_4 ни *метаперйодат кислота*, H_3JO_5 ни *мезоперйодат кислота* ва H_5JO_6 ни *ортоперйодат кислота* деб юритилади.

Мета- ва мезоперйодат кислоталар беқарор моддалар бўлиб, ортоперйодат кислота эркин ҳолда рангсиз, ҳавода ёйилиб кетадиган (суюқланиш температураси 130°C) кристалл моддadir. Перйодат кислотанинг тузлари ичида ортоперйодатлар (M_5JO_6) энг барқарор бўлиб, метаперйодатлар (MJO_4) эса қиздирганда кўпинча портлаб парчаланadi.

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

HJO ва унинг тузлари фақат эритмаларда барқарор. Лекин гипойодитлар (MJO) тоза гипойодит кислотага қараганда барқарорроқ моддалардир, агар йодга ишқорлар таъсир эттирилса, аввал гипойодитлар ҳосил бўлади, сўнгра улар йодатларга ва йодидларга ажралади:



Гипойодит кислота ва унинг тузлари оксидловчилардир.

Гипойодит кислота кучсиз кислота бўлиб, у амфотер хоссага эга:

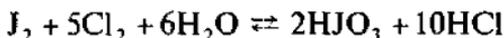


тенгламалари бўйича диссоциланади. $\text{HClO} - \text{HBrO} - \text{HJO}$ қаторида модданинг барқарорлиги ва оксидлаш хоссаси чапдан ўнгга томон заифлашади.

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

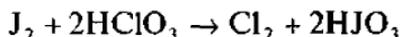


ёки



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

Агар йодга хлорат кислота эритмаси таъсир эттирилса ҳам йод оксидланиб HJO_3 га ўтади:



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

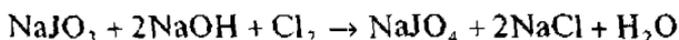


Йодат кислота сувда яхши эрийдиган рангсиз кристаллар ҳолида олиниши мумкин. HJO_3 ($\rho = 4,05 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $t_{\text{суюқл}} = 110^\circ\text{C}$) рангсиз шаффоф кристалл модда.

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

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

Ортоперйодат кислотани ҳосил қилиш учун аввал унинг тузлари олинади. Бунинг учун натрий йодат ишқорий муҳитда оксидланади:



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

Ортоперйодат кислота қиздирилганда метаперйодат кислота HJO_4 ҳосил бўлади.

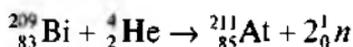
Атом массаси ортиши билан галогенларнинг НЭМ камайиши сабабли перйодат кислота тузлари барқарор моддалардир. Бинобарии, HClO_4 дан кўра HJO_4 барқарордир.

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

III.8. АСТАТ

Белгиси At. $Z=85$; атом массаси 210 (22 изотоп ичида энг барқарори изотопининг масса сони 210), атом тузилиши $\text{KLMNO } 6s^2 6p^5$.

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



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

Астатда металлик хоссалари сезиларли даражада намоён бўлади.

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

Астат ҳатто одатдаги температурада ҳам сублимацияга учрайди.

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

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

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

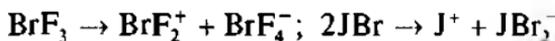
III. 9. ГАЛОГЕНЛАРНИНГ ЎЗАРО ҲОСИЛ ҚИЛГАН БИРИКМАЛАРИ

Улар икки хил галогендан иборат. Бу турдаги бирикмаларни $AХ$, $AХ_3$, $AХ_5$, $AХ_7$ лар кўринишида ишоралаб, уларни III. 4-жадвал шаклида намоён қиламиз (A —шартли равишда электрмусбат галоген, X —электрманфий галоген)

Галогенлараро бирикмалар

Хоссалари	AX	AX_2	AX_3	AX_5
$t_{\text{суюқ.}}^{\circ}C$ $t_{\text{қайн.}}^{\circ}C$ $25^{\circ}C$ да зичлиги, $г \cdot см^{-3}$ Ҳосил бўлиш энтальпияси, $кЖ \text{ моль}^{-1}$	ClF -154 $-100,8$ $-$ $-55,64$	ClF_2 -83 $+12(\text{суюқлик})$ $1,801$ -163	BrF_3 -61 40 $2,460$ $-$	JF_7 $5(202,65 \text{ кПа да})$ $4(\text{сублимация})$ $2,75$
$t_{\text{суюқ.}}^{\circ}C$ $t_{\text{қайн.}}^{\circ}C$ $25^{\circ}C$ да зичли- ги, $г \cdot см^{-3}$ Ҳосил бўлиш энтальпияси, $кЖ \text{ моль}^{-1}$	BrF -33 20 $-$ -77	BrF_3 9 126 $2,803(\text{қизил}$ рангли $\text{суюқлик})$ $-271,2$	BrF_5 -9 100 $3,19$ $-856,5$	
$t_{\text{суюқ.}}^{\circ}C$ $t_{\text{қайн.}}^{\circ}C$ Ҳосил бўлиш энтальпияси, $кЖ \text{ моль}^{-1}$	$BrCl$ -54 5 $14,64$	JCl_5 101 парчаланиб кетади $-88,70$		
	JF $-10^{\circ}C$ дан юқорида парчала- нади			
$t_{\text{суюқ.}}^{\circ}C$ $t_{\text{суюқ.}}^{\circ}C$	JCl $+27,2$ $+13,9$ $97,4$			
$t_{\text{суюқ.}}^{\circ}C$ $t_{\text{қайн.}}^{\circ}C$ Ҳосил бўлиш энтальпияси, $кЖ \text{ моль}^{-1}$	JBr 36 116 $10,29$			

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



Йод бромид KBr билан бирикиб $K[JBr_2]$ таркибли бирикма ҳосил қилади. III.4-жадвалда келтирилган фторли

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

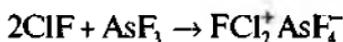


Булардан ташқари, таркибида учта галоген бўлган бирикмалар ҳам учрайди. Масалан, JBrCl^- таркибли полигалогенид ионда йод, бром ва хлор мавжуд. Икки галогендан иборат AX_n таркибли бирикмаларда одатда А—оғирроқ галоген, X—енгилроқ галоген, n эса $n \geq 1$ бўлиб, тоқ сондан иборат. Булардан учтасини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

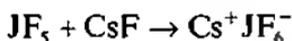
ClF_3 — хлор(III) фторид суюқлик, уни саноатда фтор билан хлорнинг ($200\text{—}300^\circ\text{C}$ да) бевосита бирикишидан ҳосил қилинади; агар ClF_3 мўл Cl_2 билан реакцияга киришса, бунинг натижасида газсимон ClF ҳосил бўлади. Уни **хлормонофторид** деб аталади. BrF_3 бром(III) фторид қизил рангли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

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

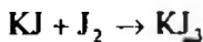
Яна катион ва анион сифатида *интергалогенид* ионлар ҳам учрайди. Галоген фторидлар (масалан ClF) билан AsF_3 орасида қуйидаги тенгламага мувофиқ реакция боради:



Иккинчи мисол тариқасида:



реакцияни келтирамиз. Қўнғир рангли трийодид ион I_3^- бирикмасини ҳосил қилиш учун KI нинг сувдаги эритмасида I_2 эритилади:



Бинобарин, I_3^- ион сувдаги муҳитда барқарор моддadir. Кўпчилик бундай ионлар сувда беқарор бўлади. Улар билан

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

Мисол: $\text{Cl}^-_{(\text{гидрат})} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}^-_{3(\text{гидрат})}$, $K \approx 0,2$

Йод эритмасининг электр токини ўтказишига сабаб:



тенгламанинг амалга ошиши деб топилган.

IV б о б

Д. И. МЕНДЕЛЕЕВ ДАВРИЙ СИСТЕМАСИНING VI ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VI.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ.

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

VI группадagi элементлар электрон тузилишлари жиҳатидан ўзаро ўхшаш элементларни қуйида келтирилган схема билан тасвирлаш мумкин. Бу схемада кислород ва олтингургурт тўлиқ ўхшашликка эга бўлган элементлар, ўзаро тўлиқсиз ўхшашликка эга бўлган селен, теллур ва полоний элементлари штрих чизиқлар билан бирлаштирилган, нуқталар билан фақат юқори оксидланиш даражадаги (яъни тавсифий валентликка эга бўлган) ўхшаш элементлар бирлаштирилган.

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

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

(np^4) электрон бор. Шунга мувофиқ, бу элементларнинг оксидланиш даражаси +6, +4 ва -2 бўлади. Кислороднинг оксидланиш даражаси -1, -2 ва фторли бирикма-ларда +2 га тенг.

Олтингурут, селен, теллур элементларининг гидрид-лари H_2S , H_2Se , H_2Te қайтарувчи моддалар бўлиб, улар-нинг бундай хоссалари H_2S дан H_2Te га ўтган сайин ку-чишиб боради.

IV.1-жадвалда VI группача элементларининг хоссалари кўрсатилган.

IV.1-жадвал

VI группача элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалар	${}_8O$	${}_{16}S$	${}_{34}Se$	${}_{52}Te$	${}_{84}Po$
Валент электронлар конфигурацияси	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Атомининг ковалент радиуси, нм	0,066	0,104	0,114	0,132	—
Атомининг металллик радиуси, нм	—	—	0,16	0,17	0,17
Θ^{2-} ионининг шартли радиуси, нм	0,136	0,182	0,193	0,211	—
Θ^{+6} нинг шартли радиуси, нм	—	0,029	0,035	0,056	—
Ионланиш энергияси I_1 , эВ	13,62	10,36	9,75	9,01	8,43
$\sum_{i=1}^4 I_i$, эВ	181,8	115,84	106,25	96,81	—
Ер қобиғидаги миқдори, фоизларда	47,2	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Суюқланиш температураси, °C	-218,75	118,9	220,4	452,0	254,0
Қайнаш температураси, °C	-182,97	444,6	684,8	1087,0	962,0
Нисбий электрман-фийликлари	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Зичлиги, $г \cdot см^{-3}$	1,27	2,06	4,82	6,25	9,3
$E^\circ (\Theta^+/\Theta^{2-})$, В	1,23	-0,51	-0,92	-1,143	-1,0

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

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

Бу элементларнинг $+6$ оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидлари H_2SO_4 , H_2SeO_4 , H_6TeO_6 таркибига эга. Бундан кўринадики, селендан теллурга ўтганда марказий ионнинг координацион сони 4 дан 6 га қадар ўзгаради.

Бунинг сабаби ионларнинг радиуси $S^{+6}-Se^{+6}-Te^{+6}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин катталашиб боришидир. H_2SO_4 ва H_2SeO_4 кучли кислоталар. Селенат кислота сульфат кислотага қараганда бир оз кучсиз кислота ҳисобланади: теллурат кислота H_6TeO_6 буларга қараганда янада кучсиз, чунки Te^{+6} ионининг радиуси S^{+6} ва Se^{+6} ионларининг радиусларидан бирмунча катта. SO_3 , SeO_3 , TeO_3 таркибли оксидлар кучли оксидловчилар қаторига киради. Уларнинг оксидлаш хусусияти сульфат кислотадан теллурат кислотага ўтган сари кучайиб боради. Мазкур элементларнинг оксидланиш даражалари $+4$ ҳолатларига мувофиқ келадиган гидроксидларнинг умумий формуласи H_2EO_3 бўлиб, улар ўртача кучдаги кислоталардир (H_2SO_3 , H_2SeO_3 , H_2TeO_3); сульфит кислота H_2SO_3 дан теллуриг кислота H_2TeO_3 га ўтган сари бу моддаларнинг кислотали хоссалари заифлашиб боради: ҳатто теллуриг кислота амфотерлик хоссасини ҳам намоён қилади; унинг қайтариш хоссаси ҳам кучсиз ифодаланган. H_2SO_3 кучли қайтарувчи бўлган ҳолда H_2TeO_3 оксидловчидир.

VI Б группачанинг элементлари хром, молибден, вольфрам ўз бирикмаларида $+2$ дан $+6$ га қадар оксидланиш даражасини намоён қилади, улар кўпинча $+6$ оксидланиш даражасида бўлади. Хромнинг $+3$ ҳолатдаги бирикмалари ҳам кўп учрайди. Бу элементларнинг гидроксидлари H_2EO_4 кислоталар қаторига киради. $H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4$

қаторида чапдан ўнгга ўтган сари гидроксидларнинг кислоталик хоссалари камайиб боради.

Хром, молибден, вольфрам бир қанча изополибирик-малар ҳосил қилади. Масалан, бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$, бунга мисол була олади. Хромат кислота H_2CrO_4 , бихромат кислота $H_2Cr_2O_7$ ва уларнинг тузлари кучли оксидловчилардир. $Cr^{+6}-Mo^{+6}-W^{+6}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари улар бирикмаларининг барқарорлиги ортади ва оксидловчилик хоссалари заифлашади.

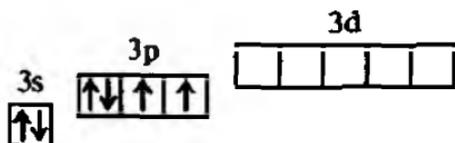
$H_2CrO_4-H_2MoO_4-H_2WO_4$ қаторида кислоталарнинг кучи тезда камайиб кетади.

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

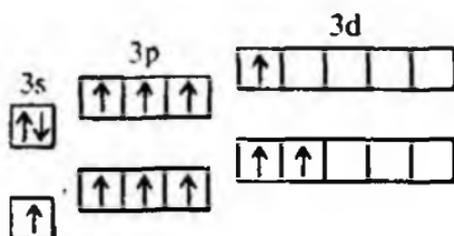
IV.2. VI A ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ БАЪЗИ ХОССАЛАРИ

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

Олтингурут атомларида электронларнинг орбиталларга жойланишини куйидагича тавсифлаш мумкин:

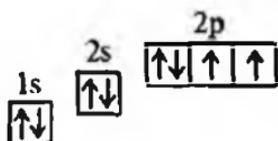


Бу схемадан кўриниб турибдики, олтингурут атомида иккита тоқ (жуфтлашмаган) электрон мавжуд. Ҳақиқатан ҳам олтингурут учун оксидланиш даражаси иккига тенг бўладиган бирикмалари (масалан, водород сульфид H_2S) маълум. Олтингурут атомининг учинчи энергетик поғонасида буш d -орбиталлар бўлгани сабабли жуфтлашган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



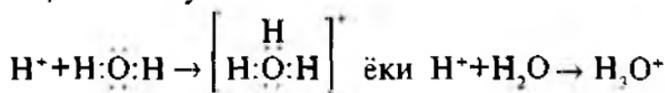
Шу сабабдан олтингугурт(IV) оксид SO_2 ва олтингугурт(VI) оксид SO_3 каби бирикмаларда олтингугуртнинг оксидланиш даражаси +4 ва +6 бўлади.

Кислород атомида электронларнинг орбиталларга жойланиши қуйидагича бўлади:



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

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



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

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

Атомларнинг валентлик имкониятлари фақат боғ ҳосил қилишда жуфтлашган электронлар сони билангина эмас, балки бошқа элемент атом орбиталларига ўтишга қобил бўлган ниқсимланмаган электрон жуфтлари сонига ҳам боғлиқдир.

Валентликни айна атомнинг бошқа атомлар билан боғланиш сонлари орқали ўлчаш қабул қилинганлиги сабабли юқорида келтирилган таъриф фақат ковалент боғланишли бирикмалар учун ўз кучини сақлаб қолади; лекин ионлардан тузилган бирикмаларда ионлараро боғланишлар сони валентлик бирликларига мувофиқ келмайди.

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

IV.2.1. Кислород

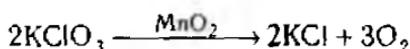
Белгиси O, Z=8; атом массаси 15,9994; атом тузилиши $K 2s^2 2p^4$.

Табиатда тарқалиши. Кислород табиатда эркин ва бирикмалар ҳолида учрайди. Ҳавода ҳажм жиҳатидан 20,9 фоиз, масса жиҳатидан 23,2 фоиз кислород бор. Ер қобиғида кислороднинг масса миқдори (денғиз суви ва ҳавода) 47,2 фоизга тенг. Кислород Ер қобиғида энг кўп тарқалган элемент ҳисобланади. У уч изотопдан ташкил топган: $^{16}_8\text{O}$ (99,769), $^{17}_8\text{O}$ (0,037) ва $^{18}_8\text{O}$ (0,204). Унинг жуда қисқа вақт яшайдиган изотоплари $^{14}_8\text{O}$, $^{15}_8\text{O}$, $^{19}_8\text{O}$ сунъий равишда ҳосил қилинган.

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

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

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



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

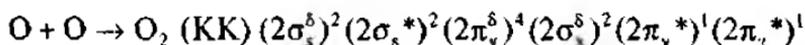
Кўпинча лаборатория мақсадлари учун пўлат баллондаги ($15 \cdot 10^3$ кПа босими остида) кислороддан фойдаланилади.

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

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

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

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



Кислород молекуласи ниҳоятда барқарор, унинг диссоциланиш энергияси $492,33$ кЖ \cdot моль $^{-1}$ га тенг. Кислород молекулалари 1500°C дан бошлаб атомларга ажрала бошлайди. 3000°C да диссоциланиш даражаси 5 фоизга этади. Кислород молекуласи кутбсиз, у -183°C да суюқланади, $-218,9^\circ\text{C}$ да қотади, сувда оз эрийди (0°C да 100 ҳажм сувда 5 ҳажм кислород эрийди).

Кислороднинг аллотропик шакл кўриниши озондир. Паст температурада кислород молекулалари ўзаро димерланиб O_2 ҳосил қилади; у магнитга тортилмайди, диамагнит модда.

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

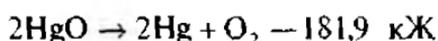
Ёниш — иссиқлик ва ёруғлик чиқариш билан борадиган шиддатли оксидланиш жараёнидир. Одатда ёнадиган моддани ёнишдан аввал **алангаланиш температурасига** қадар қиздирилади. Турли моддаларнинг алангаланиш температуралари турлича бўлади: масалан, оқ фосфор ҳавода тахминан $50\text{ }^\circ\text{C}$ да, ёғоч $270\text{ }^\circ\text{C}$ да, кўмир $350\text{ }^\circ\text{C}$ да ёниб кетади; газ ҳолатидаги водород билан газ ҳолатидаги кислород аралашмаси $700\text{ }^\circ\text{C}$ га яқин температурада портлайди, магний қарийб $800\text{ }^\circ\text{C}$ да алангаланаяди.

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

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

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

Катта даврларнинг ўрта қисмларидаги *d*-элементлар ўз оксидларида ўзгарувчан валентлик намоён қилади. Оксиднинг ҳосил бўлиш энтальпияси қанчалик катта бўлса, у шунчалик барқарор бўлади, масалан, ишқорий металлларнинг ва ишқорий-ер металллар оксидларининг ҳосил бўлиш энтальпияси қийматлари жуда катта бўлганидан улар жуда барқарор моддалардир; лекин ҳосил бўлиш энтальпияси кичик бўлган симоб(II) оксид эса озгина қиздирилганда симоб билан кислородга ажрала бошлайди:



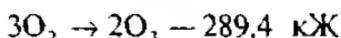
Кислороднинг аҳамияти. Атмосфера кислороди тирик организмлар ҳаёти учун, жумладан инсон ҳаёти учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга, чунки қон таркибидаги органик моддаларнинг оксидланиши натижасида ҳаётий жараёнлар учун энг зарур бўлган иссиқлик ажралиб чиқади. Катта ёшдаги киши нафас олганда бир кунда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

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

IV.2.2. Озон O_3

1840 йилда проф. Шенбейн электростатик машина ишлаётган вақтида ёқимсиз ҳид пайдо бўлганини пайқайди. Шу ҳидга сабабчи газ озон (O_3) эканлиги аниқланди («озон» сўзи юнонча «ҳидли» сўздан олинган).

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



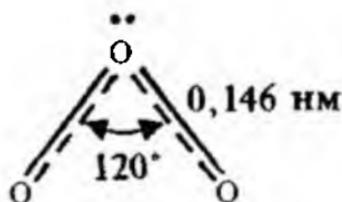
Умуман озон атомар кислород ҳосил бўладиган жараёнларда (пероксидлар парчаланганда, сув радиолизга учраганда ва бошқа ҳолларда) ҳосил бўлади.

Атмосферада озон ҳосил бўлишида Қуёшдан келаётган ҳаёт учун зарарли ультрабинафша нурлар ушланиб қолади: ҳосил бўлган озон инфрақизил нурларни ютиб, Ер қобиғини совиб кегишдан сақлайди. Бинобарин, атмосферада озон қаватининг бўлиши Ердаги ҳаёт учун катта хавфни бартараф этади.

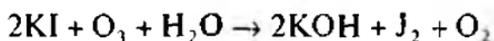
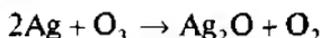
Лабораторияда ва техникада озон олиш учун **озонаторлардан** фойдаланилади.

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

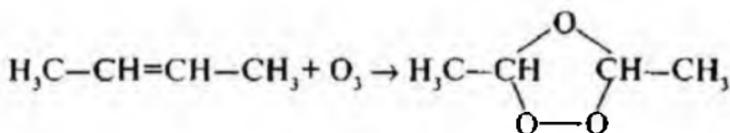
Озон одатдаги температурада ҳаворанг тусли газ, унинг қотиш ва қайнаш температуралари кислородникидан юқори; озон — 112 °С да қайнайди ва —192,5 °С да қотади. Озон сувда яхши эрийди (100 л сувда 0 °С да 45 л га яқин). Озон ҳар қандай агрегат ҳолатда ҳам зарба таъсиридан портлайди. Озон молекуласи беқарор,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



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



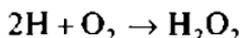
Резинанинг озон таъсирида емирилиши **озонидлар** номи мураккаб моддаларнинг ҳосил бўлишидан келиб чиқади, чунки таркибида кўш боғ бўлган органик моддага озон таъсир этганда озон молекуласи ўша модда молекуласининг кўш боғига келиб бирикади:



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

IV.2.3. Водород пероксид

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



Водород пероксид H_2O_2 ни 1818 йилда Тенар кашф этган.

Бу модда табиатда кўп хил моддаларнинг ҳаво кислороди таъсирида оксидланиши вақтида кўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Водород ёнганда ҳам иккита OH радикалининг ўзаро бирикиши натижасида қисман водород пероксид ҳосил бўлади. Ёнаётган водород алангасини муз сиртига юбориш билан водород пероксид ҳосил бўлишини тажрибада кузатиш мумкин.

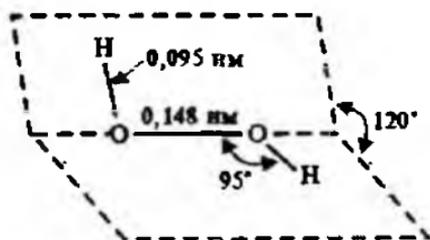
Водород пероксиднинг хоссалари. Тоza водород пероксид шаффоф, рангсиз (аммо қалин қавати ҳаворангли) суюқликдир. Унинг физик константалари қуйидаги жадвалда келтирилган:

Формуласи	Солиш-тирма массаси, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Қотиш температураси, $^{\circ}\text{C}$	Қайнаш температураси			
			3,7 кПа да	4,8 кПа да	6,1 кПа да	101,325 кПа да
H_2O_2	1,471	0,46	69,7	74,7	80,2	155,5 (экстра-поляция)

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

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

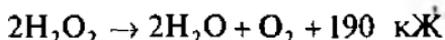
Водород пероксидда O—O атомлар орасидаги масофа 0,148 нм га O—H атомлар орасидаги масофа эса 0,095 нм га тенг.



Водород пероксиднинг электрон тузилиш формуласи $H : O : O : H$ шаклида

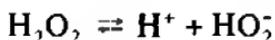
ёзилиши мумкин. Водород пероксиднинг тузилиш формуласи $H-O-O-H$ дир.

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



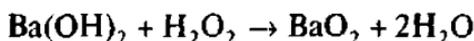
Водород пероксиднинг сувдаги эритмалари анча барқарор бўлади. Одатда водород пероксиднинг 3% ли ва 30% ли эритмаларини сотиб олиш мумкин. Унинг 30% ли эритмаси **пергидрол** деб аталади. Паст босимда H_2O_2 нинг 90% га қадар концентрланган эритмалари олинади. Бу эритма совитилганда водород пероксиднинг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

Водород пероксид эритмаларда диссоциланади:

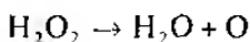


У кучсиз кислотади. Унинг диссоциланиш константаси $1,6 \cdot 10^{-12}$ га тенг.

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



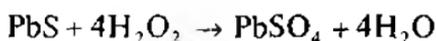
Водород пероксид оксидловчилик ва қайтарувчилик хоссаларини намоён қилади. Унинг оксидлаш хоссаи қуйидаги реакцияга асосланган:



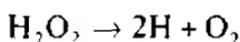
Ҳосил бўлган атомар кислород ўзига 2 электрон бириктириб олиб, моддаларни оксидлайди. Масалан, KI водород пероксид таъсиридан I_2 га қадар оксидланади:



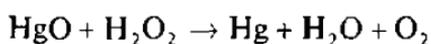
Водород пероксид (ҳатто унинг 65% ли эритмаси) таъсир эттирилган қоғоз, қипиқ ва бошқа ёнувчи материаллар ўз-ўзидан алангаланиб кетади. Қора тусли қўрғошин сульфид водород пероксид эритмаси таъсиридан оқ рангли қўрғошин сульфатга айланади:



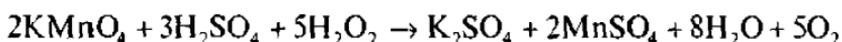
Водород пероксиднинг қайтарувчи сифатидаги хоссаларини изоҳлашда унинг ҳар қайси молекуласи иккита водород атомига ва битта кислород молекуласига ажралади деб тасаввур қиламиз:



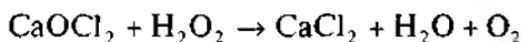
Бу реакцияда ҳосил бўлган иккита атомар водород ўзидан 2 та электрон бериб бошқа моддаларни қайтаради. Масалан, симоб(II) оксид водород пероксид билан қуйидагича реакцияга киришади:



Шунингдек, калий перманганат ҳам водород пероксид таъсирида қайтарилади:



Учинчи мисол тариқасида водород пероксид билан хлорли оҳақ орасида борадиган реакция тенгламасини келтирамиз:



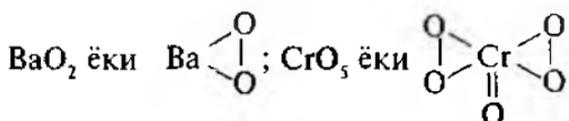
Кимё лабораторияларида бу реакция Кипп аппаратида ўтказилади ва бундан кислород олиш учун фойдаланилади.

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

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

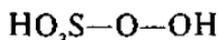
Реактив двигателларда ва сув ости кемаларда бензин, спирт каби ёнилғиларни ёндириш учун водород пероксиднинг 85—100% ли эритмалари оксидловчи сифатида қўлланилади. Водород пероксид торпедаларда ҳам ҳаракатга келтирувчи модда сифатида ишлатилади.

Пероксокислоталар. Юқорида биз металл пероксидлар водород пероксиднинг ҳосилалари эканлигини кўриб ўтган эдик, уларнинг молекулаларида худди H_2O_2 да бўлгани каби кислород атомлари орасида **пероксо-боғ** бор; масалан:

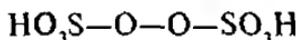


Пероксо-боғлар фақат металлларда эмас, балки металл-мас бирикмаларида ҳам учрайди, масалан, Cl_2O_8 нинг тузилиши $O_3Cl-O-O-ClO_3$ дан иборат.

Водород пероксиднинг водород атомлари кислоталарнинг водородли қолдиқларига алмашинганида **пероксо-кислоталар** ҳосил бўлади. Масалан, агар H_2O_2 даги бир водород атоми сульфат кислотанинг водородли қолдиғи HSO_3^- га алмашинса, Каро кислотаси деб аталадиган пероксокислота H_2SO_5 келиб чиқади.

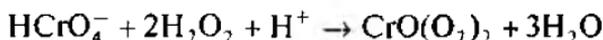


Агар H_2O_2 даги иккала водород атоми HSO_3^- га алмашинса, у ҳолда пероксосульфат кислота $H_2S_2O_8$ формуласини тушунишга имкон пайдо бўлади:



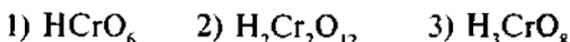
Пероксокислоталар ва уларнинг тузлари кимё лабораторияларида кучли оксидловчилар сифатида ишлатилади.

Хром пероксид CrO_5 зангори тусли модда. Беқарор. Эфир ёрдамида экстракция қилинади. У қуйидаги реакция асосида олинади:

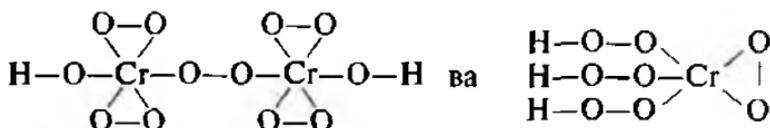


Унга мувофиқ келадиган хром пероксокислоталарнинг сони 3 та.

Уларнинг формулаларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Иккинча ва учинчи кислоталарнинг тузилиш формулалари қуйидагича ёзилади:



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

Пероксокислоталарнинг тузилиши ҳақидаги назария Бриташвили томонидан таклиф қилинган.

IV.3. ОЛТИНГУГУРТ

Белгиси S. $Z=16$, нисбий атом массаси 32,064; атомнинг электрон конфигурацияси $\text{KL } 3s^2 3p^4$; табиий изотопларининг масса сонлари: 32; 34; 36. Олтингугурт қадимдан маълум элемент.

Табиатда учраши. Олтингугурт табиатда эркин (туғма олтингугурт) ҳолида ва бирикмалар (сульфидлар ва сульфатлар) ҳолида учрайди. Энг муҳим сульфид рудалар (уларнинг кўринишларига қараб) **колчеданлар** ва **металл ялтироқлар** номи билан юритилади. Булар қаторига темир колчедани FeS_2 (уни пирит ва олтингугурт колчедани деб ҳам юритилади), рух ялтироғи ZnS , қўрғошин ялтироғи PbS , мис колчедани CuFeS_2 , мис ялтироғи Cu_2S киради. Ер юзининг кўп жойида (Италия, Португалия, МДХ, Норвегия ва бошқа жойларда) учрайдиган пирит FeS_2 техникада сульфат кислота ишлаб чиқариш учун катта аҳамиятга эга.

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

Табиатда олтингургуртнинг қуйидаги барқарор изотоплари учрайди: 95,02% $^{32}_{16}\text{S}$, 0,75% $^{33}_{16}\text{S}$, 4,21% $^{34}_{16}\text{S}$, 0,02% $^{36}_{16}\text{S}$.

Олиниши. Олтингургурт табиий манбалардан олишда унинг қандай ҳолатда эканлигини, конни қуршаб турган шароит ҳисобга олинади. Агар кон у қадар чуқур бўлмаса, олтингургурт худди тошкўмир каби шахта усулида қазиб чиқарилади. Кўпинча туғма олтингургуртда ҳар хил тоғ жинслари, гипс ва тупроқ аралашган бўлади. Шу сабабли, аввал, уни суюқлантириб қўшимчалардан қисман тозаланади. Италияда арзон кўмир камлигидан, олтингургуртни суюқлантиришда унинг бир қисми ёндирилади.

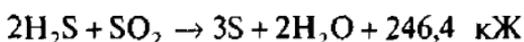
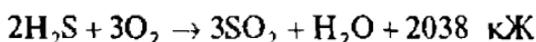
Олтингургуртни янада яхшироқ тозалаш учун уни махсус печь ва реторталарда қиздирилади ва унинг буғлари печь ёнидаги катта хоналарга ўтказилади, бу ерда совитилганда у 110°C дан паст температурада сариқ рангли майин кукун — олтингургурт гули кўринишида деворларга ўтириб қолади.

Таёқчасимон олтингургурт олиш учун тоза суюқ олтингургурт махсус қолипларда совитилади.

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

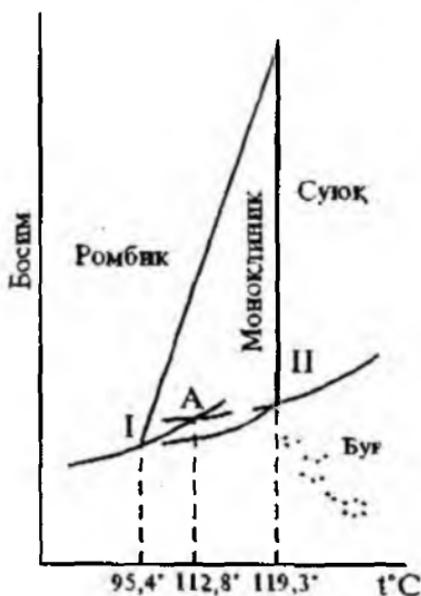
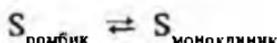
АҚШ да олтингургурт Г. Фраш усулига мувофиқ, чуқурликка ўта иситилган ($160\text{—}170^\circ\text{C}$ ли) сув буғи юбориб олтингургуртни ер остида суюқлантирилади-да, сиқилган ҳаво кучи билан суюқ олтингургурт ер сиртига ҳайдаб чиқарилади.

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



Физик хоссалари. Олтингургуртнинг кристалл ҳолатдаги аллотропик модификацияларидан энг муҳими иккита: ромбик ёки октаэдрик олтингургурт (α -олтингургурт) ва моноклиник ёки призматик олтингургурт (β -олтингургурт).

Табиатда учрайдиган ромбик олтингургуртнинг солиштирма массаси $2,07 \text{ t}_{\text{суёқ}}$ $112,8^\circ\text{C}$. Ромбик олтингургурт $95,5^\circ\text{C}$ дан паст температурадагина барқарор бўлади, $95,5^\circ\text{C}$ дан юқорида моноклиник олтингургурт барқарордир. Моноклиник олтингургурт призма шаклидаги тиниқ кристаллардан иборат бўлиб, унинг солиштирма массаси $1,96 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $t_{\text{суёқланиш}} - 119,3^\circ\text{C}$. Ромбик олтингургуртни, масалан, 100°C да узоқ вақт тутиб турилса, у моноклиник олтингургуртга айланади. $95,5^\circ\text{C}$ да моноклиник олтингургурт билан ромбик олтингургурт мувозанат ҳолатида бўлади:



IV.1-расм. Олтингургуртнинг ҳолат диаграммаси.

Бу температура ромбик ва моноклиник олтингургуртларнинг **бир-бирига айланиш температурасидир**. Ромбик олтингургурт моноклиник олтингургуртга айланганда унинг ҳажми ортади. Агар мувозанат ҳолатида турган олтингургуртга босим таъсир этирилса, Ле Шателье принципига мувофиқ модификацияларнинг бир-бирига айланиш температураси кўтарилади. Босим $101,325 \text{ кПа}$ дан оширилганда модификацияларнинг бир-бирига айланиш температураси $0,05^\circ\text{C}$ га кўтарилади.

Олтингургурт ҳолатларини турли босим ва турли

температураларда ўрганиш натижасида олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси (IV.1-расм) тузилган. Бу диаграммда абсциссалар ўқига буг босими қўйилган. Олтингугуртнинг ҳолат диаграммаси тўрт соҳадан иборат: ромбик, моноклиник, суюқ гугурт ва газ ҳолатдаги олтингугурт соҳалари. Диаграммадаги I нуқта ромбик олтингугуртнинг моноклиник олтингугуртга ўтиш нуқтасини кўрсатади. A нуқта 112,8 °C га мувофиқ келади; II нуқта эса 119,3 °C га тўғри келади.

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

Ромбик ва қисман моноклиник олтингугурт саккиз бурчакли ҳалқасимон S_8 молекулалардан тузилган. Ҳар қайси бурчак 107,5 °C га тенг; S—S боғланиш масофаси 0,204 нм.

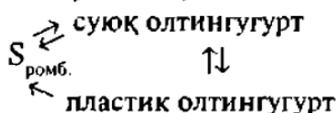
Ундан ташқари олтингугурт атомларидан иборат узун очик занжирлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Олтингугурт тез қиздирилса, у 112,8 °C да суюқланади ва унинг ҳажми тахминан 15 фоиз катталашади. Олтингугурт ўзининг суюқланиш температурасида сариқ рангли ҳаракатчан суюқлик (S_λ) дир. Агар суюқ олтингугуртнинг қизидирилиши давом этаверса, 160 °C га етганда у кўнғир тусга ўтиб, қовушқоқ бўлиб қолади (S_μ), чунки 160 °C га борганда саккиз бурчакли ёпиқ занжирлар узилиб, уларнинг ўрнини очик занжирлар эгаллай бошлайди. Очик занжирларнинг чеккаларидаги атомлар ёруғлик нуруни яхши ютади; шу сабабли сариқ ранг кўнғир рангга ўтади; узун очик занжирлар бир-бири билан чаплашиб кетади, шунинг учун суюқ олтингугуртнинг қовушқоқлиги ортади.

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

Олтингугурт буғи 448 °C дан бир оз юқори температураларда асосан S_8 , қисман S_6 молекулаларидан иборат. Температура кўтарилганда S_4 ва S_2 молекулалари ҳосил бўлади. Фақат жуда юқори температурадагина S_2 молекулалари S атомларига ажралади. Ажралиш даражаси 1727 °C да 3,7% га, 2727 °C да 72,6% га етади.

Агар 448 °С гача қиздирилган суюқ олтингургуртни сувуқ сувга ағдарилса, олтингургуртнинг беқарор модификацияси «пластик» олтингургурт ҳосил бўлади; у худди резина каби чўзилади; у толасимон тузилишга эга; «пластик олтингургурт» CS_2 да оз эрийди. Унинг солиштирма массаси 1,92. Уни ўта совитилган суюқлик деб қараш мумкин. Пластик олтингургурт аста-секин ромбик олтингургуртга айланади; схематик равишда бу ҳодисаларни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Бу ҳодиса модданинг монотроп ўзгаришларига мисол бўла олади. Монотроп ўзгаришларда аллотропик модификациялардан бири беқарор бўлиб, барқарор модификацияга ўтишга интилади.

Олтингургурт сувда жуда оз эрийди; лекин органик эритувчиларда, масалан, CS_2 да, толуолда олтингургуртнинг турли модификациялари турлича эрийди. Агар толуолда эриган олтингургурт 95,6 °С дан юқорироқ температурада кристалланса, моноклиник олтингургурт кристаллари ажралиб чиқади.

Олтингургурт яна коллоид ҳолатда ҳам бўла олади. Масалан, агар олтингургуртнинг спиртдаги эритмаси сувга қуйилса, коллоид олтингургурт ҳосил бўлади. Коллоид олтингургурт, асосан, аморф олтингургуртдан иборат.

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



Бу реакция натижасида олтингургуртнинг ниҳоятда майда суспензияси ҳосил бўлади.

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

Олтингургуртнинг нисбий электрманфийлиги 2,5. Олтингургурт инерт газлардан ва Pt, Au лардан ташқари, деярли барча элементлар билан бирикмалар ҳосил қилади.

Лекин олтингургуртнинг реакция қобилияти одатдаги температурада у қадар юқори эмас; унинг ҳавода алангаланиш температураси 250 °С га яқин. Хона шароитида у ишқорий металллар, мис, кумуш ва симоб билан реакцияга киришади. Олтингургурт хлор билан реакцияга киришиши учун уни суюқланиш температурасига қадар қиздириш керак. Водород билан олтингургуртнинг бирикиши учун 400 °С дан юқорироқ температура талаб қилинади.

Агар, олтингургуртнинг CS₂ даги эритмасига мис кукуни ташланса, қора тусли мис сульфид CuS ҳосил бўлади, иссиқлик ажралиб чиқади. Олтингургурт буғига мис сим киритилса, симнинг усти мис(I) сульфид Cu₂S билан қопланиб қолади. Агар олтингургурт билан симобни ҳовончада эзгиланса, қора тусли симоб сульфид HgS ҳосил бўлади. Олтингургурт ишқорий металллар билан аралаштирилганда портлаш юз беради. Олтингургурт билан темир аралашмасининг бирон қисми қиздирилса:



реакциядан ажралиб чиқадиган иссиқлик ҳисобига аралашманинг ҳаммаси чўгга айланади. Умуман, олтингургуртнинг металллар билан бирикиши экзотермик реакциялар жумласига киради.

Олтингургурт ишқор билар қиздирилганда қуйидаги реакция рўй беради:



Ҳосил бўлган суюқлик қишлоқ хўжалик зараркунандарига қарши курашишда ишлатилади.

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

Олтингургурт сода билан қиздирилиб, суюқлантирилгандан кейин сувга қорилса «**олтингургурт жигари**» номли аралашма ҳосил бўлади. Бу аралашма кунни қайта ишлашда теридан жун тўқиш учун қўлланилади.

Олтингургурт жуда кўп миқдорда табиий каучукни вулконлашда қўлланилади. Вулконлаш жараёнининг моҳияти

шундаки, каучук ҳавосиз жойда олтингургурт ва бошқа моддалар иштирокида қиздирилади; шу вақтда каучук молекулалари —С—S—С— турдаги боғланишлар («куприклар») воситасида ўзаро боғланади («тикилади»). Шундай қилиб, каучукдан резина ҳосил бўлади. Вулқонлаш 100—150 °С да олиб борилади. Олтингургуртнинг оз ёки кўп қўшилишига қараб «майин» ёки «қаттиқ» маҳсулот (масалан, қаттиқ эбонит) ҳосил бўлади.

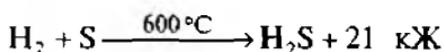
Олтингургурт «қора порох» тайёрлашда, мушакбозлик учун зарур маҳсулотлар тайёрлашда, тиббиётда, қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда ҳам ишлатилади.

Муборак табиий газни қайта ишлаш заводида табиий газдан соф олтингургурт ажратиб олинади. Чирчиқ капролактама заводида табиий газ таркибидаги моддалардан олинган олтингургуртдан сульфат кислота ишлаб чиқарилади.

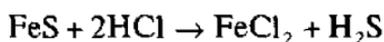
IV.3.1. Водород сульфид

Табиатда водород сульфид баъзи шифобахш минерал сув манбаларида (Мацеста, Пятигорск, Жарқўрғон) ва оз миқдорда вулқон газлари таркибида учрайди. Жуда кўп жойлардан водород сульфид чиқиб туради, лекин у тезда оксидланиб олтингургуртга айланади.

Юқори температурада водород билан олтингургуртни бириктириб ҳам водород сульфидни синтез қилиш мумкин:



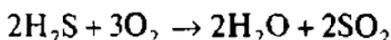
Лабораторияда H_2S олиш учун металл сульфидларига HCl ёки H_2SO_4 нинг суюлтирилган эритмалари таъсир эттирилади:



Водород сульфид одатда Кипп аппаратида олинади.

Водород сульфид H_2S — рангсиз, жуда заҳарли газ. Унинг ҳиди худди палағда тухум ҳидига ўхшайди. Унинг музлаш температураси —83,6 °С, —60,75 °С да суюқланади. Суюқ ҳолатдаги H_2S амалда электр токини утказмайди.

Каттик қиздирилган H_2S водород ва олтингургуртга аж-
ралади. H_2S ҳавода ёнади:



Агар ҳавода ёниб турган H_2S алангаси совуқ сиртга
йўналтирилса, ёниш натижасида ҳосил бўлаётган олтин-
гургурт идиш деворига утиради:

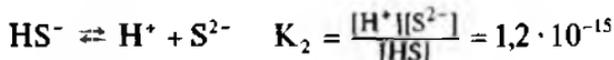
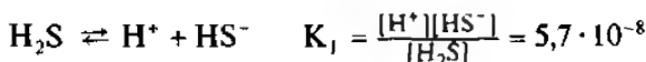


Водород сульфид кучли қайтарувчи.

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

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

Сульфид кислота икки негизли кислотади:



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

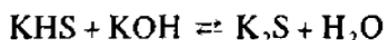
Водород сульфид учун K_2 кичик қийматга эга бўлгани
сабабли ионлардан иборат бўлган сульфидларнинг сувда-
ги эритмаларида асосан HS^- ионлар мавжуддир.

Водород сульфид асос ва туз эритмаларига юборилган-
да металл сульфидлар ҳосил бўлади. Сувда эримайдиган
сульфидлар тегишли тузларнинг эритмаларидан H_2S ўтка-
зиш йўли билан чўкма ҳолида ҳосил қилинади.

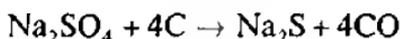
Калий гидроксид эритмаси водород сульфид билан
тўйинтирилганда аввал калий гидросульфид ҳосил бўлади:



Эритмага яна ишқор қўшилганда (ишқор мўл миқдор-
да бўлганда) калий сульфид ҳосил бўлади:

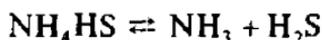


Натрий сульфид табиатда учрайдиган натрий сульфатни кўмир ёрдамида қайтариш йўли билан олинади:



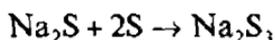
Техникада натрий сульфид ана шу усулда тайёрланади. Na_2S ҳам, K_2S ҳам сувдаги эритмаларда кучли ишқорий реакция намён қилади.

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



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

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



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

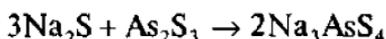
Масалан, рух сульфид ZnS (оқ рангли) сувда эримади, лекин HCl нинг суюлтирилган эритмасида эрийди; CuS , PbS , HgS лар эса сувда ҳам, HCl нинг суюлтирилган эритмасида ҳам эримади.

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

Баъзи металлларнинг сульфидлари тўлиқ гидролизга учрайди. Масалан, хром сульфид Cr_2S_3 сувда қуйидагича гидролизланади:

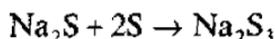
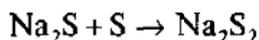


Асосли сульфидлар кислотали ва амфотер гидроксидлари хусусиятга эга бўлган металллар сульфидлари билан узаро таъсирлашиб туютузлар ҳосил қилади:

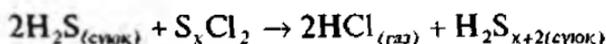


IV.3.2. Сульфанлар

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

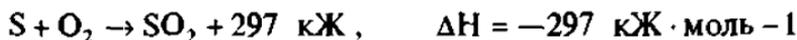


H_2S_2 ни водород пероксид каби тузилган деб қараш мумкин: $\text{H}-\text{S}-\text{S}-\text{H}$ га $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ўхшайди. Юқори сульфидларни қуйидаги реакцияга ўхшаш йўллар билан ҳосил қилиш мумкин:

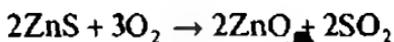


IV.3.3. Олтингургуртнинг кислородли бирикмалари

Олтингургуртнинг учта кислородли бирикмаси олинган. Булар S_2O , SO_2 ва SO_3 . Сульфит ангидрид SO_2 ҳавода олтингургурт ёндирилганда ҳосил бўлади.

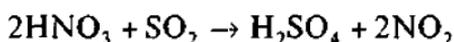


Техникада SO_2 металл сульфидларни қуйдириш натижа-сида ҳосил қилинади:

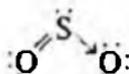


Лабораторияда SO_2 олиш учун мисга концентранган H_2SO_4 таъсир этирилади.

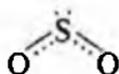
Сульфид ангидрид SO_2 рангсиз, ўткир ҳидли заҳарли газ. 1 л сувда 0°C да 80 л SO_2 эрийди. Унинг критик температураси жуда юқори (157°C) бўлгани учун уни босим остида суюқликка айлантириш мумкин. Суюқ SO_2 100 кПа босимда -10°C да қайнайди ва $-72,5^\circ\text{C}$ да қотади, у кучли қайтарувчидир, у ҳатто нитрат кислотани ҳам қайтаради:



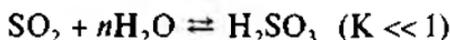
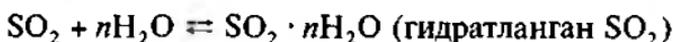
Суюқ SO_2 буғланганда иссиқлик ютилади (муҳит -50°C гача совийди). Шунинг учун суюқ SO_2 совитгич мосламаларда қўлланилади. Суюқ SO_2 нинг диэлектрик константаси $\epsilon = 20$ га тенг. У баъзи моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Бу ҳолни қуйидаги тарзда ёзамиз:



Лекин бу молекуладаги иккала кислород атомининг олтингугурт билан боғланиш энергияси, боғлар орасидаги масофалари ҳам бир хил бўлиши (кислород атомлари бири-биридан фарқ қилмайди) бу молекуладаги ҳолатни делокаллашган боғланиш воситасида акс эттириш тўғри бўлади:



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

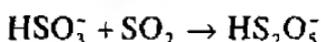
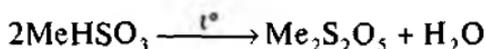


Бу кислотанинг диссоциланиш константасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

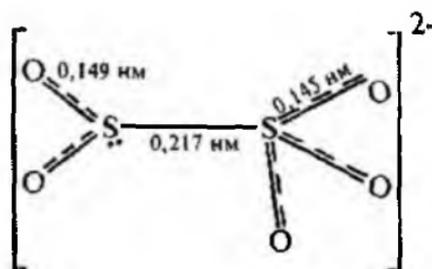
$$K_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2 \text{ нинг умумий миқдори}] - [\text{HSO}_3^-][\text{SO}_3^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

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

Бисульфитлар қиздиришга чидамсиз, хатто сувли эритмада **пиросульфитларга** айланади:



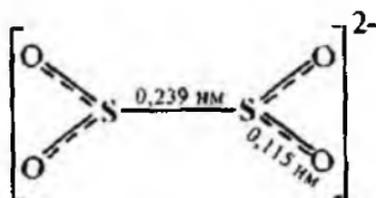
Дисульфит (пиросульфит ёки «метабисульфит») аниони носимметрик тузилишга эга:



Сульфитларни рух кукуни билан қайтарилганда **дитионатлар** ҳосил бўлади:

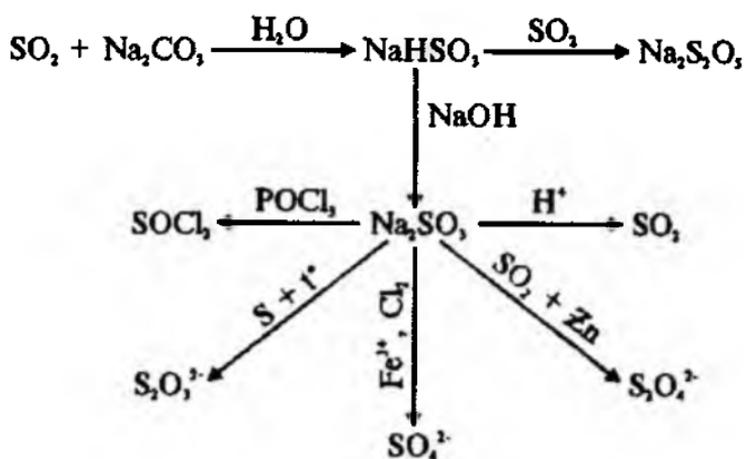


Ионнинг тузилиши:

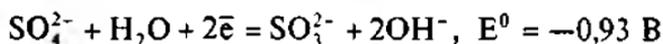
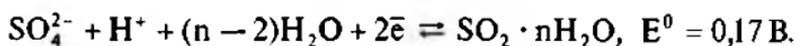


Бу ион жуда кучли қайтарувчи.

Сульфитларга хос жараёнларни қуйидаги схема тарзида ифодалаш мумкин:

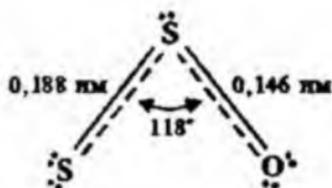


SO_2 эритмалари ва сульфитлар қайтарувчилар сифатида ишлатилади, чунки:



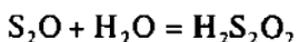
Сульфит ангидрид оқартирувчи ва дезинфекцияловчи восита сифатида, консерва саноатида, асосан, сульфат кислота ишлаб чиқаришда ишлатилади. SO_2 ўсимликлар ўсишига зарар кўрсатади, чунки у ўсимликдаги хлорофилл моддасини парчалайди.

Олтингугурт (I) оксид S_2O нинг фазовий тузилиши қуйидагичадир:



Унинг учун $\mu = 0,49$ Кл.м., $\Delta H_f^0 = -96$ кЖ · моль⁻¹, — 196 °С да зарғалдоқ рангли кристалл моддага айланади. Координацион бирикмаларда, масалан $\{\text{JrS}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{P} - \text{CH}_2 -)_2]_2\}\text{JO}_3$ да бидентант лиганд ($-\text{S} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}} -$) сифатида қатнашади.

S_2O сариқ рангли, сув билан яхши аралашадиган газ, унинг сув билан реакция тенгламасини қуйидагича ёзиш мумкин:



$H_2S_2O_2$ — тиосульфит кислота. Уни бир кислород атоми олтингугурт атомига алмашинган сульфит кислота деб қараш мумкин, лекин бу кислотанинг ўзи ҳам, тузлари ҳам эркин ҳолатда ажратиб олинган эмас. У ниҳоятда кучсиз кислота бўлиб, осонгина парчланади:



IV.3.4. Сульфат ангидрид

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

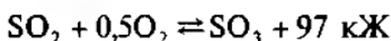


Сульфит ангидриднинг кислород билан бирикиш реакцияси тезлиги $400^{\circ}C$ да ҳам жуда кичик қийматга эга. Бу реакцияни тезлаштириш учун катализатор (платиналанган асбест, ванадий(V) оксид V_2O_5) қўлланилади. Бу реакциянинг мувозанат константаси:

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2 [O_2]}$$

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

SO_3 нинг ҳосил бўлиш реакция тенгламасини:



шаклида ёзиб, мувозанат константасини газларнинг парциал босимлари орқали ифодаласак:

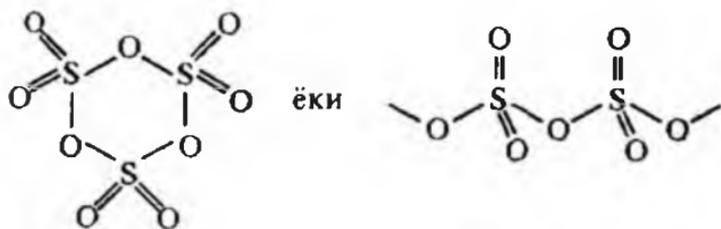
$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \sqrt{P_{O_2}}} \text{ ёки } \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2}} = K_p \cdot P_{O_2}$$

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

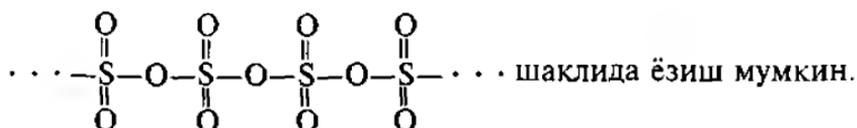
Юқоридаги ифодадан SO_3 парциал босимининг SO_2 парциал босимига нисбати, яъни реакция унумини ифодаловчи қиймат, кислород парциал босими квадрат илди-зига пропорционал эканлигини кўрамиз.

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

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



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



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

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

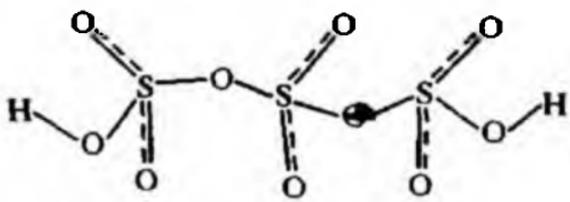
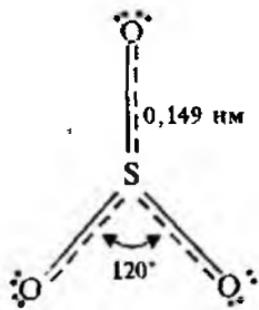
Демак, SO_3 молекуласида олтингугурт атоми учта кислород атоми билан тўртта ковалент ва 2 та ион боғ орқали бириккан бўлади. Сульфат ангидрид сув билан шиддатли реакцияга киришади:



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

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

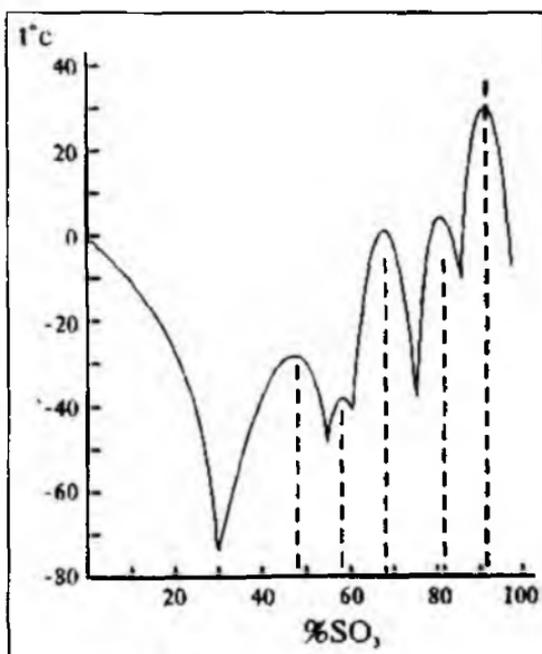
Ҳавода $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ нинг туташига сабаб шуки, у узидан сульфат ангидрид чиқариб туради. Тоza $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $+35^\circ\text{C}$ да қотади. Олеум таркибида қисман SO_3 , полисульфат кислоталар $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$ ва $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$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



IV.3.5. Сульфат кислота

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

Сульфат кислотанинг музлаш температураси унинг таркибидаги сульфат ангидрид миқдорига боғлиқ бўлади. IV.2-расмда H_2O-SO_3 системасининг фазалар диаграммаси келтирилган. Абсциссалар ўқига SO_3 нинг фоиз миқдори ва ординаталар ўқига суюқланиш температураси қўйилган.



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

Диаграммадаги максимум чизиқлари сульфат кислота гидратларининг суюқланиш температураларини кўрсатади. Масалан, H_2SO_4 моногидрати $10,38^{\circ}C$ да музлайди. У сув билан азеотроп эритма ҳосил қилади. Бу азеотроп эритма таркибида 98,3 % H_2SO_4 ва 1,7% H_2O бўлиб, у $338^{\circ}C$ да қайнайди. $H_2SO_4 \cdot H_2O$ — $36,7^{\circ}C$ да парчаланиш билан суюқланади. $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ эса $-25^{\circ}C$ да суюқланади. Концентранган сульфат кислотанинг солиштирма массаси $d=1,84$ г · см⁻³. У сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади.

Сульфат кислотанинг электр ўтказувчанлиги унинг таркибидаги H_2O ва SO_3 миқдорларига боғлиқ. Таркибида 20—30 % H_2SO_4 бўлган эритма энг юқори электр ўтказувчанликка эга. Шу сабабли аккумуляторларда шундай концентрацияли сульфат кислота эритмаси ишлатилади, чунки шундай концентрацияли H_2SO_4 эритмасидан фойдаланилганда аккумулятор энг кичик ички қаршиликка эга бўлади.

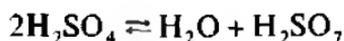
Сульфат кислота кучли кислоталардан ҳисобланади. У икки негизли. Лекин унинг биринчи босқичдаги диссоцилланиши қарийб 100% га яқин; иккинчи босқичда эса:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1,29 \cdot 10^{-2}$$

га тенг; бинобарин, сульфат кислота ўзининг иккинчи босқичдаги диссоцилланиш константасига кўра ўртача кучдаги электролитдир. У ўрта сульфатлар ва гидросульфатлар ҳосил қилади. Тоза сульфат кислотада мураккаб мувозанат ҳолатлари кузатилади. Масалан, ўз-ўзидан ионлланиш:



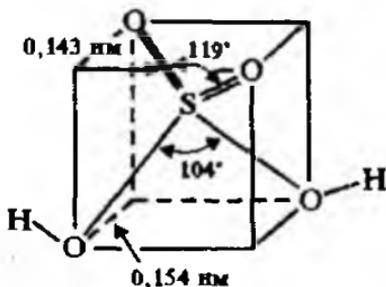
гидратлланиш ва дегидратлланиш:

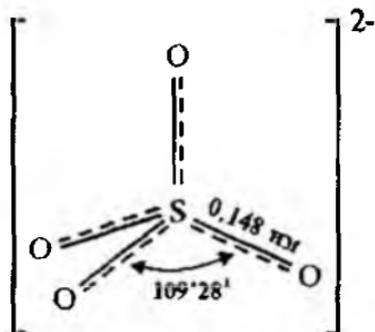


Сульфат кислота молекуласида олтингугурт атоми sp^3 -гибридланган ҳолатда бўлади. Молекуладаги SO_4^{2-} группа қисман сиқилган тетраэдр шаклига эга.

Сульфат кислота тузларидаги SO_4^{2-} аниони эса мунтазам тетраэдрик шаклга эга.

Бу ионда ҳар бир S—O боғи электронлар делокалланиши натижасида бир хил узунликка ва боғлланиш энергиясига эга бўлади.





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

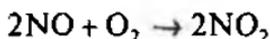
Концентрланган сульфат кислота ўзига намни яхши тортади, шунинг учун *эксикаторларда* қуритувчи сифатида, конденсация реакцияларида эса намни тортиб олувчи модда сифатида ишлатилади.

Сульфат кислота оксидловчи хоссаларни намоён қилади. Суюлтирилган сульфат кислота эритмасида оксидловчи заррача вазифасини H^+ ионлари бажаради. Масалан, суюлтирилган сульфат кислота рух билан реакцияга киришганда водород ажралиб чиқади.

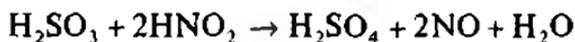
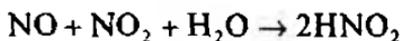
Концентрланган сульфат кислота қиздирилганда металларга таъсир қилади. Бу ҳолда оксидловчи заррача вазифасини S^{+6} атоми бажаради. Кўпинча сульфат кислота SO_2 га қадар қайтарилади.

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

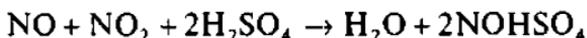
XX асрнинг 20-йилларига қадар сульфат кислотани олиш жараёни нитроза усули билан қўрғошин камераларида амалга оширилар эди. Эндиликда бу усул билан кислота олиш махсус минораларда олиб борилади. Шу сабабли бу усул **минора усули** номи билан юритилади. Бу усулда камераларда ва барча минораларда газ фазада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



Камераларда Гловер минорасида суюқ ва газ фаза чегарасида:

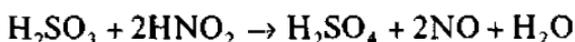
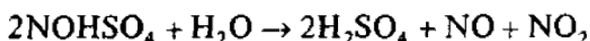


реакциялар боради. Гей-Люссак минорасида ва камераларда суюқ ва газ фаза чегарасида:



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

Гловер минорасида ва камераларда суюқ фазада:

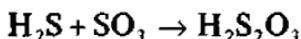


реакциялар содир бўлиб, натижада 80% ли сульфат кислота ҳосил бўлади.

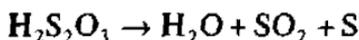
Контакт усулида эса сульфит ангидрид 450°C да катализатор (V_2O_5) иштирокида оксидланиб сульфат ангидрид ҳосил бўлади, сўнгра SO_3 98% ли H_2SO_4 га ютилади. Натижада «олеум» олинади.

IV.3.6. Тиосульфат кислота

Водород сульфид билан сульфат ангидрид -78°C да реакцияга киритилса, тиосульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ҳосил бўлади:

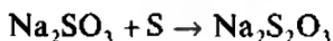


Одатдаги температурада $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ беқарор модда у парчаланadi:



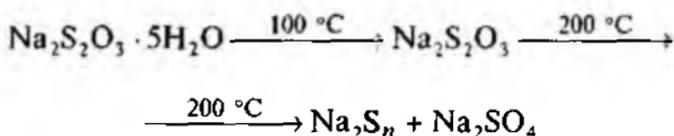
Лекин унинг тузлари — тиосульфатлар барқарор моддалардир. Натрий тиосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ одатда **гипосульфит** номи билан юритилиб, фотографияда, фиксаж сифатида ишлатилади.

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

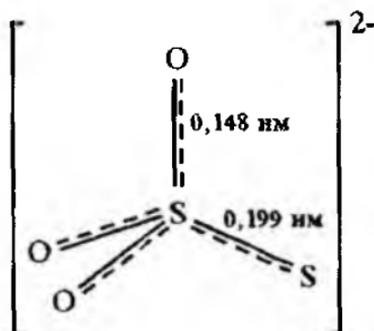


Тиосульфат ион — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ таркибидаги иккита S атомларидан бирининг оксидланиш даражаси $+6$ бўлиб, иккинчисиники -2 дир. Натрий тиосульфат сувли эритма-

сидан $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Уни қиздирилганда (суюқланиш температураси 48°C) сувсизланад ва парчланади:



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



Техникада хлорли моддалар таъсирида оқартирилган матоларни хлордан тозалаш учун натрий тиосульфат қўлланилади:

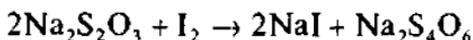


Шунинг учун натрий тиосульфат «антихлор» номи билан ҳам юритилади. Фотографияда $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг қўлланиши қуйидаги реакцияга асосланган:



Натижада фотопластинкада ортиб қолган кумуш бромид ювилиб кетади.

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



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

да ёзиш мумкин. Политионат кислоталарнинг умумий формуласи $H_2S_xO_6$ шаклида ифодаланади ($x=3; 4; 5; 6; 7; 20$ гача).

Тетратионат кислота ($H_2S_4O_6$) ҳам политионат кислоталар қаторига киради.

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

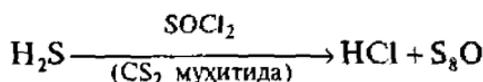
IV.2-жадвал

Олтингурутнинг баъзи кислородли бирикмаларининг хоссалари

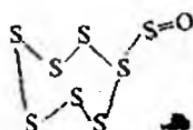
Формуласи	Олтингурутнинг оксидланиш даражаси	Агрегат ҳолати	Ранги	Қотиш температураси, °С	Қайнаш температураси, °С
S_2O	+1	газсимон	қовоқ рангли	—	—
(SO)	+2	" "	" "	—	—
S_2O_3	+3	қаттиқ	зангори	—	—
SO_2	+4	газсимон	рангсиз	-72,5	-10,0
SO_3	+6	қаттиқ	рангсиз	16,8	44,8
S_8O	0, +2	игнасимон кристаллар	сарик	—	—

IV.3.7. Олтингурутнинг бошқа кислородли бирикмалари

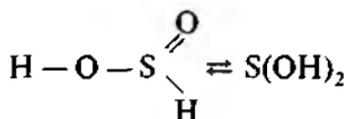
Полисульфид кислотага -40 °С да $SOCl_2$ билан ишлов берилганда сарик рангли игнасимон кристаллар — S_8O ҳосил қилинган:



Бу модда тожсимон тузилишга эга:



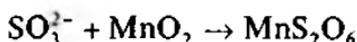
Дитионатларга NaHCO_3 таъсирида NaHSO_2 — **сульфоксилат** кислотанинг нордон тузи ҳосил бўлади. Бу кислота нинг фазовий тузилиши:



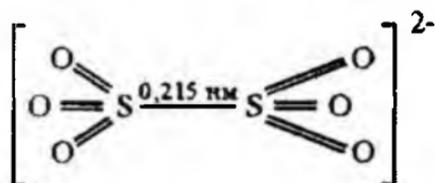
ҳолида акс эттирилиши мумкин. Бу модда дегидратланиши натижасида тиосульфат кислотага айланади:



Сульфит кислота тузларига MnO_2 таъсирида **дитионат** кислота тузларини олиш мумкин:



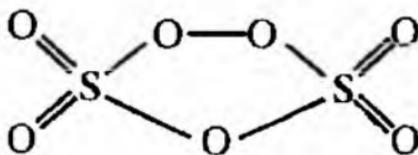
Кислота аниони кесилган тетраэдр тузилишига эга:



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

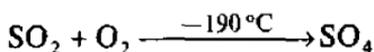
Бу кислота жуда кучли кислоталар қаторига киради, лекин фақат эритмалардагина мавжуд, оксидловчилар таъсирига барқарор.

Сульфат ангидрид SO_3 га озон таъсир эттириб S_2O_7 бирикмаси олинган (0°C да суюлади ва $+40^\circ\text{C}$ да сублиматланади), унинг кимёвий тузилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

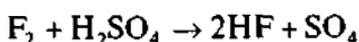


Бу оксид мойсимон суюқлик бўлиб, аста-секин кислород ажратиб парчланади.

Олтингургуртнинг кислородга бой бўлган бирикмаларидан SO_4 ни сульфит ангидридга вакуум остида кислород иштирокида кучсиз электр разряди таъсирида олиш мумкин:

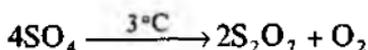
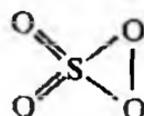


ёки фторнинг концентрланган сульфат кислотага таъсири натижасида ҳам олиш мумкин:



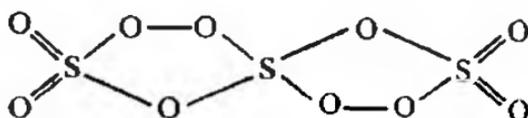
Унинг кимёвий тузилиши қуйидагича:

Бу пероксиднинг суюлиш температураси 3°C (парчаланаш билан содир бўлади):



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

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



Олтингургуртнинг эритмаларида ҳосил қиладиган бирикмаларини бир неча тоифага бўлиш мумкин.

1. H_2SO_n тоифасида:

$n=2$ — сульфоксил кислота ва унинг тузлари,

$n=3$ — сульфит кислота ва унинг тузлари,

$n=4$ — сульфат кислота ва сульфатлар,

$n=5$ — пероксосульфат — Каро кислотаси туғри келади.

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

$n=2$ — тиосульфитлар,

$n=3$ — тиосульфатлар,

$n=4$ — гидросульфит ёки дитионитлар,

$n=5$ — пиросульфитлар,

$n=6$ — дитионатлар,

$n=7$ — пиросульфатлар,

$n = 8$ — пероксосульфатлар мос келди.

3. $H_2S_nO_6$ тоифаси (политионатлар) га:

$n = 3$ — тритионат кислота,

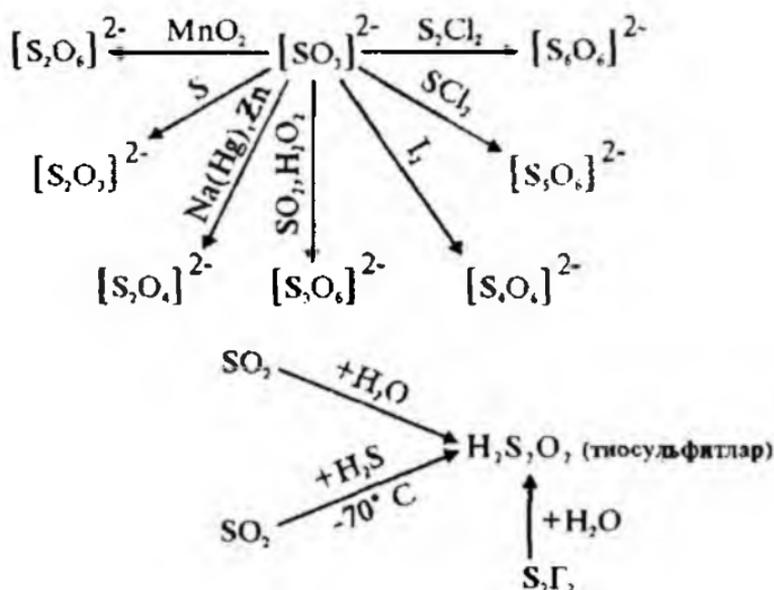
$n = 4$ — тетратионат кислота,

$n = 5$ — пентатионат кислота,

$n = 6$ — гексатионатлар мосдир.

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

Санаб утилган тоифалардаги баъзи муҳим ҳосилаларнинг олиниш реакциялари схемаларини келтирамиз:



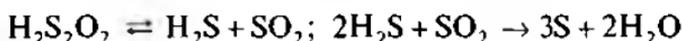
Кислородли бинар бирикмалар (S_nO_m) ни қуйидагича группалаш мумкин:

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

IV.3.8. Олтингугуртнинг галогенид ва оксигалогенидлари

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

ҳосил қилинади. S_2Cl_2 қовоқ ранг ва ёқимсиз ҳидли суюқлик, унинг (0°C даги) солиштирма массаси $1,709\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; у сув таъсирида парчаланadi:



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

Олтингугурт дихлорид SCl_2 — қизил рангли суюқлик бўлиб, унинг солиштирма массаси $+15^\circ\text{C}$ да $1,662\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; суюқланиш температураси -80°C ; қайнаш температураси $+59^\circ\text{C}$. Олтингугурт тетраҳлорид SCl_4 — суюқлик; унинг суюқланиш температураси -30°C га тенг.

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

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

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

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

Олтингугурт тетрафториднинг олиниш реакцияси тенгламаси:

ва рух сульфид ZnS рудаларига аралашган бўлади. Бу минераллар куйдирилганда селен SeO_2 ҳолида рудадан чиқиб, SO_2 билан бирга чанг камерасига ўтади ва қаттиқ жисм бўлгани учун пастга чўкиб қолади. Бундан ташқари, SeO_2 билан SO_2 ўртасида борадиган реакция натижа-сида эркин селен ҳосил бўлади. Шу сабабли эркин ҳолат-да ажралиб чиққан селен сульфат кислота ишлаб чиқариш жараёнида кўргошин камераларининг балчиқлари таркибига ўтади.

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

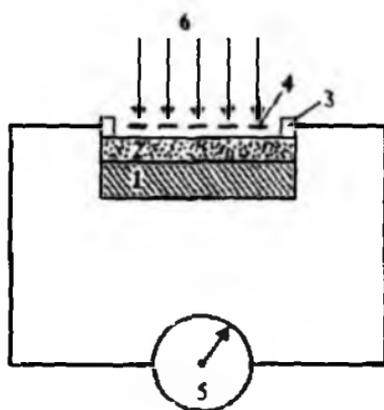
Селенни дастлаб 1817 йилда «кўргошин камера балчиқидан» Берцеллиус топган.

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

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

Суюқлантирилган селенни тез совитиш натижасида қизғиш-жигарранг **ялтироқ** селен олинади; буни ҳовончада янчиш орқали қизил рангли селен кукуни ҳосил қилинади. Селеннинг сувда эрийдиган бирикмаларини қайтариш ёки селен бугларини тез совитиш натижасида ғовак ҳолдаги қизил кукун (аморф, металлмас) селен олинади. Аморф селен сувда эримаydi, углерод (IV) сульфидда озроқ эрийди, электр токини ўтказмайди. Селеннинг углерод (IV) сульфиддаги (ёки бошқа эритувчилардаги) эритмаларидан бўғиқ қизил тусли селен ажралиб чиқади. Агар қизил селен $150^\circ C$ да узоқ вақт қиздирилса, бу селен

ўндан кўп иссиқлик чиқариб, кулранг тусли кристалл ҳолатдаги металлсимон селенга айланади. Селенинг бу модификацияси барқарордир; у ҳатто углерод(IV) сульфидда ҳам жуда оз эрийди, ўздан электр токини ўтказди; лекин металлсимон селен қоронғуда электр токини жуда кам ўтказди. Агар селенга ёруғлик берилса, унинг электр ўтказувчанлиги ниҳоятда (бир неча минг марта) ортиб кетади; қоронғи жойда яна камади. Бу ҳодисага асосланиб селенли фотоэлементлар яратилган. IV.3-расмда селенли фотоэлемент схемаси берилган. Селен яримўтказгич моддалардан ҳисобланади.



IV.3-расм. Селенли фотоэлемент. 1 — электронд; 2 — селенли яримўтказгич; 3 — металл ҳалқа; 4 — олтин электрод; 5 — гальванометр; 6 — нуру оқими.

Куйида металлмас ва металлсимон селенларнинг хоссалари таққосланган:

Металлмас қизил селен	Кулранг металлсимон селен
Аморф	Кристалл
CS ₂ да қисман эрийди	CS ₂ да қарайиб эрмайди
Метастабил	Барқарор ($t_{қотиши} = 220,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ $t_{қолиши} = 680 \text{ } ^\circ\text{C}$)
Зичлиги $4,47 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	Зичлиги $4,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$
Электр токини ўтказмайди	Электр ўтказувчанлиги ёруғлик берилганда ортади

Селен ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан олтигугуртга ўхшайди. Одатдаги температурада селен ҳавода ўзгармайди. Селен оксидловчи хоссаларига эга бўлган кислоталарда, масалан, нитрат кислотада эрийди. Хлорид кислота ва суюлтирилган сульфат кислота селенга таъсир қилмайди. Концентрланган сульфат кислота селен билан реакцияга киришганда яшил тусли SeSO₄ эритмаси ҳосил булади. Заҳарли.

Ишқорлар билан селен қуйидагича реакцияга киришади:



Селен галогенлар билан ҳам реакцияга киришиб SeF_6 , SeI_4 , SeF_4 , SeCl_4 , SeBr_4 , Se_2Cl_2 ва бошқа бирикмалар ҳосил қилади. Селен бирикмалари жуда заҳарли. Қуйидаги IV.3-жадвалда селен галогенидларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

IV.3-жадвал

Селен галогенидларнинг баъзи хоссалари

Формулasi	Қотиш температураси, °C	Қайнаш температураси, °C	Зичлиги, г·см ³
SeF_4	-9,5	106	2,75
SeF_6	-34,6	46,6 (сублимация)	2,26 (-35 °C да)
SeCl_4	—	191	3,80
SeBr_4	—	парчаланadi	—
SeI_4	—	—	—

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

Водород билан селен бевосита бирикиб H_2Se ни ҳосил қилади:



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

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

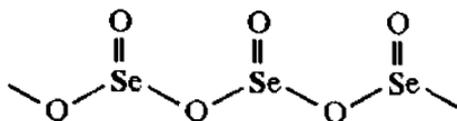


Унинг бу тенгламага мувофиқ диссоциланиш константаси $K_1 = 1,9 \cdot 10^{-4}$ га тенг. Бу кислотанинг тузлари — селенидлар ўз таркибларини ўзгартириб туради.

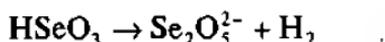
Селен фторидлари MeSeF_5 типдаги, хлоридлари эса Me_2SeCl_6 типдаги комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

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

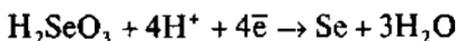
SeO_2 оқ тусли учувчан қаттиқ модда; газ ҳолатида симметрик молекулани ташкил қилади; бошқа ҳолларда занжирсимон тарзда полимерланади:



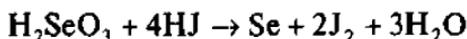
SeO_2 сувда осон эриб селенит кислота OSe(OH)_2 ни ҳосил қилади. Бу кислота эритмаларида HSeO_3^- ва SeO_3^{2-} ионлар ҳосил қилиб бошқичли диссоциланади. Бу кислота концентранган ҳолатда **пироселенит** ионни ҳосил қилади.



Селенит кислота ва унинг тузлари кучли оксидловчи хоссага эга:



Шунинг учун SO_2 , H_2S ва бошқа моддаларни оксидлайди:



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

IV.5. Теллур

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

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

мис олишда (анод балчиқ таркибида) қўшимча маҳсулот сифатида ажралиб чиқади. Табиатда теллурнинг саккизта изотопи учрайди: улар ичида энг кўп тарқалгани $^{130}_{52}\text{Te}$ бўлиб, у табиий теллурнинг 34,5% ни ташкил қилади.

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

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

Теллурит кислота H_2TeO_3 га SO_2 , SnCl_2 ва бошқа моддалар таъсир эттирилганда кукун шаклидаги теллур ҳосил бўлади. Бу теллурни қиздириш йўли билан кристалл ҳолатдаги теллур олинади. 354°C да β -теллур α -теллурга ва аксинча α -теллур β -теллурга айланади. Теллурнинг электр ўтказувчанлиги ёруғлик таъсирида ўзгармайди (шу жиҳатдан у селендан фарқ қилади).

Теллур жуда мўрт модда бўлиб, яримўтказгичларга хос хоссаларни намоён қилади.

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



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

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

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

Кислородли бирикмалари. TeO_2 рангсиз кристалл модда бўлиб, сувда жуда оз эрийди; бунда кислотали хоссага эга бўлган эритма ҳосил бўлади; бу кислота H_2TeO_3 таркибга эга бўлиб, теллурид кислотасига аталади. Теллурид кислотаси эркин ҳолатда олинган эмас; у ниҳоятда кучсиз кислота ҳисобланади.

Кучли оксидловчи моддалар (хромат кислотаси, перхлорат кислотаси) таъсирида теллуриддан орто теллурид кислотаси H_6TeO_6 олиниши мумкин. H_6TeO_6 сувда яхши эрийди. У жуда кучсиз кислоталардан бирidir. Унинг олти водороди металлга алмашина олади; масалан, кумуш теллурид Ag_6TeO_6 таркибига эга бўлади.

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

Теллуридни галогенли бирикмалари TeF_6 , TeF_4 , Te_2F_{10} , $TeCl_4$, $TeBr_4$, TeI_4 таркибга эга. Теллурид хлориди $TeCl_4$ ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекс тузлар (масалан, $Cs_2(TeCl_6)$) ни ҳосил қилади.

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

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

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

IV.6. ПОЛОНИЙ

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

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

Галогенлар билан реакцияга киришиб PoF_3 ва PoF_4 ларни ҳосил қилади, PoF_3 лар тузсимон бирикмалардир, PoF_4 лар ацидобирикма — Me_2PoF_6 лар ҳосил қилади.

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

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

Полоний α -заррачалар олишнинг арзон манбаи ҳисобланади (бериллий билан аралашмаси). Бунда ^{210}Po нинг табиий емирилишида ҳосил бўлган α -заррачалар Ве билан ядро реакцияси натижасида нейтронлар ҳосил қилади, улар ҳаво кемаларида ишлатиладиган атом батареяларини ясашда қўлланилади.

Ҳ 6 0 6

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ БЕШИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Ҳ.1. ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

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

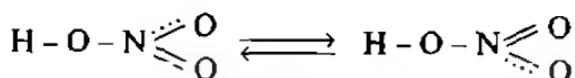
- 1) **типик элементлар** азот N ва фосфор P;
- 2) **мишьяк группачаси** элементлари — мишьяк As, сурьма Sb ва висмут Bi;
- 3) **ванадий группачаси** элементлари — ванадий V, ниобий Nb ва тантал Ta ҳақидаги маълумотлар баён этилади.

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

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

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

ланади: $\text{H}-\text{O}-\overset{+}{\text{N}}\leq\overset{-}{\text{O}}$ агар π -боғланишни пунктир чизиқлар билан ифодаласак, нитрат кислота формуласи куйидагича ифодаланади:



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

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

жаси мустаҳкамланади, лекин фосфордан висмутга ўтган сарини +5 га тенг оксидланиш даражасининг мустаҳкамлиги камаяди. $N_2O_5—P_2O_5—As_2O_5—Sb_2O_5—Bi_2O_5$ қаторида N_2O_5 дан Bi_2O_5 га ўтилганда кислотали хоссалари сусайиб, асослик хоссалари кучаяди.

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

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

V группанинг асосий группачасидаги элементлар ўзларининг водородли бирикмалари (уларнинг умумий формуласи $ЭН_3$) да —3 оксидланиш даражага эга; уларнинг гидридлари кислота хоссаларини намоён қилмайди. Бу гидридлар қайтарувчилардир. Бу хусусият NH_3 дан BiH_3 га ўтган сари кучайиб боради.

V группа элементларининг хоссалари

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

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

V группанинг ёнаки группачаси элементлари ванадий V, ниобий Nb ва тантал Ta d-элементлар ҳисобланади. Уларнинг ўз бирикмаларидаги максимал оксидланиш даражаси +5 га тенг. V—Nb—Ta қаторида бу ҳолатнинг мустаҳкамлиги ортиб боради. V_2O_5 сувда эрийди, Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 сувда қарийб эрмайди. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси +5 ҳолатига мувофиқ келадиган гидроксидлари HVO_3 , $HNbO_3$ ва $HTaO_3$ кучсиз кислоталардир. Бешдан паст оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган гидроксидлари эса асослардир.

V.2. АЗОТ

Белгиси — N. $Z = 7$, атом массаси 14,0067. Табиатдаги барқарор изотоплари $^{14}_7N$ ва $^{15}_7N$ бўлиб, $^{15}_7N$ табиатдаги барча азотнинг атиги 0,365% ини ташкил қилади, қолгани $^{14}_7N$ дир. Электрон конфигурацияси $K2s^22p^3$.

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

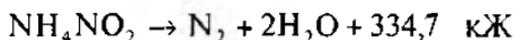
Азот табиатда эркин ва бирикма ҳолда учрайди. Эркин азот N_2 молекула ҳолида, асосан, атмосферада, Чили селитраси ($NaNO_3$), Ҳинд селитраси (KNO_3) ва оқсил таркибида учрайди. Чилида учрайдиган нартий нитрат қатлами қалинлиги 1,5 км, бўйи 200 км ва эни 30 км дир. Бу манба органик оламдан келиб чиққан бўлиши керак, чунки унинг таркибида йод бирикмалари ҳам бордир. Ер пўстлоғида азотнинг миқдори 0,03 моль улуш фоизга тенг. Атмосферада азот ҳажм бўйича 78,09% нм, масса бўйича 75,53% ни ташкил қилади. Табиатда азотнинг эркин ҳолатда кўп учрашлигига сабаб, унинг барқарор модда эканлигидир.

Қуёш атмосферасида азот ионлари борлиги аниқланган. Уран ва Нептун номли сайёраларда муз ҳолатидаги аммиакнинг борлиги маълум.

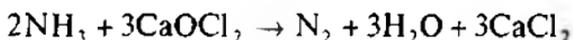
Олиниши. Азотнинг энг катта манбаи ҳаво бўлганлиги сабабли уни ҳаводан олиш мумкин. Бунинг учун аввал ҳавони қуритиб нами йўқотилади, карбонат ангидрид эса каль-

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

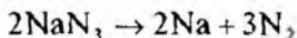
Лабораторияда тоза азот олиш учун аммоний хлорид ва натрий нитритнинг тўйинган эритмалари аралашмаси қиздирилади:



Азот аммиакни хлорли оҳак билан оксидлаш орқали ҳам олинади:



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



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

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

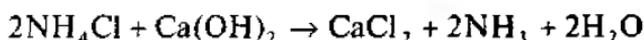
ҳам азот билан нитридлар ҳосил қилади, лекин бу нитридлар (айниқса, торий нитрид) сувда гидролизланмайди.

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

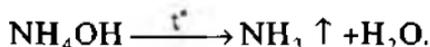
V.2.1. Азотнинг водородли бирикмалари

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

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



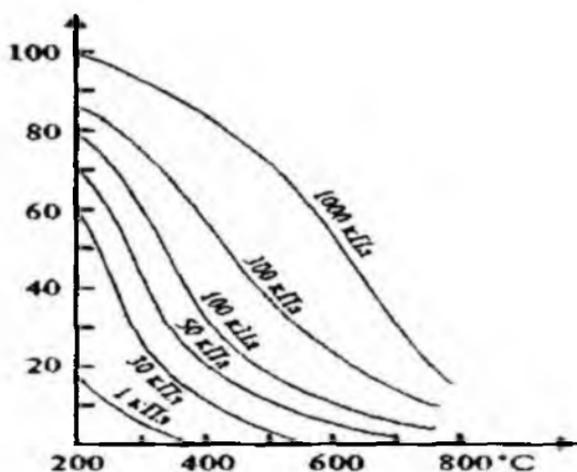
Аммиакли сув — новшадил спиртни қиздириш йўли билан ҳам (лабораторияда) олинади:



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



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



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

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

V.2-жадвал

Аммиак синтезининг назарий унумлари
(ҳажми % ҳисобида)

Температура, °С	Босим			
	101,325 кПа	120225,5 кПа	160795 кПа	$101,325 \cdot 10^3$ кПа
200	15,3	85,8	—	98,3
300	2,2	62,8	—	92,6
400	0,44	36,3	53,8	79,8
500	0,129	17,6	42,1	57,5
600	0,049	8,25	23,1	31,4

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

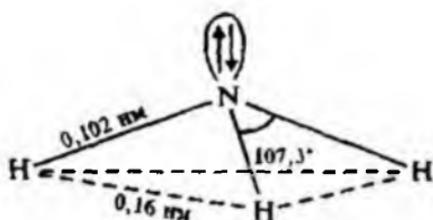
Тошқўмрдан кокс олишда аммиак ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, тошқўмир таркибида (органик моддалар

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

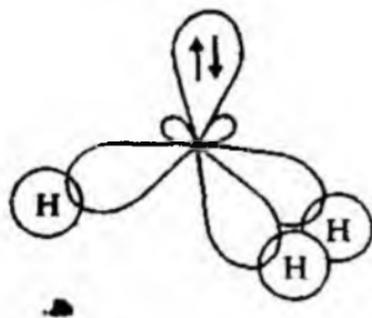
Аммиакни намдан қуритиш учун уни кальций оксид тўлдирилган найлар орқали ўтказилади. Бу мақсад учун сульфат кислота ёки кальций хлориддан фойдаланиб бўлмайди, чунки аммиак сульфат кислота билан бирикиб аммоний сульфат, кальций хлорид билан эса $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ таркибли комплекс туз ҳосил қилади.

Хоссалари. Аммиак ўзига хос ўткир ҳидли, рангсиз газ. Унинг критик температураси юқори ($+132,4\text{ }^\circ\text{C}$) бўлганлиги сабабли у жуда осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади. Аммиакнинг қайнаш температураси $-33,4\text{ }^\circ\text{C}$, қотиш температураси $-78\text{ }^\circ\text{C}$ га тенг.

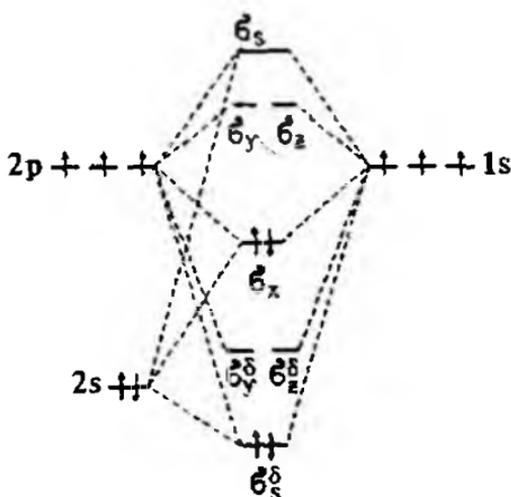
$0\text{ }^\circ\text{C}$ да 1 л сувда 1150 л, $20\text{ }^\circ\text{C}$ да 1 л сувда 700 л NH_3 эрийди. 25% ли аммиак эритмасининг зичлиги $0,9\text{ г см}^{-3}$ га тенг. Температура кўтарилганда аммиакнинг сувда эрувчанлиги камаяди, эритма қайнатилганда аммиак эритмадан батамом чиқиб кетади. Аммиакнинг сувда эриши экзотермик жараён, унинг эриш иссиқлиги $33,5\text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Аммиакнинг ротацион молекуляр спектри ва комбинацион спектри текширилганда молекуласи учбурчакли пирамида шаклига эга эканлиги аниқланган. Аммиак молекуласидаги азот атоми пирамида чўққисида жойлашган (V.2-расмга қаранг). V.3-расмда эса аммиакнинг молекуляр орбиталлар назариясига мувофиқ тузилиш схемаси келтирилган. Бу расмдан кўрамизки, азотнинг тўртта sp^3 -гибрид ор-



V.2-расм Аммиак молекуласининг тузилиши.



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



V.4-расм. Аммиак молекуласининг соддалаштирилган молекуляр орбиталар диаграммаси.

биталларидан учтаси N—H сигма боғланишда боғловчи орбиталар сифатида иштирок этади. Тўртинчиси эса тақсимланмаган сигма электрон жуфт вазифасини ўтайди:



$$\text{HNN} = 107,3^\circ, \quad l(\text{N} - \text{H}) = 0,1 \text{ нм} \quad l(\text{N} - \text{F}) = 0,07 \text{ нм}$$

Аммиак молекуласи учун $\mu = 0,5$ Кл.м. Боғланиш энергияси $E_{\text{N-H}} = 46,19 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$

$$\text{Боғланиш тартиби} = \frac{6-0}{2} = 3.$$

Газ ҳолатдаги аммиак ассоциланмайди. Аммиак-34 °C температурада суюқ ҳолатга ўтади. Суюқ аммиак рангсиз суюқлик бўлиб, электр токини ўтказмайди, унинг диэлектрик константаси 23 га тенг.

Суюқ ҳолдаги аммиакда молекулалар диссоциланади:



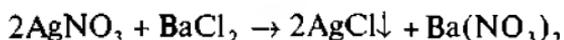
Ҳосил бўлган ионлар концентрацияларининг кўпайтмаси у қадар катта эмас: —50 °C да $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{NH}_2^-] = 2 \cdot 10^{-33}$ га тенг.

Суюқ аммиакда ассоциланиш рўй беради; унда турли аорганик моддалар яхши эрийди ва бу эритмалар электр токини яхши ўтказида. Суюқ аммиакда ишқорий ва ишқорий-ер металллар ҳам эрийди. Бу эритмалар ҳам электр токини ўтказида; металл ионлари сольватланиб аммиак молекулалари қуршовида туради.

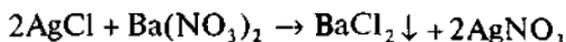
Электродитлар суюқ аммиакда ионланганда катионлар NH_2^+ ионлари билан, анионлар эса NH_4^- ионлар билан қуршаб олинади.

Суюқ аммиакда эриган моддаларнинг кислота-асослик хоссалари ва улар орасидаги реакцияларнинг хусусияти сувдаги қийматларидан фарқ қилади. Масалан, HCN нинг сувдаги эритмаси кучсиз кислота бўлиб, унинг суюқ аммиакдаги эритмаси худди HNO_3 каби кучли кислотади.

Сувда кумуш нитрат барий хлорид билан реакцияга киришганда кумуш хлорид чўкмаси ҳосил бўлади:



Суюқ аммиакда, аксинча, кумуш хлорид барий нитрат билан реакцияга киришиб барий хлоридни чўктиради:



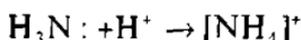
Суюқ аммиак турли синтезлар учун эритувчи сифатида ишлатилади. Суюқ аммиак буғланганда $23,5 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ иссиқлик ютилади (қизиғи шундаки, бу иссиқликнинг ютилиши паст температурада, ҳатто $-33,4 \text{ }^\circ\text{C}$ да ҳам содир бўлади). Суюқ аммиакни паст босимда буғлантириш йўли билан **суъий совуқ** ҳосил қилинади. Буғ ҳолатига ўтган аммиакка босим таъсир эттирилганда, у қайтадан суюқ ҳолатга ўтади. Босим камайтирилганда суюқ аммиак яна буғланади, атрофдаги муҳитдан иссиқлик ютилади. Аммиакни совитгичларда ишлатиш унинг ана шу хоссасига асосланган. Босимни ошириш ва камайтириш учун компрессорлардан фойдаланилади.

Аммиак одатдаги шароитда барқарор модда, у қуйидаги қатор реакцияларга кириша олади:

1. Аммиак молекулалари металлларнинг тузлари билан бирикиб, **аммиакатлар** ҳосил қилади. $\{\{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\}\text{Cl}_2$ ва бошқалар}.

2. Аммиакнинг сувдаги эритмаси **асос хоссасига** эга, уни аммоний гидроксид деб аталади. Аммоний иони-

нинг ҳосил бўлишини донор-акцептор боғланиш натижаси деб қаралади; аммиак молекуласидаги бир жуфт тақсимланмаган (эркин) электронларга протон келиб бириқади:

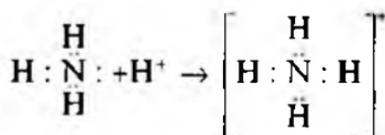


3. Аммиак кислоталар билан бириқиб аммоний тузларини ҳосил қилади:



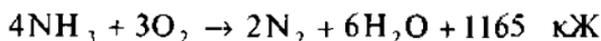
Аммоний тузларида NH_4^+ иони бир валентли ишқорий металл иони вазифасини бажаради.

Аммоний ионининг ҳосил бўлиш жараёни худди гидроксоний H_3O^+ ионининг ҳосил бўлиш жараёни каби содир бўлади:



Бу реакцияда аммиак молекуласидаги азот атоми электрон **жуфт донори**, водород иони эса электрон **жуфт акцептори** ролини бажаради. Аммоний ионидаги водород атомлари галоген атомларига ҳам алмашина олади.

4. Аммиак билан кислород (ёки олдиндан қиздирилган ҳаво) аралашмаси ёнганида эркин азот ва сув буғи ҳосил бўлади:

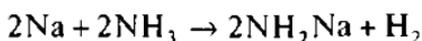


Аммиакнинг бу тенглама бўйича ёниши ҳеч қандай амалий аҳамиятга эга эмас, лекин унинг катализатор (платина) иштирокида 800°C да ҳаво кислороди билан NO га қадар оксидланиши катта техник аҳамиятга эга:



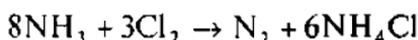
чунки ҳосил бўлган NO ҳаво кислороди билан бириқиб, NO_2 га айланади, NO_2 дан эса нитрат кислота олинади. Аммиакнинг каталитик оксидланиши ҳозирги вақтда нитрат кислота олишнинг асосий усули ҳисобланади.

5. Аммиак оқими 300°C га қадар қиздирилган натрийга (ҳавосиз шароитда) юборилса, натрий амид NH_2Na ҳосил бўлади:

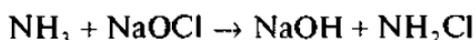


NH_2Na — кристалл модда.

6. Аммиакнинг сувдаги эритмасидан хлор ўтказилса, аммиак оксидланиб азотга айланади:



7. Аммиак молекуласидаги бир водород атомининг хлорга алмашилиш маҳсулоти **хлорамин** NH_2Cl аммиакнинг натрий гипохлорит таъсирида оксидланиши натижасида олинади:

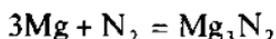


Хлорамин -66°C суюқланадиган ёқимсиз ҳидли газ. Хлораминдан ташқари фторамин NH_2F ва хлорамин NH_2Cl ва фторимин NH_2F_2 лар ҳам маълум.

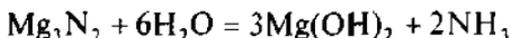
8. Аммиак углерод(IV) оксид билан босим остида ва катализатор иштирокида бирикиб органик табиатга эга бўлган карбамид (мочевина)ни ҳосил қилади (А. И. Базаров усули):



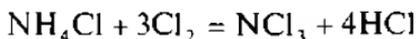
Азот юқори температурада кўпчилик металллар билан бевосита бирикиши натижасида металлларнинг нитридларини ҳосил қилади:



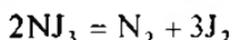
Кўпчилик нитридлар сув таъсиридан батамом гидролизланиб металл гидроксиди ва аммиакка айланади:



Аммоний хлорид эритмасига хлор таъсир эттирилса хлор нитрид NCl_3 ҳосил бўлади:

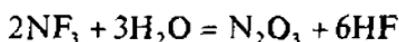
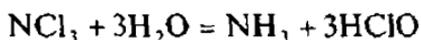


Аммиакка йод таъсир эттириш йўли билан йод нитрид ҳосил қилнш мумкин. У сувда эримайдиган қора тусли кукун. Хўл ҳолда йод нитрид хавфсиз, лекин куруқ ҳолда кучсиз зарба таъсиридан портлайди. Бу вақтда бинафша тусли йод буғи ҳосил бўлади:



NCl_3 амалда буғдой унини стериллаш учун ишлатилади.

Азот фтор билан барқарор модда азот фторид NF_3 ҳосил қилади. NF_3 барқарор бўлгани ҳолда NCl_3 ва NJ_3 лар беқарор бўлишининг сабаби шундаки, хлор ва йоднинг электрманфийликлари азотнинг электрманфийлигидан кичик, лекин фторнинг электрманфийлиги азотникидан катта. Шунга кўра, NCl_3 ва NJ_3 да азотнинг оксидланиш даражаси -3 га тенг, аммо NF_3 да азотнинг оксидланиш даражаси $+3$ га тенг. Шу сабабли азот фторид ўз хоссалари жиҳатидан хлор ва йод нитридларидан фарқ қилади. Масалан, NCl_3 ва NJ_3 сув билан реакцияга киришганда аммиак ҳосил бўлади, лекин NF_3 эса сув таъсиридан HF билан азот(III) оксидга айланади:



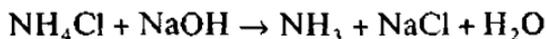
V.2.2. Аммоний тузлари

Аммоний гидроксид асослар қаторига киради. У кучли ва кучсиз кислоталар билан (хатто карбонат кислота билан ҳам) туз ҳосил қилади. Аммоний тузлари ўзларининг сувда эрувчанлиги ва кристалл панжарасининг тузилиши билан ишқорий металлларнинг тузларига ўхшайди. Масалан, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ва $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ орасида ўхшашликнинг сабаби шундаки, аммоний ионининг радиуси ($0,143$ нм) калийники ($0,133$ нм) га яқин.

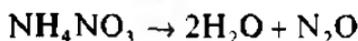
Аммоний тузларининг ўзига хос хоссалари қуйидагилардан иборат:

1. Аммоний тузлари сувдаги эритмаларида гидролизга учрайди.

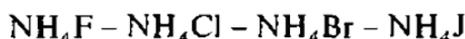
2. Аммоний тузлари ишқорлар таъсирида парчланади:



3. Аммоний тузлари иссиқлик таъсирида ҳам парчланади:

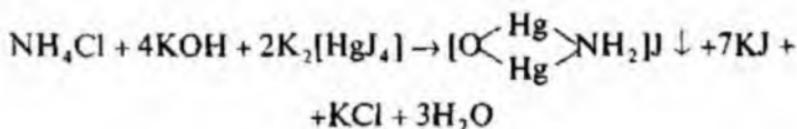


Кислота қанчалик кучли бўлса, унинг аммоний тузи шунчалик қийин парчланади. Масалан, қуйидаги



қаторда чапдан ўнга ўтган сари аммоний тузларининг барқарорлиги ортади, чунки водород галогенид кислота-ларнинг кучи $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ қаторида чапдан ўнга ўтган сайин кучайиб боради.

Аммоний ионига сифат реакциясини бажариш учун унга калий тетраiodосимоб(II) ва ишқор эритмалар аралаш-маси (Несслер реактиви) қўшилганда қизғиш рангли чўкма ҳосил бўлади:

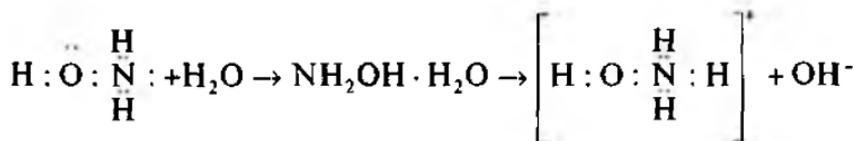


V.2.3. Гидроксиламин

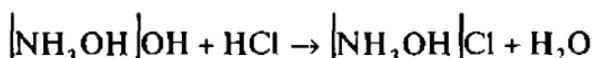
NH_2OH — аммиак молекуласидаги бир водород атоми-нинг OH группасига алмашилиш маҳсулотидир. Гидрокси-ламин нитрат кислота эритмасини симоб ёки қурғошин катод ёрдамида электролиз қилиш орқали олинади; бу жа-раёнда катодда азот қайтарилади:



Гидроксиламин $33,1^\circ\text{C}$ да суюқланадиган рангсиз кри-сталл модда. 100°C дан юқорида портлаб парчаланadi. Гид-роксиламин молекуласида худди аммиакдаги каби эркин (тақсимланмаган) электрон жуфт борлиги сабабли, у сув-да эритилганда сувдан ўзига бир протонни тортиб олиб, кучсиз асос хоссаларини намоён қилади:



Бу асос кислоталар билан реакцияга киришиб тузлар ҳосил қилади:



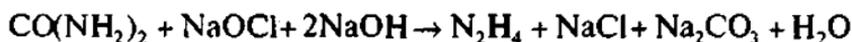
Гидроксиламинда азотнинг оксидланиш даражаси —1 га тенг. Гидроксиламин ва унинг хосилалари қайтарувчилар ҳисобланади.

V.2.4. Гидразин

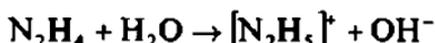
N_2H_4 — аммиакнинг чала оксидланиш маҳсулоти бўлиб, ниҳоятда катта амалий аҳамиятга эга. N_2H_4 да азотнинг оксидланиш даражаси -2 га тенг. Гидразин ҳосил қилиш учун аммиак $5 \cdot 10^3$ кПа босимда $180^\circ C$ да натрий гипохлоритга таъсир эттирилади:



Гидразиннинг суюлтирилган эритмаларини олиш учун ишқорий муҳитда натрий гипохлоритни карбамид билан $100^\circ C$ да қиздирилади:

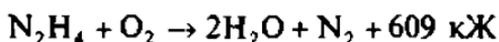


Тоза гидразин $+1,4^\circ C$ да қотадиган ва $113,5^\circ C$ да қайнайдиган суюқлик. Ҳавода тутайди. Сув билан истилган нисбатда аралашади. Гидразин худди гидроксиламин каби, сувдаги эритмада кучсиз асос хоссаларини намоён қилади:



Гидразин молекуласи ўзига сув молекуласини бириктириб, гидразин гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$ ни ҳосил қилади. Бу модда $-52^\circ C$ да суюқланадиган ва $119^\circ C$ да қайнайдиغان рангсиз суюқлик бўлиб, кучсиз асосдир ($K = 8 \cdot 10^{-7}$). Гидразин кислоталар билан нейтралланганда икки хил туз (масалан, $N_2H_4 \cdot HCl$ ва $N_2H_4 \cdot 2HCl$) ҳосил бўлади. Гидразин одатда гидразин сульфат ҳолида харид қилинади.

Гидразиннинг ўзи ҳам, тузлари ҳам қайтарувчи сифатида ишлатилади. Гидразиннинг диметилгидразин номли органик бирикмаси билан суюқ кислород ёки водород пероксид аралашмаси ракета ёқилғиси сифатида ишлатилади, чунки гидразин буғи ҳавода ёнганда кўп иссиқлик чиқади:



Гидразин захарли модда.

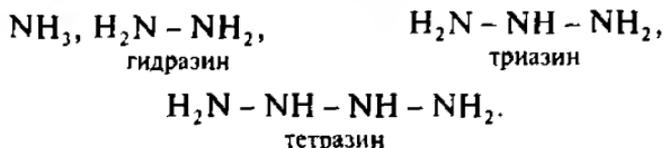
V.2.5. Азид кислота HN_3 (азотимин)

Гидразин нитрит кислота билан реакцияга киришганда азид кислота HN_3 ҳосил бўлади:

лари жиҳатидан ўша металлларнинг галогенидларини эс-
тади. Азид кислота жуда заҳарли.

Азотнинг фақат водород тутган бошқа бирикмаларини
тўрт қаторга бўлиш мумкин:

1. Умумий формуласи $N_x H_{x+2}$ бўлган тўйинган хусу-
сиятга эга бўлган бирикмалари:

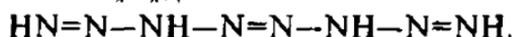


2. Умумий формуласи $N_x H_x$ бўлган битта π -боғли би-
рикмалари:



3. Формуласи $N_x H_{x+2}$ га жавоб берадиган бирикма — азид
кислота (HN_3);

4. Формуласи $N_x H_{x+4}$ бўлган октазон:



Ҳаво таркибидаги азотни боғланган ҳолатга ўтказиш
ҳозирги вақтда кимёгарлар олдида турган муҳим муаммо
ҳисобланади, чунки азот бактерияларнинг оддий шароит-
да азотни боғлаш каби энергияни кам талаб қилиш орқа-
ли арзон азотли ўғитларни тайёрлаш жараёни халқ хўжа-
лиги учун жуда ҳам муҳим.

Шу борада ўтказилган тадқиқотларнинг кўрсатиши-
ча, молекуляр азотда оралиқ металлларнинг бирикмала-
ри иштирокида осонлик билан аммиак, гидразин ёки
ароматик аминларга айлангириш имконияти мавжуд экан.
Бундай реакцияларда Ti, V, Cr, Mo, Fe ларнинг актив-
лиги юқорироқ, қайтарувчи сифатида литий, магний ва
алюминий органик бирикмалар, металллар гидридлари,
ишқорий металллар, уларнинг ароматик углеводородлар
билан ҳосил қилган **аддуктларининг** активлиги яхши
экан. Бир металл иони бир, икки ёки учта азот молеку-
ласини боғлай олар экан: масалан: $[\text{CoH}(\text{N}_2)\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\}_3]$,
цис — $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2\{(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{P}\}_4]$, $[\text{Mo}(\text{N}_2)_3\{(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}\}_3]$.
Бундай бирикмаларда азот молекуласи битта металл билан

бирикади, ёки иккита металл билан кўприксимон лиганд ҳолатида $M - N \equiv N$ ва $M - N \equiv N - M$ бўлиши аниқланган.

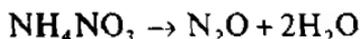
V.2.6. Азотнинг кислородли бирикмалари

Азот кислород билан бир қатор бирикмалар ҳосил қилади (V.3-жадвал).

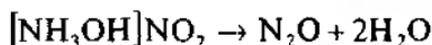
Уларнинг олиниши ва структур формулаларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

N_2O — азот(I) оксид «кулдирувчи газ» (чунки бу модда наркозлаш хусусиятига эга).

Олиниши. Аммоний нитратни қиздириш билан ҳосил қилинади:

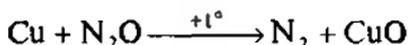


Бу реакцияда аммонийнинг азот атоми ўзидан нитрат ионидаги азот атомига тўртта электрон беради, натижада нитрат ионидаги азот оксидловчилик ролини бажаради.

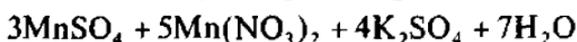


N_2O нинг тузилиш формуласи: $\bar{N} \xrightarrow{0,115 \text{ нм}} N \xrightarrow{0,115 \text{ нм}} O :$

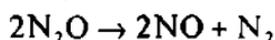
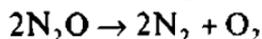
N_2O — рангсиз газ, у эндотермик бирикма. Шунга қарамасдан хона температурасида N_2O активлиги кам бирикма. Қиздирилганда унинг кимёвий активлиги ортиб, водородни, металлларни, фосфор, кўмир, олтингургурт, органик моддалар ва ҳоказоларни оксидлай олади, масалан:



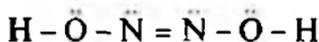
N_2O ўзидан кучли оксидловчиларга нисбатан қайтарувчилик хусусиятни намоён қилади:



700 °C гача қиздирилганда N_2O емирилади:



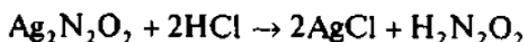
N_2O сув билан реакцияга киришмайди, лекин унинг $H_2N_2O_2$ таркибли гипонитрит кислотаси маълум. Азот атоми кислотада ҳам +1 га тенг оксидланиш даража намоён қилади:



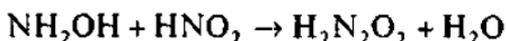
Азот оксидларининг хоссалари

Азот- нинг оксид- ланиш дара- жаси	Оксид- нинг форму- ласи	Газ ҳолати- даги оксид- нинг ҳосил булиш эн- тальнияси, $\Delta H^0 = 298$ кЖ·моль ⁻¹	Критик температу- раси, °С	Қайнаш температу- раси, °С	Суюқл. температу- раси, °С	Агрегат ҳолати	Ранги	Кислотаси- нинг формуласи	Тузининг формуласи
+1	N_2O	+80	+36,5	-89,5	-102,4	газ	рангсиз	$H_2N_2O_4$	$Me_2N_2O_3$
+2	NO	+90,25	-93	-151,8	-163	газ	рангсиз	—	—
+3	N_2O_3	+83,4	—	+3,5	-102	суюқлик	қўнғир	HNO_2	$MeNO_2$
+4	NO_2	+33	+158,2	+102	-11,2	газ	қўнғир	$HNO_2 + HNO_3$	$MeNO_2 + MeNO_3$
+4	N_2O_4	+10	—	+21,2	—	суюқлик	рангсиз	$HNO_2 + HNO_3$	$MeNO_2 + MeNO_3$
+5	N_2O_5	+42,7	—	+45	+30	кристалл	рангсиз	HNO_3	$MeNO_3$

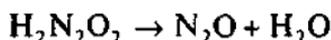
Гипонитрит кислотани олиш учун кумуш гипонитритга бирор кислота, масалан, HCl таъсир эттирилади:



ёки гидразин NH_2OH билан нитрит кислота HNO_2 орасидаги реакция оқибатида оз миқдорда гипонитрит кислота ҳосил қилиш мумкин:



Гипонитрит кислота кучсиз кислоталар жумласига киради ($\text{p}K_1 = 8$ ва $\text{p}K_2 = 12$). Агар озгина қиздирилса емирилиб кетади:



Бу реакция қайтмас хусусиятга эга бўлиб, ҳатто нейтрал шароитда ($\text{pH} = 7$ да) ҳам портлаш билан содир бўлади. Бу кислотанинг тузлари — гипонитритлар сувда кучли гидролизга йўлиқади. Улар қиздирилганида ҳам диспропорцияланиб емирилади:



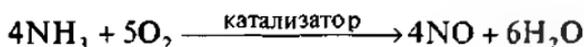
NO — азот(II) оксид. Жуфт рақам билан ифодаланадиган оксидланиш даражалари азотда кам учрайди. Лекин NO ниҳоятда диққатга сазовор бирикмалар жумласига киради. NO — фарқсиз (индеферент) оксид, рангсиз газ,

тузилиш формуласи: $:\text{N} \overset{0,115 \text{ нм}}{\text{-----}} \ddot{\text{O}}:$. Унда уч электронли боғланиш намоён бўлади. NO молекуласи парамагнит хоссага эга. Молекуляр орбиталлар назариясига мувофиқ NO нинг электрон формуласи $(\sigma_s^s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{2,p}^s)^2 (\sigma_s^s)^2 (\pi_{2,p}^*)^1$ дан иборат. Унда боғланиш тартиби: $\frac{8-3}{2} = 2,5$ га тенг. NO термодинамик жиҳатдан беқарор, лекин молекуляр орбиталлар диаграммасида кўринишича бушаштирувчи электрон сони кислород молекуласиникига нисбатан кам бўлиши унга турғунлик бағишлайди. Бу газ термик турғун, атомларга парчаланиши қийин бўлса ҳам диспропорцияланиш реакциясида қатнашади ($\sim 100^\circ\text{C}$):

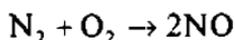


Молекула тоқ электронга эга бўлиши сабабли парамагнит хусусиятга эга, у қаттиқ ҳолатда заиф боғланган димер — N_2O_2 ҳолида бўлади.

NO аммиакнинг катализатор (Pt—Rh) иштирокида оксидланиши натижасида ҳосил бўлади:



Бундан ташқари электр ёйи температурасида содир бўладиган қайтар реакция оқибатида ҳам ҳосил бўлади:

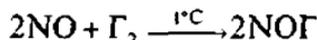


Бу реакциянинг мувозанати $3000^\circ C$ да дарҳол қарор топади.

Лабораторияда NO ни суюлтирилган нитрат кислотанинг мис билан реакцияси натижасида олинади:

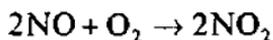


NO галогенларни ўзига қўшиб олиб **нитрозилгалогенидлар** ҳосил қилади:



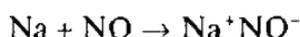
NOF — рангсиз, NOCl — сарик рангли, NOBr — қорамтир-жигарранг тусли модда. NO нинг галогенлар билан реакцияси писта кўмир ва бошқа моддалар катализаторлигида қиздириш билан амалга оширилади.

NO кислород иштирокида бир зумда кўнғир тусли NO_2 га айланади:

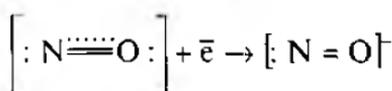


NO молекуласида тоқ электрон борлиги ва бу реакция вақтида азот атомидаги электрон жуфтларнинг яққаланмаслиги сабабли NO турли нитрозил комплексларда лиганд сифатида қатнашади. Масалан, бундай нитрозил комплекслар жумласига $[Fe(NO)_4]$, $[Fe(NO)_2(CO)_2]$ (тетраэдрик тузилишга эга), $Co(CO)_3NO$, $[Fe(NO)]SO_4$, $[Fe(NO)_4]_2$, $[Fe(NO)_2NH]_2$, $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ ва бошқалар киради.

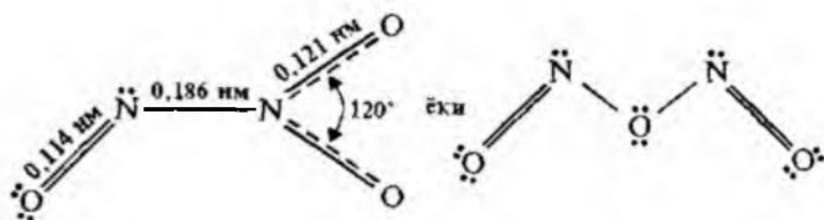
Суюқ аммиакда NO ўзига актив металлдан электрон қўшиб олиб, оксидловчи модда сифатида хизмат қилади. Масалан:



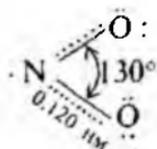
NO^- ионнинг ҳосил бўлишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



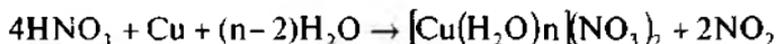
N_2O_3 — азот(III) оксид — барқарорлиги кам бўлган зангори рангли қаттиқ жисм. Унинг таркибидаги азотнинг оксидланиш даражаси +3 га тенг. Унда электрон булут зичлиги электрманфийлиги катта элементга, яъни кислород томон силжиган бўлади. N_2O_3 нинг электрон тузилишларидан иккитасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



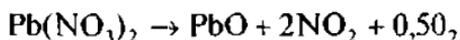
Азот(IV) оксид NO_2 — қўнғир тусли заҳарли газ. Унда азотнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг. Тузилиш формуласи:



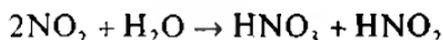
NO_2 ни олиш учун концентрланган нитрат кислотага мис ёки темир таъсир эттирилади:



ёки қўроштин нитратни термик парчаланиши орқали NO_2 ни ҳосил қилиш мумкин:



NO_2 сув билан реакцияга киришганида нитрат ва нитрит кислоталар ҳосил бўлади.



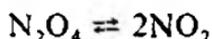
Лекин HNO_2 беқарор бўлганлиги учун у парчланади:



NO_2 ҳатто буг ҳолатда ҳам қисман димерланган бўлади:



Қаттиқ ҳолатда NO_2 батамом N_2O_4 ўтади, суюқ ҳолатда қисман N_2O_4 диссоциланади:



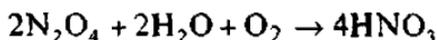
Температура -11°C да 0,01 % NO_2 ҳосил бўлади; система қўнғир тусга ўтади.

NO_2 билан NO стехиометрик миқдорларда ўзаро бирикиб N_2O_3 ни ҳосил қилади:

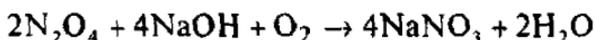


N_2O_3 фақат паст температуралардагина (-100°C дан пастда) қаттиқ ҳолатда барқарор. Суюқ N_2O_4 молекуласида NO^+ ва NO_2^- ионлар мавжуд бўлганлиги сабабли $(\text{NO})\text{HSO}_4$, $(\text{NO})\text{ClO}_4$, $(\text{NO})_2\text{SeO}_4$ каби нитрозоний тузлари ҳосил қилинган.

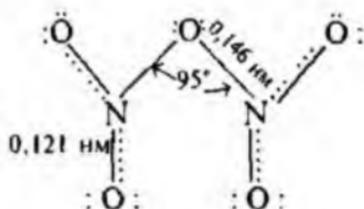
Суюқ N_2O_4 га 5 мПа босимда ва 75°C да сув ва кислород таъсир эттирилса концентранган нитрат кислота ҳосил бўлади:



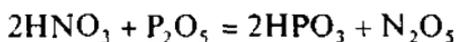
N_2O_4 ишқорий муҳитда (кислород иштирокида) нитратларга айланади:



Азот(V) оксид N_2O_5 — барқарорлиги кам оқ кристалл модда. Унинг молекуляр структура формуласи (фақат газ ҳолатда) қуйидагича:



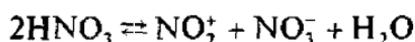
N_2O_5 ни ҳосил қилиш учун HNO_3 га P_2O_5 таъсир эттирилади:



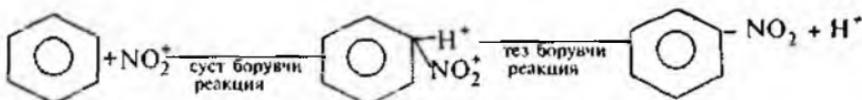
N_2O_5 — нитрат кислота ангидридидир. У қаттиқ ҳолатда нитроний нитрат $NO_2^+NO_3^-$ дан иборат.

Нитроний катион. Азот(IV) оксид NO_2 узидан бир электронини осонгина йўқотиб, нитроний катиони NO_2^+ га айланади. Нитроний катиони HNO_3 ва азот оксидлари эритмаларида диссоциланиш маҳсулоти сифатида пайдо бўлади. Дарҳақиқат, нитроланиш реакцияларини ўрганиш натижасида бу катион энг муҳим вазифани бажариши аниқланган. Органик моддаларни нитролаш жараёнида қуйидаги реакциялар содир бўлади:

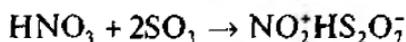
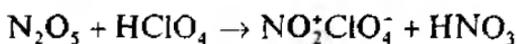
Аввал H_2SO_4 , CH_3NO_2 ёки CH_3COOH да эриганда нитрат кислота диссоциланади:



Сўнгра нитроний катион иштирокида органик модда нитроланади:



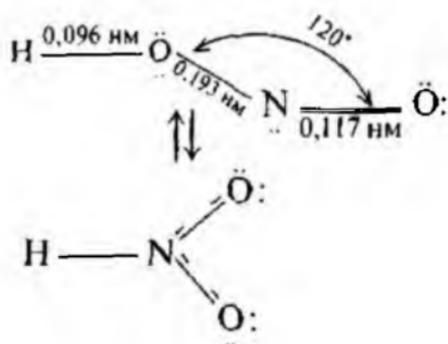
Нитроний тузларини тайёрлаш қийин эмас:



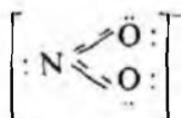
Нитроний тузлари барқарор моддалар жумласига киради. Лекин улар осонгина гидролизга йўлиқади.

V.2.7. Нитрит кислота HNO_2

Суялтирилган эритмалардагина мавжуд. Уни металл нитритларнинг сувдаги эритмасига бирор кислота қўшиш орқали олинади. Нитрит кислота жуда кучсиз кислоталар қаторига киради ($K = 7 \cdot 10^{-4}$). Бу кислота учун иккита таутомер (структури изомерларининг бир-бирига ўтиб туриши) структура маълум:



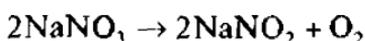
Нитрит ионида N атоми донорлик вазифасини бажаради:



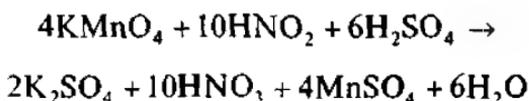
бу анион кўпгина координацион бирикмалар таркибида N ёки O атоми орқали боғланган ҳолатда бўлади. Нитрит ионидаги электронлар сони озондаги электронлар сонига тенг. Шунинг учун HNO_2 беқарор. Нитрит кислота сувдаги эритмаларида ҳам барқарор эмас. У эритмада қуйидаги қайтар реакцияга мувофиқ парчаланиб туради:



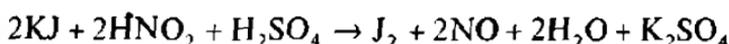
Ишқорий металлларнинг нитритларини ҳосил қилиш учун ўша металлларнинг нитритлари қайтарувчилар (кўмир, темир) иштирокида қиздирилади:



Нитрат кислота кучли оксидловчиларни қайтариб, ўзи нитрат кислотага қадар оксидланади:

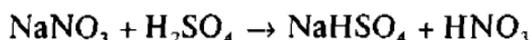


Лекин кучли қайтарувчилар таъсирида эса нитрит кислота қайтарилиб NO га айланади:



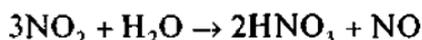
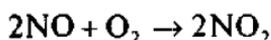
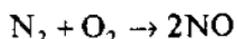
V.2.8. Нитрат кислота HNO_3

XX асрнинг бошларига қадар нитрат кислота Чили селитрасига сульфат кислота таъсир эттириш йўли билан олинар эди:



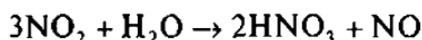
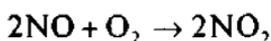
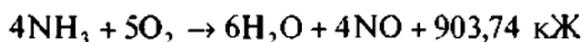
Ҳозирги вақтда бу усулдан ниҳоятда кам фойдаланилади.

1905 йилдан бошлаб Норвегияда саноат миқёсида нитрат кислота олишнинг электр ёй усули жорий этилди. Бу усулнинг моҳияти шундан иборатки, аввал ҳаво орқали электр ёйи ўтказилади, бунда азот билан кислород ўзаро реакцияга киришиб NO ни ҳосил қилади. NO ҳавода тез совитилганда ҳаво кислороди ва сув билан бирикиб нитрат кислотага айланади:



Агар азот оксидларидан иборат газлар аралашмаси кальций гидроксидга юттирилса, кальций нитрат (Норвегия селитраси) ҳосил бўлади. Ёй усулида электр энергия кўп сарф бўлади. Масалан, 1 кг кислота тайёрлаш учун 70 кВт энергия кетади. Шунинг учун бу усул кам қўлланилади.

Ҳозирги вақтда саноатда нитрат кислота асосан аммиакни катализатор иштирокида оксидлаш йўли билан олинади. Аммиак билан ҳаво аралашмаси $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ да платинадан ясалган тўр (катализатор) орқали ўтказилганда NO ҳосил бўлади. Бу газ ҳаво кислороди билан дарҳол бирикиб NO_2 га айланади. Азот(IV) оксид эса сув ва ҳаво кислороди билан ўзаро таъсирлашиб HNO_3 ҳосил қилади:



Нитрат кислота ишлаб чиқаришда NO ни мумкин қадар тўла HNO_3 га айлантириш ниҳоятда муҳим:

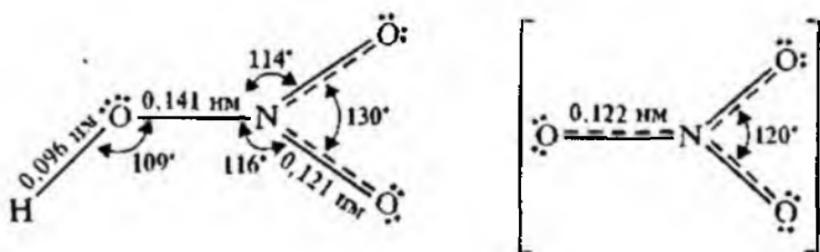


реакциясининг султ бориши ва нитрат кислота концентратияси ортган сайин NO_2 нинг эрувчанлиги камайиши бу муаммони ҳал қилишни анча қийинлаштиради. Нитрат кислота ишлаб чиқариш заводларида NO_2 дан кўпроқ фойдаланиш мақсадида кетма-кет жойлаштирилган катта ҳажмли бир неча ютувчи қурилмалардан фойдаланилади. Бу қурилмаларда ҳосил бўладиган нитрат кислота концентратияси 50% га яқин бўлади. Босимни ошириш билан $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ реакция тезлиги ва NO_2 нинг сувга ютилиши осонлашади. Босим 1 МПа га етганда ҳосил бўладиган нитрат кислота концентратияси 65% гача кўтарилади. 5 МПа босим ва 70 °С да суюқ N_2O_4 ва кислород сувда эритилса, 98% ли нитрат кислота ҳосил бўлади:



Бу усул «нитрат кислотанинг бевосита синтези» номи билан юритилади. Ҳосил қилинган нитрат кислота алюминийдан ясалган цистерналарда сақланади:

Ҳоссалари. Тоза нитрат кислота рангсиз суюқлик, зичлиги $1,525 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ (15 °С да); унинг музлаш температураси 41,3 °С. 86 °С да қайнайди; сув билан исталган нисбатда аралашади. Таркибида 68% HNO_3 бўлган нитрат кислота эритмаси ($d = 1,4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) ўз таркибини ўзгартирмай 120,5 °С да қайнайди. HNO_3 ва ионининг структура формуласи:

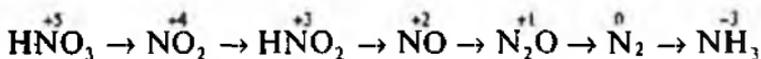


Концентратланган нитрат кислота (айниқса ёруглик таъсирида) қисман парчаланади:



Ҳосил бўладиган азот(IV) оксид кислотани кўнғир рангга бўяйди. Ўзида NO_2 ни эритган нитрат кислота **тутувчи нитрат кислота** номи билан юритилади.

Нитрат кислота кучли кислота ҳисобланади. У жуда кучли оксидловчи. Нитрат кислота бошқа моддаларни оксидлаганда азотнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1, 0, -1, -2 ва -3 га қадар ўзгара олади. Натижада NO_2 , HNO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_2OH , N_2H_4 ва NH_3 лар ҳосил бўлиши мумкин. Бу ўзгаришларнинг схематик ифодаси қуйидагича:

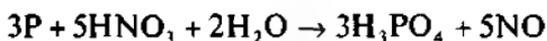
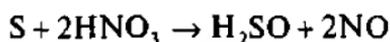


Нитрат кислотанинг қандай оксидланиш даражасига қадар қайтарилиши унинг концентрациясига ва қайтарувчи модда активлигига боғлиқ.

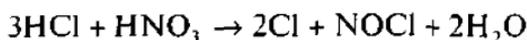
Масалан, концентрланган нитрат кислотада қўргошин ва қалай эриганда NO_2 ажралиб чиқади, қумуш эриганда эса NO билан NO_2 аралашмаси ҳосил бўлади. Суюлтирилган нитрат кислота мисга ва темирга таъсир эттирилганда NO гази ажралиб чиқади.

Нитрат кислота рухга таъсир этганда кислотанинг концентрациясига қараб, N_2O ёки N_2 , NH_3 ҳосил бўлади (охирги ҳолда аммиак ортиқча HNO_3 билан бирикиб NH_4NO_3 ҳосил қилади).

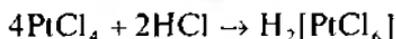
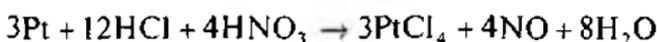
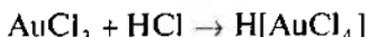
Концентрланган нитрат кислотага солиб қиздирилган олтингугурт сульфат кислотага, фосфор фосфат кислотага, кўмир эса карбонат ангидридга айланади:



Баъзи металллар (масалан, темир, хром, алюминий ва бошқа баъзилар) суюлтирилган нитрат кислотада эрийди-ю, аммо концентрланган нитрат кислотада эримайди; бу металллар концентрланган нитрат кислотага туширилганда уларнинг сиртида мустақкам оксид парда ҳосил бўлади, бу ҳодиса **пассивлашиш** дейилади. Умуман, концентрланган нитрат кислота кўпчилик металллар учун эритувчи ҳисобланади. Бир ҳажм концентрланган нитрат кислотанинг 3 ҳажм концентрланган хлорид кислота билан аралашмаси — зар суви — кучли оксидловчи, чунки бу аралашмада актив хлор ва нитрозил хлорид мавжуд.



Бу аралашма ниҳоятда кучли оксидловчи бўлгани учун узиди олтин ва платинани эритади:

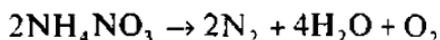
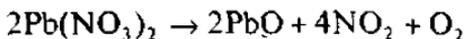


Концентрланган нитрат кислота органик моддаларга таъсир этганда органик моддалар ё оксидланади, ёки нитроланади. Бензол нитроланса, унинг таркибидаги 1 водороднинг ўрнига битта нитрогруппа бирикиб нитробензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ҳосил бўлади.

Нитрат кислота тузларининг қўлчилиги оқ кристалл моддалар бўлиб, сувда яхши эрийди. Ишқорий металлларнинг нитратлари оҳиста қиздирилганда парчаланмай суюқланади. Лекин улар суюқланиш температураларидан юқорида қиздирилганда парчаланади:



Бошқа металлларнинг нитратлари эса суюқланиш температурасига етмасдан парчаланиб кетади. Металл нитратларининг парчаланиши нитрат таркибидаги катионнинг табиатига боғлиқ. Энг актив (кучланишлар қаторида магнийдан чапда турувчи) металлларнинг нитратлари парчаланганда кислород ажратиб **нитритларга** айланади. Кучланишлар қаторида магний билан мис орасида турувчи металлларнинг нитритлари парчаланганда азот(IV) оксид ва ўша металл оксиди ҳосил бўлади. Активлиги жуда кам металлларнинг нитратлари эса эркин металл ва азот(IV) оксидга парчаланади. Бундай металллар нитратлари парчаланганда юқорида айтиб ўтилган моддалар билан бир қаторда албатта кислород ҳам ажралиб чиқади:



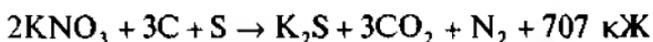
Бу реакцияларнинг турли йўналишда боришига сабаб шундаки, турли металлларнинг нитратлари, нитритлари ва

оксидлари мустақамлик жидагидан бир-биридан кескин фарқ қилади.

NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 лар **селитралар** деб аталади. Улар сувда эриганида металл ва нитрат ионга диссоциланади.

Нитрат кислотанинг саноатда ишлатилиши унинг оксидланиш ва нитролаш хоссаларига асосланади. Бундан гашқари нитрат кислота нитратлар, минерал ўғитлар, айниқса аммиакли селитра олишда жуда кўп ишлатилади.

Нитрат кислота тузлари саноат ва халқ хўжалигининг турли соҳалари учун ниҳоятда катта аҳамиятга эга. Масалан, калий нитрат ўғит сифатида ишлатилишдан ташқари ундан қора порох тайёрланади. Қора порох таркибида 68% KNO_3 , 15% S ва 17% C бўлади. Қора порох ёнганда:



кўп миқдорда газлар аралашмаси ажралиб чиқади. Аммоний нитрат иссиқлик таъсирида парчаланганда ҳам катта ҳажмда газлар (O_2 ва N_2) ажралиб чиқади, шу сабабли бу туз ҳам **аммонал** номли портловчи аралашма таркибига киради. Аммонал таркибида 72% аммоний нитрат, 25% алюминий кукуни ва 3% кўмир бўлади.

Ҳозирги вақтда «Аммиакли селитра» деб аталувчи аммоний нитрат муҳим азотли ўғит ҳисобланади. Унинг таркибида 34% N_2 бор. Яқин вақтларгача бу ўғитнинг нам тортиб йирик бўлақлар ҳосил қилиб қотиб қолиши, уни ишлатишни анча қийинлаштирар эди. Эндиликда бундай нуқсондан ҳоли бўлган донатор аммиакли селитра ишлаб чиқарилмоқда. Бунинг учун аммиакли селитрага фосфоритларнинг нитрат кислота билан парчаланиш маҳсулотларидан қўшилади.

Азотли ўғит сифатида кальций нитрат (кальцийли селитра) ҳам ишлатилади. Унинг таркибида 17% азот бор. Бу ўғитга 5% NH_4OH қўшиш йўли билан унинг сифати анча яхшиланади.

Табиатда азот бирикмаларининг ҳосил бўлиши. Табиий шароитда азот бирикмалари қуйидаги йўллар билан ҳосил бўлади:

1. Ҳавода электр разряд вақтларида азот билан кислороддан азот оксидлари ҳосил бўлади. Улар ёмғир сувида эриб ерга тушади.

Шу йўл билан ҳар йили 1 гектар ерда 15 кг азот бирикмалари тўпланади.

2. Тупроқда бўладиган азот бактериялар атмосфера азотини ўзлаштириб азотли бирикмаларга айлантириб туради. Шу йўл билан ҳар гектар ерда 50 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

3. Дуккакли ўсимликлар илдизларининг тугунларида яшайдиган туганак бактериялари атмосфера азотини ўзлаштириб, мураккаб бирикмаларга айлантиради. Бунинг натижасида 1 гектар ерда 150 кг га қадар боғланган азот тўпланади.

Ҳар йили ердан олинадиган экин ҳосили билан ўрта ҳисобида 1 гектардан 0,8 кг дан 250 кг га қадар азот тупроқдан чиқиб кетади. Экинлардан мўл ҳосил олиш учун йўқолган азот ўрнини тўлдириб туриш керак. Бунинг учун ерга меъёри билан азотли ўғитлар солинади.

V.3. ФОСФОР

Белгиси — P. Z = 15. Нисбий атом массаси 30,9738. Электрон конфигурацияси $KL3s^23p^3$. Табиатда фосфор фақат ягона изотоп ^{31}P ҳолида учрайди. Унинг сунъий радиоактив изотопи ^{32}P (ярим емирилиш даври 14,22 кун) нишонли атом сифатида қўлланилади.

Эркин фосфорни дастлаб XII асрда яшаган А. Бехил (Башир) сийдикдан олган. Кейинчалик 1669 йилда Гамбурглик савдогар ва алхимёгар Бранд худди Башир ишлаган усулда, яъни сийдикни буғлатишдан ҳосил бўлган қолдиқни кўмир иштирокида қуруқ ҳайдаш йўли билан оқ фосфор олишга муваффақ бўлган. «Фосфор» юнонча сўз бўлиб, «ёруғлик ташувчи» демакдир. Фосфорнинг элемент эканлигини Лавуазье исбот қилган. Шееле 1771 йилда фосфорни суякдан ажратиб олиш усулини кашф қилган.

Фосфорнинг энг муҳим минераллари фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ва апатитлар: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксил апатит, $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ — фторли апатит ҳамда $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ — хлорли апатит. Фторли апатитда фторнинг ўрни қисман хлорга алмашина олади. Апатит рудаси 30% га қадар P_2O_5 , бойитилган рудада эса 40% гача P_2O_5 бўлади. Фосфоритларнинг муҳим уюмлари Кола ярим оролида, Тунис, Марокаш, Флорида, Марказий Осиёда Қора Тоғда, Перуда учрайди. Фосфор инсон

ва ҳайвон организмнинг нерв, мия, суяк, тиш, мушак ва ҳоказо қисмлари таркибига киради. Ўсимлик организмнинг қуруқ моддасида 0,5—2% фосфор бўлади. Ўсимлик организмда фосфор «қариган» барглardan «ёш» баргларга, поядан уруғга кўчиб туради. Одам организмда 0,5—0,8% га қадар фосфор бўлади.

Фосфор инсон организмнинг ҳаракатланиш, озиқланиш, насл қолдириш, нафас олиш ва фикрлаш фаолиятида актив иштирок этади. Шунинг учун акад. А. Е. Ферман фосфорни «ҳаёт ва тафаккур элементи» деб атаган.

Тупроқда фосфорнинг миқдори (P_2O_5 ҳисобида) 0,05—0,2% га қадар бўлади.

Олиниши. Эркин фосфор кальций фосфатни қум иштирокида электр печда кўмир билан қайтариш орқали олинади:



Ҳосил бўлган фосфор буглари сув остида оқ фосфор шаклида конденсатланади.

V.3.1. Фосфорнинг хоссалари

Физик хоссалари. Фосфорнинг учта аллотропик шакл ўзгаришлари маълум: оқ, қизил ва қора фосфорлар. Уларнинг ҳар бири полимер моддалар бўлиб, ҳозирги вақтда фосфорнинг 10 дан ортиқ модификацияси аниқланган.

Оқ фосфор суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам P_4 таркибли тетраэдр шаклидаги молекулалар ҳосил қилади. P—P боғланишнинг узунлиги 0,221 нм га тенг. Унинг зичлиги $1,8 \text{ г·см}^{-3}$, 44 °Cда суюқланади, 281 °Cда қайнайди. Оқ фосфор углерод сульфид CS_2 да эрийди. Оқ фосфор ҳавода тез оксидланиб, алангланади. Шунинг учун уни сув остида сақланади. Оқ фосфор ҳаво кислороди, олтингургурт ҳамда бир қатор металллар билан бевосита бирикади. Қиздирилганда фосфор платина билан ҳам бирикади. Оқ фосфор жуда заҳарли. У жуда секинлик билан қизил фосфорга айланади, бу жараёнда ўзгариш иссиқлиги ажралиб чиқади:

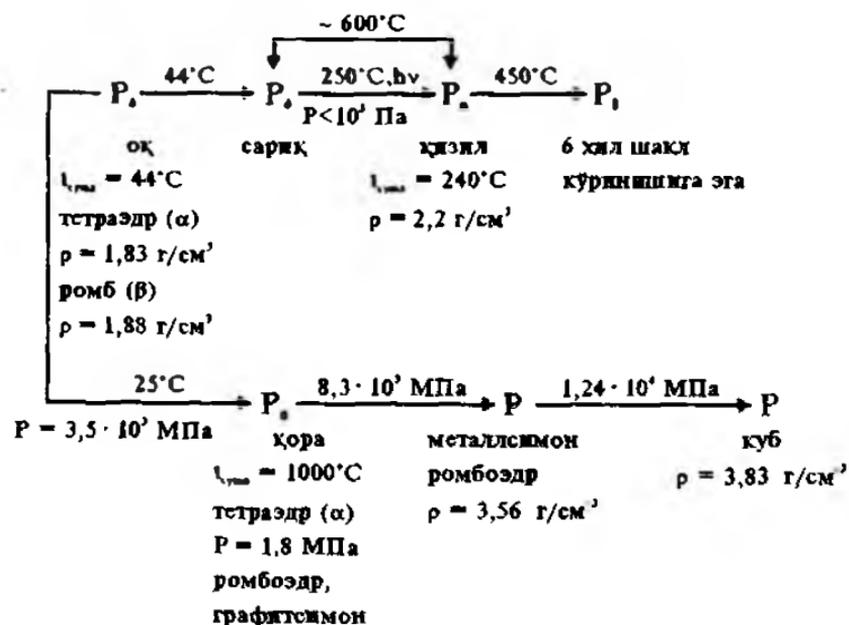
$$P_{\text{оқ}} = P_{\text{қизил}} + 16,7 \text{ кЖ}$$

800 °C дан пастда фосфор буглари асосан P_4 таркибли молекулалардан иборат. Тетраэдрик оқ фосфор —76,9 °C гача

совитилганда гексагонал тузилишга эга бўлган кристалл ҳолатдаги оқ фосфорга айланади. 1000 °С да P_4 нинг 50% миқдори P_2 таркибли бугга айланади. Оқ фосфор суюқланган ҳолатда сариқ фосфорга айланади.

Қизил фосфор оқ фосфорни 400 °С да қиздириш натижасида олинади. Қизил фосфор суюқ ҳолатга айланмасдан бугланиб кетади, унинг буглари совуқ буюм сиртида конденсатланиб оқ фосфор ҳосил қилади, 260 °С да алангала-нади. CS_2 да қизил фосфор эримайди. Қизил фосфор 4367 кПа босимда 589,5 °С да суюқланади. Қизил фосфор ҳавода барқарор.

Қора фосфор. Оқ фосфорни 25 °С да жуда юқори босим остида саккиз кун қиздириш натижасида олинган. Қора фосфор 490 °С да алангала-нади. CS_2 да қора фосфор ҳам эримайди. Электр токини ўтказади, оқ ва қизил фосфор эса ток ўтказмайди. Куйида фосфорнинг аллотропик ҳолат-лари келтирилган:



Кимёвий хоссалари. Фосфор актив металлмас. У V груп-панинг p -элементлари қаторига киради. Бинобарин, p -ор-биталлар қатнашиши билан амалга ошадиган боғланиш-лар ҳосил бўлганда фосфор азотга ўхшаш хоссалар намо-

ен қилади, лекин *d*-орбиталлар қатнашганда эса фосфор билан азотнинг кимёвий хоссалари орасида анча тафовут нужудга келади. Фосфор атомида III даврнинг бошқа элементлар атомларидаги каби орбиталларида электронлар кўзгалган ҳолатга ўтади:



Демак, фосфорнинг ковалентлиги 3 ва 5 га тенг бўлиши мумкин. Фосфорнинг оксидланиш даражалари +5, +3, +1, 0 ва -3 га тенг. Энг барқарор бирикмаларида фосфор беш валентлидир. Фосфорнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг. Масалан, PH_4Cl , H_3PO_4 , $\text{K}[\text{PF}_6]$.

Фосфорнинг оксидланиш даражаси -3 га тенг бўлган бирикмалари бирмунча беқарор ҳисобланади. Бу жиҳатдан фосфор азотдан кескин фарқ қилади.

Фосфор атомида учта тоқ электронли орбиталлар ($3p^3$) борлиги сабали, фосфор атомлари ўзаро бирикиб, бир неча атомдан иборат заррачалар ҳосил қилади.

Юқори температура $\sim 1000^\circ\text{C}$ да фосфор буғлари асосан

P_2 молекулалари ҳолида $\left(\text{:P} \overset{0,19 \text{ нм}}{\text{---}} \text{P:} \right)$, $\sim 200^\circ\text{C}$ да тўла диссоциланиб моноатомларга айланади. Пастроқ температурада эса, фосфор буғлари тетраэдрик шаклдаги P_4 молекулалардан тузилган бўлади.

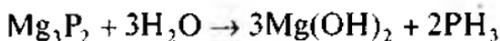
Қизил ва қора фосфорлар эса P_4 молекулаларининг полимерларидан тузилган. Оқ фосфорнинг кимёвий жиҳатдан активлиги қизил фосфорникдан юқори туради. Кукун ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода ҳатто одатдаги температурада ўт олиб кетади. Йирик бўлак ҳолатдаги оқ фосфор ҳавода 40°C атрофида алангланади. Шунинг учун ҳам оқ фосфорни сув остида сақлаш ва сув остида кесиш керак. Фосфор ҳавода кўзни қамаштирадиган даражада оқ-сарғиш аланга бериб ёнади:



Фосфор галогенлар, олтингугурт ва бошқа элементлар билан осон бирикади.

Оқ фосфор қоронғу жойда шуьлланади, чунки унинг сиртида жуда оз миқдорда ажралиб турадиган буғлар ҳавода ёруғлик чиқариб ёниб туради. Фосфор қиздирилганда металларни оксидлайди.

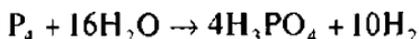
Иккинчи гурппадаги *s*-элементларнинг фосфидлари $\text{Э}_3\text{P}_2$ таркибга эга. Улардаги кимёвий боғланиш ион-ковалент хусусиятга эга бўлади. Бу бирикмалар **тузсимон фосфидлардир**. Улар сув билан таъсирлашганда гидролизга учрайди:



I гурппанинг *s*-элементлар фосфидлари $\text{Э}_3\text{P}$ ва $\text{Э}_2\text{P}$ таркибли бўлиб, улар сув ва кислоталар таъсиридан парчалаНади.

Катта даврларнинг *d*-элементлари ЭP , $\text{Э}_2\text{P}$, $\text{Э}_3\text{P}$ таркибли фосфидлар ҳосил қилади. Бу фосфидлар **металлсимон фосфидлардир**. Улар электр токини ўтказадиган кимёвий инерт моддалар ҳисобланади. Улар яримўтказгич хоссаларига эга.

Фосфор буғлари фақат 600°C га яқин температурада сув буги билан қуйидагича реакцияга киришади:

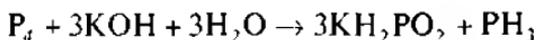


Фосфор водород билан бевосита бирикмайди. Шунинг учун фосфор гидридлари билвосита йўллар билан олинади.

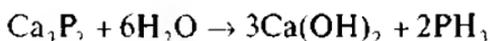
V.3.2. Фосфорнинг водородли бирикмалари

Фосфорнинг учта гидриди маълум. Фосфин PH_3 — газ, дифосфин P_2H_4 — суюқлик ва P_2H_6 ёки P_{12}H_6 — қаттиқ моддалардир.

Газсимон фосфин PH_3 ни дастлаб Жан-Жандр олган. У фосфорни олтингургуртга ўхшаш модда деб ўйлаган. Унинг фикрича олтингургуртни ишқор билан қиздирилганда «олтингургурт жигари» ҳосил бўлганидек, фосфорни ишқор билан қиздирилганда «фосфор жигари» олиними керак эди. Лекин унинг тажрибасида сасиган балиқ хидли газ ҳосил бўлди. Жан-Жандр бу газ билан H_2S орасида маълум ўхшашлик борлигини кўп излади. Лекин ҳеч қандай ўхшашлик топилмади. Жан-Жандр бажарган тажриба ҳозир қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



PH_3 ни кальций фосфидга сув таъсир эттириш билан ҳам олиш мумкин:



Таркибида фосфор бўлган органик моддаларнинг қолдиқлари чириганда ҳам фосфорнинг водородли бирикмалари ҳосил бўлади. Балчиқда ва эски қабрларда кечаси кўринадиган «чироқлар» фосфор гидридларининг ўз-ўзидан алангаланишидан келиб чиқади.

Фосфин PH_3 — рангсиз, сасиған балиқ ҳидли жуда заҳарли газ. Унинг қайнаш температураси -85°C , -133°C да суюқланади. Фосфинда $\text{P}-\text{H}$ боғланиш энергияси $322 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Фосфин молекуласи пирамида шаклида бўлиб, $\text{H}-\text{P}-\text{H}$ бурчаги $98,7^\circ$ га тенг. Ниҳоятда тоза фосфин ўз-ўзича алангаланмайди; унинг таркибида жуда оз миқдорда P_2H_4 ёки фосфор бугининг борлиги PH_3 нинг ҳавода алангаланишини таъминлайди. PH_3 ва P_2H_4 нинг структура формулаларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Унинг структура формулалари аммиак ва гидрозинларнинг структура формулаларига ўхшайди.

Ҳаво билан фосфин портловчи аралашмалар ҳосил қилади.

Фосфин суюқ ҳолатда ассоциланмайди (аммиак эса ассоциланади). Фосфиннинг сувдаги эритмалари на асос, ва на кислота хоссаларига эга. Лекин фосфин кучли кислоталар билан реакцияга киришиб фосфоний тузларини ҳосил қилади (масалан, PH_4Cl , PH_4J). Фосфин кучли қайтарувчи ҳисобланади.

Дифосфин P_2H_4 доимо газсимон фосфин билан бирга ҳосил бўлади. У рангсиз суюқлик, 65°C да қайнайди, -99°C да қотади. Кислоталар билан реакцияга киришмайди. Дифосфин ўз-ўзича алангаланади. Узоқ вақт сақланса, ўзидан аста-секин PH_3 чиқариб, қаттиқ фосфин P_{12}H_6 га айланади. Қаттиқ фосфин сувда ҳам органик эритувчиларда ҳам эримайдиган сариқ рангли аморф кукун.

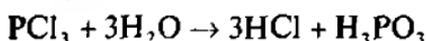
V.3.3. Фосфорнинг галогенидлари

Фосфор галогенидлари ҳақидаги баъзи маълумотлар V.4-жадвалда келтирилган.

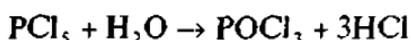
Фосфор хлор билан бевосита бирикиб PCl_3 ни ҳосил қилади:



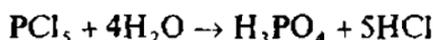
PCl_3 — ўткир ҳидли суюқлик, $74,1^\circ\text{C}$ да қайнайди, $-111,8^\circ\text{C}$ да қотеди. Сувда тўлиқ гидролизланади:



PCl_5 — беш хлорли фосфор PCl_3 нинг мўл хлор билан бирикишидан ҳосил бўлади. Буг ҳолатидаги PCl_5 нинг тузилиши электронлар оқими ёрдами билан текширилганда, унинг тригонал бипирамида шаклига эга эканлиги аниқланган. Қаттиқ ҳолатдаги беш хлорли фосфор тетраэдрик $[\text{PCl}_4]^+$ ва октаэдрик $[\text{PCl}_6]^-$ ионлардан тузилган. PCl_5 нинг нитробензол, ацетонитрил каби кутбли эритувчилардаги эритмалари электр токини ўтказеди. PCl_5 сув билан ўзаро таъсирлашиб иккита маҳсулот беради:



Бу реакцияда сув мўл миқдорда олинса фосфат кислота ҳосил бўлади:



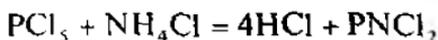
V.4-жадвал

Баъзи фосфор галогенидларининг физик хоссалари

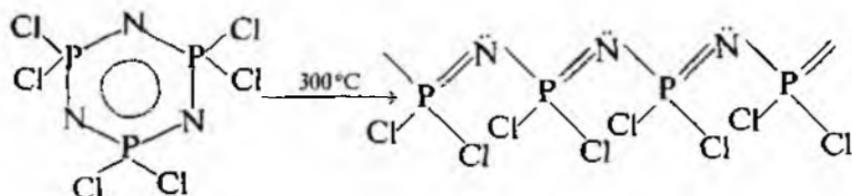
Формуласи	Агрегат ҳолати	Ранги	Қотиш температура-си, $^\circ\text{C}$	Қайнаш температура-си, $^\circ\text{C}$
PF_3	газ	рангсиз	$-151,5$	$101,2$
PF_5	газ	рангсиз	$-93,7$	$-81,5$
P_2Cl_4	суюқлик	рангсиз	-28	$+180$
PCl_2	суюқлик	рангсиз	$111,8$	$+74,1$
PCl_5	қаттиқ жисм	рангсиз	167°C да суб-лиматланади	—
PBr_3	суюқлик	рангсиз	$-40,5$	$+172,8$
PBr_5	қаттиқ жисм	сарик-қизғиш	$+100$	$+106^\circ$ дан юқорида парчланади
P_2I_4	қаттиқ жисм	қизғиш-сарик	$+124,5$	
PI_3	қаттиқ жисм	қизил	$+61$	200° дан юқорида парчланади
POF_3	газ	рангсиз	$-39,4$	$-39,8$
POCl_3	суюқлик	рангсиз	$1,3$	$+108,7$
POBr_3	қаттиқ жисм	рангсиз	$+56$	$+192$

Шу сабабли PCl_5 ни фосфат кислотанинг хлорангидриди деб қараш мумкин.

Фосфор(V) хлорид юқори босим остида аммоний хлорид билан реакцияга киришганда **фосфонитрил хлорид** ҳосил бўлади:



Бу модда 150°C да ёпиқ занжирли тримерни ҳосил қилади, бу занжир 300°C да узилади ва очиқ занжирли полимер ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган модда учувчанлигини йўқотади, сувда эримайди. Физик хоссаси чала вулқонланган каучукка ўхшайди (уни баъзан **анорганик полимер** деб ҳам юритадилар).

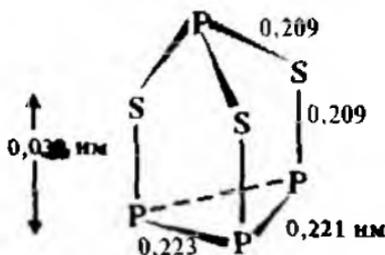
PCl_5 фосфат ангидрид билан реакцияга киришганда фосфат окси-хлорид POCl_3 ҳосил бўлади.

PCl_5 ёруғликни кучли равишда синдирадиган, ҳавода тутайдиган суюқлик, $d = 1,69 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $108,7^\circ\text{C}$ да қайнайди ва $1,3^\circ\text{C}$ да қотади. Бу модда органик синтезда ишлатилади.

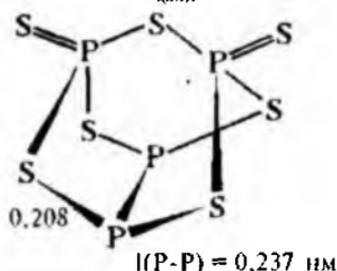
V.3.4. Фосфорнинг сульфидлари

Таркиби P_nS_m ($n = 3,4$ ва $m = 3,5,7,10$) бўлган бирикмаларда $n:m$ нисбати реакция учун олинган бошланғич моддаларнинг миқдорига боғлиқ. Реакция учун олинган фосфорнинг аллотропик шакллари оқ ёки қизил бўлса, моддалар орасидаги реакция шиддатли ёки суст бориши кузатиш мумкин. Бошланғич моддаларнинг массалар нисбати 1:1 бўлганда P_4S_3 ($t_{\text{қотиш}} = 174^\circ\text{C}$ ва $t_{\text{эриш}} = 408^\circ\text{C}$) сариқ тусли, CS_2 да жуда яхши эрийдиган кристалл модда бўлиб, унинг фазовий тузилиши қуйидагича:

P_4S_3 кўшимча миқдорда олтингугуртни CS_2 эритмасида



бириктириб P_4S_5 ни ҳосил қилади. P_4S_5 ҳам сариқ рангли кристалл ($t_{\text{қотиш}} = 310^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} = 514^\circ\text{C}$) унинг фазовий тузилиши:

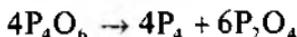


Таркиби P_4S_{10} ($t_{\text{қотиш}} = 290^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} = 523^\circ\text{C}$) бўлган маҳсулотнинг фазовий тузилиши P_4S_{10} никига ўхшаш, бу модда олтингургуртга фосфор қўшиб қиздириш йўли билан олинади. Булар «гургурт» чўпни тайёрлаш учун керак бўладиган аралашмаларга қўшилади.

V.3.4. Фосфор оксидлари ва кислоталари

Фосфорнинг P_2O_3 ва P_2O_5 таркибли оксидлари маълум. Буларда фосфорнинг оксидланиш даражаси +3 ва +5 га тенг. Бу иккала оксид молекулалари димер ҳолларда, яъни P_4O_6 ва P_4O_{10} шаклида мавжуд. Булардан ташқари, яна P_2O_4 таркибли оксид ҳам маълум. Бу моддада фосфорнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг.

Фосфор ҳавода чала оксидланиши натижасида P_4O_6 ҳосил бўлади. Фосфор(III) оксид 22°C да суюқланидиган рангсиз қаттиқ модда. У $173,1^\circ\text{C}$ да қайнайди. Бу модда 200°C дан юқорида қизил фосфор ва P_2O_4 га парчаланadi (диспропорцияланади):



Ҳосил бўлган тиниқ P_2O_4 тезда оксидланиб P_4O_{10} га айланади.

Фосфор(III) оксид паст температурада сув билан реакцияга киришганда фосфит кислота H_3PO_3 ҳосил бўлади. У сув билан юқори температурада реакцияга киришганда эса кислоталар, қизил фосфор ва фосфор гидрид аралашмаси ҳосил бўлади. Шунга кўра, тоза фосфит кислота олиш учун бошқа усуллардан фойдаланилади.

Фосфор(III) оксид худди оқ фосфор каби ниҳоятда заҳарли моддадир.

Фосфор(V) оксид P_4O_{10} фосфорнинг кислород мўл бўлган шароитда ёнишидан ҳосил бўлади. У рангсиз ниҳоятда гигроскопик модда бўлиб, 101,325 кПа босимда 360 °С да сублиматланади. Уни бошқа аралашмалардан тозалашда шу хоссасидан фойдаланилади. Фосфор(V) оксид намни ютувчи восита сифатида ишлатилади. Фосфор(V) оксиднинг ҳосил бўлиш иссиқлиги жуда катта — 2984 кЖ·моль⁻¹ га тенг. У фосфат кислота ангидридиدير.

Фосфор(IV) оксид P_2O_4 . Бу модда фосфор(III) оксиднинг 200 °С да парчаланишидан ҳосил бўлади:



Бу оксиднинг молекуляр массаси асосида топилган формуласи P_4O_8 билан ифодаланади. У сув билан реакцияга киришганда фосфат ва фосфит кислоталар ҳосил бўлади.

Фосфор кислоталари. Фосфорнинг бир неча хил кислоталари маълум. Улардан фақат 5 тасини қараб чиқамиз.

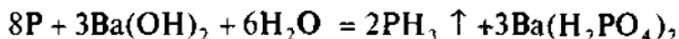
1. **Гипофосфит кислота H_3PO_2 .** Унинг структура тузилиши қуйидаги расмда келтирилган.

Гипофосфит кислота аниони $H_2PO_2^-$ да фосфор атоми шакли бир оз ўзгарган тетраэдр марказида, иккита кислород ва иккита водород атомлари тетраэдр чўққиларида жойлашган.

Эркин гипофосфит кислота барий гипофосфитнинг сульфат кислота билан ўзаро таъсирлашидан олинади:

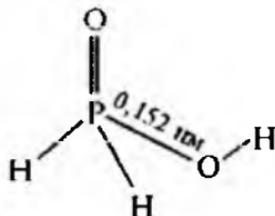


Барий гипофосфит эса оқ фосфорга барий гидроксид таъсир эттириб олинади:

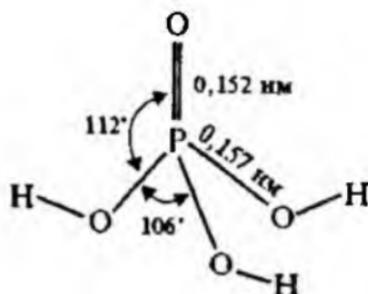


Тоза гипофосфит кислота оқ рангли кристалл модда, унинг зичлиги $d = 1,49 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 26,5 °С да суюқланади. Агар гипофосфит кислота 140 °С дан юқори температурада қиздирилса PH_3 , қизил фосфор, H_3PO_4 ва H_2 дан иборат аралашма ҳосил бўлади. У бир асосли кислота, унинг диссоциланиш константаси $K = 8,9 \cdot 10^{-2}$, сувда яхши эрийди. Гипофосфит кислота кучли қайтарувчи модда ҳисобланади. У ниҳоятда заҳарли.

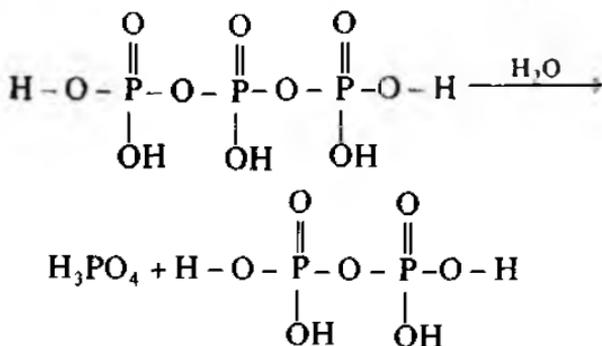
Фосфит кислота H_3PO_3 фосфор(III) оксидга мос келувчи кислотадир. Бу кислотани ҳосил қилиш учун фосфор(III) хлориднинг гидролизидан фойдаланилади:



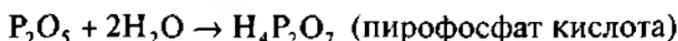
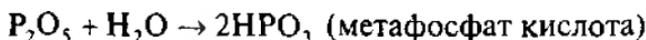
Агар яна сув қўшиб қайнатилса, гидратация жараёни давом этиб, сувда яхши эрийдиган **ортофосфат** кислота H_3PO_4 га айланади:



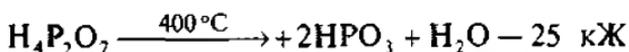
Оралиқ маҳсулотлар сифатида триметафосфат ва диметафосфат кислоталар ҳосил бўлади:



Бир молекула P_2O_5 билан неча молекула сув бирикишига қараб уч хил кислота олиниши мумкин. Бу реакцияларни схематик равишда қуйидагича ёзиш мумкин:

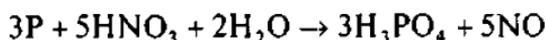


Булар орасида энг муҳими ортофосфат кислотадир. Уни кўпинча фосфат кислота деб ҳам аталади. Фосфат кислота 42°C да суюқланадиган, ҳаво намини ютиб, ёйилиб кетадиган қаттиқ модда. Унинг зичлиги $d = 1,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Саноатда ишлаб чиқариладиган фосфат кислота қувушқоқ суюқлик. H_3PO_4 қиздирилса, кислотадан сув чиқиб кетиб, аввал пирофосфат кислота, кейин метафосфат кислота ҳосил бўлади:

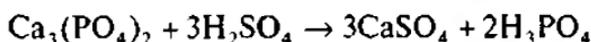


Аксинча, метафосфат кислотага сув қушиб қайнатилганда ортофосфат кислота олинади.

Лабораторияда фосфат кислота олиш учун эркин ҳолатдаги фосфор 32% ли нитрат кислотада эритилади:



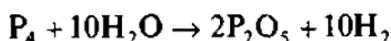
Техникада фосфат кислота **экстракцион** ва **термик** усуллар билан олинади. Экстракцион усул майдаланган ва озроқ фосфат кислота қушилган табиий фосфоритни сульфат кислотада эритишдан иборат:



Ҳосил бўлган фосфат кислота фильтратга ўтади. Уни чўкмадан филтрлаб олинади. Термик сулда эса, аввал, электр печларда фосфоритдан эркин фосфор олинади, сўнгра уни куйдириб фосфор(V) оксид ҳосил қилинади. Бу моддага сув таъсир эттириб уни H_3PO_4 га айлантирилади.

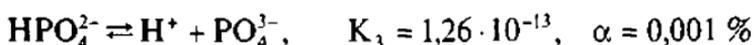
Термик усулда олинган фосфат кислота тозалиги ва концентрациясининг юқорилиги билан экстракция усулида олинган кислотадан анча юқори туради.

Фосфат кислота олишнинг келгусида ривож топадиган усули фосфор бугларини катализаторлар иштирокида сув билан оксидлашдир:



Ҳосил бўлган P_2O_5 ортиқча сув буғи билан бирикиб H_3PO_4 га айланади, водород эса саноатнинг тегишли соҳаларига юборилади.

Ортофосфат кислота уч асосли кислота бўлиб, унинг диссоциланиш константалари ва даражалари ($\text{C} = 0,1 \text{ н}$) куйида келтирилган:



Фосфат кислота уч хил туз ҳосил қилади. Масалан, KH_2PO_4 — калий дигидрофосфат (ёки бирламчи фосфат); K_2HPO_4 — калий гидрофосфат (ёки иккиламчи фосфат); K_3PO_4 — калий фосфат (ёки учламчи фосфат).

Гидрофосфат тузини қиздириш натижасида пирофосфат олиш мумкин:



Натрий пирофосфат кўрғошин тузлари эритмаси билан реакцияга киришганда кўрғошин пирофосфат $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ҳосил бўлади. Унга водород сульфид таъсир эттириб **пирофосфат кислота** $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ олинади.

Пирофосфат кислота ортофосфат кислотага қараганда анча кучли кислотадир, у тўрт асосли. Оғир металлларнинг пирофосфатлари (руҳ, кўрғошин ва мис пирофосфатларидан ташқари) сувда ёмон эрийди. Пирофосфат кислота ортофосфат кислотанинг конденсатланиш маҳсулотидир. Ортофосфат кислота конденсатланганида **полифосфат кислоталар** ҳам ҳосил бўлади.

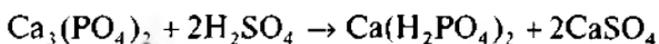
Метафосфат кислоталар — орто ёки пирофосфат кислотани қиздириш орқали олинади. У қовушқоқ суюқлик. Унинг тузлари метафосфатлар, масалан, натрий гексаметафосфат $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ «қаттиқ» сувларни юмшатишда ишлатилади.

V.3.7. Фосфорли ўғитлар

Фосфорнинг жуда кўп бирикмалари минерал ўғит сифатида ишлатилади. Лекин ўсимликлар фосфорнинг ҳар қандай бирикмасини ҳам ўзлаштиравермайди. Ўсимликлар сувда ёки суюлтирилган органик кислоталарда эрийдиган фосфорли бирикмаларнигина осон ўзлаштиради. Энг кўп қўлланиладиган фосфорли ўғитлар қуйидагилардир:

1. **Фосфорит ёки апатит** уни майин кукунсимон ҳолдаги фосфорит ёки апатитдан иборат. Бу ўғит таркибида 16—35 % га қадар P_2O_5 бўлиши мумкин. Лекин фосфорит уни ёки апатит унидаги фосфор — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ таркибли модда шаклида бўлади; бу модда сувда ёмон эрийди, шу сабабли нордон бўлмаган тупроқларда фосфорит ёки апатит уни ўсимликлар кам ўзлаштиради.

2. **Суперфосфат.** Фосфорит ёки апатитнинг сульфат кислота билан ўзаро таъсиридан сувда эрувчан фосфорли бирикма ҳосил бўлади:



Унинг таркибида 20% га қадар P_2O_5 бўлади (Қора Тоғ фосфоритдан олинадиган суперфосфатда 14% P_2O_5 бўлади). Суперфосфат таркибидаги $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ сувда яхши эриши туфайли ўсимликлар уни яхши ўзлаштиради.

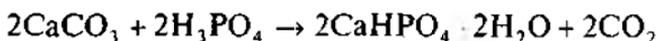
Кукунсимон оддий суперфосфат сақлаб қўйилганда нам тортиб йирик бўлакчаларга айланиб қолади. Бу эса уни машиналар ёрдамида тупроққа сочишни анча қийинлаштиради. Шу сабабли бу ўғит ёпишиб қолмайдиган донатор шаклда ишлаб чиқарилмоқда. Бундан ташқари, суперфосфатга аммиак ёки карбамид $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ қўшиб, унинг сифатини яхшилаш мумкин. Суперфосфатнинг озиклик қиймати кам бўлгани учун ҳозирги вақтда уни ишлаб чиқариш анча камайтирилган.

3. **Қўш суперфосфат** таркиби фақат кальций дигидрофосфатдан иборат бўлган қимматли ўғитдир. Унинг таркибида 40—50% P_2O_5 бўлади. Қўш суперфосфат табиий фосфоритга концентранланган фосфат кислота таъсир эттириш йўли билан олинади:



Қўш суперфосфатга аммиак юбориб юқори сифатли ўғит аммонийли суперфосфат олинади.

4. **Преципитат** сувда камроқ эрийдиган кальций гидрофосфатдан иборат бўлиб, кукунсимон оҳактошнинг фосфат кислота билан ўзаро таъсиридан олинади:



Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ оқ кукун бўлиб ҳавода сақланганда нам тортиб ёпишиб қолмайди. Унинг таркибида 30—35% P_2O_5 бўлади. Бу ўғит кучсиз кислотали тупроқларга солинганда ўсимликлар яхши ўзлаштиради.

5. **Термофосфатлар** (ёки фтордан тозаланган фосфатлар). Табиий фосфоритни турли қўшимчалар (сода, поташ, натрий сульфат ва ҳоказолар) билан бирга юқори температурада суюқлантириб, фосфорит таркибидаги фтор йўқотилади. Бунинг натижасида таркибида 32% га қадар P_2O_5 бўлган ўғит термофосфат ҳосил бўлади.

Юқорида кўриб ўтилган фосфорли ўғитлардан ташқари, таркибида ҳам фосфор, ҳам азот, ҳам калий бўладиган мураккаб ўғитлар ҳам тайёрланади. Улардан аммофос

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, диаммофос $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, лейнафос $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ лар ана шундай азот ва фосфорли мураккаб ўғитлардир. Аммофос таркибида 10% азот ва 50% P_2O_5 бўлади. Аммофос олиш учун фосфат кислота аммиак таъсирида нейтралланади:



Аммофос донатор маҳсулот сифатида чиқарилади.

Аммофосларнинг таркибида ўсимлик фаолияти учун муҳим бўлган иккита (фосфор ва оксидланиш даражаси — 3 бўлган азот) элементгина бўлса, улар билан калий нитрат аралашмаси бўлган **азофоска** эса иккинчи турдаги азот ва муҳим макроўғит компонентларидан калий ионига ҳам эга.

6. Нитрофоска ёки **азофоска** номли аралаш ўғит таркибида азот, фосфор ва калий элементлари бўлади.

Нитрофоска тайёрлаш учун аммоний фосфат, аммоний нитрат, калий хлорид ёки калий сульфат аралашмаси қиздирилади. Нитрофоска таркибида тахминан 15,7% азот, 16% P_2O_5 ва 16% K_2O бўлади.

Ўсимликларнинг яхши ривожланиши учун одатдаги ўғитлар таркибига кирадиган азот, фосфор ва калий элементларидан ташқари жуда оз миқдорда бўлса ҳам марганец, бор, мис, рух, молибден, кобальт ва бошқа элементлардан ҳам керак бўлади. Таркибида бундай элементлар бўладиган ўғитлар **микроўғитлар** деб аталади. Улар экин ҳосилини оширибгина қолмай, ўсимлик ҳамда ҳайвонларни турли касалликлардан ҳам сақлайди.

Микроўғитлар организмда биокимёвий жараёнлар учун катализатор сифатида зарур бўлган ферментларнинг активлигини оширади. Ўғитда озгина Mo , V , Si нинг бўлиши фотосинтезни кучайтириб, ўсимликнинг ривожланишига ижобий таъсир кўрсатади.

Металлургия саноатининг чиқитлари (куйиндилари) ерга солинганда улар тупроқ учун мисли, рухли, кобальтли ва молибденли микроўғитлар вазифасини бажаради. Баъзан бу элементларниг тузларидан ҳам микроўғитлар сифатида фойдаланилади.

5.4. МИШЬЯК

Белгиси — As . $Z = 33$, электрон конфигурациси $\text{KLM } 4s^2 4p^3$. Табиий мишьякнинг фақат битта изотоп ^{75}As бор.

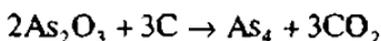
Мишьякнинг бир неча радиоактив изотоплари олинган бўлиб, улардан ^{75}As (ярим емирилиш даври 26,8 кун) нишонли атом сифатида ишлатилади.

Мишьякнинг As_2S_3 ва As_4S_4 таркибли бирикмаларидан қадимги замонлардан бери одамлар бўёқ ва дори-дармон тайёрлаш учун фойдаланишган. Мишьякнинг мустақил кимёвий элемент эканлигини дастлаб 1789 йилда Лавуазье исбот қилган. «Арсеник» юнонча «кучли» демакдир. Унинг энг муҳим минераллари жумласига **арсенопирит** — FeAsS , **мишьяк пирити** FeAs_2 , **реальгар** — As_4S_4 , **аурипигмент** — As_2S_3 лар киради.

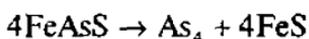
Оқар сувда ҳам жуда оз миқдорда мишьяк бирикмалари бўлади.

Мишьяк минераллари Швецияда, Норвегияда, Россия ва бошқа МДХ да (Шарқий Сибирь, Ўзбекистон) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Олиниши. Мишьяк минералларидан ва полиметалл сульфид рудалардан аввал As_2O_3 ҳосил қилинади; сўнгра уни кокс билан қайтарилади:



Ундан ташқари арсенопиритни куйдириш билан ҳам мишьяк олинади:



Буг ҳолида ажралиб чиққан мишьяк совитиб қаттиқ ҳолатга ўтказилади.

Мишьяк олишда ва у билан ишлашда хавфизлик техникасига алоҳида аҳамият бериш керак. Мишьяк бирикмалари ошқозон ширасида эриб, одамни захарлайди. Шунинг учун оз миқдордаги мишьяк бирикмалари билан ишлашда герметик аппаратура, яхши вентиляция, кўзойнак, махсус кийим, қўлқоп ва тиббий назорат жорий этилади.

V.4.1. Мишьякнинг хоссалари

Мишьяк бир неча аллотропик шакл ўзгаришлари ҳосил қилади, улардан муҳими учта:

α -мишьяк ёки кулранг металлсимон мишьяк, унинг зичлиги $5,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Электр токини ёмон ўтказади, мўрт, сублимацияланади. 633°C да буг босими $101,325 \text{ кПа}$, 817°C

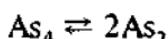
ди 1,6 мПа босимда суюқланади. Кулранг мишьяк ярим-уткигиич хоссаларини намоён қилади.

β-мишьяк қора рангли аморф модда, унинг зичлиги 4,7 г·см⁻³.

γ-мишьяк сариқ тусли модда, унинг зичлиги 2,08 г·см⁻³; бу модда худди оқ фосфорга ўхшаб, мишьяк буғлари тез совиганда ҳосил бўлади. Сариқ мишьяк 285 °С ёки ёруғлик нўсирида кулранг мишьякка айланади. Қора мишьяк қора фосфор каби кристалланади.

Мишьякнинг атом радиуси 0,148 нм. Ковалент атом радиуси 0,121 нм. As³⁺ ион радиуси 0,092 нм бўлиб, As⁵⁺ нинг радиуси 0,047 нм дир. Мишьякнинг ионланиш потенциали J₁ = 9,81 эВ.

Мишьяк молекулалари буғ ҳолатида As₄ дан иборат. Юқори температурада мишьяк буғи молекулалари икки атомлидир, чунки у диссоциаланади:



800 °С дан юқорида мишьяк бир атомли молекулалардан иборат. Мишьяк буғи саримсоқ ҳидини эслатади.

Одатдаги шароитда кулранг мишьякка ҳаво ҳам, сув ҳам таъсир этмайди. Лекин қиздирилганда у водород, бир қанча металл ва металлмаслар билан реакцияга киришади.

Мишьякнинг стандарт электрод потенциали E°=0,3 В. Мишьяк ўз бирикмаларида +3, +5, —3 га тенг оксидланиш даражасини намоён қилади.

Мишьяк концентрланган нитрат кислота билан худди металлмаслар каби реакцияга киришади:

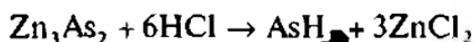


Умуман, мишьякда амфотер хосса мавжуд, лекин металлмаслик хоссалар устун туради.

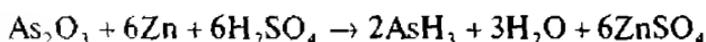
V.4.2. Мишьякнинг водородли бирикмалари

Мишьякнинг AsH₃ ва As₂H₄ таркибли гидридлари маълум.

Арсин AsH₃ металл арсенидларга HCl таъсир эттириб олинади:



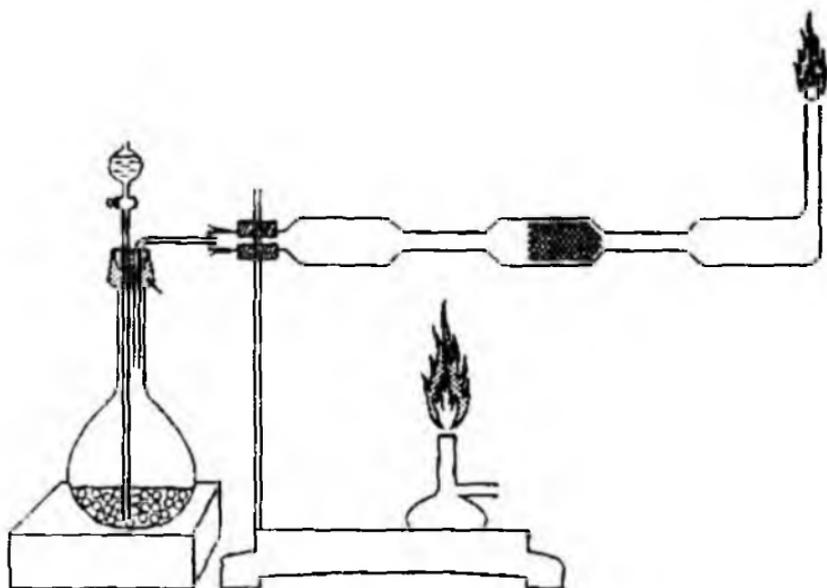
Ундан ташқари мишьяк бирикмаларига атомлар водород таъсир этганида ҳам AsH₃ ҳосил бўлади:



Арсин рангсиз газ, ниҳоятда заҳарли, $-113,5^\circ\text{C}$ да музлайди ва -55°C да қайнайди. У 230°C да парчаланеди. Арсин эндотермик модда. У фосфинга нисбатан беқарор. AsH_3 кучли қайтарувчи. У сув ва кислоталар билан реакцияга киришмайди, NH_3 ва PH_3 лар бундай реакцияларга киришар эди.

Арсиннинг осон ҳосил бўлиши ва тез парчаланишидан фойдаланиб, бирор модда таркибида мышьяк борлигини **Марш усули**да аниқлаш мумкин. Бунинг учун икки оғизли шиша колбага тоза рух метали ва мышьяк борлиги синаладиган модда солинади, колбага ўрнатилган томизгич воронкага H_2SO_4 ёки HCl эритмаси қуйилади. Колбанинг иккинчи оғзига кальций хлорид тўлдирилган идиш сўпоқ най билан бириктирилади; найнинг учи очиқ бўлади. Асбоб йиғилгач томизгич воронкадан колбага кислота туширилади (V.5-расм).

Колбада ҳосил бўлган атомар водород мышьяк бирикмасини қайтаради ва AsH_3 ҳосил қилади. Бу газ ортиқча водород билан бирга кальций хлоридли найдан ўтиб сўпоқ



V.5-расм Жуда оз миқдорда мышьяк бирикмаларини тутган намунани анализ қилиш ускунаси.

найта боради. Сўпоқ найнинг учидан чиқаётган газ ёндирилади. Агар газлар аралашмаси таркибида AsH_3 бўлса, аланга кўкимтир тусда бўлиб, оқ тутун (As_2O_3 буғлари) ҳосил бўлади. Агар газлар аралашмасини сўпоқ найнинг ўртасида қиздирилса, AsH_3 парчланади, ҳосил бўлган мишьяк сўпоқ найнинг ички деворининг совуқ қисмида қора ранг (мишьяк кўзгуси)ли доғ шаклида ёпишиб қолади.

Мишьякнинг водород билан яна бир ҳосиласи — рангсиз газ диарсин As_2H_4 маълум. Уни олиш учун арсин AsH_3 ни қайта-қайта милтиллаган электр учкунли найчадан ўтказиш лозим. Бу модда $-100^\circ C$ да қаттиқ ҳолатда бўлганида ҳам $(As_2H)_n$ (қизғиш сариқ рангли) оддий шароитда водородга ва AsH_3 га парчланади.

Арсин суюлтирилган аммиакда эритилган натрий билан реакцияга киришиб натрий дигидроарсенидни $NaAsH_2$ ҳосил қилади.

Арсиннинг қаттиқ ҳолдаги таркиби AsH_x ($0.5 < x < 1$) бўлган гидридлари бор эканлиги ҳақида маълумотлар адабиётда бор.

V.4.3. Мишьякнинг галогенли бирикмалари

Мишьякнинг галогенли бирикмаларидан энг муҳими оқ рангли мишьяк(III) хлорид мишьякнинг хлор атмосферасида ёнишидан ҳосил бўлади.

Мишьякнинг галогенли бирикмаларининг баъзи физик хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган:

Формуласи	Агрегат ҳолати	Ранги	Суюқланиш температураси, $^\circ C$	Қайнаш температураси, $^\circ C$	ΔH_{298} кЖ моль $^{-1}$
AsF_5	газ	рангсиз	-78,9	-5,94	1236,7
AsF_3	суюқлик	рангсиз	-5,95	+57	957,0
$AsCl_5$	қаттиқ	рангсиз	-79,8	-53,2	—
$AsCl_3$	суюқлик	рангсиз	-16	+130	315,5
$AsBr_3$	қаттиқ	рангсиз	+31,2	+221	199,0
AsI_3	қаттиқ	қизил	+142	+414	64,8

$AsCl_3$ — гигроскопик, осон буғланувчан, рангсиз заҳарли суюқлик; баъзи аорганик моддалар учун эритувчи сифатида ишлатилади.

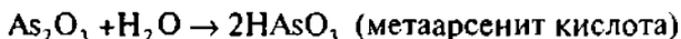
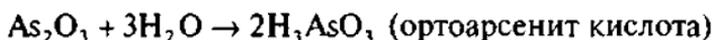
Мишьякнинг барча галогенидлари сувда гидролизланади, улар NH_3 , $SiCl_4$ каби моддаларни ўзига қўшиб олиш қобилиятига эга.

V.4.4. Мишьякнинг кислородли бирикмалари

Улар учта: As_2O_3 , As_2O_5 ва As_2O_4

Арсенит ангидрид As_2O_3 ёки «оқ мишьяк» соф мишьяк ёнганда ва таркибида мишьяк бўлган рудалар куйдирилганда ҳосил бўлади. $800^\circ C$ дан паст температурада оқ мишьяк As_4O_6 таркибга эга. У жуда заҳарли модда; $d = 3,68 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Қиздирилганда суюқланмай буғланиб (сублимацияланиб) кетади.

As_2O_3 сувда эриб орто- ва мета- арсенит кислоталарни ҳосил қилади.



Бу икки кислота ниҳоятда кучсиз кислоталар жумласига киради.

Арсенит кислота ҳам амфотер хоссаларини намоён қилади. Унинг эритмада диссоциланишини куйидагича ёзиш мумкин:



Унинг кислота тарзида диссоциланиш константаси $K = 4 \cdot 10^{-10}$ бўлса, асос тарзидаги диссоциланиш константаси $K = 1 \cdot 10^{-14}$ дир. Агар H_3AsO_3 асосан учинчи босқич билан диссоциланади деб фараз қилсак, эритмадаги ионлар орасида куйидаги мувозанат қарор топади:



Эритмада водород ионларининг концентрацияси ошганда бу мувозанат ўнга, OH^- ионлари концентрацияси ошганда эса чапга силжийди:

Арсенит кислота уч негизли бўлгани учун уч хил арсенитлар ҳосил қилади. Унинг $CaHAsO_3$ таркибли тузи чигирткага қарши курашишда ишлатилади. Метаарсенит кислотанинг яшил тусли мис тузи $Cu(AsO_2)_2$ «Шееле кўки» номи билан юритилади.

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$ таркибли тузи яшил тусли «Париж кўки» — экин зараркунандаларига қарши курашишда ишлатилади. Натрий арсенит кумуш нитрат билан сариқ чўкма беради (сифат реакцияси):

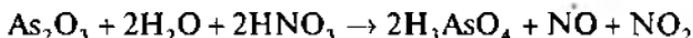
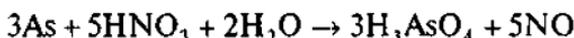


H_3AsO_3 ишқорий муҳитда кучли, кислотали муҳитда кучсиз қайтарувчидир.

Мишьяк(V) оксид ёки **арсенат ангидрид** As_2O_5 . Бу модда мишьякнинг ҳавода ёнишидан ҳосил бўлмайди. Уни олиш учун арсенат кислотани қиздириб, таркибидаги сув йўқотилади:

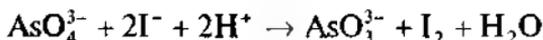


Арсенат кислотанинг ўзини эса мишьякни нитрат кислотада эритиш ёки арсенит ангидридни нейтрал шароитда оксидлаш орқали олинади:



Мишьяк(V) оксид рангсиз аморф модда, $d = 4,086 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. У 315°C да As_2O_3 билан O_2 га ажралади. Сувда яхши эрийди (100 г сувда 16°C да 150 г эрийди). Бу ангидридга уч кислота мувофиқ келади. Улар орто- мета- ва пиро-кислоталардир.

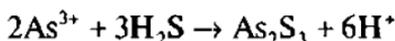
Орто-арсенат кислота H_3AsO_4 ўртача кучга эга бўлган уч негизли кислотадир. Унинг учун $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$ ва $K_3 = 3 \cdot 10^{-12}$. Орто-арсенат кислота кислотали муҳитда оксидловчи хоссаларини намоён қилади, масалан KI ни I_2 га қадар оксидлайди:



Бу реакциянинг мувозанати кислотали муҳитда кескин ўнг томонга силжийди, нейтрал ва ишқорий муҳитда аксинча, чап томонга силжийди. У ҳолда арсенит арсенатга қадар оксидланади.

V.4.5. Мишьякнинг сульфидлари

Мишьяк олтингугурт билан As_2S_3 , As_2S_5 , As_4S_4 ҳосил қилади. Мишьяк(III) сульфид As^{+3} га эгa эритма орқали кислотали муҳитда H_2S ўтказиш натижасида чўкма ҳолида ҳосил бўлади:



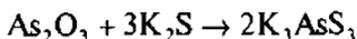
Чўктириб олинган мишьяк(III) сульфид сувда, кислота-ларда (ҳатто концентранган HCl да) эритмаслиги сабабли, бу мода заҳарсиздир. У 310 °C да суюқланади ва 707 °C да қайнайди(вакуумда). Мишьяк(III) сульфид буглари As_4S_6 таркибли димер молекулалардан иборат.



Мишьяк(III) сульфид ишқорий ва ишқорий-ер металларнинг сульфидлари эритмасида яхши эрийди. Ишқор эритмаларида As_2S_3 эриганда AsO_2S^{3-} ва $AsOS_2^{3-}$ таркибли оксо-тиоарсенитлар ҳосил бўлади:

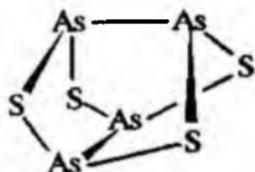


Ишқорий металлларнинг сульфидлари эритмаларида As_2S_3 тиоарсенитга айланади:



Тиоарсенитлар кислота таъсирида парчаланиб As_2S_3 , H_2S ажратиб чиқаради.

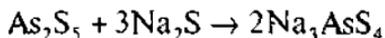
Реальгар As_4S_4 табиатда қизғиш-қовоқ рангли моноклиник кристаллар ҳолида учрайди. Уни мишьяк(III) оксидни олтингугурт билан қиздириш орқали ҳам олиш мумкин. У 450 °C да парчаланмасдан бугланади:



Реальгарнинг селитра билан аралашмаси оқ нур тарқатиб ёнади, шу сабабли реальгар мушакбозликда ишлатилади.

Мишьяк (V) сульфид As_2S_5 (аслида As_4S_{10}) сариқ рангли қаттиқ модда. Кучсиз кислота қўшилган арсенатлар эритмасига H_2S гази юборилганда сариқ чўкма ҳолида ҳосил бўлади. Агар эритмада кислота кўп бўлса, беш валентли мишьяк қисман қайтарилиб уч валентли ҳолатга ўтиши мумкин. У ҳолда As_2S_5 билан As_2S_3 нинг аралаш чўкмаси ҳосил бўлади.

As_2S_3 қиздирилса, As_2S_3 ва S га ажралади. As_2S_3 ишқорий металлларнинг сульфидлари ва аммоний сульфид эритмасида эриб тиоарсенатларга айланади:



Тиоарсенатларга мувофиқ келадиган тиоарсенит кислота H_3AsS_4 беқарор моддадир. Шунинг учун тиоарсенатлар кислоталар таъсирида парчланади.

Мишьякнинг қўлланиши: сочма ўқ тайёрланадиган қўрғошинга 0,5—1% мишьяк қўшилганда суюқ қотишманинг сирт таранглиги ортиб сочма ўқ сферик шакли (шар) ҳолида ҳосил бўлади ва унинг қаттиқлиги ошади. Мишьякнинг баъзи металллик қотишмалари антифрикцион ва матбаа қотишмаси таркибига киради. Асосан мишьякдан унинг бирикмалари тайёрланади. Унинг баъзи бирикмалари қишлоқ хўжалик зараркунандалари билан курашишда ишлатилади 1960-йиллардан бошлаб мишьяк бирикмалари ярим-ўтказгичлар техникасида кенг қўлланиладиган бўлди.

V.5. СУРЬМА

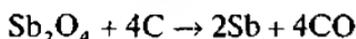
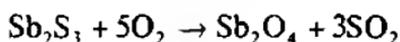
Белгиси — Sb. Z=51; электрон конфигурацияси $KLM 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$; табиий сурьма иккита барқарор изотопдан иборат: улардан бири $^{121}Sb(57,25\%)$ ва иккинчиси $^{123}Sb(42,75\%)$. Сурьманинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган бўлиб, улардан ^{122}Sb , ^{124}Sb ва ^{125}Sb муҳим аҳамиятга эга.

Сурьма инсониятга қадим замонлардан бери маълум. Шарқ мамлакатларида милоддан 3000 йиллар чамаси олдин сурьмадан турли идишлар тайёрланган. Сурьманинг табиий минерали — **сурьма ялғироғи** (Sb_2S_3) қадим замонлардан бери пардоз воситаси бўлиб келган. «Сурьма» номи ҳам ана шундан келиб чиққан. Ундан ташқари сурьманинг баъзи бирикмалари дори-дармон сифатида ишлатилган. Алкимёгарлар сурьмани хомаки олтин билан қиздириб, олтинни бошқа металллардан тозалай олганлар. Шунинг учун алкимёгарлар сурьмани «металларни ейувчи бури» деб атаганлар. Сурьманинг иккинчи номи «антимон» сўзининг келиб чиқиш тарихи қуйидагича: монах **Василий Валентен** 1604 йилда бетоб монахларни тузатиш мақсадида уларга сурьма бирикмаларини бериб қўрган; сурьма бирикмаларини истеъмол қилган монахлар тузалиш ўрнига ҳалок бўлганлар. Шундан кейин сурьма «монахларнинг душмани», яъни «антимон» деб аталган.

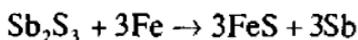
Сурьма бирикмалари қадим замонлардан бери маълум бўлганлиги сабабли унинг баъзи ҳосилалари учун эски номлари сақланиб келади. Масалан, унинг актив металллар билан ҳосил қилган бирикмалари MeSb (Sb нинг оксидланиш даражаси — 3) **антимонидлар** (улардан баъзилари — AlSb , GaSb , InSb лар яримўтказгич хоссалари муҳимдир), оксидланиш даражаси +3 бўлган бирикмаларининг сувда гидролизланиш маҳсулотларида оксидланиш даражаси +1 бўлган катиони — SbO^+ ни тугган тузлари **антимониллар**, ва ниҳоят, сурьма кислотасининг тузларини эса **антимонатлар** деб аташ ҳозирги вақтларгача сақланиб келади.

Сурьманинг табиатда учрайдиган муҳим бирикмалари **сурьма ялтироғи** Sb_2S_3 , **брейтгауптит** NiSb , **дискразит** Ag_2Sb лардир. Шунингдек, сурьма табиий ҳолда ҳам учрайди. Сурьма бирикмалари асосан кўрғошин, мис, кумуш ва бошқа металлларнинг сульфидлари билан бирга, масалан, $2\text{PbS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$; $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$; $4\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ лар ҳолида учрайди. МДХ да сурьма рудалари Қозоғистон, Шарқий Сибирь ва Марказий Осиёда (масалан, Қадамжойда) Арабистонда учрайди.

Олиниши. Сурьма олиш учун сурьма ялтироғини ҳавода қиздириб, ҳосил бўлган оксид писта кўмир (кокс) билан қайтарилади:



Бундан ташқари сурьма ялтироғи темир билан қиздирилганда ҳам сурьма ҳосил бўлади:



V.5.1. Сурьманинг хоссалари

Сурьма икки шакл ўзгаришда мавжуд бўлиб, уларнинг бири металл ҳолда, иккинчиси эса металлмас кўринишга эга. У сариқ рангли, ниҳоятда беқарор бўлгани учун сурьма деганда фақат металлсимон модификациясини тушуниш керак. Сурьма кумуш каби оқиш металл; у мўрт, уни ҳатто ҳавончада туйиш мумкин. Унинг зичлиги $6,69 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, суюқланиш температураси $630,5^\circ \text{C}$, қайнаш температураси 1635°C . Ионланиш потенциали $I_1 = 8,64 \text{ эВ}$; металл ҳолда

атом радиуси 0,161 нм, Sb^{5+} ион радиуси 0,062 нм. Сурьма электр токини ёмон ўтказиши. Сурьма электрманфийлик жадвалида металллар жумласига киритилган бўлса ҳам, кимёвий жиҳатдан унда металл хоссалари яққол ифодаланган эмас. Унинг стандарт электрод потенциали ($E^0_{Sb/Sb^{3+}} = 0,2$ В) мусбат қийматга эга.

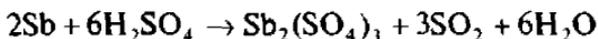
Сурьма одатдаги температурада ҳавода барқарор молекула; лекин 500—600 °С гача қиздирилганда ёниб оқ рангли Sb_2O_3 ҳосил қилади. Сурьма галогенлар билан $SbCl_3$, $SbBr_3$, SbI_3 , SbF_3 , $SbCl_5$, SbF_5 ларни ҳосил қилади. Хлор тўлдирилган цилиндрга сурьма кукуни солинса, у одатдаги температурадаёқ хлорда ёниб кетади.

Сурьма олтингугурт ва селен билан қиздирилганда Sb_2S_3 ва Sb_2Se_3 ҳосил бўлади.

Сурьма азот билан реакцияга киришмайди; кўпчилик металллар билан қотишмалар ҳосил қилади. Таркибида 72,7% Pb, 20% Sb, 7,3% Sn тутган қотишма матбаа қотишмаси номи билан машҳур.

Актив металлларнинг сурьмали қотишмаларида ўша металл билан сурьма орасида интерметалл бирикмалар ҳосил бўлади. Ҳатто никель, кумуш, қалай ҳам сурьма билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Сув одатдаги шароитда сурьмага таъсир этмайди. 500 °С дан юқорида сув буғи сурьмани аста-секин оксидлайди. Хлорид кислота ва суюлтирилган сульфат кислота сурьмага таъсир этмайди. Агар сурьма концентранланган сульфат кислота билан қиздирилса, эриб кетади:



Концентранланган ва суюлтирилган нитрат кислота сурьмани оксидлаб уч, ҳатто беш валентли ҳолатга ўтказиши:

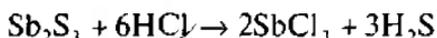


Сурьма ўз бирикмаларида +3 ва +5 оксидланиш даражаларини намоён қилади. Беш валентли сурьма бирикмалари кислотали муҳитда оксидловчи хоссаларига эга.

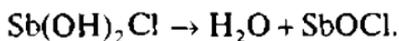
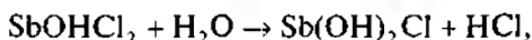
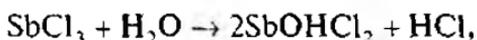
Сурьманинг водородли бирикмаси. Сурьма гидриди SbH_3 (стибин) — рангсиз, бадбўй ва жуда заҳарли газ. Кучли қайтарувчи хоссаларига эга. SbH_3 атомар водороднинг сурьма бирикмаларига таъсир қилишидан ҳосил бўлади. Ундан ташқари, сурьманинг магнийли қотишмасига кислоталар

таъсир этганида ҳам SbH_3 ҳосил бўлади. SbH_3 да сурьма билан водород орасида типик ковалент боғланиш мавжуддир. SbH_3 нинг ҳосил бўлиши ва қиздирилганда осон парчаланишига асосланиб сурьма Марш усулида аниқланади.

Сурьма галогенидлари. Сурьма галогенидларидан $SbCl_3$, сурьма ялтироғини хлорид кислотада эритиб олинади:



$SbCl_3$ мишьяк(III) хлорид каби суюқлик эмас, $73,4^\circ C$ да суюқланадиган қаттиқ модда, у сурьма мойи деб ҳам аталади. Бу модда CS_2 да эфирда яхши эрийди. $SbCl_3$ сувда қисман эрийди. Эритма суюлтирилганида гидролизга учраб, чўкма ҳосил қилади:



Кислотали муҳитда бу реакция мувозанати чап томонга силжиб, чўкма эриб кетади. Гидролизнинг асосий маҳсулоти $SbOCl$ антимонил хлориддир.

$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ таркибли туз — калий антимонил тартрат — тиббиётда қайт қилдирувчи дори сифатида ишлатилади.

$SbCl_3$ ишқорий металлларнинг галогенидлари билан координацион бирикмалар ҳосил қилади, масалан, $Na_3[SbCl_6]$. Суюқлантирилган (сувсиз) $SbCl_3$ нинг диэлектрик константаси ($E=33,2$) ва диполь моменти анча катта ($\mu=1,07$ Кл.м.) бўлганлиги сабабли кўпчилик тузлар бу суюқликда диссоциланади. Суюқлантирилган $SbCl_3$ нинг криоскопик константаси жуда катта ($K=18,4$) бўлгани учун у баъзи моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашда эритувчи сифатида ишлатилади. Ундан ташқари $SbCl_3$ тўқимачилик саноатида хуруш сифатида ишлатилади: ўқ отар қуролларининг стволини занглашдан сақлаш учун уни аввал $SbCl_3$ билан қорайтирилади; бу жараён вақтида металлнинг сирти юпқа сурьма қавати билан қопланади.

Сурьма(V) хлорид $SbCl_5$. Суюқлантирилган $SbCl_5$ га хлор юбориш натижасида ёки сурьманинг хлор билан бевосита бирикишидан $SbCl_5$ ҳосил бўлади. Бу модда хлороформда ва хлорид кислотада эрувчан рангсиз суюқлик; у баъзи

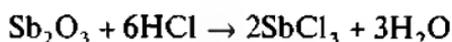
моддаларга ўзининг бир қисм хлорини бериб, уларни хлорлайди. SbCl_5 ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекслар (масалан $\text{K}[\text{SbCl}_6]$) ҳосил қилади.

Сурьма (V) хлорид катализаторлик хоссаларига ҳам эга. Мисалан, метан билан хлордан CCl_4 олишда катализатор сифатида ишлатилади.

V.5.2. Сурьманинг кислородли бирикмалари

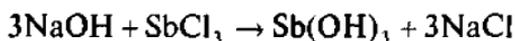
Уч валентли сурьма оксиди ва гидроксиди. Сурьма оксид(III) Sb_2O_3 (ёки Sb_4O_6) сурьманинг ҳавода ёнишида ҳосил бўлади. У кўп жиҳатдан Al_2O_3 га ўхшайди. Унинг куб ва ромб кўринишидаги иккита шакл ўзгариши маълум. Унинг куб шаклидаги структураси димер молекулалардан тузилган, ромб шаклидаги структураси полимер тузилишга эга. Sb_2O_3 қиздирилганда Sb_2O_4 га айланади. Sb_2O_3 сувда эримайдиган оқ тусли кукун, $d = 5,2-5,3 \text{ г·см}^{-3}$; 656°C да суюқланади, 1456°C да қайнайди.

Sb_2O_3 амфотер оксид бўлиб, унда асос хоссалари устун туради. У хлорид кислота ва ишқорлар билан реакцияга киришади:



$\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ — антимонит дегидратланган ҳолда KSbO_2 кўринишда ёзилади.

Сурьма(III) гидроксид $\text{Sb}(\text{OH})_3$ сурьманинг сувда эрийдиган тузларига ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади:



Сурьма(III) гидроксид ўзидан бир қисм сув йўқотиб, антимонил гидроксидга айланади:



Антимонил гидроксид ҳам амфотер модда. У ҳам кислота, ҳам асос тарзида диссоциланади:



HSbO_2 — метастибит ёки метантимонит кислота деб аталади.

Сурьма(V) оксид Sb_2O_5 . Сурьмага концентрланган нитрат кислота таъсир эттирилганда турли даражада гидратланган сурьма(V) оксид («антимонат кислота») ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган «антимонат» кислотани сувсизлантириш натижасида сурьма(V) оксид олинади. Sb_2O_5 сувда ёмон, хлорид кислота ва ишқорларда яхши эрийди.



Sb_2O_5 куб тузилишга эга бўлган оч-сарик кристалл модда: $d = 7,86 \text{ г·см}^{-3}$, 357°C га қадар барқарор, бундан юқори температурада парчаланиб Sb_2O_4 га айланади. Бу модда таркибидаги сурьма атомини уч ва беш валентли деб тушунмоқ керак: Sb_2SbO_4 .

Сурьма(V) оксид дори-дармон тайёрлашда, бўёқ, резина, тўқимачилик саноатларида, «неон» лампаларнинг ич томонига суркаладиган люминесцент қопламалар учун ишлатилади. Сурьма(V) оксидга бир нечта антимонат кислота мувофиқ келади; **гексагидроксиантимонат кислота** $H[Sb(OH)_6]$ — **ортоантимонат кислота** деб аталади. Бу кислота кучсиз кислоталар жумласига кирди. $K[Sb(OH)_6]$ — калий антимонатнинг сувдаги эритмаси натрий ионини чўктириш учун ишлатилади, чунки натрий антимонат $Na[Sb(OH)_6]$ сувда кам эрувчан моддадир.

Пироантимонат $H_4Sb_2O_7$ ва **метаантимонат** $HSbO_3$ кислоталарнинг тузлари маълум.

Сурьма сульфидлари. Сурьманинг иккита сульфиди бор: Sb_2O_3 ва Sb_2O_5 . Улар сувда ёмон эрийди.

Сурьма(III) сульфид ишқорий металлларнинг сульфидлари билан **тиоантимонитлар** ҳосил қилади:



Сурьма(V) сульфид каучукни вулқонлаштиришда ишлатилади, бунда ҳосил бўлган резина қизил рангли бўлади.

Техникада Sb_2O_5 олиш учун сурьма(III) сульфид, натрий сульфид ва олтингугурт аралашмаси сув билан реакцияга киритилади:



Ҳосил бўлган туз сульфат кислота таъсиридан парчалашиб, Sb_2O_3 ни ҳосил қилади.

V.6. ВИСМУТ

Белгиси — Bi, Z=83. Барқарор изотопининг масса сони 209 (табиатдаги висмутнинг ҳаммаси шу изотопдан иборат).

Электрон конфигурацияси KLMNO $6s^26p^3$. Висмут ва унинг бирикмалари Европада (XV аср) алхимёгарларга маълум эди. Лекин уни сурьма, қалай ёки кўрғошиннинг бир тури деб қаралган. Унинг мустақил кимёвий элемент эканлиги XVIII асрнинг ўрталарида исботланди. Табиатда висмут минераллари айрим ҳолда ва кўрғошин, қалай, мис, кумуш, никель, вольфрам рудаларига аралашган ҳолда учрайди. Ер пўстлоғидаги висмутнинг миқдори $2 \cdot 10^{-5}\%$ га тенг.

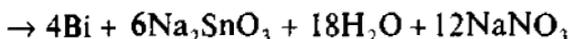
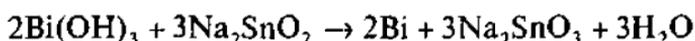
Висмут минералларидан энг муҳимлари Bi_2S_3 — висмут ялтироғи ва Bi_2O_3 — висмут охрасидир.

Висмут минераллари Боливия, Австралия ва МДХ да (Шарқий Сибирь, Ўзбекистон ва Қозоғистонда кўрғошин рудаларига аралашган ҳолда) учрайди.

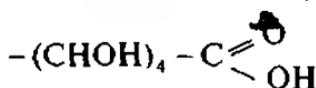
Висмут олиш учун унинг оксиди кўмир билан ёки сульфиди темир билан қайтарилади:



Висмут ҳосил қилиш учун яна қуйидаги реакциялардан фойдаланилади:



Ниландер реакцияси билан висмут ҳосил қилиш учун глюкозанинг 1% ли эритмасидан 2 мл олиб, унга Ниландер реактиви [Сегнет тузи + $Bi(NO_3)_3$] қўшилади ва 1—2 минут қайнатилади. Вақт ўтиши билан қора чўкма ҳосил бўлади. Реакция тенгласини қуйидагича ёзиш мумкин:



Хоссалари. Висмут — мўрт, кўкимтир-қизил рангли металл. 271°C да суюқланади ва 1559°C да қайнайди; зичлиги $9,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; висмутнинг атом радиуси $0,182 \text{ нм}$.

Висмут электр токини ёмон ўтказади. Унинг солиштирма қаршилиги кумушникига қараганда қарийб 70 марта катта. Висмут аномал диамагнит хоссага эга; унинг электрга қаршилиги магнит майдонида ошиб кетади.

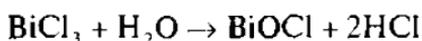
Висмут пассив элемент, у ҳавода ҳам, сувда ҳам ўзгармайди. Висмут нитрат кислотада ва қайноқ сульфат кислотада эрийди. Висмутни чуғ ҳолатига қадар қиздирилса, у ёниб висмут(III) оксид Bi_2O_3 га ўтади. Висмут юқори температурада галогенлар ва олтингугурт билан бевосита бирикади. Висмут паст температурада суюқланадиган қотишмалар олиш учун ишлатилади. Масалан, 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn ва 12,5% Cd дан иборат Вуд қотишмаси $60,5^{\circ}\text{C}$ да; 50% Bi, 26,5% Pb, 13,5% Sn ва 10% Cd дан иборат Липовиц қотишмаси 70°C да; 50% Bi, 30% Pb, ва 20% Sn дан иборат Розе қотишмаси $91,6^{\circ}\text{C}$ да суюқланади. Булардан ташқари, висмутнинг яна $39,5^{\circ}\text{C}$ да суюқланадиган қотишмаси (36,4% Bi, 28% Pb, 5,6% Cd ва 30% Hg) ҳам бор.

Висмут ўз бирикмаларида +3, +5, —3 га тенг оксидланиш даражалар намоён қилади. Висмутда металлик хосса анча кучли ифодаланганлиги сабабли у BiO^+ таркибли барқарор висмут ил оксикатионини ҳосил қилади. Бу катионнинг барча галогенидлари олинган (масалан, BiOCl , BiOBr). Висмут гидрид BiH_3 (в и с м у т и н) беқарор модда. Висмут гидрид магний билан висмут қотишмасига хлорид кислота таъсирдан ҳосил бўлади. Висмут гидриднинг парчаланишини худди AsH_3 даги каби «кузгу» ҳосил бўлишидан аниқ кўриш мумкин (Марш усулини эсланг).

Висмут(III) оксид Bi_2O_3 сарғиш кукун; $d=8,7 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; у бир неча полиморф модификациялар ҳосил қила олади. У экзотермик бирикма ($\Delta H^{\circ}=-578,2 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$). Висмут(III) оксид кислоталарда яхши эрийди. Бу эритмага ишқор таъсир эттирилса, оқ висмут(III) гидроксид чўкади; бу модда тезда $\text{BiO}(\text{OH})$ таркибли висмут(III) оксигидратга ўтади.

Висмут(III) сульфид Bi_2S_3 табиатда учрайди; висмут билан олтингугуртнинг ўзаро бевосита бирикишидан ҳосил бўлади. У яшил кристалл модда. Висмут(III) сульфид тиобирикмалар ҳосил қилмаслиги билан As_2S_3 ва Sb_2S_3 дан фарқ қилади.

Сувда эрувчан висмут(III) тузлари гидролизланганда қийин эрувчан висмутнинг оксобирикмалари ҳосил бўлади:



Висмут(III) фторид — куб шаклидаги оқ кристалл модда $d = 5,32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$; 725°C да суюқланади. сувда жуда оз эрийди.

Висмут(III) хлорид — висмутни зар сувда эригиш билан олинади. У оқ рангли модда, 232°C да суюқланади ва 447°C да қайнайди, зичлиги $4,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Висмут(III) хлорид ҳаво нами таъсирида BiOCl га ўтади. Ишқорий металлларнинг хлоридлари билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади, масалан, $\text{K}[\text{BiCl}_4]$.

Висмут(III) бромид BiBr_3 ўз хоссалари билан висмут(III) хлоридга ўхшайди; у 217°C да суюқланади ва 460°C да қайнайди ($d=5,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

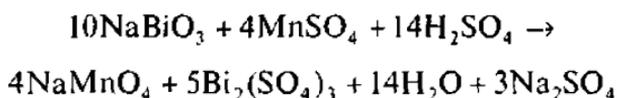
Висмут(III) йодид BiI_3 тўқ жигарранг қаттиқ модда, ўз хоссалари билан висмут(III) хлоридни эслатади, лекин сувда эрийди. Унинг суюқланиш температураси 500°C га яқин ($d=5,8 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). Фақат сув билан қайнатилганда BiOI га айланади. BiI_3 нинг тўқ жигарранг бўлишига сабаб, катта радиусли йод ионига Bi^{3+} катиони кучли қутбловчи таъсирини кўрсатишидир.

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — висмут нитрат — висмутнинг нитрат кислотадаги эритмасини буғлатиш натижасида ҳосил бўлади. Бу модданинг гидролизланиши ёки қиздирилиши натижасида висмутил нитрат BiONO_3 пайдо бўлади. BiONO_3 тиббиётда ошқозон касалликларини даволашда дори сифатида ишлатилади.

Висмутнинг оксидланиш даражаси +5 бўлган бирикмалари оксидланиш даражаси +3 бўлган бирикмаларидан (кучли оксидловчилар таъсирида) ҳосил бўлади:



Bi_2O_3 оксидланганида ҳам висмут(V) бирикмалари ҳосил бўлади. Агар Bi_2O_3 натрий пероксид билан бирга суюқлантирилса, NaBiO_3 ҳосил бўлади. Агар NaBiO_3 га кучли нитрат кислота қўшилса, висмут(V) оксигидрат $\text{Bi}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ пайдо бўлади. Висмут(V) нинг кислородли кислоталари эркин ҳолда олинган эмас. Висмут(V) бирикмалари кучли оксидловчилардир. Масалан, NaBiO_3 кислотали муҳитда MnSO_4 ни оксидлаб NaMnO_4 га ўтказди:



BiF_5 висмут (III) фторидга фтор таъсиридан ёки суyoқ висмутни 500°C да қиздириб фтор юбориш натижа-сида ҳосил бўлади.

BiF_5 550°C да сублиматланади; у игнасимон рангсиз кристалл модда. BiF_5 ишқорий металлларнинг фторидлари билан комплекслар ҳосил қилади, масалан, $\text{K}[\text{BiF}_6]$.

Ишлатилиши. Висмут металл ҳолида магнит майдони кучланишини ўлчайдиган асбоблар ясаш учун қўлланилади. Висмут ажойиб физик хоссалари (чунончи, паст температурада суyoқланиши, сув, туз ва органик моддаларга қараганда иссиқни яхши ўтказиши, мустаҳкамлиги, нейтронларни қамраб олиш учун кесма юзаси катта бўлгани)-га асосланиб, ядро реакторларида **иссиқ ташувчи** восита сифатида қўлланилади. Висмутнинг жуда кўп органик бирикмалари тиббиётда ишлатилади.

Мишьяк, сурьма ва висмут бирикмалари (айниқса улар учга тенг оксидланиш даражасини намоён қилганда) заҳарлидир. Булар ичида энг заҳарлиси мишьяк(III) бирикмалари бўлиб, арсин (AsH_3) жуда ҳам хавфлидир. Бирор киши мишьяк бирикмалари билан заҳарланиб қолса, унга янги тайёрланган темир(III) гидроксид суспензиясини ичириш керак. Бу суспензияни тайёрлаш учун темир(III) тузи эритмасига магний гидроксид кукуни солиб аралаштирилади.

Лекин мишьякнинг жуда оз миқдори организмнинг қон ишлаб чиқаришига ёрдам беради ва организмнинг ҳаёт фаолиятини кучайтиради.

5.7. ҚИШЛОҚ ХЎЖАЛИК ЗАРАКУНАНДАЛАРИГА ҚАРШИ ИШЛАТИЛАДИГАН КИМЁВИЙ МОДДАЛАР

Бундай моддалар зараркунандаларга қарши биологик чоралар билан бир қаторда ишлатилади. Бундай моддаларни **пестицидлар** деб ҳам номланади. Пестицидлар микро-организмларга, одамлар ва ҳайвонлар ҳаёти учун ёки қишлоқ хўжалигида зарарли бўлган усимликларга ёки ҳашаротларга қарши курашиш мақсадида ишлатилади. Бундай моддалар бир неча группани ташкил этади.

Инсектицидлар зарарли ҳашаротларни, уларнинг тухумини ва личинкаларини ўлдирувчи моддалар гуруҳини ташкил этади. Баъзилари ўсимлик ва ҳайвонларнинг каналарини (инсектоакарицидлар), ўсимлик бити-шира (официдлар), нематодларни ўлдириш учун қўлланилади. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар қаторига кальций ва қўрғошнинг арсенатлари, Na_2SiF_6 , органик моддалардан баъзилари (пиретринлар, никотин, анабазин) ҳам ишлатилади. Органик моддалардан энг муҳимлари фосфорорганик бирикмалар (хлорофос, бензофосфат, карбофос, фосфамид), хлор тутган бирикмалар (γ-гексахлорциклогексан, гепта-хлор, метоксихлор ва бошқалар) катта аҳамиятга эга.

Фунгицидлар ўсимлик фаолиятига хавфли бўлган микроорганизмлар ва замбуруғларга қарши ишлатиладиган моддалар: мис купроси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, мис хлороксида $3\text{CuO} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, рух хромати ZnCrO_4 (бу модда ўрнига $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ҳам ишлатилади), формалин (чумоли альдегиднинг 40% ли эритмаси), пентахлорфенол, мис, хром ва мишьяк тузлари аралашмаси ҳам ишлатилади.

Зооцидлар — кемирувчи (юмронқозиқ, сичқон, каламуш) ларга қарши кураш воситаларидир. Бундай хусусиятга эга бўлган моддалар: рух фосфиди Zn_3P_2 ни кўшиб тайёрланган заҳарли озуқа. Бу модда кемирувчи ошқозонидаги хлорид кислота билан реакцияси натижасида кучли заҳар фосфин PH_3 ҳосил қилади ва кемирувчи ҳалок бўлади.

Гербицидлар ёввойи ўсимликларга танлаб таъсир қиладиган заҳарли моддалардир. Аноорганик моддалардан $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$, кальций цианамид CaCN_2 , KOCN лар, органик моддалардан феноксикислоталар, арилмочевиналар, карбаматлар, тиокарбаматлар, бензой кислота ҳосилалари, гетероциклик бирикмалар (ТошДУ проф. А. А. Зияев таклиф этган «Эдил» деб аталган бир неча моддалар аралашмасининг эритмаси шу қаторга киради) ишлатилади.

Фитонцидлар баъзи ўсимликлардан анқиб турадиган учувчан моддалар (саримсоқ пиёз, аччиқ турп, қорағат ва ҳ.к) бактерицид хусусиятга эга. Қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши кураш мақсадида баъзи ўсимликлар поясидан тайёрланадиган қайнатмалар ҳам арзон, ҳам хавфсиздир.

Пестицидлардан тўғри фойдаланиш атроф муҳитни ҳимоя қилишнинг асосий талабларидан бири бўлиши керак.

VI б о б ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ТҮРТИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VI. 1. ЭЛЕМЕНТЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг IV группаси ҳам икки группачадан иборат. Асосий группачага углерод С, кремний Si, германий Ge, қалай Sn ва қўрғошин Pb киради. Ёнаки группачани титан Ti, цирконий Zr ва гафний Hf ташкил этади. IV группани элементлари хоссаларини ўрганишда типик элементлар группачаси (углерод, кремний), германий группачаси (германий, қалай ва қўрғошин) ва титан группачаси (титан, цирконий ва гафний)га айрим тўхталиб ўтамиз. IV группанинг асосий группача элементлари ўз бирикмаларида икки хил (+2, +4) оксидланиш даражасини намоён қилади. Углероддан қўрғошинга ўтган сайин бу элементларнинг +2 г тенг оксидланиш даражаси ҳолати мустақамлана боради. Углерод ва кремний фақат CO ва SiO дагина +2 оксидланиш даражасига эга. Бу икки элемент ўзларининг кўпчилиги бирикмаларида +4 га тенг оксидланиш даража намоён қилади.

$\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$ ва $\text{Pb}(\text{OH})_2$ таркибли гидроксидлар амфотер бирикмалар бўлиб, уларнинг асос хоссалари Ge дан Pb га томон кучайиб боради. $\text{Ge}(\text{OH})_2$ нинг эритмаларида кислота тарзида диссоциланиш кучлироқ ифодаланган бўлиб, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ эритмада кўпроқ асослар каби диссоциланади. Таркибида икки валентли германий бўлган бирикмалар кучли қайтарувчи хоссаларни намоён қилади. Тўрт валентли қўрғошин бирикмалари эса кучли оксидловчилардир.

IV группанинг асосий группачасидаги элементларнинг +4 оксидланиш даражали ионлари радиуси +2 оксидланиш даражали ионлар радиусидан кичик. Шу сабабдан Э^{+4} — O боғланиш Э^{+2} — O боғланишга қараганда анча мустақам. Демак, ўз таркибида Э^{+4} — O — H группачасига эга бўлган моддалар кислота хоссаларини намоён қилмоғи лозим.

Тўрт валентли углерод гидроксиди H_2CO_3 (карбонат кислота) ниҳоятда кучсиз кислотадир. H_4SiO_4 , $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$, $\text{H}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$, $\text{H}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ таркибли гидроксидлар янада кучсиз кислоталар ҳисобланади. Бу кислоталар ўз таркибидаги сувни чиқариб осонгина парчланади; лекин улар-

нинг тузлари анча барқарор моддалардир. Ge^{+4} , Sn^{+4} ва Pb^{+4} ионлари ўзларининг ташқи қаватида 18 электрон бўлгани учун уларга мувофиқ гидроксидларнинг кислоталик хоссалари $\text{C} - \text{Si} - \text{Ge} - \text{Sn} - \text{Pb}$ қаторида ниҳоятда суст ўзгаради. $\text{Ge}^{+4} - \text{Sn}^{+4} - \text{Pb}^{+4}$ қаторида ион радиусларининг катталашуви ниҳоятда суст боради. Гидроксидлар хоссаларининг суст ўзгариши ҳам ана шунга боғлиқдир.

IV группанинг асосий группачасида диагональ ўхшашлик мавжудлигига тўхталайлик. Чунончи, Si^{+4} ўз хоссалари билан V^{+3} га ўхшайди. Кремний ҳам, бор ҳам изополикислоталар ҳосил қиладилар.

IV группанинг барча элементлари водородли бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятига эга. Лекин бу бирикмаларнинг барқарорлиги углероддан кўрғошинга ўтган сайин камайиб боради. Чунончи, углероднинг водородли бирикмалари ниҳоятда кўп бўлгани ҳолда, кремнийда водородли бирикмалар у қадар кўп эмас, германийнинг фақат бир неча, қалайнинг иккита, кўрғошиннинг эса фақат битта водородли бирикмаси (ниҳоятда беқарор модда) олинган.

Бу группача элементларининг водородли бирикмаларидан биронтаси ҳам кислота хоссасига эга эмас, бу ҳол шу элементлар ўзларининг водородли бирикмаларида юқори валентлик намоён қилишидан келиб чиқади.

Тўртинчи группанинг қўшимча группача элементлари титан, цирконий ва гафний ҳам +4 га тенг бўлган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг $\text{Э}(\text{OH})_4$ таркибли гидроксидлари амфотер бирикмалардир. Уларнинг оксид ва гидрооксидларида кислоталик хоссалар титандан гафнийга томон сусайиб боради. Бу элементлар водород билан бирикма ҳосил қилмайди.

IV группанинг бош группача элементлари (C , Si , Ge , Sn ва Pb) нинг асосий хоссалари VI.1-жадвалда келтирилган.

Жадвалдан кўрамизки, элементларда физик хоссалар ўзгаришининг умумий йўналиш тавсифи айна қаторда кристалл структураларнинг ўзгариш хусусиятига мувофиқ келади.

Биз биламизки, модданинг қаттиқлик даражаси ҳақида фикр юритиш учун ўша модда таркибидаги атомлар орасида мавжуд бўлган кимёвий боғланиш хусусияти-

ни билишимиз керак, чунки модданинг қаттиқлиги унинг тузилиши билан боғлиқ. Масалан, германий элементида ҳам қаттиқлик ҳам мўртлик хоссалар мавжуд бўлгани учун унда атомлар аро ковалент боғланиш мавжуд деб хулоса чиқарамиз.

VI.1- жадвал

Туртинчи группа бош группачаси элементларнинг баъзи хоссалари

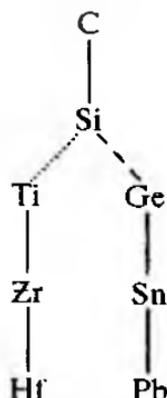
	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ер қобиғидаги миқдори, %	$1 \cdot 10^{-1}$	27,6	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Атомнинг электрон конфигурацияси	[He] $2s^2 2p^2$	[Ne] $3s^2 3p^2$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
Атом радиуси, нм	0,077	0,118	0,139	0,158	0,175
Э^+ нинг ион радиуси, нм	0,26	0,271	0,272	0,294	0,313
Э^{4+} нинг ион радиуси, нм	0,015	0,041	0,053	0,071	0,084
Ионланиш потенциаллари, В					
$I_1 : \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e$	11,26	8,151	7,899	7,344	7,417
$I_2 : \text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + e$	24,382	16,342	15,934	14,632	15,032
$I_3 : \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + e$	47,883	33,53	34,21	30,502	31,981
$I_4 : \text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + e$	64,482	45,141	45,141	40,73	42,32
НЭМ	2,5	1,8	1,8	1,8	1,9
Суюқланиш температураси, °С	3900	1414	958,5	231,8	327,4
Қайнаш температураси, °С	4347	2630	2690	2337	1751
Зичлиги, г см ⁻³	3,51	2,33	5,32	5,8	11,34
Қаттиқлиги, кг-мм ⁻²	10^4	980	385	30,2	3,9
Тақиқ зонасининг кенглиги, эВ	5,2	1,21	0,78	0,08	—
$E^{\circ}(\text{Э}^+/\text{Э})$, В	—	—	—	0,009	0,80
$E^{\circ}(\text{Э}^{2+}_{\text{эртма}}/\text{Э})$, В	—	—	0,2	-0,136	-0,126

I гулик ва потулик ўхшашликлар қуйидаги сҳемида келтирилган:

тулик ўхшаш элементлар,

- элементни тавсифловчи валентликдан тинқари барча валентликларда ўхшаш элементлар,

..... — айнан характеристик валентликларда ўхшаш элементлар.



VI.1.2. Углерод

Белгиси C. Z-6. Электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2 2p^2$.

Табиий углерод таркибидаги барқарор изотоплари: $^{12}_6\text{C}$ (98,89%), $^{13}_6\text{C}$ (1,11%), $^{14}_6\text{C}$ углероднинг радиоактив изотопи бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 5600 йил. У паст энергияли β -нурлар чиқариб парчланади. Углероднинг бу изотопи ҳавонинг устки қаватларида азотнинг нейтронлар билан тўқнашуви натижасида ҳосил бўлади:



Бу ядро реакциясининг боришига коинотдан келадиган нурлар ёрдам беради. Реакция натижасида ҳосил бўлган $^{14}_6\text{C}$ ҳавода эркин ҳолатда бўлмайди, балки у кислород билан бирикиб $^{14}_6\text{CO}_2$ га айланади. Ҳосил бўлган карбонат ангидрид C нинг асосий изотопи $^{12}_6\text{C}$ нинг оксидланиш даражаси +4 бўлган оксиди билан биргаликда биологик жараёнларда иштирок этиб, ўсимликларга ютилади, шунинг учун ҳам ўсимликлар маълум даражада радиоактивлик намоеён қилади. Агар ўсимлик биологик жараёндан четлаштирилса, унинг радиоактивлиги камая боради ва 5600 йилдан кейин ўсимликнинг радиоактивлик қуввати икки марта пасаяди. Шунга асосланиб, археологлар ердан топиладиган қазилма ёғоч буюмларнинг радиоактивлигини ўлчаш асосида ўша ёғоч буюмнинг «ёшини» аниқлайдилар.

Углероднинг турғун изотопи $^{12}_6\text{C}$ ниҳоятда катта аҳамиятга эга.

У органик оламнинг асосини ташкил этувчи моддалар таркибига киради. $^{13}_6\text{C}$ ҳам маълум даражада аҳамиятлидир, чунки у ЯМР спектрини ҳосил қилишда иштирок этади. Ваҳоланки $^{12}_6\text{C}$ бундай спектр бермайди.

Эркин углерод бир неча аллотропик шакл ўзгариш: олмос, графит, қурум, карбин ва лонсдейлит (бу шакли метеоритларда учрайди ва сунъий усулда олинади) ҳолларида маълум.

Минералларда углерод асосан карбонатлар (сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, магнезит MgCO_3 , доломит $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, оҳақтош CaCO_3 , витерит BaCO_3 , темир шпати FeCO_3 ва бошқалар ҳолида учрайди. Сувда кальций, магний ва қисман темир гидрокарбонатлари $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ эриган ҳолда бўлади.

CO_2 ҳажм жиҳатидан ҳавонинг 0,03-0,06% ини ташкил қилади.

Қадимий геологик даврларда мавжуд бўлган органик моддаларнинг емирилиш маҳсулотлари сифатида қазилма кўмир, нефть, табиий газлар, ёнувчи сланецлар ҳам маълум.

Тошкўмир қора ва кўнғир тусли бўлади, у қадимий ўсимлик ва ҳайвонлар организмнинг катта босим остида, юқори температурада ҳавосиз шароитда чиришидан мингминг йиллар давомида ҳосил бўлган маҳсулотдир. Тошкўмирнинг энг кўҳна ҳолдаги кўриниши антрацит бўлиб, унинг таркибида 75-90% С, 6% гача Н, 5—1,8% О ва 1,5% га қадар N бордир. Кўнғир кўмирда углероднинг миқдори 65—75% га қадар бўлади.

Нефть — суяқ қазилма ёқилғи ва муҳим хомашё. Унинг таркиби асосан турли углеводородлар, 10—20% ини «асфальт моддалар» ташкил этади. Асфальт моддалар таркибида углерод ва водороддан ташқари олтингугурт ва ксилород ҳам бордир.

Табиий газ асосан метандан иборат. МДХ да табиий газ жуда кўп жойда (Боку, Грозний, Саратов, Бухоро, Муборақ ва бошқа конларда) учрайди.

Ёнувчи сланецлар таркибида ёнувчан органик моддалар бўлган чўкинди жинслардан иборат. Қуруқ сланецда органик модда миқдори хатто 75% га боради. Ёнувчи сланецлар амалий аҳамиятга эга.

VI.2.1. Углероднинг физик хоссалари

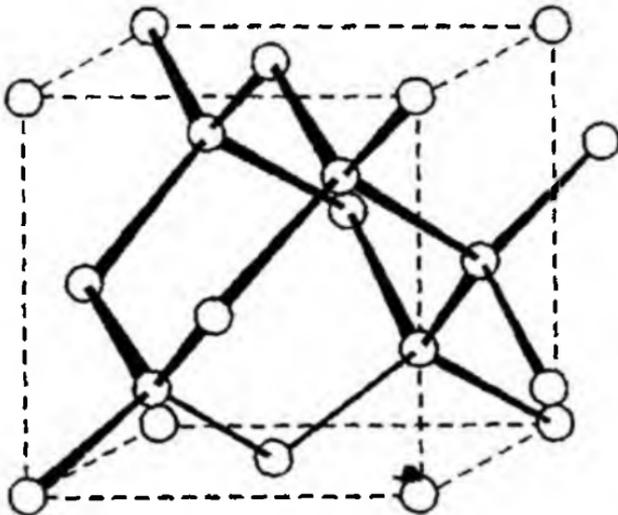
Углероднинг барча шакл ўзгаришлари ҳидга ҳам, мазага ҳам эга эмас, улар сувда ҳам, органик эритувчиларда ҳам эримайди.

Углерод шакл ўзгаришларининг энг муҳим физик хоссалари

Муҳим хоссалари	Олмос	Графит	Аморф углерод /қурум/
Ранги	рангсиз	қуланг	қора
Зичлиги	3,514	2,255	1,8
Моос шкаласидаги қаттиқлиги	10	0,5—1	—

Олмос кристаллари кубик системага киради. Олмоснинг кристалл панжарасида ҳар бир углерод атоми sp^3 - гибридланган бўлиб, бошқа тўртта қўшни углерод атомлари билан бир хил мустақкамликка эга бўлган сигма (σ) боғлар ҳосил қилади. Унда ҳар қайси углерод атоми тетраэдр марказига ҳамда тетраэдр чўққисига жойланади (VI.1-расм). Олмоснинг кристалл панжара энергияси катта, $480 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. Шу сабабли олмос жуда пишиқ.

Олмос рангсиз, тиниқ қаттиқ жисм, у ёруғлик нурини кучли равишда синдиради, олмоснинг ёруғликни синдириш константаси 2,5 га тенг. Олмосга (α) нурлар тушганида флюоресценция ҳодисаси намоён бўлади. Олмоснинг массаси каратлар билан ўлчанади.



VI.1-расм. Олмос кристалл панжарасининг тузилиши.

1 карат 0,2 г га яқин келади. Ердан топилган энг катта олмос «Кулинан»нинг массаси 3024 каратни ташкил қилади. Уни жанубий Африкада Кулинан исми ишчи топган.

Тиниқ ва рангсиз олмослардан ташқари хира (нотиниқ) олмослар ҳам учрайди; улар **карбонадо** ва **борт** номи билан юритилади. Бундай олмослар техникада кенг қўлланилади.

Тарашлаб қирраланган тиниқ олмослардан **«бриллиантлар»** тайёрланади. Олмос углероднинг мустақкамлиги камроқ модификацияси бўлиб, у хатто юқори температурада ҳам ниҳоятда секинлик билан графитга айланади. Юз йиллар давомида ҳам олмосда ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди.

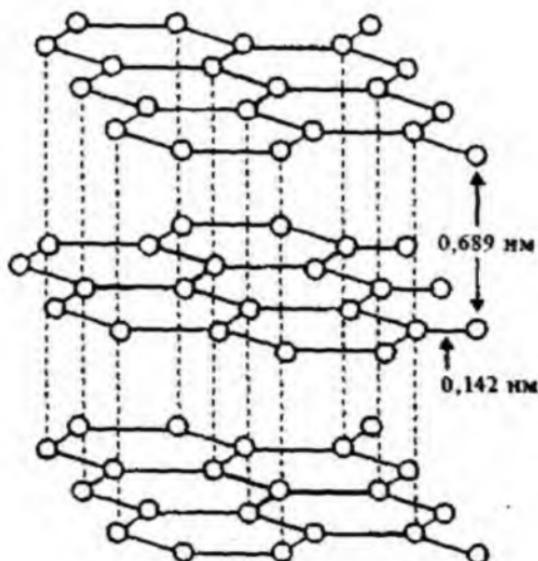
XIX асрнинг охирларида кўп олимлар (Ф.А.Муассан 1893 йили, В. Нернст 1911 йили, Леба 1924 йили ва бошқа. сунъий йўл билан олмос тайёрлашга ҳаракат қилдилар ва бу ишда қисман муваффақият ҳам қозондилар. Лекин уларнинг ҳосил қилган олмослари сифатсиз бўлиб, ниҳоятда қимматга тушди. Фақат 1955 йилда графитдан олмос ҳосил қилиш усули очиқ-ойдин амалга оширилди.

Бу усул билан 3000 °С ва 125 килобар босимда (суюқ ҳолатдаги хром, молибден ва платина каби катализаторлар иштирокида) графитдан олмос ҳосил қилинди. Бу жараёнда аввал графит сиртида суюқ металл — катализаторнинг юпқа пардаси ҳосил бўлиб, у ўзида маълум миқдор углеродни эритади ва уни суюқ ҳолатга айлантиради. Сунгра бу суюқликдан олмос кристаллари ҳосил бўлади.

Академик Л.Ф.Верешчагин раҳбарлигида 1966 йилдан бошлаб олмоснинг «Карбонадо» номли хирароқ ва қорароқ хили тайёрланадиган бўлди. Бу хил олмос асосан техник мақсадлар учун қўлланилади.

1000-1500°С да ҳавосиз шароитда олмос графитга ўтади.

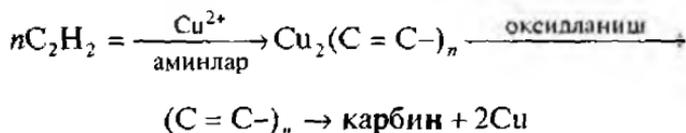
Графит қора-кулранг тусли қаттиқ модда бўлиб, қўл билан ушлаганда худди ёғлиқ буюм каби сезилади. У, олмоснинг аксича, табиатда катта-катта графит уюмлари ҳолида учрайди. Сибирь, Шри Ланка ва бошқа жойларда графитнинг катта конлари бор. Графит сўзи «графо» - ёзаман деган сўздан келиб чиққан, чунки қадимги замонлардан бошлаб графит тупроқ билан аралаш ҳолда қалам тайёрлаш учун ишлатилиб келган. Графитдан электродлар, металларни суюқлантириш учун тигеллар тайёрланади. Графит сурков мойлари, қора бўёқлар тайёрлашда ҳам ишлатилади.



VI.2-расм. Графитнинг кристалл тузилиши.

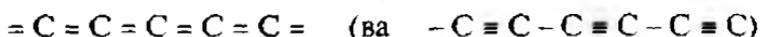
Графитни сунъий йўл билан олиш учун кокс ва қумдан тайёрланган бўтқасимон аралашма электр печда 1-2 сутка давомида куйдирилади.

Сунъий графит атом реакторларида нейтронлар ҳаракатини сусайтирувчи восита сифатида ва электродлар тайёрлаш учун ишлатилади:



Карбин. Бундан бир неча йил аввал МДХ олимлари томонидан углероднинг ярим ўтказгич хоссасига эга бўлган барқарор шакл ўзгариши *карбин* кашф этилди. Уни ацетилендан ҳосил қилинди.

Карбин тўғри чизикли занжирлардан иборат полимер модда. У 2000 °С дан юқори температурадагина графитга айланади. Карбин қора тусли қуқун (зичлиги 1,9-2 г см⁻³), у гексагональ панжара ҳосил қилиб кристалланади. Карбин таркибидаги ҳар бир углерод атоми ўзига қўшни углерод атоми билан σ ва π-боғлар орқали бирикади:



Курум — аморф кўмирнинг энг оддий кўринишидир. Кокс, суяк кўмири, ҳайвон кўмири ҳам аморф кўмир ҳисобланади. Аморф кўмирлар табиатда учрамайди, улар фақат сунъий йўллар билан олинади. Масалан, қорақуя (курум) нафталин, бензол, керосин, чирк ва баъзи табиий газларни ёндириш натижасида ҳосил қилинади.

Курум қора бўёқ, тушъ олишда ва каучукдан резина буюмлар тайёрлашда кенг қўлланилади.

Ёғочни қуруқ ҳайдаш йўли билан писта кўмир олинади. Писта кўмирни юқори температурада сув буги билан ишлаш орқали **активланган кўмир** ҳосил қилинади. Активланган кўмир катта сиртга эга бўлганлиги сабабли **адсорбент** сифатида ишлатилади.

Писта кўмир металлургияда қайтарувчи сифатида, шунингдек, кимё саноатида, ҳарбий ишда ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

Турли табиий ва сунъий кўмирларни қайта ишлаш натижасида ҳосил қилинган активланган кўмир билан (1915 йилда академик Н. Д. Зелинскийнинг таклифига мувофиқ, газ ниқоб (противогаз)лар тўлдирилган: немислар биринчи жаҳон урушида Россия кўшинларига қарши хлор гази ишлатганида рус кўшинларини ҳимоя қилиш учун фойдаланилган), чунки актив кўмир ўзига хлор ютиб нафас олиш учун ҳавони тозалаб беради. Лекин бундай кўмир билан тўлдирилган газ ниқоб ис гази (СО) ни ушлаб қололмайди, чунки активланган кўмир СО учун адсорбент вазифасини ўтай олмайди. Т. Х. Раҳимов 1993 йилда СО ни ҳам ушлаб қоладиган адсорбент - комплекс бирикма яратишга муваффақ бўлди.

Кокс — тошкўмирни ҳавосиз шароитда қиздириш (яъни қуруқ ҳайдаш) орқали олинади.

Суяк кўмири — суякларни ҳавосиз шароитда қиздириш йўли билан олинади. Унинг таркибида кальций фосфат ва 10-15 % углерод бўлади.

Ҳайвон кўмири — ҳайвон қонини ёки ҳайвон организмнинг бирор қисмини поташ билан ҳавосиз шароитда қиздириш орқали олинади. Бу кўмирлар (айниқса активланган кўмир) -рангли, ҳидли моддаларни яхши ютиши сабабли техникада **адсорбент** сифатида кенг қўлланилади.

VI.2.2. Углероднинг кимёвий хоссалари

Углероднинг барча аллотропик шакл ўзгаришлари кимёвий жиҳатдан анча чидамли ва инерт моддалардир.

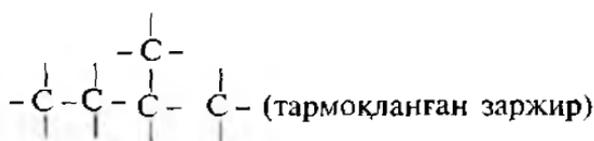
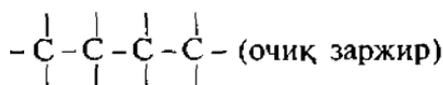
Олмосга фақат фтор, кислород ва зар суви таъсир этади:

800 °С дан юқорида олмос фтор билан бирикиб, угле-род(IV) фторид, кислород билан эса карбонат ангидрид ҳосил қилади. Юқори температурада кучли оксидловчилар (перхлоратлар, перманганатлар, хлоратлар, дихроматлар) ҳам олмосни оксидлай олади. Олмосга кислоталар, иш-қорлар ва металллар таъсир этмайди.

Графит кимёвий реагентлар таъсирига олмосдан кўра осонроқ йўлиқади. Графит кислородда ёниб карбонат ангидридга айланади.

Углерод ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли бўла-ди. Углероднинг CH_4 , CCl_4 каби бирикмаларида sp^3 гиб-ридланиш юзага чиқади. Кўмирга кимёвий реагентлар аморф графитга қараганда кучлироқ таъсир этади.

Углерод атомлари бирикиб жуда барқарор занжирлар ҳосил қила олади. Углерод атомлари бир-бири билан «очиқ», «тармоқланган» ва «ёпиқ» занжирлар ҳосил қилади:

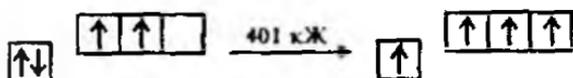


яққол мисол бўлади. Углерод ўзаро бирикиши учун баъзан иккита, баъзан учта валентлик сарф этиши мумкин. Бу ҳолда каррали боғланишлар вужудга келади (масалан, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ ва $\text{HC} \equiv \text{CH}$). Углерод атомларининг занжири мураккабланишида айна эмпирик формулага мувофиқ келадиган изомерлар сони ортиб боради.

Углероднинг турли элементлар билан боғланиш энергиялари куйидаги қийматларга ($\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$) эга:

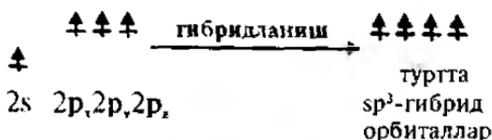
C—C 374	C—F 487
C—O 358	C—Cl 338
C—H 415	C—Br 285
C—S 272	C—I 213

Углерод атоми галаёнланмаган (асосий) ҳолатда $1s^2 2s^2 2p^2$ конфигурацияга эга. Унинг галаёнланиш (қўзғалиш) энергияси $401 \text{ кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$ га тенг. Галаёнланиш натижасида $2s^2$ жуфт электронларнинг бири $2p$ -орбиталга ўтади ва улар яққалашади:

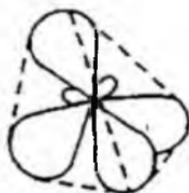


Галаёнланмаган ҳолатда углерод атоми учта ковалент боғланиш ҳосил қилади, буларнинг иккитаси алмашилиш механизм ҳисобига, биттаси эса донор-акцептор механизм ҳисобига амалга ошади. Бундай ковалент боғланиш CO молекуласида рўёбга чиқади. Бу ҳолда углерод атомида $2s^2$ -электронлар донор-акцептор боғланишда иштирок этади. Бу вақтда углерод атомининг $2s$ -орбиталидаги бир жуфт электрон боғланишда иштирок этмайди. Галаёнланиш натижасида эса углерод атоми 4 та тоқ электронларга эга бўлади. s - ва p -электронлар орасидаги энергетик фарқ йўқолади. Бу ҳолатда sp -, sp^2 - ва sp^3 -гибридланишлар содир бўлиши мумкин:

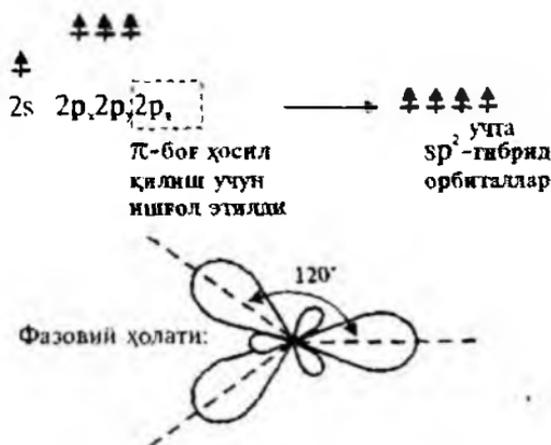
1. 1 та s - ва 3 та p -орбиталлар гибридланганда тўртта sp^3 -гибрид орбиталлар юзага келади:



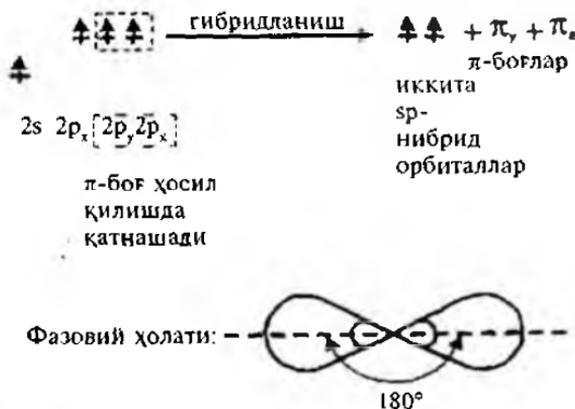
фазовий ҳолати:



2. $2p_z$ -орбиталь π -боғ ҳосил қилишда қатнашгандан қолган s - ва $2p_x$ ҳамда $2p_y$ -орбиталлар 3 та sp^2 -гибрид орбиталларни ҳосил қилади:



3. Иккита π -боғларни ҳосил қилишда $2p_z$ -ва $2p_y$ -орбиталлар қатнашганда:



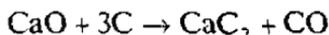
Кўриб ўтилган ҳолатларнинг ҳар бирида гибрид орбиталлар

(sp^3 -да), ёки гибрид орбиталлар билан π -орбиталларнинг умумий сони 4 та (атомдаги орбиталларнинг сони билан молекуладаги орбиталлар сони бир-бирига тенг) бўлади. Углерод атомлари бошқа элементлар билан ҳам, уз атомлари билан ҳам бирика олади.

VI.2.3. Карбидлар

Углероднинг электрумусбат элементлар билан бирикмалари мавжуд бўлиб, улар турли усуллар билан олинади.

Масалан, кальций оксиднинг юқори температурада углерод билан таъсирлашишидан кальций карбид ҳосил бўлади:



Эркин металлларнинг 2000 °С дан юқорида углеродга ва металлнинг углеводородларга таъсиридан ҳам карбидлар олинади. Карбидлар уч хил бўлади: а) ковалент, б) ионли, в) интерметалл (металлсимон) карбидлар. Ковалент карбидлар жумласига SiC ва B₄C лар киради. Уларни олиш учун SiO₂ (ёки B₂O₃) га кўмир қўшиб қиздирилади. Бу иккала карбид ниҳоятда қийинчилик билан суюқланидиган қаттиқ жисмлардир.

Ионли карбидлар энг кўп учрайдиган карбидлардир. Уларни I ва II группа металлари, Al, In, Ce, Th ва U ҳосил қиладилар. Ионли карбидларнинг сув билан гидролизланиш маҳсулотлари таркибига қараб, уларни **метанидлар** (сув билан реакцияга киришганида метан ҳосил қилувчилар, масалан, Be₂C, Al₄C₃), **ацетиленидлар** (яъни сув таъсирида ацетилен ҳосил қилувчилар) деб икки группачага ажратиш мумкин. Ag₂C₂ ва Cu₂C₂ таркибли ацетиленидлар беқарор моддалар бўлиб, қиздирилганда портлайди. Бундай ацетиленидларни металл тузлари эритмаларига ацетилен юбориш орқали олинади.

Магний, кальций, барий, лантан, церий, торий ва уран каби металллар MC₂ таркибли карбидлар ҳосил қилади. Бу карбидларда металлларнинг оксидланиш даражаси +2 га тенг. Улар гидролизланганда CH₄, C₂H₄ ва C₂H₂ каби газлар ҳосил бўлади.

Ковалент табиатли карбидларни бор ва кремний элементлари ҳосил қилади. Уларда углерод атоми *sp*-, *sp*²-ва *sp*³-гибридланган ҳолатда бўлади.

Интерметалл карбидлар. Титан, цирконий, гафний, ванадий, ниобий, тантал, молибден, вольфрам ва темир каби *d*-элементлар углерод билан MC, MC₂ ва баъзан бошқа таркибли (Mo₂C, Fe₃C) карбидлар ҳосил қилади. Бу карбидларда металл ўз кристалл структурасини ўзгартирмайди, углерод атомлари металл атомлариаро бўшлиқларга жойланади. Интерметалл карбидлар электр токини худди металл каби яхши ўтказди: улар жуда қаттиқ ва 3000—

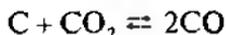
5000°C дагина суюқланади. Кичик атом радиусли d-элемент (Cr, Fe, Ni, Co, Ru) ларнинг карбидлари ҳосил бўлганда металлнинг кристалл панжараси ўз структурасини бирмунча ўзгартиради. Уларнинг формулалари Fe_3C , Co_3C , Ni_3C , Ru_3C лар билан ифодаланади. Улар сувда гидролизланганда таркибида C—C занжири бўлган углеводородлар ҳосил бўлади.

1960—70 йилларда собиқ СССР ФА нинг кимёвий физика институтининг бир группа олимлари (А.Г. Мерзжанов, И.П. Боровинская, В.М. Шкиро) ўз-ўзидан давом этадиган юқори температурали синтез жараёнини кашф этидилар (бундай жараёнлар ташқаридан кўрсатилган таъсир натижасида бошланган кимёвий реакцияда қатнашувчи моддалар тугагунча ўз-ўзидан давом этади ва унда системанинг температураси ~3000 К гача кўтарилади) ва Ti, Zr, Hf, Ta каби ўтга чидамли металлларнинг углерод билан аралашмасидан ЭС таркибга эга бўлган карбидларни синтез қила олдилар.

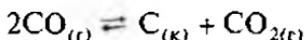
VI.2.4. Углероднинг кислородли бирикмалари

Углерод кислород билан учта оксид ҳосил қилади: а) углерод(II) оксид CO , б) углерод(IV) оксид CO_2 , ва в) углерод субоксид C_3O_2 .

Углерод (II) оксид CO . Рангсиз, жуда заҳарли газ (унинг қайнаш температураси $-190^\circ C$ га, қотиш температураси $-205^\circ C$ га тенг. Унинг ҳавога нисбатан зичлиги 0,97 критик температураси $-140,2^\circ C$, критик босими $3,5 \cdot 10^3$ кПа га тенг). У, углероднинг кислород етишмайдиган шароитда ёниши натижасида ҳосил бўлади:

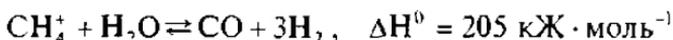


Маълумки ҳар қандай температурада ҳам:



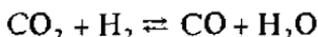
мувозанат мавжуд. Лекин бу мувозанат фақат юқори температурада тезда қарор топади.

Саноатда углерод (II) оксид, метан ёки нефтнинг енгил углеводородларни тахминан $750^\circ C$ да катализатор — никель иштирокида сув буғи билан парчалаш орқали олинади. Бу мураккаб жараён давомида асосан қуйидаги тенглама билан ифодаланадиган реакция содир бўлади:



Углеводородлар тулиқсиз ёнганда ҳам СО ҳосил бўлади.

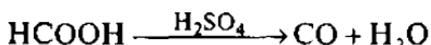
Шунингдек, углерод (IV) оксид билан водород орасидаги реакция:



натижасида ҳам СО олинади. СО + Н₂ дан иборат аралашма синтез-газ номи билан аталади, бу аралашма саноатда альдегид ва спиртлар ҳосил қилишда қўлланилади.

Умуман, СО жуда кўп жараёнларда (масалан, кўмирнинг чала ёнишида, фосфатларни кўмир билан қайтариш вақтида, автомобиль, коинотга учириладиган кема ҳаракатида ва бошқа ҳолларда) ҳосил бўлиб туради, у доимо атмосферада учрайди.

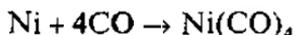
Расмий жиҳатдан қаралганда СО ни чумоли кислота НСООН нинг ангидриди деб талқин қилмоқ мумкин:



Бу реакциядан лабораторияда СО олиш учун фойдаланилади. СО ниҳоятда кучсиз асос хоссалар намоён қилади. У оралик металлларнинг комплекс бирикмаларига лиганд сифатида кириша олади. Бу вақтда металл билан СО орасида - d_π - p_π -боғланиш рўй беради:

[V(CO)₈, Cr(CO)₆, Mo(CO)₈, Ni(CO)₄, Mn₂(CO)₁₀, Fe₂(CO)₁₂, HMn(CO)₅ ва ҳоказо комплексларни мисол сифатида кўрсатиш мумкин].

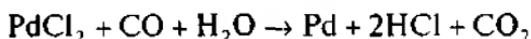
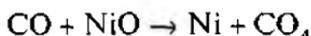
Одатдаги шароитда темир, никель ва бошқа металллар СО билан бевосита реакцияга киришади:



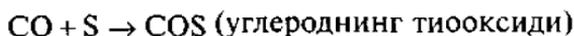
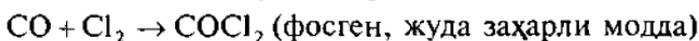
Ҳаво таркибида 0,01—0,1% СО бўлса, у билан нафас олган киши ҳалок бўлиши мумкин. Ферромиоглобин ва феррогемоглобин СО билан барқарор координацион бирикма ҳосил қилади, чунки унинг темир иони билан бирикишга мойиллиги кислородникига нисбатан 25 минг марта кучлироқ (сувли эритмаларда). Лекин гемоглобин ёки миоглобин таркибидаги темир атоми эса бу нисбатни анча камайтиради (200 мартагача). СО билан заҳарланган кишини дарҳол тоза ҳавога олиб чиқилса, СО молекулалари билан банд бўлган кислород ташувчи қизил таначалар таркибидаги СО ни парциал босими катта бўлган кислород сиқиб чиқариши осонлашади.

СО сувда эримайди, ишқорларда ҳам эримайди, туз ҳосил қилмайди, лекин оксидланади. У фарқсиз оксидлар жумласига киради.

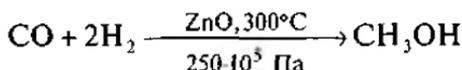
СО муҳим қайтарувчи сифатида реакцияларга киришади, масалан, СО хона температурасида баъзи асл металлларни уларнинг бирикмаларидан қайтара олади, масалан:



У кислород, хлор ва олтингугурт билан қуйидаги тенгламаларга мувофиқ бирикади:

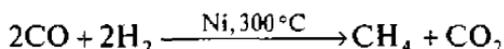


Водород билан ZnO (катализатор) иштирокида, 300 °C ва $250 \cdot 10^5$ Па босимида СО бирикиб метанол ҳосил қилади:

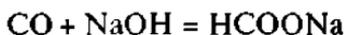


Бу реакция CH_3OH олишда эндиликда устивор реакция ҳисобланади.

Никель (катализатор) иштирокида эса шу моддалардан CH_4 ва CO_2 ҳосил бўлади:



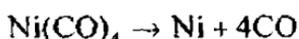
СО билан NaOH орасида:



(200 °C ва $15,2 \cdot 10^5$ Па босимда) реакция кетади: Ҳосил бўлган HCOONa да С нинг оксидланиш даражаси —2 га тенг, ундан ташқари бу реакцияда СО кислоталик хосса намоён қилади. СО нинг структура формуласи: $:\text{C}::\text{O}:$ бўлиб, у азот билан изоэлектронликни намоён қилади. (Азот молекуласининг формуласи $:\text{N}::\text{N}:$ дан иборат.) Бу бирикмада углерод ва кислород валентликлари учга тенг.

СО техникада ниҳоятда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, тоза металл олишда металл карбонилларнинг парчаланишидан фойдаланилади. Металл карбонил ҳосил бўлишида

СО билан фақат металл атомлари бирикиб, тоза модда — металл карбонил ҳосил қилади. Карбониллар суюқлик ёки қаттиқ жисм шаклида бўлади. Металл карбонил қиздирилганида координацион боғланиш узилиб, СО ва тоза металл ажралиб чиқади:



Углерод(II) оксид мис(I) хлорид билан $\text{CuCl} \cdot \text{CO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ таркибли комплекс ҳосил қилади. Бу ҳодисадан газларни СО дан тозалашда фойдаланилади.

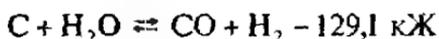
Техникада СО ни кўп миқдорда генератор газни, сув газни ва аралаш газ тарзида олинади:

а) генератор газини олиш учун кўмир ҳавода чала ёндирилади:



Генератор газининг (ҳажм жиҳатидан) таркиби: 25% СО, 70% N_2 , 4% CO_2 ; яна оз миқдорда CH_4 , O_2 ва H_2 дан иборат. Генератор газининг иссиқлик бериш қобилияти 3300—4200 кЖ·м⁻³.

б) сув газни олиш учун чўғ ҳолатидаги кўмирга сув буғи юборилади:



Сув газни таркибида 40% СО, 50% H_2 , 5% CO_2 , 4% N_2 ва 1% бошқа газлар бордир. Сув газининг иссиқ бериш қобилияти 12000 кЖ·м⁻³.

Сув газни ҳосил бўлиш реакциясини давом эттириб туриш учун аввал тошкўмир ёндирилади, ёниш реакциясидан чиққан иссиқлик кўмирни чўғ ҳолатига ўтказди. Бундан кейин ҳаво юборишни тўхтатиб, сув буғи берилади, чўғ совити билан, сув буғи бериш тўхтатилиб, яна ҳаво юборилади.

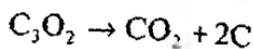
в) агар чўғ ҳолатидаги кўмирга ҳам ҳаво, ҳам сув буғи юборилса, аралаш газ ҳосил бўлади. Унинг ўртача таркиби: 30% СО, 15% H_2 , 5% CO_2 ва 50% N_2 дан иборат. Унинг иссиқлик бериш қобилияти 5500 кЖ·м⁻³ га тенг.

Углерод субоксид. C_3O_2 — рангсиз буғувчи газ, +7°С да қайнайдиган суюқлик. Малон кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил бўлади:



Бу модданинг структура формуласи: $O=C=C=C=O$ бўлиб, унинг таркибида углерод атомлари sp -гибридланган ҳолатда бўлади. σ -боғланишдан ташқари p_x-p_x -боғланишнинг ҳам мавжудлиги аниқланган.

Узоқ вақт сақланганида ёки эҳтиётлик билан қиздирилганда C_3O_2 қизил рангли полимер (C_3O_2) га айланади, бунда диспропорцияланиш жараёни содир бўлади:

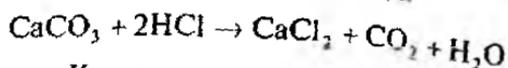


Бу реакциянинг оралиқ маҳсулоти икки атомли углерод молекуласи C_2 — кейинчалик графитга айланиб кетади.

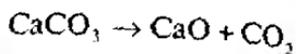
Углерод(IV) оксид. CO_2 ҳавода 0,03% миқдорда учрайди. У вулқон газларида ва баъзи минерал сувларда учрайди.

Табиатда CO_2 органик моддаларнинг чириши, бижғиши ва куйиши каби суут оксидланиш жараёнлари натижасида ҳосил бўлади. Инсон ва ҳайвонларнинг қонида содир бўладиган суут оксидланиш жараёнларида ҳам, органик моддалар (ёғоч, нефть, кўмир) ёнганида ҳам CO_2 пайдо бўлади.

Лабораторияда CO_2 ни олиш учун $CaCO_3$ билан HCl нинг ўзаро таъсиридан фойдаланилади:



Бу реакция Кипп аппаратида амалга оширилади. Техникада CO_2 оҳактошни куйдириб оҳак олишда қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади:



Углерод(IV) оксид рангсиз газ бўлиб, унинг салгина ширин мазаси ва ўзига хос ҳиди бор. CO_2 нинг графитдан ҳосил бўлиш иссиқлиги $393,77 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. CO_2 нинг нормал шароитдаги зичлиги $1,977 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ га тенг. CO_2 нинг зичлиги 1,53. Углерод(IV) оксид осонлик билан суюқ ҳолатга ўтади, чунки унинг критик температураси $31,3^\circ\text{C}$, критик босими $7,4 \cdot 10^3 \text{ кПа}$ дир, CO_2 қаттиқ совутилганида қор каби оқ тусли қаттиқ моддага айланади; суюқ CO_2 тез буғланганда ҳам қаттиқ CO_2 ҳосил бўлади. Қаттиқ карбонат ангидрид нормал босимда $-78,5^\circ\text{C}$ да суюқланмасдан тўғридан-тўғри газ ҳолатига ўтади. Қаттиқ CO_2 , $2,5 \cdot 10^3 \text{ кПа}$ босимда $-56,7^\circ\text{C}$ да суюқланади. Қаттиқ CO_2 «курук муз» деб аталади унинг кристалл панжара тугунларида молекулалари жойлашган. Суюқ CO_2 ўзидан электр токни ўтказмайди.

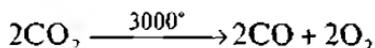
CO, одатдаги шароитда бошқа моддаларнинг ёнишига ёрдам бермайди. Лекин актив металллар CO₂ атмосферасида ёнишни давом эттиради, масалан:



Чўғ ҳолатидаги кўмир билан CO₂ реакцияга киришиб CO га айланади:



CO₂ 3000 °C да углерод(II) оксид билан кислородга айланади:



VI.2.5. Нефть ҳақида қисқача маълумот

Нефть — Ер бағрида топиладиган ёнишга мойил модда. Унинг таркибини углеводородлар билан бошқа (олтингургуртли, азотли, кислородли) органик бирикмалар ташкил этади. Нефть кимё саноатини суяқ ёқилғи, сурков мойлар ва бошқа нефть маҳсулотлари билан таъминлаб туради. Дунё бўйича Ердан олинадиган нефтнинг миқдори бир неча миллиард тонналар билан ўлчанади. Нефть Саудия Арабистони, АҚШ, Ироқ, Кувайт, Россия, Татаристон, Венесуэла, Нигерия, Хитой, Ливан, Канада, Индонезия, Ўзбекистон, Тожикистон, Озарбайжон, Литва ва бошқа мамлакатларда учрайди. Бу жиҳатдан мустақил Ўзбекистон Республикаси қудратли энергетик базага эга. Ўзбекистонда 140 дан ортиқ нефть конлари бор.

Нефтнинг келиб чиқиши ҳақида бир неча назария таклиф қилинган. Улардан энг муҳимлари аорганик, космик ва органик назариялардир. Д.И.Менделеев таклиф қилган аорганик назарияга кўра, нефть Ернинг бағрида чўғ ҳолатида эриб турган металл карбидлар билан Ернинг дарз жойлари бўйлаб оқиб тушган сувнинг реакцияга киришиш маҳсулотлари етарли температура ва босимда нефть ҳосил қилади.

Космик назарияга кўра, Ер шаклланаётган вақтда водород билан углероднинг бирикишидан нефть ҳосил бўлган. Баъзи планеталарда метан гази борлигини бу назариянинг исботи деб қаралади.

Жуда кенг тарқалган органик назарияга мувофиқ, денгиз ҳайвонлари организмлари, паст даражада ташкил топган фауна (ҳайвонот дунёси) ва флора (ўсимликлар дунёси) қолдиқларидан нефть келиб чиққан. Бу қолдиқлар миллион-миллион йиллар мобайнида етарли температура ва катта босимда углеводородларга айланиб ва бошқа органик моддалар билан аралашиб нефтни ҳосил қилган. Ҳозирги замонда Ер бағирларида янги нефть манбаларининг топилиб туриши нефтнинг келиб чиқишида аорганик назария тўғри тафсилот берганлигини тасдиқлайди. Шу билан бирга органик назария ҳам эътибордан холи эмас.

Нефтнинг кимёвий таркиби. Нефть таркибига кирадиган асосий элементлар водород ва углерод элементлари ҳисобланади. Нефтда водороднинг миқдори 11-14%, углерод миқдори 82-87%, олтингугурт миқдори 0,1-5% ни ташкил қилади. Азот ва кислород миқдорлари 1% дан кам. Масалан, АҚШ нинг Калифорния нефтида 1,7% N ва 1,2% O учрайди. Бу нефть энг кўп миқдорда азот ва кислород тутовчи нефть ҳисобланади. Нефть алкан, нафтен ва ароматик углеводородлар, кислородли, олтингугуртли, азотли органик бирикмалар аралашмасидан иборат. Нефтнинг кислородли бирикмалари жумласига нафтен, кислоталар, феноллар, асфальт-смолали моддалар киради. Унинг олтингугуртли бирикмалари асосан водород сульфид, меркаптанлар, бошқа элементларнинг сульфидлари, тиофенлар ва тиофанлар бўлиб, азотли бирикмалари пиридин, гидропиридин ва гидрохинон қаторидаги моддалардир.

Нефть компонентлари жумласига нефтда эриган газлар, сув ва минерал тузлар киради.

Нефть бир неча синфга бўлинади. Бу синфлар унинг таркибига асосланган ва технологик ишланиши асосида яратилган.

VI.2.6. Карбонат кислота ва унинг тузлари

Углерод (IV) оксид кислотали оксиддир.

101,325 кПа босимда 100 л сувда 0 °C да 171 л, 10 °C да 119 л ва 20 °C да 88 л CO_2 эрийди. Босим ортганда CO_2 нинг сувда эрувчанлиги ортади. Унинг сувдаги эритмасида молекуляр ҳолдаги CO_2 , гидрокарбонат ион HCO_3^- , карбонат ион CO_3^{2-} ва карбонат кислота H_2CO_3 бўлади. Эритма-

да куйидаги тенглама билан ифодаланадиган мураккаб му-
возанат қарор топади:



Карбонат кислотанинг диссоциланиш константалари
куйидаги қийматларга эга:

$$K_1 = 4,31 \cdot 10^{-7}; \quad K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$$

Карбонат кислота кучсиз ва беқарор кислота. Аммо
унинг тузлари барқарор моддалардир. Энг муҳим карбо-
натлар қаторига Na_2CO_3 (сода), K_2CO_3 (пота ш), CaCO_3
(оҳактош, оқ бўр, мрамар), BaCO_3 (оғир
шпат) ва бошқалар киради. Гидрокарбонатлардан
 NaHCO_3 (ичимлик сода), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — кальций
гидрокарбонатларни кўрсатиб ўтамыз.

Гидрокарбонатлар сувда яхши эрийди, ичимлик сода-
гина сувда кам эрийди.

Гидрокарбонатлар қуруқ ҳолатда ҳам, эритмада ҳам
қиздирилганда парчаланиб карбонатларга айланади, ма-
салан:



Ишқорий металлларнинг карбонатлари ва аммоний кар-
бонатларгина сувда яхши эрийди. Қолган металлларнинг кар-
бонатлари сувда ёмон ярийди.

Ишқорий металл карбонати қаттиқ қиздирилганда суюқ-
ланади. Бошқа металлларнинг карбонатлари эса, қаттиқ
қиздирилганда тегишли металлнинг оксиди билан карбо-
нат ангидридга парчланади. Карбонатларга сульфат, хло-
рид, нитрат ва сирка кислота таъсир эттирилганда CO_2
ҳосил бўлади.

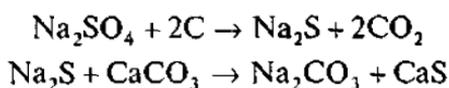
Аммоний карбонат анча беқарор модда, у эритмада
диссоциланади, гидролизланади ва яна иссиқлик таъси-
ридан парчаланиб NH_3 чиқариб туради.

Сода. Таркибида 100-96% Na_2CO_3 бўлган маҳсулот сода
деб юритилади. Соданинг бир неча кўриниши бор:
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — кристалл сода, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — кристалл-
карбонат, Na_2CO_3 — кальцинацияланган сода, Na_2CO_3 нинг
кукуни сувсиз сода, деб аталади; NaHCO_3 — ичимлик сода-

дир. Ҳозир сода уч усулда ишлаб чиқарилади: а) Леблан усули, б) Сольвей усули, в) электролитик усул.

а) Леблан усули аввал ош тузига концентрланган сульфат кислота таъсир эттириб натрий сульфат ва водород хлорид ҳосил қилинади. Сўнгра ҳосил қилинган натрий сульфат оҳактош ва кўмир билан аралаштирилиб печда қиздирилади.

Бунда қуйидаги реакциялар содир бўлади:



Ҳосил бўлган маҳсулот сув билан аралаштирилади ва буғлатиб қаттиқ маҳсулот олинади, сўнгра уни қаттиқ қиздириб кальцинацияланган сода Na_2CO_3 тайёрланади.

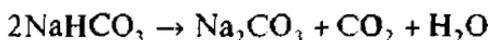
Леблан усулида олинган сода таркибида 97% га қадар Na_2CO_3 бўлади. Сода ишлаб чиқаришнинг қўшимча маҳсулотлари HCl ва CaS бўлиб, уларнинг биринчисидан хлорид кислота, иккинчисидан эса олтингургурт олинади.

б) Сольвей усули натрий гидрокарбонатнинг сувда ёмон эрувчанлигига асосланган.

Бу усулда кальций ва магний тузларидан тозаланган ош тузи эритмаси аммиак ҳамда карбонат ангидрид билан тўйинтирилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган NaHCO_3 чўкмага тушади:



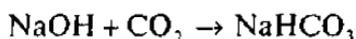
Реакциянинг иккинчи маҳсулоти NH_4Cl эритмада қолади. Натрий гидрокарбонатни қиздириб (кальцинация қилиб) сода олинади:



NaCl , NH_3 , CO_2 , H_2O дан NaHCO_3 нинг ҳосил бўлиш реакцияси қайтар реакциядир. Бу реакциянинг мувозанати температура ва реакция учун олинган моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ. Шунинг учун ҳосил бўлган NaHCO_3 нинг бир қисми эритмада қолади. Заводда олинadиган NaHCO_3 нинг унуми назарий жиҳатдан 68% ни ташкил қилади. Реакция учун керакли CO_2 , CaCO_3 нинг парчаланишидан олинади. CaCO_3 куйдирилганда CO_2 ва CaO ҳосил бўлади. CaO ни аммоний хлоридга таъсир эттириб,

аммиак олинади. Сольвей усулида олинадиган сода ниҳоятда тоза бўлади, унинг таркибида 98,5% Na_2CO_3 , 0,75% NaCl , 0,03% Na_2SO_4 ва 0,5% га яқин H_2O бўлиши мумкин.

в) содани эдектролитик усулда олиш NaCl эритмасининг электролизи натижасида ҳосил бўладиган натрий гидроксидга CO_2 таъсир этишига асосланган:



Ҳозирги вақтда бутун дунёда олинадиган соданинг асосий миқдори Сольвей усулида ишлаб чиқарилади, баъзи мамлакатлардагина ҳануз Леблан усули сақланиб келмоқда. Агар Na_2SO_4 сунъий йўл билан олинадиган бўлса, албатта, Леблан усулини қўллаш мақсадга мувофиқ эмас.

Саноатда олинган у қадар тоза бўлмаган маҳсулотни қайта кристаллаш йўли билан ниҳоятда тоза сода олиш мумкин.

Сода, шиша, совун, тўқимачилик, бўёқчилик ва бошқа соҳалар учун зарур маҳсулот бўлиб, ультрамарин, хромлик, бура, фосфатлар, эрувчан шиша ва ҳоказо моддалар олишда, буғ қозонлар учун ишлатиладиган сувни юмшатишда қўлланилади.

Натрий гидрокарбонат (ичимлик сода) — оқ кристалл модда, $d = 2,2 \text{ г·см}^{-3}$, 0°C да 1 л сувда 70 г NaHCO_3 эрийди. Унинг сувдаги эритмаси гидролиз туфайли кучсиз ишқорий реакция кўрсатади.

Тоза натрий гидрокарбонат олиш учун соданинг тўйинган эритмасига CO_2 юбориш керак.

NaHCO_3 — тиббиётда ва сунъий хамиртуруш сифатида қўлланилади.

Калий карбонат K_2CO_3 (поташ) оқ кристалл модда, зичлиги $d = 2,3 \text{ г·см}^{-3}$, 897°C да суюқланади, кучли гигроскопик модда, сувда яхши эрийди, 0°C да 1 л сувда 1050 г K_2CO_3 эрийди. Поташ Леблан усулида худди сода каби олинади. Лекин Сольвей усули билан поташ олиб бўлмайди, чунки KHCO_3 сувда жуда яхши эрийди. Поташ совун пиширишда, бўёқчилик саноатида ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

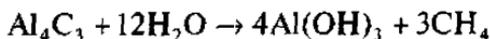
Кальций карбонат CaCO_3 табиатда оҳактош, оқ бўр, мрамар, доломит CaCO_3 , MgCO_3 ҳолида учрайди. Оҳактош ва оқ бўр уюмлари катта-катта тоғ гумбазларини ҳосил қилади. CaCO_3 гексагональ системада кристалланади.

CaCO_3 — оқ тусли қаттиқ жисм, унинг зичлиги $d = 2,71 \text{ г·см}^{-3}$. Кальций карбонат CO_2 ва сув таъсирида сувда яхши эрувчи кальций гидрокарбонат $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ га айланади.

MgCO_3 табиатда магнезит MgCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ва гидромагнезит $2\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида учрайди. У оқ тусли қаттиқ модда, зичлиги $d = 3,08 \text{ г·см}^{-3}$. Унинг кимёвий хоссалари кальций карбонатникига ўхшайди.

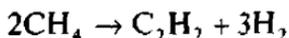
VI.2.7. Углероднинг водородли бирикмалри

Метан. Углероднинг газ ҳолатдаги гидриди - метан CH_4 дир. Одатдаги шароитда углерод водород билан реакцияга киришмайди. Метанни углерод ва водороддан синтез қилиш ниҳоятда юқори температурада никель кукуни (катализатор) иштирокида амалга ошади. Лабораторияларда метан алюминий карбидни сув билан парчалаш натижасида олинади:

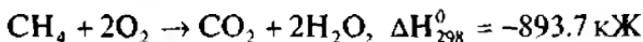


Метан табиатда органик моддаларнинг ҳавосиз шароитда аста-секин парчаланиши натижасида ҳосил бўлади. Метаннинг кимёвий тузилишида углерод атомида sp^3 —гибридланиш содир бўлади. Метан молекуласи мунтазам тетраэдрдан иборат, унинг марказида углерод атоми, чўққиларида эса водород атомлари жойлашган.

Хоссалари. Метан ҳаводан енгил газ, сувда эримайди 1000°C га қадар барқарор. 1000°C дан юқорида парчалана бошлайди:



Кимё нуқтаи назаридан қараганда метан инерт модда, кислоталар билан ҳам, ишқорлар билан ҳам реакцияга киришмайди. Кислород билан метан фақат қиздирилганда реакцияга киришади:



Бу реакциянинг иссиқлик эффекти катта бўлганлиги туфайли метан ёқилғи сифатида ишлатилади. Ёқилғи сифатида ишлатиладиган табиий газларда метаннинг миқдори 99% га қадар бўлади. CCl_4 , CBr_4 ва умуман CF_4 ларни (бу ерда, Г-галоген атоми) метаннинг ҳосиласи деб қараш

мумкин. СГ^ лар умуман, кутбсиз молекулалар булиб, улар ;\ам тетраэдрик тузилишга эга.

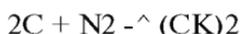
Органик моддалар таркибига углерод ва водороддан ташк;ари кислород, азот, олтингурут, фосфор ва купгина бошка элементлар атомлари кириши мумкин. Уларнинг хоссалари молекула таркибидаги функционал группалар билан борланган, ундан ташк,ари я-бор тутган бирикма-ларда бор узилиши хисобига бирикиш, оксидланиш жара-ёнларида ҳам к;атнашиши мумкин. Органик кимё фани урганадиган моддалар табиатда жуда кенг тарк;алган, улар >æт учун му^им бирикмалардир, ундан ташк,ари органик моддаларнинг^узгариши имкониятлари турли-туман, та-биатда булмаган к.иммибах>o ма^^сулоллар тайёрлаш имко-ниятлари чексиз десак булади. Агар IV группа элементла-рининг биринчиси (углерод) тирик олам асосини ташкил этган бирикмалар \осил к.илса, иккинчиси (кремний) жонсиз табиат асосини ташкил этувчи бирикмалар тарки-бига киради.

Органик кимё фанининг ривожланиши 1861 йилда А.Н. Бутлеров яратган «Органик бирикмаларнинг кимёвий ту-зилиш назарияси» асосида жуда жадал ривожланаётган на-зарий ва амалий ах,амияти жуда катта булган фанлар ора-сида уз урнини эгаллаган.

VI.2.8. Углероднинг азотли бирикмалари

Дициан (CN)₂, цианид кислота HCK ва унинг тузлари (цианидлар), цианат ?^амда изоцианат кислоталар (НОСК, НОБС), роданид кислота H5СЫ ва уларнинг тузлари угле-род бирикмаларининг алохвда группасини ташкил этади.

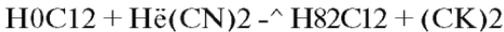
Юк;ори температурада углерод азот билан бевосита би-рикиб, рангсиз, реакцияга қобил, захарли газ — дициан-ни ҳосил к.илади:



Бу реакция азот атмосферасида графит электродлардан иборат Электр ей шароитида амалга оширилади. Агар ана шу жараён водород иштирокида бажарилса, водород циан-нид кислота HCK ^осил булади:

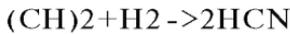
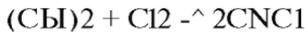


Дицианни бевосита усуллар билан ҳам олиш мумкин;

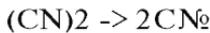


Сунги реакция салгина к,издириш билан боради.

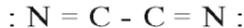
Дициан (CN)[^] — аччик, бодом хидини эслатувчи уткир хидли, рангсиз, захарли газ. У одатдаги босимда —20,5 °С да тезда суюкхолатга утади. Зичлиги $\rho = 0,86 \text{ г см}^{-3}$ —34,4 °С да к,отади. У сувда, спирт ва эфирда яхши эрийди. Кимёвий реакцияларда оксидловчи ва к,айтарувчи хоссаларини намоён к^илади:



(C\ddot{N})_2 термик жихатдан жуда барк.арор. У фак,ат 1000 °С дан юк,ори температурада эркин радикалларга ажрала бошлайди:



Дицианнинг термик баркарорлигига сабаб шундаки, унинг молекуласида, атомлар узаро кучли боғлар хосил к.илади. Унда углерод атомлари марказга жойлашган ва σ/π -гибридланиш холатида булади. Углерод атомлари азот билан уч бог орк^али бириккан. Шундай шароитда молекуладаги хар кайси атомда делокаллашган (я-электронлар молекуланинг бошка боғлари томон хам силжиган) p^x-p^y -борланишлар юзага келиб чикади, бу эса молекуланинг мустахамлигини оширади:



Кимёвий хоссалари жихатидан дициан худди галогенлар (фтордан бошка)га ухшайди. Масалан, у ишк^ор билан таъснрлашганида:

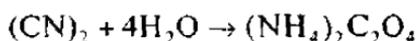


У гидролизланганида худди хлорнинг гидролизланиши каби реакция содир булади:



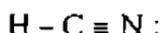
Шунга кура CN^+ ионии «сохта» галогенид-ион деб хам аталади.

Дицианнинг чуқур гидролизи натижасида аммоний оксалат ҳосил бўлади:

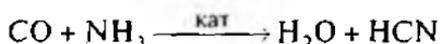


Ишқор эритмасига дициан таъсир этганда HCN ва HCNO кислота тузлари ҳосил бўлиши юқорида қайд этилган эди.

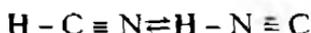
Водород цианид (цианид кислота) чизиқсимон тузилишга эга:



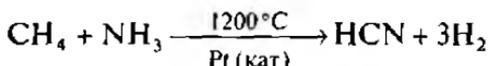
500 °C дан паст температурада CO билан NH₃ орасидаги реакция туфайли HCN ҳосил қилиш мумкин:



Унинг изоцианид номли таутомер шакли ҳам маълум:



Изоцианид кислота цианид кислотага қараганда барқарорроқдир. Саноатда цианид кислота олиш учун метан билан аммиак орасидаги реакциядан фойдаланилади:



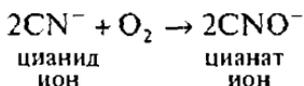
Водород цианид рангсиз, осон қўзғалувчан суюқлик, унинг зичлиги 0,097 г·см⁻³, у 26,5 °C да қайнайди. Ўзига хос (худди наша каби) —ҳид чиқаради. Суюлтирилган эритмасидан аччиқ бодом ҳиди келади. —15 °C да қотади, бу жараёнда толасимон кристалл массага айланади. Цианид кислота ва унинг тузлари ниҳоятда заҳарли. Суюқ ҳолатдаги HCN аста-секин полимерлана боради. HCN эндотермик бирикмалар жумласига киради ($\Delta H_{298}^0 = 109 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$).

CN⁻ —ион *d*-элементларнинг комплексларини ҳосил қилишда муҳим лигандлик хусусиятга эга.

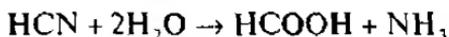
Ишқорий ва ишқорий-ер металлларнинг цианидлари сувда яхши эрийди, лекин оғир металлларнинг цианидлари сувда ёмон эрийди.

HCN кучсиз кислоталар жумласига киради ($K = 7 \cdot 10^{-10}$).

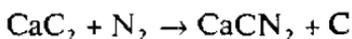
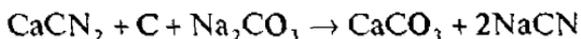
Цианид кислота тузлари қайтарувчилик хоссаларини намён қиладилар:



Цианид кислота ҳам гидролизга учрайди:



Цианидлардан натрий цианид энг кўп ишлатилади. Натрий цианид ҳосил қилишда энг кўп тарқалган усуллардан бири кальций цианидни кўмир ва сода билан бирга қиздиришдан иборат:



Кальций цианамид CaCN_2 муҳим аҳамиятга эга. Уни ҳосил қилиш учун юқори температурада кальций карбид азот билан оксидланади:

Кальций цианамид ўғит сифатида ва углерод бирикмалари ҳамда аммиак олишда ҳам ишлатилади.

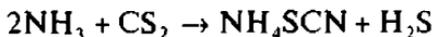
Цианат кислота HCNO узининг таутомер шакли изоцианат кислота $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ га эга:



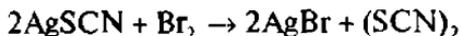
Цианат ва изоцианат кислоталарнинг таутомери қалдироқ кислота $\text{HO} - \text{C} \equiv \text{N}$ ёки $\text{HN} = \text{C} = \text{O}$ дир. Бу кислотанинг симоб тузи (қалдироқ симоб) детанатор сифатида ишлатилади. Цианид кислота қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда, органик синтезда ва бошқа мақсадлар учун ишлатилади.

Калий цианид ва натрий цианид олтин ажратиб олишда, гальванопластика ва гальваностегияда, шунингдек, бошқа металлларнинг цианидларини олишда ишлатилади.

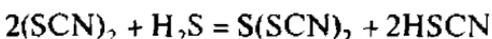
Роданид (тхиоцианид) кислота HSCN — мойсимон жуда учувчан суюқлик. HSCN худди HCl каби кучли кислота. Роданид кислота фақат суюлтирилган эритмалардагина мавжуд. Бу кислотанинг аммонийли тузи аммиак ва углерод(IV) сульфиддан олинади:



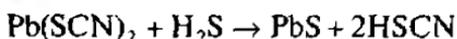
Роданид кислота кумуш тузининг бром билан ўзаро таъсиридан **диродан** ҳосил бўлади (Содербек, 1919 йил):



Диродан $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ да суюқданадиган модда. Эркин родан кимёвий жиҳатдан йодга жуда ҳам ўхшайди. У металллар билан бирикади. Диродан $(\text{SCN})_2$ водород сульфид билан қуйидаги тенгламага мувофиқ реакцияга киришади:



Водород тиоцианат кислота рангсиз ёғсимон, жуда учувчан, ўткир ҳидли, $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ да қотадиган суюқлик. Бу кислота соф ҳолда беқарор модда. Сув билан яхши аралашади. Уни соф ҳолда қуйидагича олиш мумкин:

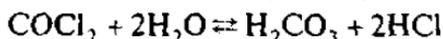


Роданид кислота — кучли кислоталар жумласига кирди. Унинг тузлари роданидлар (тиоцианатлар) ҳосил қилиш учун металл цианидларни олтингугурт билан реакцияга киритилади. Тиоцианатлар кимёвий жиҳатдан хлоридларни эслатади. SCN^- — ион Fe^{3+} ион билан тўқ-қизил тусли, сувда эрийдиган, лекин ёмон диссоциланадиган $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ни ҳосил қилади.

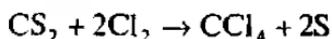
VI.2.9. Углероднинг хлорли ва олтингугуртли бирикмалари

Углероднинг COCl_2 — фосген, CCl_4 — тетрахлорметан, COS - олтингугуртли оксиди, CS_2 — углерод(IV) сульфид, H_2CS_3 — тиокарбонат кислота ва ҳоказо бирикмалари ҳам маълум.

COCl_2 — фосген рангсиз, жуда захарли, бўғувчи газ. Фосгенни карбонат кислотанинг хлорангидриди деб қаралади:



Тетрахлорметан CCl_4 — ёруғликни яхши синдирадаган рангсиз суюқлик, зичлиги $d=1,593\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $76,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ да қайнайди, $-22,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ да қотади, сувда эрмайди. Кимёвий жиҳатдан пассив модда. Бу модда ё метанни хлорлаш, ёки CS_2 га хлор юбориш йўли билан олинади:

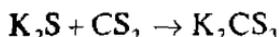


Тетрахлорметан смоласимон моддалар учун эритувчи сифатида, тиббиётда ва ўт ўчириш ишида ишлатилади.

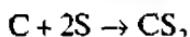
Углерод(IV) сульфид CS_2 - ўзига хос ҳидли, рангсиз, ёруғликни яхши синдирадиган суюқлик, $d=1,262\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

+46,3 °C да қайнайди, —112,1 °C да қотади. CS₂ нинг молекуласи қутбсиз, у осон алангалади.

CS₂ билан K₂S аралаштирилганда, калий тиокарбонат ҳосил бўлади:



Углерод(IV) сульфид техникада чўғ ҳолидаги писта кўмир устидан олтингугурт буғи ўтказиш орқали олинади:



CS₂ ҳам турли моддалар (ёғлар, смолалар) учун эритувчи сифатида қўлланилади, лекин унинг ўтга хавфли эканлиги ундан кенг фойдаланишга имкон бермайди. CS₂ вискоза усулида сунъий ипак ишлаб чиқаришда ва қишлоқ хўжалик зараркунандаларига қарши курашда ишлатилади, у заҳарли.

VI.3. КРЕМНИЙ

Белгиси Si, Z=14, электрон конфигурацияси (KL 3s²3p²). Унинг табиий барқарор изотоплари ²⁸₁₄Si(92,2%), ²⁹₁₄Si(4,7%), ва ³⁰₁₄Si(3,09%) ни ташкил этади.

Силиций — латинча Silix — «тош» сўзидан олинган.

Кремний асосан кремний(IV) оксид ва силикатлар ҳолида учрайди. Масалан, альбит NaAlSi₃O₈. Силикатлар формуласини силикат таркибига кирган элементларнинг оксидлари тарзида ёзиш анча қулай бўлгани учун, альбит формуласи Na₂O·Al₂O₃·6SiO₂ шаклида ёзилади.

Ортоклаз: KAlSi₃O₈ ёки K₂O·Al₂O₃·6SiO₂

Каолин: Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O

Калийли слюда: K₂O·2Al₂O₃·6SiO₂·2H₂O

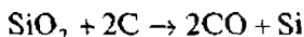
Асбест: 3MgO·2SiO₂·2H₂O

Кварц: (SiO₂)_n

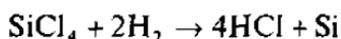
Кремний 1823 йилда Берцелиус томонидан олинган. У куйидаги реакцияни амалга оширди:



Олиниши. Техникада қум ва кварцни юқори температурада кокс билан қайтариш орқали аморф кремний олинади:

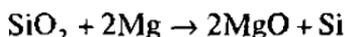


Ярим ўтказгичлар саноати учун керак бўлган тоза кремний олишда, аввал яхши тозаланмаган кремнийга хлор таъсир эттириб SiCl_4 ҳосил қилинади, бу модда учувчан бўлгани сабабли уни фракцион ҳайдаш йўли билан яхши тозаланади, сўнгра у иссиқ найда водород билан қайтарилди:



Ҳосил қилинган кремний зоналар бўйлаб суюқлантириш усули билан тозаланади. Шу тарзда таркибидаги қўшимчаларнинг миқдори 10^{-9} % дан кам бўлган кремний олинади.

Лабораторияда кремний ҳосил қилиш учун кремний (IV) оксид магний билан қайтарилди:



Бу реакцияда магнийдан мўлроқ олинса, магний силицид Mg_2Si ҳам ҳосил бўлади. Реакция давомида портлаш рўй беришининг олдини олиш учун дастлабки моддалар аралашмасига 25% MgO ҳам қўшилади. Бу вақтда аморф кремний ҳосил бўлади.

Ферросилиций. Техникада кремний (IV) оксидни темир рудаси иштирокида кўмир билан электр печда қайтариб кремний олинганда кремний ва темир ўзаро ферросилиций номли қотишма ҳосил қилади. Ферросилиций таркибида 25% темир бўлади. Умуман техникада олинadиган кремний («тоза» ва «металлсимон» кремний) таркибида энг камида 2-5% Fe бўлади.

Физик хоссалари. Кремний иккита аллотропик шакл ўзгариш ҳосил қилади: кристалл кремний ва аморф кремний. *Кристалл кремний* жуда қаттиқ ва мўрт кулранг тусли ялтироқ октаэдр шаклидаги кристалллардан иборат. Унинг зичлиги $d = 2,328 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. У 1423°C да суюқланади ва 2600°C да қайнайди. Унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 7 га тенг, у электр токини ўтказди.

Аморф кремний кўнгир тусли кукун. Унинг бирор суюқ металлдаги эритмасини совитиш йўли билан кристалл ҳолдаги кремний олинади. Кристалл ҳолдаги кремний мўрт бўлганлиги учун майдаланганда осонлик билан аморф кремнийга айланади. Шунинг учун аморф кремний аслида кристалл ҳолдаги кремний синиқларидан ибо-

рат. Аморф кремний кристалл кремнийга нисбатан кимёвий реакцияларга тезроқ киришади.

Кимёвий хоссалари. Кремний нисбатан инерт модда. У кучли оксидловчилар билан ҳам, кучли қайтарувчилар билан ҳам реакцияга киришади. Аморф кремний оддий температурада фтор билан бирикиб учувчан SiF_4 ни, 400°C да хлор билан SiCl_4 ни, 600°C да кислород билан SiO_2 ни, 1000°C да азот билан Si_3N_4 ни, 2000°C да кўмир билан SiC ни, бор билан SiB_3 ва SiB_6 ни ҳосил қилади. Кремний HF ва унинг HNO_3 билан аралашмасидан ташқари бошқа кислоталарда эримади. Лекин ишқорларнинг суюлтирилган эритмалари кремний билан реакцияга киришади. Натижада металл силикати ва водород ҳосил бўлади:



Кремний ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли. Фақат SiO да икки валентли. Кремнийнинг турли элементлар билан боғланиш энергиялари қуйидаги қийматларга эга ($\text{кЖ}\cdot\text{моль}^{-1}$);

Si—Si	226	Si—F	567
Si—O	445	Si—Cl	392
Si—H	323	Si—Br	310
Si—S	228	Si—I	235
Si—SiC	328	Si—N	340

Бундан кўрамизки, Si нинг электрманфий элементлар (O, Cl, I, Br) билан боғланиши углероднинг ўша элементлар билан боғланишига қараганда кучлироқ. Лекин Si—H ва Si—S боғланишлар C—H ва C—S боғланишлардан кучсизроқдир.

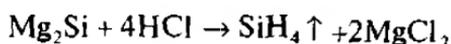
Ишлатилиши. Махсус тозаланган кремний яримўтказгичлар тайёрлаш учун ишлатилади. Кремний кислоталар таъсирига чидамли ва 300°C га қадар катта электр қаршиликка эга бўлганлиги сабабли жуда қимматли яримўтказгич материал ҳисобланади. Техник кремний кислота ва ўтга чидамли қуйма буюмлар тайёрлашда, водород олишда, пўлат ва темир ишлаб чиқаришда, кремний(IV) хлорид олишда ишлатилади. Таркибида 4% Si бўлган пўлат трансформаторлар тайёрлаш учун жуда зарур метариалдир.

Кремний карбиди карборунд SiC чарх-тошлар ва силиқловчи асбоблар тайёрлашда қўлланилади.

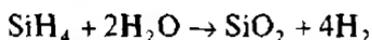
VI.3.1. Кремнийнинг водородли бирикмалари

Кремнийнинг водородли бирикмалари SiH_{2n+2} формла билан ифодаланади. Масалан, SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} ва ҳоказо. Si—Si боғланиш C — C боғланишга қараганда кучсиз бўлганлиги сабабли кремний атомлари ўзаро узун занжирлар ҳосил қилмайди. Силанлар ўз физик хоссалар билан алканларни эслатади, лекин силанлар ҳавода ва сувда беқарор бўлади.

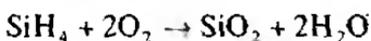
Моносилан SiH_4 магний силицидга хлорид кислота таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:



Моносилан метандан кўра беқарордир, у 400°C да кремний билан водородга ажралади. Моносилан сув билан қуйидагича реакцияга киришади:



Моносилан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади:



Силанлар кучли қайтарувчи моддалардир.

С и л и ц и д л а р кремнийнинг электрмусбат элементлар билан ҳосил қилган бирикмаларидир.

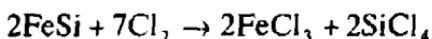
Силицидларнинг ташқи кўриниши металлларнинг қотишмаларини эслатади.

Силицидларни олиш учун умумий усул — металлни кремний билан бевосита бириктириш ва кремний (IV) оксидга юқори температурада ортиқча миқдорда металл қўшишдан иборат. Силицидлар катта амалий аҳамиятга эга.

VI.3.2. Кремнийнинг галогенли бирикмалари

Si—F, Si—Cl боғланишлар анча мустаҳкам бўлганлиги сабабли кремнийнинг галогенлар билан ҳосил қилган бирикмалари силанларга қараганда барқарордир. Улар тўйинган ва тўйинмаган бўлиши мумкин.

$180\text{—}200^\circ\text{C}$ да ферросилицийга хлор таъсир эттириб SiCl_4 ҳосил қилинади:



Бу жараёнда Si_2Cl_6 ва Si_3Cl_8 лар ҳам ҳосил бўлади. SiCl_4 кремний органик моддалар синтез қилишда кенг қўлланилади. SiCl_4 — рангсиз суюқлик, зичлиги $d=1,5237 \text{ г·см}^{-3}$ (0° С да), $\text{SiCl}_4 + 57,6^\circ \text{ С}$ да қайнайди, сувда гидролизланади.

Кремний(IV) фторид SiF_4 ўткир ҳидли рангсиз газ. 202,65 кПа да -87° С да қайнайди. SiF_4 сувда гидролизланади. Бунда ҳосил бўлган HF билан SiF_4 бирикиб, гексафторсиликат кислота $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ҳосил қилади.

Бу кислота одатдаги температурада HF ва SiF_4 га парчаланадиган беқарор модда. Лекин унинг сувдаги эритмаси HF ва SiF_4 га парчаланмайди. $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ худди сульфат кислота каби кучли кислотади. У икки негизли, унинг 0,1 н эритмадаги диссоциланиш даражаси 76% га тенг. Бу кислота дезинфекциялаш хоссасига эга бўлганлигидан озиқ-овқат sanoатида турли идишларни дезинфекция қилишда ишлатилади. Кўпчилик металлларнинг фторсилкатлари сувда яхши эрийди. Фторсилкатлар силикат sanoатида ишлатилади.

VI.3.3. Кремнийнинг кислородли бирикмалари

SiO ва SiO_2 лар кремнийнинг кислородли бирикмаларидир. Кремний(II) оксид SiO , ни Si билан қайтарилганда ҳосил бўлади. Қайтарувчи сифатида водород, углеводородлар ишлатилиши мумкин. Бу моддани SiO_2 нинг 1800° С да диссоцилаб ҳам олиш мумкин. Бу модда газ ҳолда турғун, унинг учун $\Delta H_{\text{г,298}}^0 = -100 \text{ кЖ·моль}^{-1}$, газ ҳолидаги SiO тез совитилганда оч жигарранг аморф маҳсулотга айланади.

Ҳавода қиздирилганда қисман оксидланади, 500° С да сув буғи билан ва CO_2 билан реакцияга киришади (бунда водород ва SiO ҳосил бўлади), 800° С да хлор билан бирикиб SiCl_4 га айланади.

Кремний (IV) оксид SiO_2 табиатда бир неча кристалл ҳолдаги шакл ўзгаришда учрайди: кварц, тридимит, кристобалит. SiO_2 дан иборат минералларнинг умумий номи кремнезем (қумтупроқ)дир. Булар қаторига кварц, тридимит, кристобалитдан ташқари, чақмоқтош, инфузортупроқ ва бошқалар киради. SiO_2 , жуда барқарор модда, унинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $911,6 \text{ кЖ·моль}^{-1}$

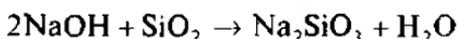
га тенг. Кварц гексагонал системада кристалланади, у ўзининг кристалл шаклини 870 °С га қадар сақлайди. 870°С дан юқорида кварц α-тридимитга айланади. Кварц икки кўринишда бўлади. Унинг бири қутбланган ёруғлик нури-нинг қутбланиш текислигини ўнг томонга, иккинчи хил кварц чап томонга буради. Бу оптик антипод кристаллар бири иккинчисининг гўё кўзгудаги аксига ўхшайди.

Кварц кўп учрайдиган минерал бўлиб тоғ биллури, хра топаз, агат, аметист, чақмоқтош ва бошқа минераллар кварцнинг айрим кўринишларидир.

Тридимит ромбик системада кристалланади. Кремнезём 1710 °С да суюқланади.

Аморф кремний (IV) оксид инфуздор тупроқ ёки трепел (ёки кизельгур) шаклида бўлади. **Кизельгур** геологик жиҳатдан қадимда яшаган микроорганизмларнинг қобиқлари, қолдиқларидан пайдо бўлган.

У жуда кучли адсорбент ҳисобланади. У ўзига кўп миқдордаги суюқликни шимганда ҳам қуруқ қолаверади. SiO₂ кимёвий жиҳатдан жуда инерт модда. У сувда ҳам, турли (HF дан бошқа) кислоталарда ҳам эримайди, лекин SiO₂ ишқор эритмасида аста-секин эрийди. Уни ишқор билан аралаштириб қиздирилса силикат кислота тузлари — металл силикатлар ҳосил бўлади;



SiO₂ кислотали оксиддир. Бирор металнинг силикат тузига хлорид кислота таъсир эттирилганда силикат кислота ҳосил бўлади.

Шунга кўра SiO₂ ни силикат ангидрид деб юри-тилади.

VI.3.4. Силикат кислота ва унинг тузлари

Силикат кислотанинг умумий формуласи $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Янги тайёрланган силикат кислота қиёмсимон модда бўлиб, $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ таркибига эга. H₂SiO₃ мета силикат кислота, H₄SiO₄—ортосиликат кислота, H₂Si₂O₇ пиросиликат кислота номлари билан аталади. Силикат кислота сувда коллоид эритма ҳосил қилади. Силикат кислотанинг янги тайёрланган гели сувда, кислота ва ишқорларда маълум даражада эрийди. Силикат кислота таркибида сув миқдори камайган сари унинг сувда, ишқор ва кислоталарда эрувчанлиги камая боради. Силикат кислота қиздирилганда сувга ва силикат ангидридга ажралади.

Шуни ҳам айтиш керакки, энг охирги сув кислотадан жуда қийинлик билан йўқолади.

Силикат кислота жуда кучсиз икки негизли кислота-дир. Унинг диссоциланиши икки босқичда боради. Ишқорий металлларнинг силикатларигина сувда яхши эрийди. Бошқа металлларнинг силикатлари деярли эримайди. Сувда эрувчан силикатлар гидролиз туфайли ишқорий реакция намоён қилади.

Силикат кислота олиш учун силикатларга HCl ёки NH_4Cl таъсир эттириш керак. SiCl_4 гидролизланиб парчаланганда ҳам силикат кислота ҳосил бўлади. Кремний-органик моддалар парчаланганда ҳам силикат кислота олинади. Биринчи усулда силикат кислота олишда, аввал коллоид эритма ҳосил бўлади, бирмунча вақт (баъзан жуда узоқ вақт) ўтгач, силикат кислота чўкмага тушади.

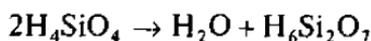
Силикат кислотани электролитлар қўшимчасидан диализ орқали тозалаш мумкин. Бунинг учун силикат кислотанинг коллоид эритмасини яримутказгич тагли (пергамент қоғоз, коллодий) халтага солиб тоза сувга ботириб қўйилади. Сув тез-тез янгилаб турилади.

Ҳалтадаги электролитлар сувга ўтиб кетади-да, силикат кислота тозаланиб қолади. Шундай йўл билан тозаланган силикат кислотанинг коллоид эритмасини вакуумда буғлатиш орқали тиниқ ивиқ ҳолдаги силикат кислота олинади. Бу ивиқ қуритилганда *с и л и к а г е л ь* ҳосил бўлади. У жуда яхши адсорбент бўлиб, буғ, ёғ, нефть ва бошқа моддаларни тозалашда кенг қўлланилади.

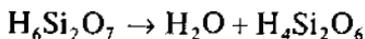
Юқори сифатли силикагель олиш учун ортосиликат кислотанинг ортоэфирларини гидролитик парчаланганидан фойдаланилади. Кремний-органик моддаларни парчалаш йўли билан олинаниган силикат кислота тиббиётда ўпка, артериосклероз ва бошқа касалликларни даволаш учун зарур бўлган турли препаратлар тайёрлашда ишлатилади.

Полисиликат кислоталар — молекуласи таркибида бирдан ортиқ кремний атомлари бўлган кислоталардир.

Уларни мета ва ортосиликат кислотанинг конденсатланиш маҳсулотлари деб қараш керак. Масалан, агар ортосиликат кислотанинг иккита молекуласидан 1 молекула сув чиқиб кетса, қуйидаги конденсатланиш реакцияси содир бўлади:



Яна бир молекула сув чиқиб кетса:

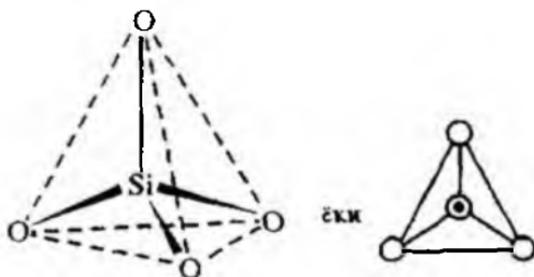


Яна бир сув молекуласи чиқиб кетганида эса:

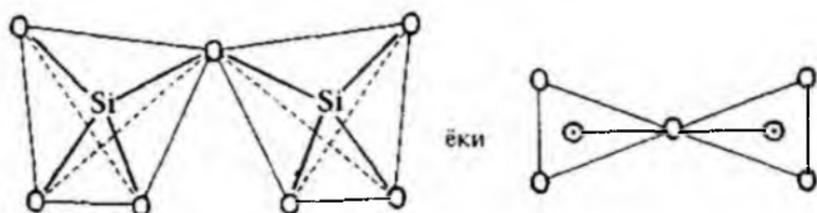


ҳосил бўлади. Бу реакциялар натижасида учта **дисиликат кислота** вужудга келади. Агар учта ортосиликат кислота молекуласидан кетма-кет бир неча сув молекулалари чиқиб кетса, $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{11}$, $\text{H}_8\text{Si}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ лар ҳосил бўлади. Ортосиликат кислотанинг тўрт, беш ва олти молекулалари ўзаро конденсатланганда бир неча **тетра**, **пента**, ва **гексасиликат** кислоталар ҳосил бўлади, масалан, $\text{H}_6\text{Si}_6\text{O}_{14}$, $\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$. Бу мулоҳазалардан кўра мизки, **полисиликат кислотанинг** хиллари жуда кўпдир. Демак, уларнинг тузлари — полисиликатлар ҳам кўп. Табиатда кремний минераллар турларининг кўп учрашига сабаб ҳам ана шунда. Силикат ва полисиликатларни рентген нурлари билан текшириш бу моддаларнинг кристалл панжарасида тетраэдр шаклига эга бўлган SiO_4^{4-} — анионлари борлигини, улар бир-бири билан кислород атомлари орқали бирикканлигини тасдиқлайди. Тетраэдрнинг марказига Si атоми жойланган бўлиб, унинг чўққиларида кислород атомлари туради. Силикатларни кристалл тузилишига қараб қуйидаги олти синфга бўлинади:

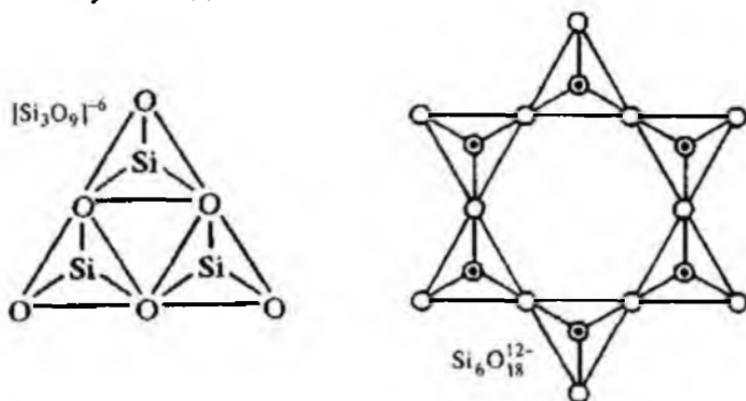
1. **Якка-якка (бир аъзоли) силикат иони** SiO_4^{4-} — тетраэдрлардан иборат ортосиликатлар, буларга оливин номли ортосиликат $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$, фенакит Be_2SiO_4 , циркон ZrSiO_4 ва бошқалар мисол бўла олади.



2. **Пиросиликат (ёки дисиликат)лар** — буларда иккита SiO_4^{4-} тетраэдри ўзаро битта умумий кислород атоми орқали бирлашган, масалан, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; **гемиморфий** $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:



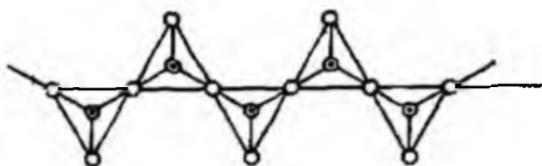
3. **Циклик силикатлар**— таркибида бир неча SiO_4^{4-} тетраэдрлари бир-бири билан ўзларининг иккита кислород атомлари орқали бирлашган бўлади: Масалан, берилл минерали $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_3)_6$ циклик (ҳалқасимон) силикатларга мисол бўла олади:



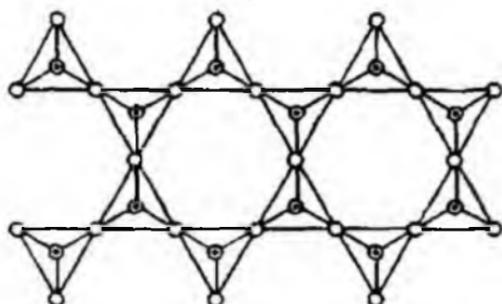
4. **Чексиз занжирдан** иборат силикатлар (**пироксенлар** ва **амфиболлар**). Пироксенлар таркибида бир-бири билан кетма кет боғланган SiO_4^{4-} ионлари бўлади. Уларда занжир ҳосил қилишда тетраэдр чўққиларидаги иккита кислород атоми қатнашади. Бундай занжирларда кремний атомларининг сони чексиз ҳам бўлиши мумкин.

Мисол тариқасида сподумен — $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ ни келтириш мумкин.

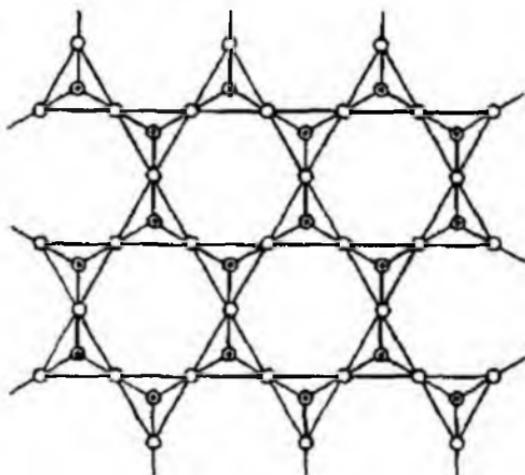
Амфиболлар таркибида $\text{Si}_4\text{O}_{11}^{6-}$ дан ташкил топган тасмасимон занжир тузилишига эга бўлган звеноларнинг такрорланиши ҳисобига кетма-кетликда учта кислород атоми



қатнашади. Бундай моддаларга мисол тариқасида тремолит $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH}, \text{F})_2$ ва табиий асбестларни келтириш мумкин. Шу турнинг янада мураккаброқ кўриниши кремний атоми қатнашган қатор сони ортиқроқ бўлиши мумкин. Бундай тузилишга эга бўлган муҳим



минераллардан **каолинит** $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, тальк $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$, **слюдалар** тоифасита биотит $\text{K}(\text{MgFe})_3 \cdot (\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ёки **мусковит** $\text{K}_2\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_2(\text{OH} \cdot \text{F})_4$ ни айтиб ўтамиз. Слюдалар занжир ҳосил қилувчи кремний атомидан ташқари алюминий атоми ҳам иштирок этадиган ҳолатларга мисол бўла олади.



5. **Чексиз қаватлардан тузилган** силикатларнинг таркибида бир-бири билан батамом кундаланг бирлашган SiO_4^{4-} тетраэдрлари кетма-кет равишда жойлашади. Уларда $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$ ионлар ўзаро кислород атомлари орқали бирлашади, бунда n-чексиз катта қийматга эга бўлиши мумкин.

6. Уч ўлчамли **фазовий турлардан** иборат силикатлар асосида, бир-бири билан тўртала кислород орқали ўзаро бириккан $(\text{SiO}_4^{4-})_n$ ётади. Фазовий турлардаги кремний атомлари алюминий атомларига алмашилиши натижасида **алюмосиликатлар** ҳосил бўлади. Дала шпати ана шу охири синфга мисол бўла олади.

Табиий силикатларда — кремний ва алюминий ўзаро кислород атомлари орқали бириккан бўлади.

Юқорида санаб ўтилган бирикмалардаги кремний атоми миқдори ортиб борган сари кислород атомлари фақат кремний атомлари билангина боғланган ҳолат юзага келади ва улар табиий минерал **тоғ биллури** $(\text{SiO}_2)_n$ га айланади.

Бир вақтнинг ўзида ҳам кремний, ҳам алюминий тутган алюмосиликатларнинг уч турига кирадиган минераллар катта аҳамиятга эга. Улар кристалл панжаралари уч ўлчамга эга бўлган тетраэдрлар тўридан иборат бўлган $[(\text{Al}, \text{Si})\text{O}_4]$ структура ҳосил қиладилар.

Бу группаларнинг биринчиси **дала шпати** деб аталган $\text{M}[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]$ — минералларда металл катионининг хусусиятига қараб яна икки хил минерал ҳосил қилади. Агар M ўлчами катта (K^+ , Ba^{2+} каби) бўлган **ортоклаз** $\text{K}(\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_8)$ ва **цельзон** $\text{Ba}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ группачаси ва ўлчамлари кичик бўлган ионлар (Na^+ ёки Ca^{2+}) тутувчи **альбит** $\text{Na}(\text{Al}, \text{Si}_3\text{O}_8)$ ва **ажортит** $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ группачалари бир-биридан фарқ қилинади. Улар қуррамининг қурилиш минералларидир: Ернинг тахминан 50% ини ташкил қилувчи **гранитлардир**.

Иккинчи группани умумий формуласи $\text{M}_x^I\text{M}_y^{II}(\text{Al}_{x+2y}\text{Si}_z\text{O}_{2x+4y+2z}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ бўлган алюмосиликатлар ташкил этади. Улар говакли кенг туйнукли каналчаларда сув молекуласига алмашина оладиган катионларга эга бўлади. Бундай минераллар **цеолитлар** деб аталади (сунъий усулда ҳам тайёрланади) ва кўп миқдорда катионини алмашина оладиган, баъзиларининг сувини қочиргандан ке-

йин молекуляр элак сифатида ҳам ишлатилади. Цеолит ғовакларида зарядсиз молекулалар (CO_2 , NH_3 ва бошқалар) ҳам ютилиши маълум, улар кислотали катализаторлар вазифасини ҳам бажараолади.

Учинчи хил алюмосиликатлар сунъий ва табиий **уль-грамаринлар** [масалан, $(\text{Na}, \text{Ca})_x(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{24}(\text{S}, \text{SO}_4)$] кўк ва зангори рангли сув тутмаган бирикмалардир. Уларнинг равшан тиниқ ранги S_3^- (кўк ранг ҳосил қилувчи хромофор) ёки S_3^- ва S_2^- (яшил рангли хромофорлар) ёхуд S_4^- (қизил рангли) анион-радикаллар мавжудлигидан келиб чиқади.

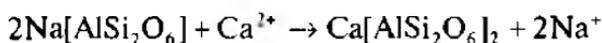
Клатратлар тўрсимон ғовакли, қатлам-қатлам, каткли ёки каналсимон бўшлиқларга эга бўлган моддалардир. Бундай моддаларда атомлар, ионлар ёки молекулалар «меҳмон» сифатида асосий модда *клатрат* — «мезбон»нинг бўшлиқларида жойлашади. Бундай қаватлараро бўшлиқларда сув молекулалари қиздирилганда осон чиқиб кетиши мумкин. Масалан, вермикулит $(\text{Ca}, \text{Mg})_7(\text{MgFe}^{+3}\text{Al})_6(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{20} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ сувсизлантирилгандан сўнг минерал қаватлари бир-биридан ажралади, бундай ҳолда уларнинг зичлиги камаяди ва енгил тўлдирувчи сифатида қоғоз, пластиклар ва мойли бўёқларга қўшиш учун қулайдир.

Табиий силикатлардан **шиша**, **керамика** (сопол буюмлар), **чинни ва фаянс**, қурилиш материаллари ҳамда қовуштирувчи аралашмалар ишлаб чиқарилади.

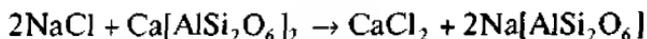
Цеолитлар ҳам 6 та синфга бўлинади. Цеолитларда SiO_4^{4-} ва AlO_4^{5-} ионлари ўзаро шундай бирлашадики, уларнинг орасида бўш каналлар ҳосил бўлиб, бу каналларга мусбат зарядли ионлар (ҳатто сув, карбонат ангидрид, аммиак молекулалари) жойлашади. Сув молекулалари кристаллдан чиқиб кетганда ёки кристаллга кирганда кристалл панжарада ҳеч қандай ўзгариш рўй бермайди.

Цеолитларга **натролит** $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мисол бўла олади. Цеолитлар бошқа моддаларни ютиш (абсорбент) хусусиятига эга. Баъзи цеолитлар эритмалардаги ионларни ўз таркибидаги ионларнинг эквивалент миқдорига алмаштира олади. **Каолин** (ёки **дала шпати**)ни кварц ва сода билан бирга 1000°C гача қиздириш йўли билан саноатда пермутит номли синтетик алюмосиликатлар олинганига анча вақт бўлди. Пермутитлар буғ қозонлари учун

керакли сувни юмшатиш мақсадида қўлланиб келди, чунки пермутит ўз таркибидаги натрий ионини сувга бериб ўзи сувдаги кальций ионини олади:



Сувни тозалашда қўлланилиб кальцийли шаклга ўтган пермутитни ош тузининг концентрланган эритмаси билан ювилса, у қайтадан натрийли шаклга ўтади:



Демак, пермутит — ион алмаштиргич моддадир.

Ультрамарин. Агар каолин, сода, олтингургурт ва кукун ҳолидаги писта-кўмир аралашмаси қиздириб суюқлантирилса, яшил-кўк тусли масса ҳосил бўлади. Агар ана шу моддани кўп миқдордаги олтингургурт билан аралаштириб қаттиқ қиздирилса, зангори бўёқ ультрамарин (синька) $\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{S}_2$ ҳосил бўлади.

Кўк нур сариқ нур билан қўшилганида оқ нур ҳосил бўлиши туфайли ультрамарин кир ювишда «синька» сифатида, қоғоз, қанд, крахмалнинг рангини тиниқ оқ қилишда ишлатилади. Табиатда учрайдиган ультрамарин лаурит — натрий ва алюминий силикатлари билан натрий сульфиддан иборат бирикмадир.

Ишқорий металлларнинг силикатлари **эрувчан шишалар** деб аталади. Эрувчан шишалар кварц-қумга ишқорий металлларнинг карбонатлари ёки гидроксидларини қўшиб суюқлантириш йўли билан олинади.

Шишанинг хиллари. Силикатлар (айниқса, таркибида иккита ва ундан ортиқ катиони бўлганлари) қотган вақтида шишага айланади. Шишалар худди табиий минераллар каби мураккаб таркибли бўлади. Дераза шишаси $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ таркибга эга.

Уни ҳосил қилиш учун оқ қумга натрий ва кальций карбонатлар қўшиб 1000°C да суюқлантирилади.

Махсус шишалар ҳосил қилиш учун бу хомашёга турли элементларнинг оксидлари қўшилади. Масалан, «пирекс» шиша тайёрлашда B_2O_3 ва Al_2O_3 , биллур шиша тайёрлашда эса PbO қўшилади.

Ҳозирги вақтда одатдаги тахта-симон шишалар билан бир қаторда шиша тола ишлатилмоқда. Ундан тўқималар, оптик узатгичлар тайёрланади. Шиша тола ва бошқа по-

лимер материаллардан шиша пластика ишлаб чиқарилмоқда. Бу материал енгил ва коррозияга чидамли бўлганлиги учун қурилишда кўп ишлатилади.

Шишасимон модда аниқ температурада суюқланмасдан, температуралар оралиғида суюқланади. Шунга қура, шишасимон моддани ниҳоятда қовушқоқ ўта совиган суюқлик деб талқин қилинади.

VI.4. ГЕРМАНИЙ

Белгиси—Ge. Z=32. Электрон конфигурацияси: $KLM4s^24p^2$

Табиий германий таркибидаги барқарор изотоплари $^{70}_{32}\text{Ge}$ – 20,55%, $^{72}_{32}\text{Ge}$ – 20,35%, $^{73}_{32}\text{Ge}$ – 7,78%, $^{76}_{32}\text{Ge}$ – 7,78%, $^{74}_{32}\text{Ge}$ – 36,50%, ни ташкил этади. Германийнинг жуда кўп сунъий радиоактив изотоплари олинган.

Германий мавжудлигини ва унинг хоссаларини дастлаб 1871 йили Д. И. Менделеев башорат қилган эди. Уни «экасилиций» деб атади ва даврий системада бу элемент учун бўш катак қолдирди.

1885 йилда германиялик олим К. Винклер аргиродит номли минерални анализ қилганида ундаги элементларнинг умумий массаси 100% бўлиши учун 6,96% етмаслигига асосланиб аргиродит таркибида номаълум янги элемент бор деб фараз қилди. Кейинги тадқиқотлар ҳақиқатан ҳам аргиродит таркибида янги элемент борлигини ва унинг барча хоссалари Д. И. Менделеев тавсифлаган «экасилиций» никига ўхшашлигини кўрсатди. Винклер бу янги элементни 1886 йилда «Германий» деб атади.

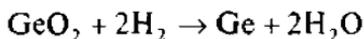
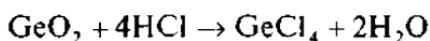
Германий тарқоқ элемент. Унинг асосий минераллари: аргиродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ ёки $\text{Ag}_8 \cdot \text{GeS}_6$ (бунда 5—7% Ge бор). Африкада учрайдиган германит $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot 2\text{GeS}_2$ да 10% га қадар Ge бўлади.

Германий минералларида галлий ҳам учрайди. Масалан, германитда галлийнинг миқдори 1,8% га етади. Германий темир ва рух рудалари таркибида ҳам учрайди, бунинг сабаби шундаки, Ge^{2+} ионинг радиуси 0,074 нм, темир иони Fe^{2+} радиуси 0,072 нм га яқин.

Шунингдек, Ge ёнувчи сланецларда, тошкўмирларда ҳам учрайди. Баъзи тошкўмирлар таркибида германийнинг миқдори 1% га етади.

Германий олиш учун таркибида шу элемент тутган рудага хлорид кислота таъсир эттириб, аввал германий(IV)

хлорид ҳосил қилинади. Уни яхши тозалаб, сув таъсир эттириб германий (IV) оксид олинади ва ниҳоят, уни водород билан қайтарилганда германий ҳосил бўлади:



Тоза германий кулранг тусли металл. Унинг зичлиги $5,32 \text{ г. см}^{-3}$. $958,5^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 2690°C да қайнайди. Олмос турида кристалланади. Унинг атом радиуси $0,139 \text{ нм}$. Германийда металл хоссалари кучсиз ифодаланган. Мўрт, уни механик ишлаш қийин. Германийнинг электрод потенциали жуда кичик $E^\circ=0,02 \text{ В}$. Германий типик яримўтказгичлар тоифасига киради. Германий одатдаги температурада ҳавода барқарор. Чўғ ҳолатигача қиздирилганда оксидланиб GeO га ўтади. Германийга суюлтирилган хлорид ва сульфат кислота таъсир этмайди. Нитрат кислота германийни $\text{GeO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ га қадар оксидлайди. Германий ўз бирикмаларида $+2$ ва $+4$ оксидланиш даражасини намоён қилади.

Германийнинг бир неча гидриди маълум, масалан, GeH_4 , Ge_2H_6 ва Ge_3H_8 . Улар кремний гидридларидан ҳам беқарор. GeH_4 ни **моногерман** деб аталади. У рангсиз газ, $-88,9^\circ\text{C}$ да қайнайди.

Германий 250°C гача қиздирилганида галогенлар билан бирикиб тетрагалогенидлар (масалан, GeCl_4) ҳосил қилади. GeF_4 рангсиз газ, GeCl_4 - рангсиз суюқлик, GeBr_4 - рангсиз суюқлик, GeI_4 - сариқ рангли қаттиқ модда. Германий гидроксид $\text{Ge}(\text{OH})_4$ амфотер хоссага эга, лекин унинг кислоталик хоссалари кучлироқ ифодаланган. H_2GeO_3 - метагерманат кислота. Унинг тузлари M_2GeO_3 - германатлар деб аталади (бу ерда M - бир валентли металл). Германий(IV)сульфид GeS_2 оқ рангли қаттиқ жисм, у ишқорий металлларнинг сульфидларида эрийди. Германий асосан электроника ва радиотехника учун керакли яримўтказгич асбоблар тайёрлашда ишлатилади. Германий қотишмаларидан кристалл детекторлар тайёрланади. Германийнинг ўзи ва GeO_2 катализатор сифатида ҳам қўлланилади.

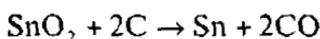
VI.5. ҚАЛАЙ

Белгиси Sn. $Z=50$, электрон конфигурацияси $\text{KLM4s}^2\text{4p}^6\text{4d}^{10}\text{5s}^2\text{5p}^2$. Қалайнинг 10 дан ортиқ сунъий радиоактив изо-

топлари олинган. Улардан — $^{113}_{50}\text{Sn}$ ярим емирилиш даври 118 кун, $^{119}_{50}\text{Sn}$, ярим емирилиш даври 175 кун ва $^{122}_{50}\text{Sn}$, ярим емирилиш даври 136 кун, булар радиоактив индикаторлар сифатида фойдаланилади. Қалай инсониятга қадим замонлардан бери маълум бўлган элемент, тарихий маълумотларга қараганда қалайнинг мис билан қотишмаси — бронзадан инсон милоддан 4000 йил бурун фойдаланган.

Қалай табиатда эркин ҳолатда деярли учрамайди, унинг энг муҳим минерали **қалай тош** SnO_2 (касситерит) бўлиб, энг бой рудаларда 5—6% қалай учрайди. Қалай жуда зарур металл бўлганлиги сабабли, ҳатто таркибида 0,1—0,15% қалай бўлган рудалар ҳам саноат учун катта аҳамиятга эга. Бундай рудалар бойитилиб, ундан қалай олинади. Қалай рудалари МХД, Хитой, Индонезия, Конго ва бошқа жойларда учрайди.

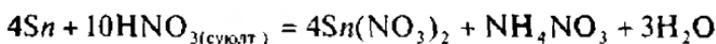
Олиниши. Қалайтошни юқори температурада кўмир билан қайтариб қалай олинади:



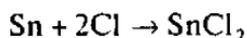
Консерва банкаларини қайта эритиш йўли билан ва электролиз усулида ҳам қалай олинади.

Хоссалари. Қалай осон яссиладиган ва осон суюқланадиган, кумушдек оқ ва юмшоқ металл. Унинг зичлиги $7,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $231,8^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 2620°C да қайнайди. Қалай полиморф модда, одатдаги оқ қалай (β -қалай) $+13,2^\circ\text{C}$ дан юқорида барқарор бўлиб, тетрагонал панжарага эга. Агар β -қалай қаттиқ (-33°C гача) совитилса, у кулранг ва кубик структурадаги α -қалайга айланади. Бу вақтда қалайнинг солиштирма ҳажми 25,6% га ортиб кетади, α -қалайнинг зичлиги $5,84 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, натижада қалай буюм сирти шўраланиб уваланади. Бу ходиса «қалай вабоси» номини олган (бундай номнинг берилишига сабаб β -қалайнинг α -қалайга айланиши α -қалай иштирокида жуда тезлашди, гўё «касал» тез юқади). Кулранг қалай суюқлантирилганда қайтадан оқ қалай ҳосил бўлади. Шунинг учун қалай буюмни жуда совуқ жойда қолдириш ярамайди. Қалай бошқа металллар билан қотишмалар ҳосил қилади.

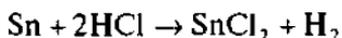
Қалай, одатдаги температурада ҳавода ҳам, кислоталарда ҳам оксидланмайди. Сув билан реакцияга киришмайди, суюлтирилган кислоталар қалайга жуда секин таъсир этади:



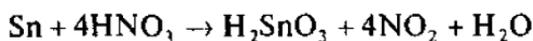
Кучли оксидловчилар юқори температурада қалайни оксидлаб, уни икки ва тўрт оксидланиш даражасидаги ҳолатга ўтказди:



Қайноқ концентранган хлорид кислота қалайни эри-тади:



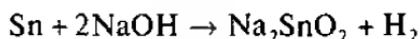
Қайноқ концентранган нитрат кислота қалай билан реакцияга киришиб, қалайни сувда ва кислоталарда эри-майдиған оқ тусли кукунга β=станнат кислотага айлант-ради:



Қайноқ концентранган сульфат кислота билан қалай реакцияга киришиб қалай(IV) сульфатга ўтади:



Қалай амфотер хоссага эга бўлганлиги сабабли, кучли ишқорларда эриб **станнитларга** айланади:



Қалайнинг иккита оксиди: қалай(II) оксид SnO ва қалай(IV) оксид SnO₂ маълум.

Қалай бирикмаларининг хоссалари. Тўрт валентли Sn оксиди ва гидроксиди кучсиз кислота хоссаларини намо-ён қилади. Икки валентли қалай гидроксиди эса амфотер хоссага эга, лекин унинг асосли хоссаси анча яққол ифо-даланган.

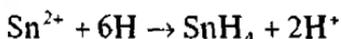
Тўрт валентли қалай бирикмалари германий ва крем-нийнинг бирикмаларини эслатади. Масалан, қалай(IV) хлорид суяқ моддадир.

Икки валентли қалайнинг галогенидлари одатда туз-ларни эслатади. Икки ва тўрт валентли қалай галогенидла-ри сувдаги эритмаларда гидролизга учрайди. Икки валент-ли қалай бирикмалари қайтарувчи хоссаларига эга. Қалай бирикмалари рангсиз бўлади, фақат SnO — қора рангли, SnS — тўқ жигарранг, SnS₂ — сариқ ранглидир.

Қалайнинг водородли бирикмалари SnH₄ (**станнын**), Sn₂H₆ (**дистаннын**)лар яхши ўрганилган, лекин SnH₂ олин-

ган эмас. Қалайнинг SnH_4 , Sn_2H_6 (ва умуман $\text{Sn}_n\text{H}_{2n+2}$ таркибли) гидридлари бевосита усуллар билан ҳосил қилинади. Уларнинг баъзилари газлар, баъзилари суюқликлар ва қаттиқ жисмлардан иборат. Уларнинг таркибидаги кимёвий боғланиш ковалент хусусиятга эга.

Қалай гидрид SnH_4 магний станнидга хлорид кислота таъсирида ҳосил бўлади. SnH_4 ни икки валентли қалай тузининг хлорид кислотадаги эритмасини қўрғошин катодда қайтариш йўли билан ҳам ҳосил қилиш мумкин:



Қалай гидрид 140°C да парчаланадиган газ бўлиб, унинг қотиш температураси -150°C , қайнаш температураси $-51,8^\circ\text{C}$. SnH_4 жуда ҳам заҳарли модда.

Қалай(IV) оксид SnO_2 қалайни ҳавода ёндириш орқали олинади, шунингдек, қалайни концентранган HNO_3 билан оксидлаб ҳосил бўлган станнат кислота қаттиқ қиздирилганда ҳам SnO_2 олинади.

SnO_2 сувда ва хлорид кислотада эримайди, лекин концентранган сульфат кислотада узоқ вақт қиздирилганда у қалай(IV) сульфатга айланади. Қалай(IV) оксид ишқор эритмаларида эримайди, лекин қиздирилганда қуруқ ишқор билан реакцияга киришади.

Қалай (IV) гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_4$ амфотер гидроксид бўлиб, унда кислота хоссалари устун туради. У икки шакл ўзгаришда бўлади, улардан бири α -станнат кислота ва иккинчиси β -станнат кислота дур. Янги чўктирилган ва кислоталарда эрувчан қалай(IV) оксид α -станнат кислота деб юритилади. Унинг таркибини $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ формула билан ифодалаш мумкин. Бу модда узоқ вақт турса, гел шаклидаги β -станнат кислотага айланиб қолади.

α -станнат кислота ишқорларда эрийди:



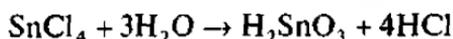
β -станнат кислота эса ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам эримайди.

Қалай (II) оксид қалайнинг кислород кам шароитда ёнишидан ёки $\text{Sn}(\text{OH})_2$ нинг CO_2 атмосферасида парчланишидан ҳосил бўлади. Унинг асосли хоссалари қалай(IV) оксидникдан кучлироқ ифодаланган, SnO қиздирилганда парчланади (ҳавосиз шароитда 400°C да):

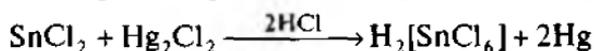
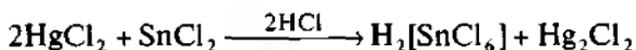


Қалай (II) гидроксид $\text{Sn}(\text{OH})_2$ оқ тусли сувда кам эрувчан амфотер модда. У ишқорларда эриганда станнитлар ҳосил бўлади.

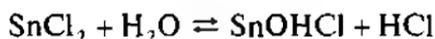
Қалай(IV) хлорид SnCl_4 — ҳавода тутайдиган тиниқ суюқлик, -36°C да қотади. $114,1^\circ\text{C}$ да қайнайди. Унинг зичлиги $2,229 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ га тенг. У қалай металига ёки SnCl_2 га хлор таъсир этишидан ҳосил бўлади. Техникада оқ тулука қолдиқларига хлор таъсир эттириш йўли билан SnCl_4 олинади. SnCl_4 сувдаги эритмада гидролизланади:



Қалай (II) хлорид SnCl_2 кучли электролит бўлиб, туз хоссаларига эга, сувда яхши эрийди. У металл хлоридлари билан, масалан, $\text{K}_2[\text{SnCl}_4]$ таркибли комплекслар ҳосил қилади. Қалай(II) хлорид ва қалай(II) галогенидлар германий(II) хлорид каби кучли қайтарувчидир. Масалан, қалай(II) хлорид таъсирида сулема HgCl_2 каломельга, ҳатто металл ҳолдаги симобга қадар қайтарилади.

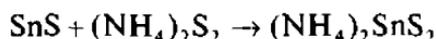


Қалай(II) хлорид сувдаги эритмада гидролизга учрайди. Шунга кўра қалай(II) хлориднинг сувдаги эритмалари кислотали реакцияга эга. Унинг жуда ҳам суюлтирилган эритмаларида гидролиз туфайли оқ рангли лойқа шаклидаги асосли тузлар ҳосил бўлади:

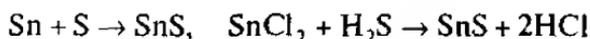


Қалайнинг олтингугурт билан иккита бирикмаси маълум: улардан бири — қалай(II) сульфид SnS , иккинчиси — қалай(IV) сульфид SnS_2 дир.

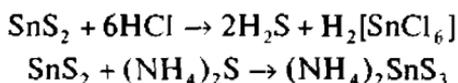
Қалай(II) сульфид SnS — қорамтир-жигар ранг тусли каттиқ модда, сувда ва суюлтирилган кислоталарда ва аммоний сульфиднинг рангсиз эритмасида эримайди, лекин аммоний полисульфид SnS нинг сариқ тусли эритмасидаги икки валентлиги қалайни оксидлаб тўрт валентли ҳолатга ўтказди:



Қалай(II) сульфид қалайнинг олтингугурт билан бирикишидан, шунингдек, икки валентли қалай тузлари билан водород сульфид орасидаги алмашилиш реакцияси натижасида ҳосил бўлади:



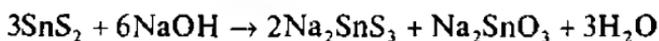
Қалай(IV) сульфид SnS_2 — сувда, суюлтирилган кислоталарда эримайдиган сариқ рангли қаттиқ модда бўлиб, концентранган кислоталарда, ишқорларда ва аммоний сульфидда яхши эрийди:



Қалай (IV)сульфид тўрт валентли қалай тузлари эритмасига водород сульфид таъсир этишидан ҳосил бўлади. Шунингдек, майдаланган қалай билан олтингугурт аралашмаси аммоний хлорид иштирокида қиздирилганда ҳам, қалай (IV)сульфид ҳосил бўлади.

Мана шу усулда олинган қалай(IV) сульфид олтин ранг — сариқ бўлиб, уни «олтин ҳал» деб аталади ва ёғоч буюмларни, гипсдан ясалган ҳайкалларни бўяш учун ишлатилади.

Қалай(IV) сульфидга ишқор қўшиб қиздирилса, ти о-станнатлар ҳосил бўлади.



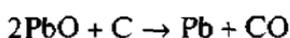
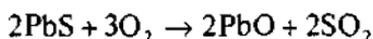
VI. 6. ҚҰРҒОШИН

Белгиси Pb. Z=82. Электрон конфигурацияси KLMNO $6s^26p^2$. Табиий барқарор изотоплари $^{204}_{82}\text{Pb}$ (1,48%), $^{206}_{82}\text{Pb}$ (23,6%), $^{207}_{82}\text{Pb}$ (22,60%) ва $^{208}_{82}\text{Pb}$ (52,30%).

Қўрғошин рудалардан ажратиб олиш осон бўлганлиги учун қўрғошин инсонларга қадим замонлардан бери маълум. У фақат бирикмалар ҳолида учрайди. Қўрғошиннинг энг муҳим минерали галенит ёки қўрғошин ялтироғи PbS дир. Унинг ангелезит — PbSO_4 , церрусит — PbCO_3 , крокоит — PbCrO_4 , каби минераллари ҳам саноат аҳамиятига эга. Қўрғошин уран ва торий элементларининг радиоактив емирилишидан келиб чиққан энг охири маҳсулот сифатида уран ва торий рудаларида учрайди. Уран $^{235}_{92}\text{U}$ дан ке-

либ чиққан қўрғошиннинг атом массаси 207, торий $^{232}_{90}\text{Th}$ дан ҳосил бўлган қўрғошинники 208 ва уран $^{238}_{92}\text{U}$ дан келиб чиққан қўрғошинники 206 га тенг. Табиий қўрғошин бу изотоплар аралашмасидан иборат.

Саноатда қўрғошинни асосан қўрғошин сульфиддан ва қисман қўрғошиннинг кислородли бирикмаларидан олинади. Қўрғошин рудаларида қўрғошин миқдори 4% чамаси бўлади. Шу сабабли аввал рудани флотация йули билан бойитилиб, концентрат олинади. Сўнгра уни махсус печда ҳаво оқимида мумкин қадар тулиқ равишда куйдирилади. Ҳосил бўлган қўрғошин(II) оксидни вертикал печда кокс билан қайтарилади:



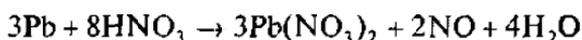
Хоссалари. Қўрғошин кул ранг тусли ялтироқ металл бўлиб, унинг сирти ҳавода хираланиб қолади. Қўрғошиннинг қалин бўлмаган бўлақларини пичоқ билан кесиш мумкин; қўрғошин оғир металл, унинг зичлиги $11,34 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $327,4^\circ\text{C}$ да суюқланади ва 1751°C да қайнайди. Иссиқлик ва электр токини анча ёмон ўтказиши. Қўрғошиннинг нормал электрод потенциали $E^\circ = -0,129 \text{ В}$ га тенг. Ҳавода қўрғошин сирти оксид парда билан қопланиб қолади, бу парда қўрғошинни бундан кейинги оксидланишдан сақлайди. Қўрғошиннинг галогенлар, олтингургурт ҳамда водород ҳосил қилган бирикмаларида кимёвий боғланиш қисман ковалент табиатга эга бўлади, унинг углерод, кремний каби моддалар билан ҳосил қилган бирикмалари яримўтказгич хоссаларига эга.

Қўрғошин галогенлар билан сал қиздирилгандаёқ шиддатли реакцияга киришиб PbF_4 , PbCl_2 , PbF_2 , PbBr_2 , PbI_4 , PbI_2 , таркибли бирикмаларни ҳосил қилади. Қўрғошинга хлор ва бром таъсиридан PbCl_2 ва PbBr_2 ҳосил бўлишининг сабаби шундаки, PbCl_4 ва PbBr_4 лар беқарор моддалардир. Қўрғошин олтингургурт билан реакцияга киришиб қўрғошин(II) сульфид ҳосил қилади.

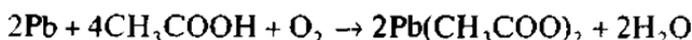
Қўрғошин азот билан бевосита бирикмайди. У кўпчилик металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Сув юқори температурада қўрғошин сиртидаги оксид пардани эрита олиши сабабли, қўрғошин иссиқ сувда аста-

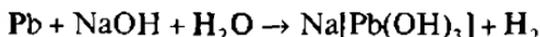
секин оксидланади. Қўрғошин хлорид ва сульфат кислоталарда эрийди, лекин бу вақтда унинг сирти оз эрувчан хлорид ва сульфат қаватлар билан қопланиб қолиши сабабли, эриш жараёни сустлашиб кетади. Қўрғошин суюлтирилган нитрат кислотада яхши эрийди:



Бу реакция давомида ҳосил бўлган қўрғошин нитрат сувда яхши эриши сабабли, қўрғошиннинг суюлтирилган нитрат кислотада эриши давом этаверади. Концентрланган нитрат кислота қўрғошинни оксидлайди. Қўрғошин сирка кислотада ҳам (айниқса кислород иштирокида) эрийди:



Қўрғошин худди қалай каби, концентрланган ишқор эритмасида қайнатилганда эрийди. Бунда водород газ и ажралади ва **плюмбитлар** ҳосил бўлади:



Қўрғошин бирикмалари. Икки ва тўрт валентли қўрғошин бирикмалари мавжуд. Қўрғошин кислоталарда эриганда икки валентли тузлари ҳосил бўлади. Икки валентли қўрғошин бирикмалари ниҳоятда барқарор, уларни тўрт валентли қўрғошин бирикмаларига ўтказиш учун кучли оксидловчилар таъсир эттириш керак. Икки валентли қўрғошин бирикмалари **кучсиз қайтарувчи** хоссалар намён қилмайди, тўрт валентли қўрғошин бирикмалари эса **кучли оксидловчилар ҳисобланади**.

Тўрт валентли қўрғошин бирикмаларининг умумий сони икки валентли қўрғошин бирикмалариникига қараганда анча кам.

Қўрғошин уч хил оксид PbO , PbO_2 ва Pb_3O_4 ҳосил қиладди. Улар рангли моддалардир. Қўрғошиннинг барча бирикмалари заҳарли.

Икки валентли қўрғошин бирикмалари.
Қўрғошин(II) оксид. Қўрғошин ҳавода қиздирилса сариқ рангли қўрғошин(II) оксид PbO олинади. Қўрғошин(II) гидроксид қиздирилганда у ўз таркибидаги сувни йўқотиб, қизил рангли қўрғошин(II) оксидга айланади. PbO глёт номи билан юритилади. Агар глёт узоқ

вақт қиздирилса, қовоқ рангли кукун ҳолидаги сурик Pb_3O_4 ҳосил бўлади. Қўрғошин(II) гидроксид оқ рангли модда бўлиб, қўрғошин тузлари эритмасига кучли ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади.

У ишқорлар билан ҳам, кислоталар билан ҳам реакцияга киришади. 100 г сувда $20^\circ C$ да 1,2 мг $Pb(OH)_2$ эрийди. Унинг асос сифатидаги биринчи босқич диссоциланиш константаси $4 \cdot 10^{-5}$ га тенг. Унинг кислота сифатидаги диссоциланиш константаси 10^{-12} га тенг.

Қўрғошин(II) сульфид — табиатда галенит минерали ҳолида учрайди. У кислоталарда оз эрийдиган сульфидлардан биридир. Унинг эрувчанлик кўпайтмаси $\Sigma K = [Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] 3.4 \cdot 10^{-28}$. Қўрғошин(II) сульфид кристаллари детектор аппаратлар учун ишлатилади.

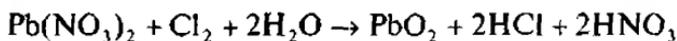
Қўрғошин(II) галогенидлар PbF_2 , $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 таркибга эга. Улар сувда оз эрийди. Айниқса PbF_2 ва PbI_2 совуқ сувда кам эрийди. PbI_2 иссиқ сувда яхши эрийди. $PbCl_2$ ва $PbBr_2$ ларнинг сувда эрувчанлиги температура кўтарилиши билан ортади.

Қўрғошин(II) карбонат $PbCO_3$ табиатда церусит минерали ҳолида учрайди. Агар уни сувга солиб қайнатилса, $PbCO_3 \cdot (PbOH)_2$ таркибли моддага — қўрғошин оқ бўёғига ўтади, уни алиф мойи билан қориб, оқ бўёқ сифатида ишлатилади. Қўрғошин(II) карбонат ва қўрғошин оқ бўёғи сувда жуда оз эрийди.

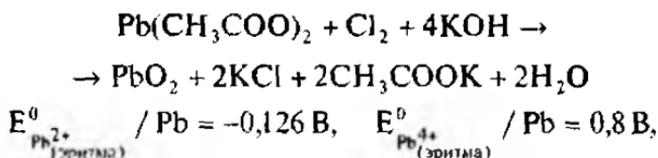
Қўрғошин ацетат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ — ширин мазали (захарли), оқ кристалл модда, сувда яхши эрийди. Унинг сувдаги эритмаси тиббиётда ишлатилади.

Тўрт валентли қўрғошин бирикмалари. Қўрғошин(IV) гидрид ниҳоятда беқарор модда. Бирор кислота эритмасини катта зичликка эга бўлган ток таъсирида электролиз қилиш натижасида қўрғошин катодда ҳосил бўладиган водородда жуда оз миқдорда PbH_4 ҳосил бўлиши аниқланган.

Қўрғошин(IV) оксид PbO_2 икки валентли қўрғошин тузларини хлор, гипохлоритлар таъсирида оксидлаш ёки электролиз йўли билан оксидлаш натижасида ҳосил бўлади, масалан:



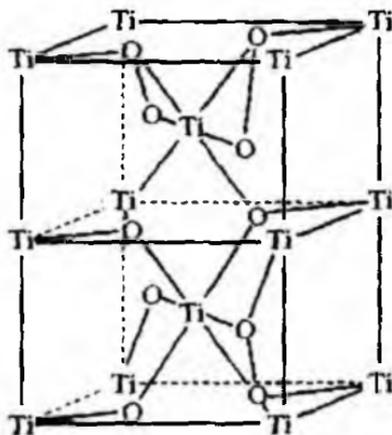
ёки



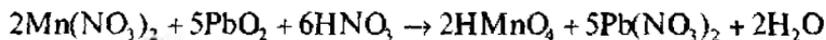
Техникада PbO_2 олиш учун оксидловчи сифатида хлорли оҳакдан фойдаланилади.

Қўрғошин(IV) оксид катта зичликка ($d=9,37 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) эга бўлган қўнғир тусли кукун бўлиб, рутил (TiO_2) тузилишида кристалланади (VI.3.-расм).

Қўрғошин(IV) оксид кислотали муҳитда жуда кучли оксидлаш хоссасини намоён қилади. Масалан, кислотали муҳитда икки валентли марганецни етти валентли ҳолатга ўтказди:



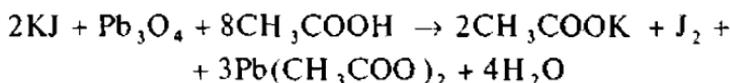
VI.3.-расм. Қўрғошин(IV) оксид билан бир хил тузилишга эга бўлган рутилнинг кристалл панжараси тузилиши.



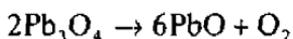
Қўрғошин(IV) оксид 344°C га қадар қиздирилганда Pb_3O_4 ва (IV) оксидга ўувчи натрий қўшиб қиздирилса, $\text{Na}[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ таркибли комплекс бирикма ҳосил бўлади. Бу туз сув йўқотганда **меташлюмбат** тузи K_2PbO_3 га айланади.

Сурик Pb_3O_4 **ортошлюмбат** кислота H_4PbO_4 ning қўрғошинли тузидир: $\text{Pb}_2[\text{PbO}_6]$. У қовоқ ранг кукун бўлиб, зичлиги $9,1 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ га тенг.

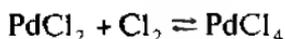
Сурик Pb_3O_4 — кучли оксидловчи, масалан, калий йодидни кислотали муҳитда йодга қадар оксидлайди:



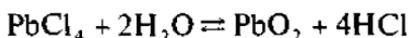
Сурик $500^\circ C$ га қадар қиздирилганда термик диссоциланиш рўй беради:



Қўрғошин(IV) галогенидлар. Қўрғошин(IV) хлорид, худди қалай(IV) хлорид каби, суюқ модда. Қўрғошин(IV) хлорид олиш учун қўрғошин(II) хлорид суспензиясига хлор юборилади:



Қўрғошин(IV) хлорид сувда гидролизга учрайди:



Бу модда ниҳоятда беқарор. Унинг зичлиги $3,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. У $15^\circ C$ да қотиб сарғиш кристалл массага айланади. Ишқорий металлларнинг хлоридлари қўрғошин(IV) хлорид билан бирикиб барқарор комплекс бирикма, масалан, $K_2[PbCl_6]$ ни ҳосил қилади.

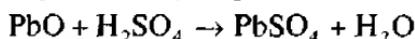
Тетраэтилқўрғошин — $Pb(C_2H_5)_4$ $200^\circ C$ да қайнайди суюқлик, захарли. Бу модда тўрт валентли қўрғошиннинг бошқа бирикмаларидан шу билан фарқ қиладики, у гидролизга учрамайди ва оксидловчи хоссаларни намоён қилмайди. Тетраэтил қўрғошин бензинга аралаштирилганда бензиннинг **антидетонация** сифати яхшиланади.

Қўрғошин(IV) сульфат ниҳоятда кучли оксидловчидир.

VI.6.1. Қўрғошин аккумулятор

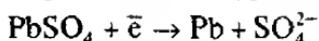
Электр токи берилганда электр энергияни кимёвий энергияга ўтказиб ва акс жараёнда кимёвий энергияни электр энергияга айлантирадиган асбоб — **аккумулятор** деб аталади. Қўрғошин аккумулятор — сиртида катاكلари бор иккита қўрғошин пластинкадан иборат. Унинг бу катاكلари сувга қорилган PbO бўтқаси билан тўлдирилади. Иккала пластинка ҳам шиша ёки гуттаперча идиш-

даги суюлтирилган сульфат кислота (зичлиги $1,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) эритмасига туширилади. Бу жараёнда:

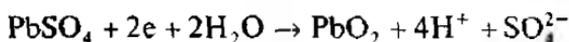


реакцияси содир бўлади-да, пластинкалар сиртида қийин эрувчан PbSO_4 қавати ҳосил бўлади.

Энди, электродлар ва эритма орқали доимий ток ўтказилса, **манфий электродда ғовак қўрғошин** чўкади:



Мусбат электродда қўрғошин (IV) оксид ҳосил бўлади:

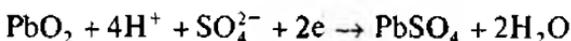


Аккумулятор етарли даражада зарядланиб бўлганда унинг манфий пластинкаси ғовак қўрғошин қавати билан, мусбат пластинкаси эса PbO_2 қавати билан қопланади. Бу жараён натижасида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси ортади. Аккумулятор занжирга уланса, унинг ўзи ток манбаи бўлиб қолади, энди аккумуляторда разрядланиш жараёни кетади, бу жараённинг йўналиши зарядланиш жараёнининг йўналишига қарама-қарши бўлади. Энди катодда ҳам, анодда ҳам қўрғошин икки валентли ҳолатга ўтади.

Катодда:



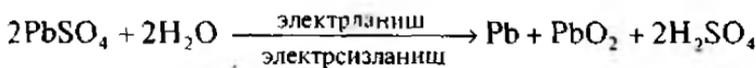
анодда:



реакцияси кетади.

Бу жараён вақтида сульфат кислота эритмасининг концентрацияси пасаяди.

Қўрғошин аккумуляторда содир бўладиган зарядланиш ва разрядланиш жараёнларини қуйидаги умумий тенглама билан ёзиш мумкин:



Янги зарядланган қўрғошин аккумуляторнинг электр юритиш кучи 2,2 В га тенг, ишлатиб бўлганда унинг электр юритиш кучи 1,85 вольтдан кам бўлмаслиги керак. Демак, аккумулятор зарядланиш вақтида икки валентли қўрғошиннинг бир атоми оксидланиш даражаси нольга, иккинчиси эса +4 ҳолга ўтади. Разрядланиш вақтида эса ноль ҳолатдан қўрғошин оксидланиб +2 ҳолатга, +4 ҳолатдаги қўрғошин эса қайтарилиб +2 ҳолатга ўтади.

VII боб ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ VIII ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VII.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Бу группанинг бош группачасини нодир газлар — гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe ва радон Rn ташкил этади. 1962 йилга қадар бу газларнинг атомлари бошқа элементларнинг атомлари билан барқарор молекулалар ҳосил қила олмайди, деб келинган. Ҳозирги вақтда бу фикр рад этилади, чунки Kr, Xe ва Rn лардан ҳар бирининг юздан ортиқ бирикмалари олинди. Масалан, ксеноннинг гексафториди XeF_6 , тетрафториди XeF_4 , дифториди XeF_2 , ксенонат кислота $Xe(OH)_6$, ксенон тетраоксид XeO_4 лар олинган.

VIII группанинг ёнаки группачасида 9 та элемент бўлиб, улар икки оилага бўлинади: темир Fe, кобальт Co ва никель Ni — темир оиласини, рутений Ru, родий Rh, палладий Pd, осмий Os, иридий Ir ва платина Pt — платина металл оиласини ташкил қилади. Бу элементларнинг оксидланиш даражалари +2 дан +8 гача бўлиши мумкин.

$Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари тегишли бирикмаларнинг қайтарувчилик хоссалари камаяди.

$Fe^{3+} - Co^{3+} - Ni^{3+}$ қаторида эса чапдан ўнгга ўтиш билан элементлар бирикмаларида оксидловчилик хоссалари кучаяди.

Темир яна +6 га тенг оксидланиш даражага ҳам эриша олади, бу даражага мувофиқ келадиган бирикмалар учун H_2FeO_4 мисол бўла олади. Бу кислота беқарор бўлиб, унинг бир қанча тузлари олинган. H_2FeO_4 ҳам, унинг тузлари ҳам жуда кучли оксидловчилардир. Демак Fe^{3+} дан Fe^{6+} га ўтган да темир бирикмаларининг оксидловчилик хоссалари кескин ортади. Платина группачасидаги металлларнинг оксидланиш даражаси сон жиҳатидан темир группасидаги элементларникидан ортиқроқ бўлади. Масалан, платинанинг оксидланиш даражаси +2 ва +4 бўлади. Икки зарядли платина иони Pt^{2+} нинг радиуси катта бўлгани учун унинг гидроксиди $Pt(OH)_2$ фақат асос хоссаларини намоён қилади, лекин $Pt(OH)_4$ амфотер модда.

Фақат рутений ва осмийнинг энг юқори оксидланиш даражаси саккизга тенг. Бу элементларнинг саккиз валентли ҳолатига мувофиқ келадиган асос ва кислотаси маълум эмас. RuO ва OsO_4 эса координацион тўйинган бирикмалардир:

$H_3TaO_4 - H_2WO_4 - HReO_4 - OsO_4$ қаторини кўздан кечириш билан биз Ta, W, Re, Os ларнинг координацион 4 га тенг эканлигини кўрамыз. Шунга кўра RuO_4 да Ru нинг координацион тўйинганига ишонч ҳосил қиламыз.

Энди VIII гурпуада ўзаро вертикал ҳолатда турган элементларни кўздан кечирамыз.

Темир - рутений - осмий устунда элементларнинг $(n-1)d$ -поғоначасида олтитадан d -электрон бўлади. Уларнинг иккитаси ўзаро жуфтлашади ва тўрттаси якка ҳолда қолади. Темир ўз бирикмаларида +2, +3, камданкам +6 валентли бўлиб, рутений ва осмий +2, +3, +4, +6 ва +8 валентли бўла оладилар. Fe—Ru—Os қаторида чапдан ўнгга томон юқори валентли ҳолатнинг барқарорлиги ортади.

Масалан, $Fe^{VI}-Ru^{VI}-Os^{VI}$ қаторни олсак, унда чапдан ўнгга ўтиш тартибида тегишли бирикмаларда оксидловчилик хусусиятлар камайиб боради, чунончи, K_2FeO_4 ниҳоятда кучли оксидловчи (олти валентли темир уч валентли ҳолатга ўтишга интилади). K_2RuO_4 осонлик билан оксидланиб, RuO_4 га айланади. Яна шуни айтиб ўтамизки, формуласи FeO_4 бўлган модда бутунлай мавжуд эмас. RuO_4 мавжуд, лекин қиздирилганда парчаланаяди. OsO_4 ни эса бемалол қиздириб қайнатиш мумкин.

Кобальт - родий - иридий устундаги элементлар атомларининг $(n-1)d$ -поғоначаларида d -электронлар сони 7 га тенг бўлиб, бу етти электроннинг учтаси тоқ ва тўрттаси иккита жуфт электронлардир. Шунга кўра $(n-1)d$ -поғонача Fe—Ru—Os қаторидагига қараганда анча мустаҳкам вазиятни эгаллайди. Кобальт ўзининг кўп бирикмаларида уч валентлидир. Родийнинг энг кўп намоён қиладиган оксидланиш даражаси +3 га тенг, иридий ўз бирикмаларида +3, +4 ҳолатида бўлади, у фақат бир неча бирикмаларидагина олти валентли.

Никель - палладий - платина устундаги элементлар атомларининг $(n-1)d$ -поғоначаларида электронлар сони 8 га етиб, электронларнинг жуфтлашган ҳолати янада кучаяди, поғонача барқарорлашади.

Никель асосан икки валентли бўлади, у камдан-кам ҳолларда +3 ва +4 оксидланиш даражасида бўлади. Палладий асосан +2 ва қисман +4, платина асосан +4 ва қисман +2 ҳолатда бўлади. Платинанинг +6 га тенг оксидланиш даражадаги бирикмалари ниҳоятда беқарордир.

VII.2. VIII ГРУППАНИНГ БОШ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Даврий системанинг VIII группачасига гелий He, неон Ne, аргон Ar, криптон Kr, ксенон Xe ва радон Rn элементлари киради. Улар газсимон элементлар бўлиб уларнинг номлари хоссаларини ёки табиатда тарқалишини, нодирлигини ифодаловчи юнонча сўзлардан олинган, чунончи, гелий — қуёш, неон — янги, аргон — ялқов, криптон — яширин, ксенон — бегона ва радон — шуъла сочиш сўзларидан келиб чиққан. Олтита нодир газнинг бештаси (He, Ne, Ar, Kr, Xe) 1894—1898 йилларда ҳаво азоти зичлиги текшириш натижасида кашф этилган (гелийнинг спектри 1868 йилдаёқ маълум эди).

Олтинчи газ — радон эса 1900 йилда радиоактив ҳодисаларни текшириш натижасида кашф этилди. Лекин шуни айтиб ўтиш керакки, нодир газларнинг мавжудлигини 1884 йилда рус олими Н. А. Морозов олдиндан башорат қилган эди.

Олтита нодир газ Даврий системада I—VI даврларининг энг охирига жойлашган. Бу элементлар атомларининг ташқи электрон қавати тугалланган бўлиб, 8 электрондан (иккита *s*- ва олтита *p*-электрондан) тузилган, гелийнинг ташқи қаватида фақат иккита (*s*-) электрон, қолганларида эса 8 тадан электрон бор.

Табиатда тарқалиши

а) нодир газларнинг олтитаси ҳам ҳаво таркибида учрайди. Улар биргаликда ҳажм жиҳатидан ҳавонинг 1% ини ташкил қилади. Шу жумладан: гелий 0,00046%, неон 0,00161%, аргон 0,9325%, криптон 0,000108%, ксенон 0,000008%, радон $7 \cdot 10^{-18}$ % бўлиши маълум.

Бошқача айтганда, 1 м³ ҳавода 9,3 л Ar, 16 мл Ne, 5 мл He, 1 мл Kr, 0,08 мл Xe ва 1 см³ ҳавода 1—2 атом Rn бордир.

б) табиий газлар таркибида 1—10% гача гелий бўлади. Масалан, АҚШ да табиий газдан йилига 100000 м³ дан кўпроқ гелий олинади.

в) гелий уран қаторининг энг охириги парчаланиш маҳсулоти сифатида баъзи нодир радиоактив минералларда учрайди (масалан, клеветт, монацит, торанит минералларида). Бу минералларда гелий минерал маъзига сингиб кетган бўлиб, 1000-1200°C гача қиздирилгандагина минералдан ажралиб чиқади. Чунончи: 1 кг клеветтдан 7—8 л He, 1 кг монацитдан 1—2 л He, 1 кг торанитдан 8—10 л He олиш мумкин. Гелий қуёш атмосфера-сида водороддан ҳосил бўлади.

Олиниши. Гелийни табиий газлардан ва радиоактив минераллардан олиш билан бир қаторда, нодир газларнинг ҳаводан олиниши ҳам катта аҳамиятга эгадир.

Нодир газларни техника миқёсида олиш учун суюқ ҳавони фракцион ҳайдашдан фойдаланилади. Ҳавонинг таркибий қисми ўзининг қайнаш табиатига қараб дастлаб уч қисмга ажратилади:

I фракцияга гелий, неон ва азот (қайнаш температуралари: He ники —269 °C, Ne ники —246 °C ва N₂ ники —196 °C) киради.

II фракцияга азот, аргон ва кислород (қайнаш температуралари: Ar ники —186°C, O₂ ники —183°C) киради.

III фракцияга кислород, криптон ва ксенонлар киради (қайнаш температуралари, Kr ники —153°C ва Xe ники —108°C).

Сўнгра бу фракциянинг ҳар қайсисига алоҳида ишлов берилади.

Биринчи фракциядаги азотдан физик усуллар билан гелий ва неонни ажратиб олиш мумкин. Масалан, актив кўмирда адсорбция қилиш ва қайтадан десорбция қилишдан фойдаланиб газ аралашмасидан гелийни 99% га қадар батамом тозалаш мумкин, чунки актив кўмирда бўладиган адсорбция ҳодисаси қуйидаги асосий қоидага бўйсинади: қайси газ осон суюқланса, яъни унинг қайнаш температураси қанчалик юқори бўлса, у кўмирга шунчалик кўп ютилади.

Аргон иккинчи фракциядан олинади. Аввало, бу фракцияни ректификация қилиш йўли билан аралашмада аргоннинг нисбий миқдори оширилади: бундай аралашма таркибида тахминан 50% кислород ва 50% азот билан аргон бўлади. Иккинчи марта ректификация қилиш йўли билан аралашмадан азот чиқариб юборилади, кислород эса ол-

гингугурт ёки водород билан бириктирилади. Ана шу йўл билан олинган аргоннинг тозалиги тахминан 99% бўлади ва у «техник тоза аргон» сифатида идишларга жойланади.

Криптон ва ксенон учинчи фракциядан олинади. Махсус тозалаш усулларида фойдаланиб, аввал аралашма таркибини 50% кислород ва 50% криптон билан ксенонга келтирилди. Яна бошқа физик ва кимёвий тозалаш усулларида фойдаланиб, қолган кислород ҳамда бошқа қўшимча газларни йўқотиш мумкин. Шундай қилиб, криптон ва ксенондан иборат аралашма олинади. Бу аралашмадан криптон ва ксенонни ажратмаган ҳолда лампа ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

VII.1-жадвал

Нодир газларнинг баъзи физик хоссалари

Физик хосса	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Суюқланиш температураси, °C	-272 25·10 ⁵ Па	-244	-189	-157	-112	-71
Қайнаш температураси, °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62
Суюқланиш иссиқлиги, кЖ·моль ⁻¹	0,021	0,330	1,180	1,631	2,295	2,887
Буғланиш энтальпияси, кЖ·моль ⁻¹	0,084	1,732	6,514	9,313	12,68	18,1
Сувда эрувчанлиги, 0°Сда см ³ ·г ⁻¹	0,13	1,2	1,4	2,413	3,157	4,4

VII.3. КСЕНОН.

Белгиси Xe. Электрон конфигурацияси KLMN5s²5p⁶. Табиий ксенон 9 та барқарор изотопдан иборат. Унинг сунъий изотоплари орасида 1 ¹³⁵₅₄Xe иссиқ нейтронларни кучли ютиши билан тавсифланади. Ксенон саноатда суюқ ҳаводан олинади. Ксеноннинг атом радиуси 0,218 нм, ионланиш потенциали J₁=12,13 эВ, қайнаш нуқтаси -108°С, қотиш нуқтаси -112°С. Бир литр сувда 0°С да 500 мл ксенон эрийди.

Бирикмалари. Ксенон бирикмалари 1962 йилдан бошлаб урганила бошланган.

Кислород платина гексафторид билан одатдаги температурада реакцияга киришиб, $[O_2^+PtF_6^-]$ таркибли қовоқ ранг кристалл ҳосил қилиши кашф этилганидан кейин, 1962 йилда канадалик олим Бартлетт кислород молекуласининг ионланиш потенциали (12,2 эВ), ксенон атомининг ионланиш потенциали (12,13 эВ) га яқин эканлигига асосланиб, ксенон ҳам PtF_6 билан кимёвий бирикма ҳосил қилиши керак, деган мулоҳазага келди. Бартлетт Хе билан PtF_6 дан қизил кристалл модда $XePtF_6$ ҳосил қилиб, ўз тахмининг тўғрилигини исботлади.

Ксенон фақат фтор билан бевосита бирикади ва бу жараёнда унинг барқарор бирикмалари ҳосил бўлади. Бу бирикмаларда ксеноннинг оксидланиш даражалари +2 дан +8 гача боради. VII.2-жадвалда ксенон бирикмаларининг баъзи хоссалари келтирилган.

VII.2-жадвал

Ксеноннинг баъзи бирикмалари

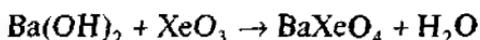
Формуласи	Агрегат ҳолати ва ранги	Суюқланиш температураси, °C	Тузилиши	Барқарорлиги
XeF_2	Рангсиз кристалл	140	Чизикли	Гидролизга учрайди, суюқ HF да яхши эрийди
$XeF_2 \cdot 2SbF_5$	Сариқ рангли қаттиқ модда	63	—	—
XeF_4	Рангсиз кристалл	114	Текис квадрат	Барқарор модда
$XeOF_2$	Рангсиз кристалл	90	—	У қадар барқарор эмас
XeF_6	Рангсиз кристалл	47.7	Октаэдр	Барқарор
$CsXeF_7$	Рангсиз қаттиқ модда	—	—	50°C дан юқорида парчаланаяди
$CsXeF_x$	Сариқ рангли қаттиқ модда	—	—	400°C га қадар барқарор
$XeOF_4$	Рангсиз суюқлик	-28	Квадрат пирамида	Барқарор
XeO_3	Рангсиз кристалл	—	Тригонал пирамида	Портловчи
XeO_4	Рангсиз газ	—	Тетраэдр	Портловчи
M_4XeO_4	Рангсиз газ	—	Октаэдр	Барқарор

Ксенон(II) фторид барқарор модда; ксенон билан фтор аралашмасини қиздирилса (ёки аралашмадан электр токи ўтказилса), ксенон(II) фторид ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган XeF_2 ни реакцион муҳитдан чиқариш керак, акс ҳолда XeF_2 билан F_2 бирикиб XeF_4 ҳосил бўлиб қолади.

Ксенон(IV) фторид 114°C да сезиларли даражада парчаланмай суюқланадиган қаттиқ учувчан модда; XeF_4 олиш учун Xe билан F_2 аралашмасини 608 кПа босим ва 400°C да бир неча соат иситиш керак.

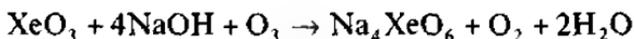
Ксенон(VI) фторид ҳосил қилиш учун анча катта босим (5—20 минг кПа) ва юқори температура ($200\text{—}700^\circ\text{C}$) талаб қилинади.

XeF_6 рангсиз қаттиқ модда, 43°C дан юқорида сарғая бошлайди, $47,7^\circ\text{C}$ да суюқланиб сариқ рангли суюқликка айланади. XeF_6 нинг сувда гидролизланиши натижасида XeF_4 ҳосил бўлади. Гидролиз давом эттирилса, ксенон(VI) оксид XeO_3 ҳосил бўлади. XeO_3 — портловчи, рангсиз кристалл модда, металл гидроксидлар билан реакцияга киришиб ксенатлар ҳосил қилади.

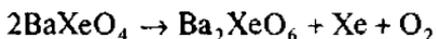


Ксенатлар кўп хоссалари жиҳатидан сульфатларга ўхшайди. Масалан, BaXeO_4 худди BaSO_4 каби сувда ёмон эрийди.

Ксенон(VI) бирикмалари кучли оксидловчилардир. Лекин жуда кучли оксидловчилар таъсирида ксенон(VI) бирикмалари ксенон(VIII) бирикмаларига айланади:



Na_4XeO_6 ни натрий перксенат деб аталади. Ксенон(VI) тузлари аста-секин парчаланиб ксенонга ва перксенатларга диссоциланади:



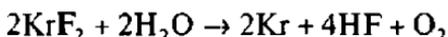
VII.4. КРИПТОН

Белгиси Kr, электрон конфигурацияси $\text{KL M } 4s^2 4p^6$. Табиатда 6 та тургун изотоплар аралашмаси ҳолида тарқалган. Оксидланиш даражаси +2 бўлган бирикмалар ҳосил қилади. Атом радиуси 0,198 нм, ковалент радиуси 0,109 нм.

Ионланиш потенциали $Kr \rightarrow Kr^+ \rightarrow Kr^{2+} \rightarrow$ қаторида 13,99 ва 24,37 эВ га тенг.

Криптон бир атомли, рангсиз ва ҳидсиз газ, 119,8 К да қайнайди, 1 л сувда 110 мл (0 °С) миқдорда эрийди. Сувда ва органик эритувчиларда сингиш (клатрат) бирикмаларини ҳосил қилиб эрийди, уларнинг таркиблари $Kr \cdot 5,75H_2O, 2,14Kr \cdot 12X$ ($X =$ фенол, толуол), $2Kr \cdot 17H_2O$ ($Y \dots = CCl_4, CHCl_3, \text{ацетон}$). Кимёвий бирикмаларидан криптон(II) фторид ва унинг ҳосилалари $KrF^+SbF_6^-$, $Kr_2F_3^+AuF_6^-$, $KrF^+Ta_2F_{11}$, маълум.

Криптон(II) фторид ўткир ҳидли рангсиз кристалл, 243 К дан юқорида сублимацияга учрайди. HF да оз эрийди ($\sim 2 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$). Бу моддани $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ да Kr билан F_2 нинг электр разряд таъсирида ҳосил бўладиган атомар фтор орасидаги реакцияда, 1000 К температурада никель катализатори таъсирида ҳам олиш мумкин. KrF_2 қиздирилганда атомар фтор ҳосил қилиб портлайди, сувда эриганда парчаланadi:



Органик моддалар билан реакцияси натижасида аланга ҳосил қилади. яъни жуда кучли оксидловчи хоссасига эга. Турли моддалар билан осон реакцияга киришиб, тегишли металлларнинг ва металлмасларнинг энг юқори оксидланиш даражасидаги фторидларини ҳосил қилади. Льюис кислоталари билан иссиқлик таъсирида чидамсиз бўлган тузларда катион (KrF^+ , $Kr_2F_3^+$ каби) таркибига киради. Масалан, $Kr^+AuF_6^-$ 47 °С да AuF_3 , $KrF^+ \cdot MF_6^-$ ($M = Pt, Ru, Rh$) лар оддий температурада MF_3 лар ҳолига ўтади.

Криптоннинг $KrF_2 \cdot XeF_6$, $KrF_2 \cdot BrF_3$ бирикмалари маълум. KrF_2 нинг ўзи атомар фторга парчаланиши натижасида фторловчи модда сифатида қўлланади. Бу модда нафас олиш йўллари куйдириш хусусиятига эга. Эркин ҳолдаги криптон электр лампаларни, газ разряд лампаларини ва рентген найларини тўлдириш мақсадида ишлатилади. ^{85}Kr изотопи «юмшоқ» β -нур оқими манбаи сифатида тиббиётда қўлланилади.

VIII боб МЕТАЛЛАР

VIII.1. МЕТАЛЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ

Д. И. Менделеевнинг элементлар даврий системасидаги 105 элементнинг 83 тасини металллар ташкил қилади. Металларнинг 12 таси *s*-элементлар, 33 таси *d*-элементлар, 28 таси *f*-элементлар ва қолган 10 таси *p*-элементлардир. *p*-элементлардан германий, висмут, полоний, қалай металлмас хоссаларини ҳам намоён қилади.

Металларнинг ўзига хос хусусиятлари куйидагилардан иборат.

1. Ҳар қандай металл ўзига хос ялтироқликка эга, чунки улар ёруғлик нурини спектрнинг кўзга кўринувчан соҳасида қайтариш хусусиятига эга.

2. Металлар иссиқлик ва электр оқимини яхши ўтказди. Металларнинг электр ўтказувчанлиги температура ортиши билан пасаяди ва, аксинча, қаршилиги температура ортуви билан ортади.

3. Кўпчилик металллар одатдаги шароитда кристалл ҳолатда бўлади, уларнинг координацион сони катта қиймат — 8 ва 12 га етиши мумкин.

4. Металлар чўзилувчан ва яссиланувчан бўлади.

5. Металлар электрумусбат элементлардир, яъни уларнинг оксидлари кўпинча сув билан бирикиб асослар ҳосил қилади.

Металлар бу беш хусусиятга эга бўлишига асосланиб, металлнинг ички тузилиши ҳақида маълум тасаввур яратиш мумкин. Масалан, металллар ёруғликни қайтариш хусусиятига эга бўлгани учун, жуда юлқа металл пластинка ҳам шаффоф (тиник) бўлмайди. Бунга асосланиб, металл жуда зич тузилишга эга дейиш мумкин.

Металларнинг осон деформацияланишига кўра, уларнинг кристалл панжараси у қадар мустаҳкам эмас, куч таъсирида панжаранинг бир текислиги унинг иккинчи текислигига нисбатан осон ҳаракатлана олади, деган хулосага келиш мумкин.

Металларнинг иссиқлик ва электр оқимини яхши ўтказиши — зарядланган заррачалар металл кристаллари орасида осон ҳаракатланиши ҳақида маълумот беради. Ниҳоят, металлларнинг электрумусбат элементлар жумласига

кириши — валент электронларнинг металл атомидан осонгина чиқиб кета олишини кўрсатади.

Бу беш хусусият оддий моддаларни «металл» ёки «металлмаслар» синфига ажратиш учун асос бўла олади, лекин оддий моддаларни шу тарзда группаларга ажратиш учун улар иштирокида содир бўладиган *кимёвий боғланиш турини* асос қилиб олиш афзал. Демак, *заррачалари орасида металл боғланишли оддий моддаларни металллар жумласига, ковалент боғланишли оддий моддаларни эса металлмаслар жумласига* киритиш мумкин.

Оддий моддаларни бундай икки туркумга ажратиш бир томондан **мутлақ** ва иккинчи томондан **нисбий** тавсифга эга. Айни шароитда оддий моддаларни металл ва металлмасларга ажрата оламиз, лекин баъзи оддий моддаларнинг «металллар» ёки «металлмаслар» туркумига киритилиши ташқи шароитнинг ўзгаришига боғлиқ бўлади. Масалан, сурьманинг электр ўтказувчанлиги температура ортиши билан камаяди, шунинг учун уни «металллар» туркумига киритилади.

VIII.2. МЕТАЛЛАРНИНГ ИЧКИ ТУЗИЛИШИ. «ЭЛЕКТРОН ГАЗ» НАЗАРИЯСИ

1900 йилда Друде таклиф этган «электрон газ» назариясига мувофиқ, металл мусбат зарядли ионлар ва улар орасида тартибсиз ҳаракат қилувчи эркин электронлардан иборат, бу электронлар газ молекулаларига хос бўлган қонунларга бўйсунди. Шунга кўра, «электрон газ» атамаси киритилган. Друде фикрича, «электрон газ» ўзининг «температураси», «босими» ва «зичлиги» га эга.

«Электрон газ» нинг металл ичидаги босими минглаб атмосфера билан ўлчанади. Масалан, 64 г мис одатдаги шароитда $7,1 \text{ см}^3$ ҳажми эгаллайди. Унинг ҳар атоми биттадан эркин электрон берса, $7,1 \text{ см}^3$ мисдаги эркин электронлар сони $6,06 \cdot 10^{23}$ га тенг бўлади; бинобарин, «электрон газ» нинг босими, Менделеев Клапейрон тенгламасига мувофиқ (27°C да):

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1,62360 \cdot 300}{7,1 \cdot 260} = 3100 \text{ атм} = 314107 \text{ кПа}$$

га тенг бўлади.

Металлда «электрон газ» нинг зичлиги ҳам ниҳоятда катта: 1 см^3 металлда 10^{22} — 10^{23} донга электрон бор.

Шундай бўлса ҳам, одатдаги температурада электронлар металл сиртидан чиқиб кета олмайди, чунки металлда эркин электронларни мусбат зарядли ионлар катта куч билан тортиб туради.

Металлга ташқаридан электр майдони берилганида, электронлар тартибсиз ҳаракатини йўқотиб маълум йўналишида силжий бошлайди. Электронларнинг бу ҳаракатига мусбат ионлар тўсқинлик қилади. Температура кўтарилиши билан ионларнинг тебраниш ҳаракати кучайиб, тебраниш амплитудалари катталашади. Шунда ионларнинг электронлар билан тўқнашиш эҳтимоллиги ортади. Бинобарин, электронларнинг маълум йўналиш сари ҳаракати қийинлашади. Бошқача айтганда, металлларнинг электр ўтказувчанлиги температура ортганида камаяди. Лекин Друде назарияси, абсолют нолга яқин температураларда металл «ўта ўтказувчанликка» эга эканлигини ва металлларнинг иссиқлик сифимини тушунтира олмади. Друде назариясига кўра металлнинг иссиқлик сифими $37,7 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1}$ бўлиши керак эди.

Лекин кўп металлларда иссиқлик сифим $25,1 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. Эндиликда бу назариядан «металларда эркин электронлар бор» деган ғоягина сақланиб қолди, холос.

Л. Полинг назарияси.

Машҳур олим Л. Полинг бундан бир неча йил аввал баъзи металлларнинг юмшоқ, баъзиларининг қаттиқ ва нишиқлигини изоҳлаш учун «валент боғланишлар» услубига асосланиб янги назария яратишга муваффақ бўлди. Бу назарияга кўра айни металлнинг бир атоми қўшни атом билан бу атомларда мавжуд бўлган электронлар орқали бирлашиб мустақкам система ҳосил қилишга интилади. Икки атомни бир-бирига боғловчи электронлар сони ортаган сари металлнинг қаттиқ ва нишиқлиги, унинг зичлиги, суюқланиш температураси ортиб боради. Масалан, калий, натрий, рубидий ва цезийларнинг атомлари ўзаро фақат биргина сиртки электронлари орқали бирикканлиги туфайли булар паст температураларда суюқланадиган юмшоқ металллардир. Сиртки қаватида икки электрони бўлган кальций анча қаттиқ ва ишқорий металлларга қараганда бир мунча юқорироқ температурада суюқланади. Л. Полинг фикрича, масалан, ҳар қайси хром атоми ўзига қўшни хром атоми билан боғланиши учун 6 та электрони-

дан фойдаланади. Шу сабабли хром жуда қаттиқ ва юқори температурада суюқланадиган металлдир. Унинг атомлари бир-бири билан мустақкам боғланган. Улар орасидаги боғланиш ҳар қайси атомнинг 6 та электрони орқали амалга ошади. Биз хромнинг «металлик валентлиги» юқори қийматга эга дея оламиз.

Электронлар металлларда бир атомдан иккинчи атомга ўтиши ҳам мумкин. Агар электронлар бир атомдан иккинчи атомга ўтса, у электронларни қабул қилиш учун иккинчи атомда бўш орбиталлар бўлиши керак. Мисол тариқасида мисни олайлик. Мис атомининг тўққизта (битта $4s$ -, учта $4p$ - ва бешта $4d$ -) сиртқи орбиталлари бор, буларга 11 та электрон жойланган. Бу 11 та электрон саккизта орбитални банд этиб, тўққизинчи орбитални буш қолдириши мумкин. Бунда 9 та орбиталнинг бири буш, учтаси уч жуфт электронлар билан банд, бешта орбиталга бешта тоқ электрон жойлашади. Бўш орбитални эса қўшни атомдан ўтган электронлар банд этади. Бинобарин, мис атоми қўшни атом билан бирикиши учун бешта тоқ электронга эга, бошқача айтганда, миснинг «металлик валентлиги» бешга тенг. Мисдан кейинги элемент рухнинг ташқи орбиталида 12 та электрон ($3d^{10}4s^2$) бор. Агар булар ҳам хромдаги каби саккизта орбиталга жойланса, рух атомида тўртта тоқ электрон борлиги аниқланади. Демак, рухнинг «металлик валентлиги» 4 га тенг. Шу сабабли рух мисга қараганда юмшоқроқ металл бўлиб, мисдан анча паст температурада суюқланади. Рухдан кейинги элемент — галлийнинг «металлик валентлиги» учга тенг. У яна ҳам юмшоқ металл.

Полинг металл атомлари ўзаро боғланганда гибридланган орбиталлар иштирок этишини ҳам назарда тутлади.

Демак, замонавий назариялар металл атомларининг электронлар орқали бир-бири билан кучли боғланишлар ҳосил қилишини эътироф қилади.

«Анорганик кимёнинг назарий асослари» номли китобимизда кластерларда ана шундай боғланишлар борлиги баён этилган.

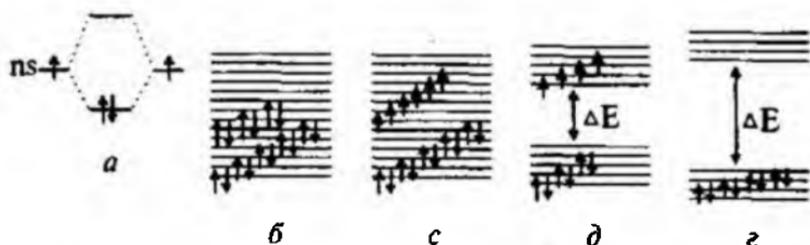
Металларнинг тузилиши ҳақида зоналар назарияси. Зоналар назарияси ҳам металлларда эркин электронлар борлигини эътироф этади. Бу назария асосида қуйидаги мулоҳазалар ётади: металлнинг кристалл пан-

жирисидани мусбат ионлар бир-биридан бир хил узоқлик-ди ва маълум тартиб билан жойлашгани учун бу ионлар бир хил электр майдон ҳосил қилади. Доймо ҳаракатда бўлган эркин электронлар мусбат зарядли ионларга яқинлашганида электронларнинг потенциал энергияси минимал қийматга эришади.

Бундай вазият фақат металлардагина эмас, балки қўғишмаларда, металларнинг ўзаро ҳосил қилган бирик-малари (интерметаллидлар)да ва бошқа моддалар (баъзи нитридлар, карбидлар, силицидлар ва бошқалар)да ҳам пайда бўлади.

Ҳаракатчан эркин электронлар металларнинг электр ўтказувчанлигини, фотоэффект ҳодисасини ва электроки-мёвий хоссаларини тушунтиради. Баъзан эркин электрон-лар ҳолатини «электрон газ» — оддий газ молекулаларига ўхшатилади. Ҳақиқатда эса электронлар микро олам зар-рачалари бўлиши туфайли уларнинг квант механик хусу-сиятлари оддий газ қонунларини қўллашни инкор этади. Электронларга хос қонуният — Паули принципига бўйсун-иши энергетик ҳолатларда иккитадан ортиқ электрон жойлаша олмаслиги (шунда ҳам фақат қарама-қарши спин-га эга бўлган ҳолда) муҳим аҳамият касб этади.

Металларнинг электрон тузилишини валент боғланиш ва молекуляр орбиталлар назарияси асосида тушунтириш мумкин. Металларнинг валент погонасидаги электронла-ри кристаллнинг умумий энергетик ҳолатида жойлашади. Иккита металл атоми бир-бирига яқинлашганда (масалан, литий молекуласини ҳосил бўлишида умумий молекуляр орбиталлар ҳосил бўлишини эсланг) иккита янги моле-куляр орибиталлар ҳосил бўлиб, улардан бири боғловчи ва иккинчиси эса бўшаштирувчи хусусиятга эга бўлади. Иккита электрон энергияси паст бўлган боғловчи молеку-ляр орбиталда жойлашади. Кристаллдаги N донна металл атомлари N та шундай МО лар ҳосил қилади. Улардан $0,5N$ қисми электронлар билан ишғол этилади, яна $0,5N$ қис-ми бўш қолади. Бу икки ҳолат VIII.1-расмнинг a ва b чиз-масида келтирилган. ns - ва $(n-1)d$ -атомлардан ҳосил бўлган орбиталлардан ташкил бўлган МО лар бир-бирига жуда яқин бўлган энергетик ҳолатларда (уларда қўшни энерге-тик сатҳларнинг энергетик фарқи 10^{-23} эВ га яқин бўлади) жойлашади. Бу вазият металларда электронларнинг «умум-



VIII 1-рasm. Металлар, металлмаслар ва яримўтказгичларда энергетик зоналарнинг жойлашиш схемаси. а, в ва с — металлларда валент (остки қисми) ва ўтказгич зоналар (устки қисми); д — яримўтказгичларда; г — диэлектрикларда.

лашганлигини» акс эттиради, яъни электронлар бўш энергетик ҳолатни эгаллаши натижасида бир атомдан иккинчи атомга ўтиши мумкин. Агар температура юқориларса ёки ташқи таъсир натижасида электронлар юқори бўш энергетик қаватларга ўтиши мумкин (расмнинг б ва в ҳолатларини таққосланг). Расмдаги в-ҳолатда учта электрон п а-сткни тўлган зонадан юқоридаги ўтказгич зонага ўтганлиги акс эттирилган. Шундай вазият тўлган зона билан ўтказгич зона орасидаги энергетик ҳолатлар фарқи бир мунча катта бўлганда ҳам амалга ошади, лекин ўтказгич зонага ўтган электронлар сони ташқи таъсирнинг энергияси катта бўлишини талаб қилади, ёки бошқача айтганда, бундай хусусиятга эга бўлган моддалар **яримўтказгич** хоссасига эга бўлади (д-ҳолат). Агар икки зона орасидаги энергетик фарқ ΔE катта бўлса бундай моддалар **изоляциятор** хусусиятига эга бўлади, уларда **тақиқланган зона** қиймати 2 эВ дан катта бўлади (расмнинг г-ҳолати). Ярим ўтказгичларда ΔE нинг қиймати кичикроқ бўлади. Моддалардаги кўзгалган электронлар сони Больцман қонуни (формуласи $n = n_0 E - \frac{\Delta E}{kT}$) асосида ҳисобланиши мумкин.

Яхлит металл бўлагидagi атомлар ўзаро мунтазам жойлашиши натижасида уларнинг координацион сони кўпинча 8 га (ҳажмий марказлашган куб симметрияси), баъзан 12 га (гексагонал тигиз жойлашган ва ёқлари марказлашган куб структура) тенг бўлиши мумкин. Бундай вазиятларда металл атомлари орасидаги боғлар сони икки атомли молекуладагига қараганда кўпроқ бўлади, шу сабабли системадаги энергия минимуми (ёки боғланишнинг максималъ энергияси) атомлараро масофа каттароқ бўлган ҳолатни талаб этади. Масалан, Li_2 да атомлар аро масофа 0,267 нм

бўлса, 8 та Li атоми билан қуршалган битта Li атомининг қўшни атомлари орасидаги масофа 0,304 нм га тенг. Бунда боғланиш энергияси $0,96 \cdot 10^{-19}$ Ж дан (Li, учун) $2,9 \cdot 10^{-19}$ Ж гача (кристалл ҳолатдаги Li учун) ортади.

Қуйидаги элементлар ярим-ўтказгичлар жумласига киради.

B ($\Delta E=1,1$ эВ); C ($\Delta E=1,2$ эВ); S ($\Delta E=2,5$ эВ); Ge ($\Delta E=1,1$ эВ); Si ($\Delta E=0,8$ эВ); P ($\Delta E=1,5$ эВ); As ($\Delta E=1,2$ эВ); Se ($\Delta E=1,7$ эВ); Te ($\Delta E=0,36$ эВ); Sb ($\Delta E=0,08$ эВ); J ($\Delta E=1,25$ эВ).

Атом p -электронлар сони ортуви билан ΔE нинг қиймати тезда ўзгариб кетади. Қуйидаги жадвалда ΔE қийматлари ва ўтказгич зонанинг 1 см^3 ҳажмида бўлган электронлар сони кўрсатилган.

ΔE , эВ	5	3	2	1	10,75	0,51	0,1
1 см^3 даги электронлар сони	10^{-35}	10^{-6}	10^2	10^{11}	10^{12}	10^{15}	10^{18}

VII.3. МЕТАЛЛАРНИНГ ТАБИАТДА УЧРАШИ

Нодир металлар — олтин, платина, кумуш (баъзан мис, қалай, симоб) табиатда эркин, яъни тугма ҳолда учрайди.

Металларнинг асосий массаси Ер қобиғида бирикмалар ҳолида учрайди. Соф металларни саноат миқёсида ҳосил қилиш учун яроқли табиий хомашё металл рудаси номи билан юритилади.

Рудалар кўпинча тоза бўлмайди, уларга бекорчи жинслар — кум, лой, оҳактош ва бошқалар аралашган бўлади. Ҳар қандай руда ишга туширилишидан аввал бекорчи жинслардан тозаланиши, бошқача айтганда «бойитилиши» лозим. Баъзан рудаларнинг бойитилган шакли «концентрат» деб аталади. Рудалар турли усуллар билан, кўпинча флотацион усулда бойитилади.

Металл рудаларининг биринчи туркуми оксид рудалардир. Бунга темир рудаларидан қизил темиртош (Fe_2O_3), қўнғир темиртош ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), магнитли темиртош (Fe_3O_4), алюминий рудаси — боксит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), марганец рудаси — пиролюзит (MnO_2), қалай рудаси (SnO_2), висмут охраси (Bi_2O_3) ва бошқалар мисол бўла олади.

Жуда кўп металлар табиатда сульфидлар ҳолида учрайди. Бундай рудалар одатда Ер пўстлоғининг чуқурроқ қисмига жойлашган бўлиб, уларга сув, карбонат ангидрид,

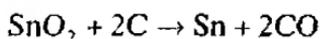
ҳаво кислороди таъсир этмаган, шунинг учун улар **бирламчи** тоғ жинслар деб юритилади. Мисол учун, **мис колчедани** ($\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_2\text{S}_3$), **мис ялтироғи** (Cu_2S), **киноварь** (HgS), **қўрғоғин ялтироғи** (PbS), **рух алдамаси** (ZnS) ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Баъзан бир неча металлларнинг сульфидлари аралаш ҳолда учраб, **полиметалл рудани** ташкил қилади. Олтой, Марказий Осиё, Кавказ, Узоқ Шимол ва бошқа ноҳияларда полиметалл рудалар учрайди. Баъзи металллар хлорид, сульфат, карбонат ва фосфатлар ҳолида учрайди. Масалан, **карналлит** ($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$), **сильвинит** ($\text{KCl}\cdot\text{NaCl}$), **тоштуз** (NaCl), **каинит** ($\text{MgSO}_4\cdot\text{KCl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), **гипс** ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), **гальмей** (ZnCO_3) ва бошқалар.

VIII.4. МЕТАЛЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

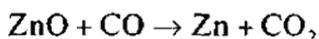
Рудалардан металллар ажратиб олишнинг бир неча усули мавжуд. Бу усуллар қайтарилиш, термик парчаланиш ва алмашиниш жараёнларига асосланган. Саноатда бу жараёнлар металлургиянинг турли кўринишлари — **пирометаллургия, гидрометаллургия, электрометаллургияда** амалга оширилади.

Қайтариш жараёнларига қуйидаги реакциялар мисол бўлади:

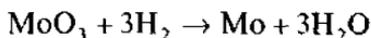
1. Қалайнинг кумир билан қайтарилиши:



2. Рух оксиднинг углерод(II) оксид билан қайтарилиши:



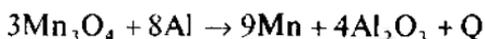
3. Молибден оксиднинг водород билан қайтарилиши:



4. Титан хлориднинг натрий таъсирида қайтарилиши:

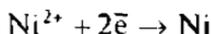


5. Металл оксидларнинг Si, Al, Mg ва бошқалар таъсирида қайтарилиши:

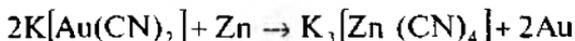


Охирги реакция **алюминотермия** реакцияси деб аталади.

6. Металл ионларининг катодда қайтарилиши:

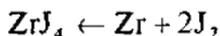


7. Нодир металлларнинг комплекс бирикмалардан қайтарилиши:

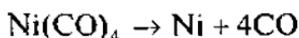


Термик парчаланиш жараёнларига қуйидаги реакциялар мисол бўлади:

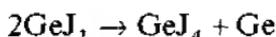
1. Цирконий(IV) йодиднинг чўгланган вольфрамда термик парчаланиши:



2. Никель карбонилнинг термик парчаланиши:



3. Германий(II) йодиднинг юқори температурада парчаланиши:



Термик парчалаш йўли билан, булардан ташқари, Cr, Ti, V, Nb ва Ta каби металллар ҳам олинади.

Ниҳоятда тоза металл олиш учун моддаларни вакуумда ҳайдаш усулидан фойдаланилади.

Тоза металл олишда **зоналар бўйлаб** суюқлантириш усули кўп қўлланилади. Бу усул металлга аралашган қўшимча модданинг суюқ ва қаттиқ металлда турлича эрувчанлигига асосланган. Кўпинча, бегона қўшимча суюқ металлда яхши, қаттиқ металлда эса ёмон эрийди. Масалан, шўр сувнинг совиши натижасида ҳосил бўладиган муз таркибида туз бўлмайди. Бундан фойдаланиб металллар қўшимча моддалардан тозаланади. Бунинг учун тозаланиши керак бўлган металлдан таёқчалар тайёрлаб, у инерт газ билан тўлатилган кварц найга киритилади. Сўнгра таёқча бир чеккасидан қиздирила боради. Қиздириш учун юқори частотали генераторга уланган ғалтак ишлатилади. Таёқчанинг қиздирилаётган қисми суюқланади, бегона моддалар шу ерга тўпланади, қиздирувчи ғалтак сурилганида таёқчанинг қўшни қисми суюқланади. Қўшимча моддалар шу ерга йиғилади. Ғалтак яна илгари сурилиб қўшни қисм суюқлантирилади. Шу тариқа қиздириш таёқчанинг охириги қисмига қадар етказилиб, таёқчадаги бегона моддаларнинг ҳаммаси чиқариб юборилади. Шу жараёни бир

таёқчанинг ўзи билан бир неча бор такрорлаб, маҳсулотни яхшилаб тозалаш мумкин.

Қиздириш воситаси сифатида электрон — нур лампалар ёрдамида зоналар бўйлаб суюқлантириш усули билан ниобий, тантал, вольфрам ва бошқа металлларни қўшимча моддалардан (Fe, Nb, Si, Cu ва бошқалардан) тозалаш мумкин.

VIII.5. МЕТАЛЛАРНИНГ ФИЗИК ХОССАЛАРИ

Симоб ва цезийдан ташқари барча металллар одатдаги шароитда ўзига хос ялтироқ қаттиқ моддалардир. Металларнинг физик хоссалари жумласига уларнинг оптик, термик, механик, электр ва бошқа хоссалари киради. Металларнинг оптик хоссалари — уларнинг ялтироқлиги ва шаффоф эмаслигидир. Алюминий яхлит ҳолатда ҳам, кукун ҳолида ҳам ялтироқ металл, бошқа металллар эса фақат сиртли яхлит ҳолатдагина ялтироқ бўлиб, кукун ҳолатда ялтирамайди.

Кумуш, палладий ва индий энг кўп ялтироқликка эга. Шунинг учун ҳам кумуш ва палладий кўзгу ишлаб чиқаришда ишлатилади. Кўп металллар тўққул ранг билан кумуш ранг орасидаги тусга эга. Олтин ва цезий сариқ, висмут қизғиш, мис тўқпушти рангли бўлади. Металл буғларини ёки ионлари алангани маълум тусга бўяйди. Масалан, натрий - сариқ, калий - бинафша, стронций - қизил, кальций - қовоқ рангга бўяйди. Бу ҳодиса асосида спектрал анализ усули яратилган. Ердаги ва коинотдаги моддаларнинг атом спектрларини текшириш натижасида ўша моддаларнинг кимёвий таркиби аниқланади.

Металларнинг электр ўтказувчанлиги. Барча ўтказгичлар икки гурпуага бўлинади: 1) электрон ўтказгичлар (металл ва яримўтказгичлар), 2) ион ўтказгичлар (электролитлар). Металлар ва яримўтказгичлар орқали электр оқими ўтганда ҳеч қандай кимёвий ўзгариш содир бўлмайди. Шунинг учун улар биринчи хил ўтказгичлар жумласига киради. Электролитлар (яъни, иккинчи хил ўтказгичлар) орқали электр оқими ўтганда, албатта, кимёвий ўзгариш содир бўлади.

Металларнинг электр ўтказувчанлиги температура пайсиши билан ортади, ниҳоят, мутлақ нолга яқин температурада металлларнинг электр ўтказувчанлиги чексиз

капта қийматга эришади — металл ўта ўтказувчан бўлиб қолади.

Ҳамма металллар электр оқимини бир хилда ўтказмайди. Шунга асосланиб, металлларни электр ўтказувчанлигига кўра қуйидаги қаторга жойлаш мумкин:

Ag, Cu, Au, Cr, Al, Mg, Na, Ir, W, Be, Li, Fe, Hg, Bi

Металл бегона моддалар қўшимчасидан тозаланганида унинг электр ўтказувчанлиги ортади.

Металларнинг иссиқлик ўтказувчанлиги.

Металларнинг иссиқлик ўтказувчанлиги уларнинг электр ўтказувчанлиги билан параллел равишда ўзгаради. Видемен — Франц қонунига мувофиқ металлларда иссиқлик ўтказувчанликнинг электр ўтказувчанликка нисбатан доимий катталиқ бўлиб, металл табиатига кам боғлиқ. Металларни иссиқлик ўтказувчанлиги жиҳатидан қуйидаги қаторга териш мумкин:

Ag, Cu, Au, Zn, Ni, Fe, Pt, Hg

Металлар орқали иссиқлик ўтишида ҳам электронлар нштирок этади. Улар кристалл панжара ичида ҳаракатланиб, иссиқлик энергиясини металлнинг иссиқ қисмидан совуқ қисмига ўтказишади.

Металларнинг муҳим физик хоссаларига уларнинг магнит хоссалари, пластиклиги, қаттиқлиги, зичлиги, суюқланиш ва қайнаш температуралари киришади.

Солиштирма массаси 5 дан кичик бўлган металллар **енгил**, 5 дан қатталари **оғир** металллар дейишади. Суюқланиш температураси 800 °C дан паст бўлган металллар **осон суюқланувчан**, 800 °C дан ортиқ бўлганлари **қийин суюқланувчан** металллар дейишади.

Металларнинг заррачалари буғ ҳолатида бир атомли молекулалардан иборат.

Темир ва унинг қотишмалари **қора металллар** деб, қолган металллар эса **рангли металллар** деб юритишади, фақат нодир металллар — Au, Ag, Pt, Ir бунга кирмайди.

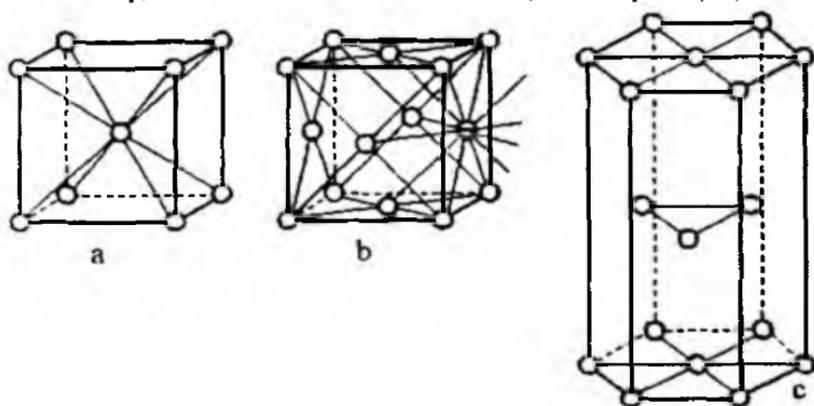
V, Mo, Be, Jn, Zn, La, Nb, Re, Ge, Ga, Tl ва бошқалар **нодир металллардир**. «Нодир металллар» ибораси шартли бўлиб, металл рудаларининг қанчалик топилиши ва тоза металл ажратиш олиш усулларининг такомиллашганлигига боғлиқ; бир вақтлар «нодир металл» деган ҳисобланган титан эндиликда бу қаторга кирмайди.

VIII.6. МЕТАЛЛАРНИНГ КРИСТАЛЛ ТУЗИЛИШИ

Деярли барча металллар кристалл ҳолатда бўлади. Металллар суюқ фазада кристалланганида турли шаклдаги майда поликристаллар ҳолига ўтади. Махсус тажрибалар ёрдамида бир хил шаклдаги йирик монокристаллар ҳосил қилиш мумкин.

Металллар ниҳоятда зич кристалл структуралар ҳосил қилади. Уларнинг деярли ҳаммаси қуйидаги кристалл панжараларга эга:

1. **Ёқлари марказлашган куб панжара.** Кубнинг 8 та чўққисидан 8 та заррача, 6 та ён томонларида 6 та заррача туради. Pb, Pd, Pt, Rh, Al, Ag, Au, Ca, Cu, β -Co, β -Ge, Ir, Ni лар шу шаклда кристалланади; ҳар қайси заррачанинг координацион сони 12 га тенг (VIII.2-расм, b).



VIII.2-расм. Металллар кристалл панжараларининг асосий турлари.

2. **Ҳажмий марказлашган куб.** Диагоналларининг кесишган жойида 1 та заррача, кубнинг чўққиларида 8 та заррача бўлади. Ba, Cr, Cs, α -Fe, β -Fe, K, Li, Mo, Rb, Ta, W, V лар бу шаклда кристалланади. Бунда ҳар қайси заррачанинг координацион сони 8 га тенг (VIII.2-расм, a).

3. **Гексагонал панжара.** Олти бурчакли текисликда еттита заррача жойлашган бўлсин. Марказий заррача атрофидаги 6 та заррача орасида ҳосил бўладиган учта «чуқурча»да ост томондан учта, уст томонидан ҳам учта заррача жойланади; жами бўлиб ўртадаги заррача атрофида 12 заррача бўлади. (VIII.2-расм, c). Be, Cd, α -Ge, α -Co, Hg, Mg, Os, Ru, Ti, Zr лар бу шаклда кристалланади.

Кристалл панжаранинг у, ёки бу хилда бўлиши металл хоссаларига таъсир қилади. Масалан, қалай кристаллари ис-
сикликни бир йўналишда яхши, иккинчи йўналишда ёмон
ўтказилади. Ташқи шароит (температура ва босим) ўзгарганда
баъзи металлларнинг кристалл панжаралари қайта қурилади,
бир шаклдан бошқа шаклга ўтади; улар ҳатто аллотропик
шакл қурилишларини ҳам ўзгартириб юборади.

VIII.7. МЕТАЛЛАРНИНГ МАГНИТ ХОССАЛАРИ

Баъзи металллар **диаманит** (магнит майдондан ита-
риладиган) ва баъзи металллар **парамагнит** (магнит май-
донига тортиладиган) бўладилар. Диаманит металллар жум-
ласига мис, кумуш, олтин, рух, кадмий, симоб ва цирко-
ний киради.

Парамагнит металллар жумласига эса скандий, иттрий,
лантан, титан, ванадий, ниобий, тантал, хром, молиб-
ден, вольфрам, марганец, рений, рутений, родий, пал-
ладий, осмий, иридий ва платина киради.

Темир, кобальт, никель ферромагнит металллар бўлиб,
улар магнитга кучли сезгирлик намоён қилади.

Валент қобикчасида тоқ электронлари бўлмаган метал-
лар диаманит, тоқ электронга эга бўлган металлларда па-
рамагнит хусусият қузатилади.

VIII.8. МЕТАЛЛАРНИНГ КИМӨВИЙ ХОССАЛАРИ

Металлар учун кимөвий жараёнда фақат мусбат оксид-
ланиш даражасини намоён қилиш хосдир. Барча метал-
ларнинг биринчи электронини тортиб олиш учун ионла-
ниш потенциали металлмасларникига қараганда анча паст,
уларнинг электронга мойиллиги ҳам жуда кичик ва шу
сабабли улар кимөвий жараёнларда **электрон донор-
лик** хоссаларини намоёиш қиладилар, улар учун фақат
мусбат оксидланиш даражасигина намоёндир.

Металларнинг нисбий электрманфийликлари металл-
масларникидан кичик бўлгани сабабли мураккаб заррача-
ларда (мураккаб анионларда, масалан, MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ ёки
ацидокомплексларда, масалан, $[Fe(CN)_6]^{3+}$ мусбат заряд
маркази бўлади. Фақат оралик металл ва металлмаслар
оралиғига хос хусусиятларга эга бўлган чегара элементла-
ри (масалан, Sn, Sb, Po ва шуларга ўхшашлар) расман

Купчилик металллар оддий шароитда ҳаво кислороди билан реакцияга киришиб оксидларни, баъзилари (ишқорий металллар, литийдан ташқари) эса пероксидлар ҳам ҳосил қилади. Металллар юзасидаги оксид қаватнинг турғунлиги унинг моляр ҳажмининг металл моляр ҳажмига нисбати ($Y_{\text{окс}}:Y_{\text{м}}$) катталигига боғлиқ. Агар бу нисбат 1 дан катта бўлса, оксид парда мустаҳкам бўлиб, ички қаватларни оксидланишдан сақлай олади (масалан, Al, Ti, Cr), акс ҳолда металл оксиди ҳимоя хусусиятига эга бўлмайди.

Баъзи металллар водород, азот (литий оддий шароитда, магний, цирконий, гафний, титан — фақат қизидирилганда), галогенлар, халькогенлар билан осон (баъзилари қизидирилганда) реакцияга киришадилар.

Стандарт электрод потенциали $-0,413$ В дан манфийроқ бўлган металллар сув таркибидан водородни сиқиб чиқаради. Гидросокомплекслари сувда яхши эрийдиган металллар ишқор ҳосил қиладилар. Электрокимёвий кучланиш қаторида водородгача бўлган металллар кислоталар (оксидловчи хоссага эга бўлмаган — HCl, H₂SO₄) таъсирида оксидланади, кўпинча анион ҳолидаги комплексларнинг ҳосил бўлиши бунга ёрдам беради.

Суюлтирилган нитрат кислота кўпчилик металлларни эритади. Паст валентли бирикмаларнинг катион ҳолатидаги бирикмалари, юқори оксидланиш даражасига эга бўлган металлларнинг анион комплекслари (масалан, Re — ReO₄⁻) ҳолига ўтказилади.

Баъзи металллар суюлтирилган нитрат кислотада яхши эриб катион комплекс ҳосил қилса ҳам, концентрланган нитрат кислота уларни пассив ҳолатга ўтказилади (Fe, Al, Cr).

Пассив металллар (Au, Pt) ни эритиш учун кучли оксидловчи HNO₃ дан ташқари шу металлларнинг сувда яхши эрийдиган ацидокомплекслар (ёки бошқа ҳосилалар) ҳосил қилувчи лиганд аралашмаси бўлган аралашма «з а р с у в и» (HNO₃+HCl) ёки бошқа системалар (HNO₃+KF, селенат кислота) бўлиши керак.

Ҳар бир металлга тавсиф берувчи бирикмалар орасида уларнинг оксидлари ва гидроксидлари алоҳида аҳамият касб этади. Бош группачалардаги элементларнинг металллик хоссалари юқоридан пастга тушиш тартибида ортиб боради, улар оксидларида ҳам асослик хусусияти ортади, ўзларига

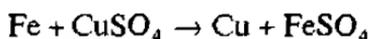
ҳос ҳоселар ҳам ҳосил қиладилар. Кўшимча группача элементларида (I—III группалардан ташқари) эса бу қонуннинг тескари тартибда ўзгаради. *d*- ва *f*-элементларнинг ҳар бирида оксидланиш даражаси ортиб бориши тартибда оксидларнинг асос → амфотер → кислота хусусиятларига ўтishi кузатилади.

Металл ионларининг радиуси қанча катта ва заряди кичик бўлса, металл гидроксидининг асослик хоссаси шунча кучли бўлади ва аксинча.

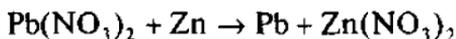
Элементларнинг гидратларида кўзга ташланадиган ҳолатлардан баъзиларига қисқача тўхталиб ўтамиз: асослик хоссалари юқори бўлган металлларнинг гидроксидлари сувли эритмаларда фақат гидратланган шаклда — **аквакомплекслар** катиони ҳолида бўлади. Агар катион шряди катта бўлса (**оралиқ металллар**) эритмада аквакомплекслардан ташқари **оксо-катионлар** (масалан, **ванадил, уранил, титанил** ва ҳоказо) ҳолида, *p*-элементларда эса **ил-катионлар** (масалан, тионил SO_2^{2+} , сульфурил SO_2^{2+} , антимонил SbO^+ , висмутил BiO^+) ҳолида мавжуд бўлади.

Металлларнинг кучланишлар қатори.

Ҳар қандай актив металл ўзидан кўра пассивроқ металлни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради. Масалан, темир ўзига қараганда пассив бўлган мисни унинг тузлари таркибидан сиқиб чиқаради:



Шунингдек, агар кўрғошин эритмасига рух метали туширилса, кўрғошин рухга қараганда пассив бўлгани учун рух кўрғошинни унинг тузи таркибидан сиқиб чиқаради:

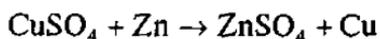


Металлларнинг бу хоссасига асосланиб, металлларни Бекетов қуйидаги қаторга жойлаган:

Li, K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, H₂, Cu, Ag, Hg, Au Бу қаторда чапдан ўнгга томон металлнинг пассивлиги ортади; аксинча ўнгдан чапга ўтганда металлнинг бу хусусияти камаяди. Бу қатор металлларнинг **кучланишлар қатори** деб аталади. Бу қаторда турувчи металллар иштирокида гальваник элемент ясаасак, актив металл манфий кутб (анод) ва нодир металл мусбат кутб (катод) вазифасини бажаради. Масалан, CuSO_4 эрит-

масига мисни, $ZnSO_4$ эритмасига туширилган рух билан бирлаштириб Якоби элементини ҳосил қилсак, Cu - мусбат, Zn -манфий қутбли бўлади.

Электронлар рухдан чиқиб, ташқи занжир орқали мисга боради ва эритмадаги Cu^{2+} ионлари билан бирикиб мис атомларини ҳосил қилади. Катодда мис чўкади, анодда эриган рух SO_4^{2-} ионлари билан бирикади. Якоби элементида қуйидаги кимёвий реакция боради:



Унинг ҳисобига электр энергияси ҳосил бўлади. Бундай реакцияларнинг ҳаммасида ҳам пассивлик хоссаси катта бўлган металл иони қайтарилади: бу металл катод вазифасини ўтайди, яъни электронлар қабул қилади. Актив металл оксидланади, бинобарин ўздан электрон бериб, анод вазифасини ўтайди.

VIII.9. МЕТАЛЛАРНИНГ СТАНДАРТ ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛЛАРИ

Металларнинг активлигини тавсифлаш учун уларнинг стандарт (нормал) **электрод потенциаллари** қийматларидан фойдаланилади. Агар бирор металл сувга ёки таркибида шу металл иони бўлган эритмага туширилса, металл билан суюқлик чегарасида электрод потенциал ҳосил бўлади; унинг сабаби металл ионлари сувнинг қутбли молекулаларига тортилиб, металлдан эритмага ўтабошлашидир:



Бу ерда Me металл, Me^{n+} — металл иони. Бунинг натижасида мусбат ионларнинг бир қисмини йўқотган металл ортиқча электронларга эга бўлиб қолади-да, манфий зарядланади, металл юзасидаги эритма қавати эса мусбат зарядланади. Металлдан эритмага ўтган мусбат ионлар манфий зарядланган металлга тортилади ва металл сирти яқинига жойланиб, **қўш электр қават** ҳосил қилади. Бунинг натижасида металл билан эритма орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади; бу қиймат **металлнинг электрод потенциалли** деб аталади.

Металлнинг электрод потенциали — E эритмадаги металл ионлари концентрациясига ва температурага боғлиқ. Бу боғланиш Нернст формуласи билан ифодаланади:

$$E = E_0 + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \lg C$$

Бу формулада R — газ доимийси ($8,31 \text{ Ж} \cdot \text{градус}^{-1} \text{ моль}^{-1}$). T — мутлақ шкаладаги температура, C — эритма концентрацияси, F — Фарадей сони (96500 кулон), n — металлнинг бир атоми берадиган электронлар сони. 20°C учун Нернст формуласи қуйидаги шаклни олади:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg C$$

Агар $C=1$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ га тенг бўлса, $E=E_0$ бўлади. Демак, металл ионлари концентрацияси 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ га тенг бўлган металл тузи эритмасига ўша металл туширилса, металлнинг электрод потенциали E_0 га тенг бўлади, E_0 — металлнинг нормал ёки стандарт электрод потенциали деб юритилади.

Ҳар қайси металлнинг стандарт электрод потенциали маълум температурада маълум қийматга эга. Металлнинг стандарт электрод потенциални ўлчаш учун ўша металл ўз тузининг 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ эритмасига туширилади ва потенциални маълум бўлган иккинчи электрод билан бирлаштирилиб, бу икки электроддан гальваник элемент ясалади. Ҳосил қилинган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (ЭЮК) ўлчанади. Сўнгра унинг қийматидан фойдаланиб, номаълум стандарт электрод потенциал ҳисобланади, чунки гальваник элементнинг электр юритувчи кучи мусбат ва манфий электрод потенциаллар айирмасига тенг:

$$E = E_1 - E_2$$

Бу ерда; E — гальваник элементнинг ЭЮК қиймати, E_1 — мусбат электрод потенциали, E_2 — манфий электрод потенциали.

Нормал электрод потенциалларни ўлчашда стандарт водород электрод потенциали шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинади.

Стандарт водород электрод тайёрлаш учун H_2SO_4 нинг таркибида 1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ водород ионлари бор эритмага сирти платина кукуни билан қопланган платина электрод туширилиб, унга $101,325$ кПа босимда водород газы юбориб турилади.

Платинага ютилган водород ионлари худди металл электродлар каби эритмага ўтади:

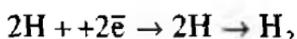


Шунинг учун водород билан тўйинган платинани водород электрод деб қабул қилиш мумкин. Водород электрод учун Нернст формуласи қуйидагича ёзилади:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{1} \lg [\text{H}^+]$$

Агар $[\text{H}^+] = 1$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$ бўлса, $E=E_0=0$ дир.

тайёрланганлигига боғлиқ бўлади. Умуман, металл ўз электронларини қанча осон берса, унинг ионлари шунча қийин нейтралланади. Шу сабабдан, металлларнинг кучланишлар қаторида водороддан чапда турган К, Na, Ca, Mg ва Al металлларининг бирикмалари электролиз қилинганда катодда газ ҳолатидаги водород ажралиб чиқади:



чунки бу металлларнинг стандарт электрод потенциаллари билан водороднинг стандарт электрод потенциали орасида катта фарқ бор. Водород ажралиб чиққан сари эритмадаги сувнинг янги молекулалари диссоциланаверади, бунинг натижасида катод яқинида гидроксил ионлари тўпланиб, эритма ишқорий муҳитга эга бўлади. Шу сабабли, ош тузи эритмаси электролиз қилинганда катод яқинида NaOH ҳосил бўлади. Натрийга нисбатан инерт бўлган электродларда (масалан, платинада) аввал натрийнинг зарядсизланиши мумкин эмас. Аввал водород ажралиб чиқади. Лекин катод натрийга нисбатан индеферент бўлмаса, катодда натрий ажралиб чиқа олади, масалан, ош тузи эритмасини электролиз қилишда катод сифатида симоб электрод ишлатилса, катодда натрий амалгамаси (натрий металининг симобдаги эритмаси) ҳосил бўлади.

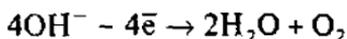
Металлларнинг кучланишлар қаторида рух билан водород орасидаги металл бирикмаларининг электролизи жуда ажойиб боради. Масалан, рух хлорид эритмаси электролиз қилинганда, назарий жиҳатдан олганда, рух ажралиб чиқмаслиги лозим, чунки рухнинг стандарт потенциали $E_0 = -0,76$ В. Ваҳоланки, катодда рух ажралиб чиқади. Бунинг сабаби шундаки, рух электродда водород ажралиб чиқиши қийинлашади.

Темир, никель бирикмаларининг электролизида ҳам, шу ҳодиса юз беради. Бу ҳолатни **ўта кучланиш** ҳодисаси деб аталади.

Агар электролиз жараёни индиферент (электролиз жараёнига бефарқ) электрод, масалан, графит, платина, олтин каби металллар иштирокида олиб борилса рух билан мис оралиғидаги металл тузлари электролиз қилинганда катодда тегишли металл ва водород газ и ажралиб чиқади. Уларнинг миқдорлари туз эритмасининг концентрацияси, температура ва бошқа ҳолатларга қараб ўзгариши мумкин.

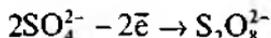
Маълумки, манфий ионлар, шу жумладан, гидроксид ионлари ҳам анод томон ҳаракат қилади. Агар манфий ион

таркибида кислород бўлса, яъни анион кислородли кислота қолдиғи бўлса (масалан, NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ва ҳоказо), электролиз вақтида анодда кислород газы ажралиб чиқади. Бунинг сабаби гидроксил ионларининг зарядсизланишидир:



Гидроксид ионлари парчаланган сари сувнинг янги-янги молекулалари диссоциланаверади; натижада анод яқинида водород ионларининг концентрацияси ортиб кетади.

Лекин таркибида кислород бўлмаган анионлар (масалан, Cl^- , Br^- , S^{2-}) электролиз вақтида уз зарядини йўқотиб, эркин ҳолда (хлор, бром, олтингургурт ҳолида) ажралиб чиқади. Баъзан электролиз жуда мураккаб боради. Масалан, сульфат кислотанинг концентранган эритмалари электролиз қилинганда, анодда кислород ажралиб чиқмасдан, балки мураккаб таркибли персульфат кислота $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ҳосил бўлади:

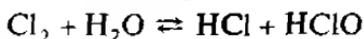
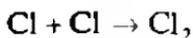
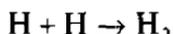


Электролиз вақтида бирламчи ва иккиламчи жараёнлар боради. Электр токи таъсирида ионларнинг электрон бириктириб олиш ёки электрон бериш ҳодисаси бирламчи жараёндир. Лекин кўпинча, бирламчи жараён натижасида ҳосил бўлган нейтрал заррачалар иккиламчи жараёнга, яъни кимёвий жараёнга учрайди. Масалан, HCl эритмасининг электролизида қуйидаги бирламчи ва иккиламчи жараёнлар содир бўлади:

Бирламчи жараён



Иккиламчи жараён



Электролиз вақтида содир бўладиган иккиламчи жараёнлар турли моддаларни электрокимёвий усул билан олишда, металлларни занглашдан сақлаш учун зангламас металл билан гальваник усулда қоплашда (никеллаш, кадмий-

лаш ва ҳоказо) катта аҳамиятга эга: масалан, катод сифатида сиртига никель юритилиши керак бўлган жисм, анод сифатида эса никель металл олиниб NiSO_4 эритмаси электролиз қилинса, катодда никель ажралиб чиққанлигидан катод сирти никель билан қопланади, анод эса эриб NiSO_4 га айланади. Натижада эритмадаги NiSO_4 нинг миқдори ўзгармай қолади.

Изоҳ этилган ҳолат электролиз жараёнидан металлларни эрувчан аноддаги қўшимчалардан тозалаш (рафинацилаш), катод вазифасини бажарадиган металл буюм юзасини ялтироқ ёки коррозиядан сақлаш хусусиятига эга бўлган металл пардаси билан қоплаш мақсадларида кенг ишлатилади.

VIII.11. ЭЛЕКТРОЛИЗ ҚОНУНЛАРИ

Электр энергияси таъсирида вужудга келадиган кимёвий жараёнлар унуми билан электр токи ўртасида миқдорий боғланиш борлигини дастлаб 1836 йилда инглиз олими М. Фарадей аниқлади. М. Фарадей фанга электрод, анод, катод, анион, электролит, электролиз тушунчаларини киритди. Бу атамалар ҳозирга қадар қўлланилади. Фарадей ўз тажрибаларини бажаришда бир неча гальваник элементни кетма-кет улаб, батарея ҳосил қилди; электролиз қилишда ана шу батареядан электр манбаи сифатида фойдаланди. У ўз текширишлари натижасида қуйидаги электролиз қонунларини кашф этди:

1. Фарадейнинг 1-қонуни. *Электролиз вақтида электродда ажралиб чиқадиган модданинг миқдори эритмадан ўтган электр оқими миқдорига тўғри пропорционал бўлади.*

Агар электродда ажралиб чиққан модданинг масса миқдорини m , электр оқими миқдорини Q билан, ток кучини i , вақтни τ билан ишораласак, Фарадейнинг 1-қонуни қуйидагича ёзилади:

$$m = KQ = K \cdot i \cdot \tau$$

бу ерда, K — аини элементнинг электрохимёвий эквиваленти, яъни эритма орқали 1 кулон электр оқими ўтганда ажралиб чиқадиган модда массаси.

2. Фарадейнинг 2-қонуни. *Агар бир неча электролит эритмалари орқали бир хил миқдорда кетма-кет уланган ҳолда электр оқими ўтказилса, электродларда ажралиб чиқадиган*

моддаларнинг масса миқдорлари ўша моддаларнинг кимёвий эквивалентларига пропорционал бўлади.

Бир идишга AgNO_3 , иккинчи идишга HCl , учинчи идишга CuSO_4 , тўртинчисига FeCl_2 эритмалари солиниб, ҳар қайси идишга бир хил моддадан ясалган ва бир хил катталикдаги икки электрод туширилиб, барча электродлар бир-бири билан кетма-кет уланиб электродларга доимий электр оқими берилса, система орқали 96500 кулон ёки 26,8 ампер-соат электр оқими ўтганда биринчи идишда 108 г кумуш ва 8 г кислород, иккинчи идишда 1 г водород ва 35,46 г хлор, учинчи идишда 31,8 г мис ва 8 г кислород, тўртинчи идишда эса 18,66 г темир ва 35,46 г хлор ажралиб чиқади. Фарадейнинг 2-қонуни:

$$K = \frac{1}{96500} \cdot \mathcal{E}$$

формула билан ифодаланади. Унинг биринчи ва иккинчи қонунлари учун:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500}$$

ифода келиб чиқади. Бу ерда, \mathcal{E} — модданинг кимёвий эквиваленти. Электролиз вақтида асосий жараёндан ташқари турли қўшимча ҳодисалар ҳам содир бўлиши сабабли маълум миқдор электр оқими берилганда электродларда ажралиб чиқадиган модда массалари Фарадей қонунлари билан ҳисобланадиган миқдордан камроқ бўлади. Шунга қўра, «электролиз унуми» ёки «электр оқимига нисбатан унум» (η) деган тушунча киритилган:

$$\eta = \frac{m_a}{m_n} \cdot 100\%$$

бу ерда: m_a — амалда ажралиб чиққан модда массаси, m_n — назарий ҳисобланган масса, яъни:

$$m = \frac{\mathcal{E} \cdot i \cdot t}{96500}$$

Бинобарин:

$$\eta = \frac{m_a \cdot 96500}{i \cdot t \cdot \mathcal{E}} \cdot 100\% \text{ га эга бўламиз.}$$

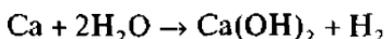
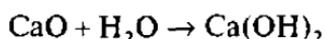
VIII.12. МЕТАЛЛАРНИНГ СУВГА ТАЪСИРИ

Биринчи қарашда Н.Н. Бекетовнинг активлик қаторида водороддан чапга жойлашган барча металллар сувдан водородни сиқиб чиқаради, деган хулосага келиш мумкин. Агар нейтрал сувда водород ионлари концентрацияси $[H^+] = 10^{-7}$ моль·л⁻¹ лигини назарга олсак, юқоридаги хулосани бошқачароқ таърифлашга тўғри келади. Чунки тоза сувга платина электрод туширилса, ҳосил бўладиган потенциал қиймати Нернст формуласига мувофиқ:

$$E = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = -0,41 \text{ В}$$

га тенг бўлади.

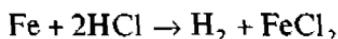
Демак, металлларнинг активлик қаторида қадмийдан чапга жойлашган металларгина сувдан водородни сиқиб чиқара олади. Амалда металллар сув билан реакцияга киришишидан аввал металлнинг сирти оксид пардадан озод бўлиши керак, бундай пардани баъзан сувнинг ўзи йўқотади. Масалан, сувга кальций металл ташланганида қуйидаги икки реакция боради:



Темир ва рух металлари сиртидаги оксид пардани одатдаги температурада сув йўқота олмайди. Шунинг учун бу металллар фақат сув буғи билан реакцияга кириша олади. Ишқорий ва ишқорий-ер металллар одатдаги температурадаёқ сувдан водород чиқаради.

VIII.13. МЕТАЛЛАРГА КИСЛОТАЛАРНИНГ ТАЪСИРИ

Металлларнинг активлик қаторида водороддан чапда жойлашган барча металллар кислоталардан водородни сиқиб чиқара олади. Масалан:



Баъзан металл сиртидаги оксид парда металлларнинг кислотата эришига ёрдам беради. Масалан, мис сиртидаги оксид CuO хлорид кислотата эриганидан кейин металл яна ҳаво кислотоди таъсирида оксидланади, ҳосил бўлган оксид яна HCl да эрийди:



Шундай қилиб, мис HCl да эришни давом эттираверади. Бу реакциянинг тезлиги шунчалик секин бўлиши сабабли уни қисқа вақт давомида сезиб бўлмайди.

Металлларнинг активлик қаторида водороддан ўннга қойлашган металллар водород галогенидлар билан реакцияга киришиб, чўкмалар ҳосил қилади, масалан:



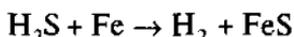
AgJ нинг тўйинган эритмасида кумуш ионлари концентрацияси 10^{-16} моль·л⁻¹ бўлгани учун, кумушнинг электрод потенциали:

$$E = 0,8 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-16} = -0,144 \text{ В дир.}$$

Демак, бундай шароитда кумуш металлларнинг активлик қаторида водороддан бир оз чапга жойланади, шунинг учун HJ дан водородни сиқиб чиқара олади. Водород алогенидлардан фторид кислота металллар билан анча суст таъсирлашади. Сульфид кислота аввал сиртидаги оксид билан реакцияга киришади:

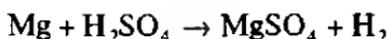


ўнгра темирнинг ўзига таъсир этади:



Шунинг учун таркибида H₂S бўлган сув таъсирида буғ қозонлари ва найларда металлнинг емирилиб ишдан чиқиши кузатилади.

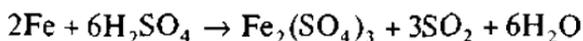
Металларга сульфат кислота таъсирида ҳосил бўладиган моддаларнинг таркиби айни металлнинг активлигига, кислота концентрациясига ва температурага боғлиқ. Суолтирилган сульфат кислота фақат водороддан актив бўлган металллар билан реакцияга киришиб, ўша металлнинг сульфат тузи ва водородни ҳосил қилади. Масалан:



Концентранган сульфат кислота актив (ишқорий ва ишқорий-ер) металллар билан шиддатли равишда реакцияга киришиб, металлнинг сульфат тузи, водород сульфид ва бошқа моддалар ҳосил қилади. Концентранган сульфат кислота совуқда Fe, Cr, Ni, Al каби металлларни пассивтайди, яъни металл сиртида металлни сульфат кислота ва

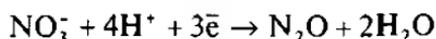
бошқа суюлтирилган кислоталар таъсиридан химоя қиладиган парда ҳосил бўлади ва натижада металлнинг ўзи пассив бўлиб қолади. Масалан, пассивланган темир ҳатто мис сульфат эритмасидан мисни ҳам сиқиб чиқара олмайди.

Қайноқ концентранган H_2SO_4 барча металллар билан (ҳатто Au ва Pt билан) реакцияга киришади. Ўзгарувчан валентли металллар концентранган H_2SO_4 да эритилса, бу металлнинг юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бирикмалари ҳосил бўлади. Масалан:



Рух, алюминий ва магний қайноқ H_2SO_4 билан реакцияга киришганида, бу металлларнинг сульфатларидан ташқари H_2S ва SO_2 лар ҳосил бўлади.

HNO_3 металллар билан реакцияга киришганида ҳеч қачон водород ажралиб чиқмайди. Бунинг сабаби нимада? Текширишларнинг кўрсатишича металл заррачалари NO_3^- ва H^+ ионлари билан тўқнашганида, у NO_3^- ионларига электронлар беради:



Металларга HNO_3 таъсир эттирилганда ҳосил бўладиган маҳсулотларнинг таркиби металлнинг активлигига, кислота концентрациясига ва температурага боғлиқ. Нитрат кислота актив металллар таъсирида N_2O га айланади; масалан:



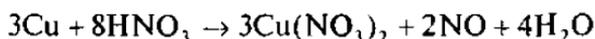
Суюлтирилган нитрат кислота магний, кальций ва бошқа актив металллар билан реакцияга киришганда ўша металлнинг нитрат тузи ва аммоний нитрат ҳосил бўлади, масалан:



Концентранган HNO_3 пассив металллар билан реакцияга киришганда нитрат тузидан ташқари NO_2 ҳам ҳосил бўлади, масалан:



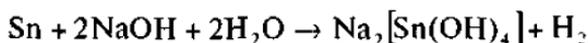
Суюлтирилган HNO_3 пассив металллар билан реакцияга киришганда NO ҳосил бўлади, масалан:



Ўзгарувчан валентли металллар HNO_3 билан реакцияга киришганда ҳамма вақт металллар ўзининг максимал оксидланиш даражасига эришади.

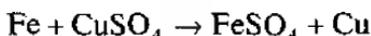
VIII.14. МЕТАЛЛАРНИНГ АСОСЛАР БИЛАН РЕАКЦИЯСИ

Активлик қаторида водороддан чапда турадиган металлларнинг баъзилари ишқор эритмаларидан водород ажратиб чиқара олади (бунинг зарурий шарти — металл сиртидаги оксид парда ишқорда эрувчан бўлиши лозим). Амалда ишқорлар билан реакцияга киришадиган металллар Al , Be , Zn , Sn , Pb лардир. Масалан:



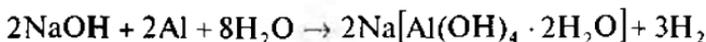
VIII.15. МЕТАЛЛАР БИЛАН ТУЗЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ҲАВРО ТАЪСИРИ

Актив металл ўздан кўра пассив металлни унинг тузи эритмасидан сиқиб чиқаради. Масалан:



Бу жараён оксидланиш-қайтарилиш реакциясидир. Металлларнинг стандарт электрод потенциаллари орасидаги айирма қанча катта бўлса, бу реакциялар шунча катта тезлик билан содир бўлади. Баъзан актив металл эритмадаги тузнинг гидролиз маҳсулотлари билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради.

Масалан, агар сода эритмасига алюминий кукуни қўшилса, водород ажралиб чиқади, чунки соданинг гидролиз маҳсулоти NaOH билан Al орасида қуйидаги реакция боради:



VIII.16. МЕТАЛЛАР КОРРОЗИЯСИ

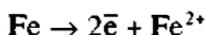
Кўпчилик металллар ҳаво, сув, кислота, ишқор ва тузларнинг эритмалари таъсирида емирилади. Бу ҳодиса **коррозия** дейилади (лотинча *corrodere* — емирилиш сўздан келиб чиққан). Коррозия ўзининг физик-кимёвий тавси-

фи жиҳатидан икки хил бўлади: кимёвий ва электрокимёвий коррозия.

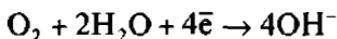
Коррозиянинг қайси турини содир бўлиши металлни қуршаб турган ташқи муҳитга боғлиқ. Металлга қуруқ газлар (масалан: кислород, сульфид ангидрид, водород сульфид, галогенлар, карбонат ангидрид ва ҳ.к.), электролит бўлмаган суюқликлар таъсир этганда **кимёвий коррозия** содир бўлади. Бу ҳодиса айниқса юқори температура шароитида кўп учрайди. Шунинг учун **Ж** металлнинг **газ коррозияси** деб ҳам аталади. Газ коррозияси, айниқса, металлургияга катта зарар келтиради. Темир ва пўлат буюмларни газ коррозиясидан сақлаш учун уларнинг сирти алюминий билан қопланади.

Суюқ ёқилғилар таъсирида вужудга келадиган коррозия ҳам кимёвий коррозия жумласига киради. Суюқ ёқилғининг асосий таркибий қисмлари металлларни коррозиялантирмайди, лекин нефть ва сурков мойлари таркибидаги олтингугурт, водород сульфид ва таркибида олтингугурт бўлган органик моддаларнинг металлларга таъсири натижасида вужудга келади. Сувсиз шароитдагина бу таъсир намоён бўлади. Сувда эса электрокимёвий коррозияга айланади.

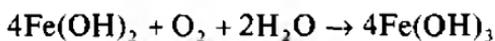
Соф кимёвий коррозия нисбатан кам учрайди. Металлар, асосан, электрокимёвий коррозия туфайли емирилади. Электрокимёвий коррозия металлда маҳаллий гальваник элементчаларнинг ҳосил бўлиши натижасида вужудга келади. Бундай гальваник элементларнинг ҳосил бўлишига сабаб: 1) кўп металл таркибида қўшимча ҳолида бошқа металлларнинг бўлиши, 2) металлнинг ҳамма вақт сув, ҳаво ва электролитлар қуршовида туришидир. Масалан, нам ҳавода темирга мис бўлакчаси тегиб турсин. Бунда гальваник элемент ҳосил бўлади (темир — анод, мис — катод вазифасини ўтайди). Темир электронлар бериб оксидланади:



Бу электронлар катод сиртида ҳаво кислородини қайтаради:



Fe^{2+} ионлари OH^- ионлари билан бирикиб, $Fe(OH)_2$ ни ҳосил қилади, $Fe(OH)_2$ эса ҳаво кислороди ва нам таъсиридан $Fe(OH)_3$ га айланади:



Натижада темир коррозияга учрайди. Агар водород ионлари мўл бўлса, темирдан чиққан электронлар ҳаводаги кислородни қайтармасдан, водород ионларини қайтаради:



Бу ҳолда ҳам темир оксидланаверади.

Энди пўлатнинг коррозияланишини кўриб чиқамиз. Нам ҳавода пўлатда ҳам гальваник элементлар мавжуд бўлади, чунки пўлатда ҳамма вақт цементит Fe_3C қўшимчаси бўлади. Пўлат электролит эритмаси қуршовида бўлганида, темир анод ва цементит эса катод вазифасини ўтайди. Бундай гальваник элемент ишлаганида электронлар темирдан Fe_3C га томон ҳаракат қилади ва унинг сиртидаги кислород билан сувни OH^- ионларига айлантиради: H^+ ионлари эса H_2 га қадар қайтарилади. Пўлат таркибидаги темир OH^- ионлар билан бирикиб, $Fe(OH)_2$ га, сўнгра кислород ва нам таъсирида $Fe(OH)_3$ га айланади. Натижада пўлат коррозияланади.

Темир қалайга тегиб турса, коррозия темир мисга тегиб тургандагига қараганда сустроқ содир бўлади, темир рухга тегиб турса ҳеч зангламайди, чунки темир рухга қараганда пассивроқ металлдир: электролитлар иштирокида рух билан темир ҳосил қилган гальваник элементда рух — анод, темир — катод вазифасини бажаради. Рух сиртидан Zn^{2+} ионлар ажралиб чиқади. Улар эритмадаги OH^- ионлари билан бирикиб $Zn(OH)_2$ га айланади.

VIII.16.1. Металларни коррозиядан сақлаш

Металларни коррозиядан сақлаш учун бир қанча тадбирлар қўрилади:

1) металл сиртини бошқа металл билан қоплаш. Бу мақсадда ишлатиладиган металлнинг стандарт электрод потенциали металлнинг активлик қаторида коррозиядан сақланиши керак бўлган металлникига қараганда манфий қийматга эга бўлиши лозим. Масалан, темирни рух билан қоплаш (анод қоплаш) ниҳоятда катта фойда келтиради,

чунки темир буюм унинг сиртини қоплаган рухнинг ҳаммаси тугамагунча емирилмайди.

Темирни қалай билан қоплаганимизда **катод қопламага** эга бўламиз, чунки қопловчи металл қопланувчи металлга қараганда пассивроқ. Катод қопламанинг бирор жойи кўчса, ҳимоя қилинувчи металл, яъни темир жуда тез ишдан чиқади;

2) металлни металл бўлмаган моддалар билан қоплаш. Металларнинг сиртини лак, бўёқ, резина, тез қуримайдиган минерал мойлар (солидол, техник вазелин) билан қоплаш, эмал билан қоплаш ва ҳоказолар металлни коррозиядан сақлайди;

3) металлларга турли қўшимчалар киритиш. Одатдаги пўлатга 0,2—0,5% мис қўшиш билан пўлатнинг коррозияга нисбатан мустаҳкамлигини оддий шароитдагига қараганда 1,5—2 марта ошириш мумкин. Зангламайдиган пўлат таркибида 12% га қадар хром бўлади. Бу хром пассив ҳолатда бўлиб, пўлатнинг коррозияга қаршилигини кучайтиради. Пўлатга никель ва молибден қўшилганида унинг коррозияга чидамлилиги янада ортади. Таркибида 18% хром ва 8% никель бўлган пўлат ҳеч зангламайди;

4) металл сиртини кимёвий бирикмалар билан қоплаш. Махсус кимёвий амаллар ўтказиб, металл сиртини коррозияга чидамли бирикмалар пардаси билан қоплаш мумкин. Бундай пардалар — оксидли, фосфатли, хроматли ва ҳоказо пардалар номи билан аталади, улар бир неча синфга бўлинади. Металл сиртида коррозияга чидамли оксид парда ҳосил қилиш жараёни **оксидирлаш** дейилади. Металл буюмни оксидирлашнинг уч усули мавжуд:

1) металл буюм сирти юқори температурада органик моддалар билан оксидлантирилади («қорайтирилади», «кўкартирилади» ва ҳоказо);

2) металл буюм оксидловчи моддалар иштирокида (MnO_2 ; $NaNO_3$; $K_2Cr_2O_7$ каби) концентранган ишқор эритмаси билан суюқликнинг қайнаш температурасигача қиздирилади;

3) металл буюмни бирор электролит эритмасида анод қутбга жойлаб электролиз ўтказилади; бу жараён **анодирлаш** дейилади.

Пўлат буюмларни оксидирлаш натижасида ҳосил бўладиган ҳимоя парда асосан темирнинг магнитли оксиди Fe_3O_4 дан иборат бўлади, у ниҳоятда зичдир.

Металл буюм сиртида фосфатли ҳимоя пардалар ҳосил қилиши учун буюмга фосфат кислотанинг темирли ёки марганецли тузларининг қайноқ эритмаси билан ишлов бериллади. Натижада металлнинг сирти жуда пухта ва сувда эримайдиган фосфат парда билан қопланади.

VIII.16.2. Коррозиянинг активаторлари ва ингибиторлари

Коррозия жараёнининг тезлигига эритмаларда бор ионлар, яъни H^+ ва OH^- ионлари концентрацияси, эритманинг рН қиймати катта таъсир этади. Масалан, эритмада H^+ ионлари концентрацияси ортса, коррозия кучаяди. OH^- ионлари концентрациясининг ортиши темирнинг занглашини сусайтиради, лекин гидроксидлари амфотер хоссага эга бўлган металллар (Zn , Al , Pb) нинг коррозияси ортганда тезлашади.

Коррозияни тезлатувчи моддалар **коррозион активаторлар** деб аталади. Буларга фторидлар, хлоридлар, сульфатлар, нитратлар, қисман бромид ва йодидлар киради. Денгиз сувида хлоридлар кўп бўлгани учун металллар бу сувда кўл сувидагига қараганда тезроқ занглайди.

Коррозион муҳитга қўшилганида металлларнинг коррозиясини сусайтирадиган моддалар **коррозион ингибиторлар** деб аталади (лотинча *inhibeo* — тўхтатиш сўзидан олинган). Улар жумласига аминлар, мочевино, тиомочевина, сульфидлар, альдегидлар хроматлар, фосфатлар, нитритлар, силикатлар ва ҳоказолар киради. Масалан, темир ёки пўлат туширилган сувга 0,3—0,4% Na_2CrO_4 қўшилса, коррозия тезлиги сезиларли даражада пасаяди. Сувга гексаметафосфат ($NaPO_3$)₆, $NaNO_2$ ҳамда Na_2SiO_3 лар қўшилганида ҳам темир ва пўлатнинг коррозия тезлиги камаяди. Агар сувга Na_2SiO_3 билан $Na[SiF_6]$ қўшилса, алюминийнинг коррозия тезлиги жуда пасайиб кетади.

Айниқса, кислотали муҳитда металлларни коррозиядан сақлаш учун ингибиторлар катта аҳамиятга эга. Бундай муҳитда металлларнинг ингибиторлар иштирокида коррозиядан сақланиш сабаби шундаки, ингибитор фақат металл сиртига ютилиб, занг сиртини қопламайди. Юпқа ингибитор қавати билан қопланган металл сиртига кислоталар таъсир эта олмайди. Шунинг учун коррозион ингибиторлар кенг қўламда қўлланилмоқда.

VIII.17. МЕТАЛЛ ҚОТИШМАЛАР

Суюқ ҳолатдаги икки металл бир-бирига қўшилса, ўзаро аралашиб суюқ гомоген фаза ҳосил қилади. Куп металллар шулар жумласига киради. Баъзи металлларгина суюқ ҳолатда бир-бири билан аралашмайди. Масалан, суюқ темирга суюқ қўрғошин қўшилса, улар ўзаро аралашмасдан, фақат иккита суюқ қават ҳосил қилади; пастки қаватда қўрғошин ва устки қаватда темир бўлади. Баъзан икки суюқ металл маълум масса нисбатлари чегарасидагина ўзаро аралашмайди, лекин бу чегарадан ташқари аралашаверади. Масалан, мис билан қўрғошинда шундай ҳол юз беради.

Икки ёки бир неча металлдан иборат суюқ аралашма қотганида анча мураккаб тузилишга эга бўлган қаттиқ қотишма ҳосил бўлади. Барча қотишмаларни қуйидаги тўртта синфга бўлиш мумкин:

1) металллар ўзаро қаттиқ ҳолатда эримайди, суюқ ҳолатда эрийди, буларни **эвтектик қотишма** ҳосил қиладиган системалар дейилади;

2) металллар ўзаро кимёвий бирикмалар ҳосил қилади;

3) металллар бир-бирида суюқ ҳолатда ҳам, қаттиқ ҳолатда ҳам эрийди;

4) бир металл иккинчи металлда маълум чегарага қадар эрийди.

VIII.4-жадвал

Баъзи рангли металлларнинг қотишмалари

Номи	Таркиби	Суюқланиш температура-си, °С	Ишлатилиши
Алюминий марганеци бронза	Cu (~90), Al (8,5—9,5), Mn (1,5—2)	1060	Машиналар деталларини тайёрлашда
Бериллийли бронза	Cu (97,4—98), Be (2—2,6)	1000	Зарба таъсир этанида учқун ҳосил қилмайдиган пружина ва асбоблар тайёрлашда
Жез (латунь)	Cu (50—60), Zn (40—43)	900	Баъзи механизм ва хўжалик буюмлари тайёрлашда
Нейзильбер	Cu (65), Zn (20) Ni (5)	1040	Танга-чака тайёрлашда

Константан	Cu(60), Ni(39—41) Mn(0,4—0,6)	1270	Электр ўлчов ас- бобларнинг қисм- ларини тайёрлаш- да
Мельхиор	Cu(80), Ni(18,5— 20,5), Fe(0,1—1)	1170	Танга-чақа, турли машина ва асбоб- лар қисмларини тайёрлашда
Шикелин	Cu(65—67), Ni(33— 35) Mn(0,4—0,6)	1250	Электр токи билан иситувчи асбоблар қисмларини тай- ёрлашда
Паст темпе- ратурада суюқланувчан қотишма	Bi (36), Rb (28), Hg (30), Cd (6)	48	Автоматик ўт ўчи- рувчи ва сигнали- зация восита ла- рида ишлатилади
Вуд қотиш- маси	Bi(50), Pb(25) Sn (12,0, Cd(12,5)	60,5	
Электрон	Mg(86,5—96,6), Al(3—10), Zn(0,2—3), Mn(0,15—0,5)	625	Ракеталар техни- касида, авиа- ва автосозликда

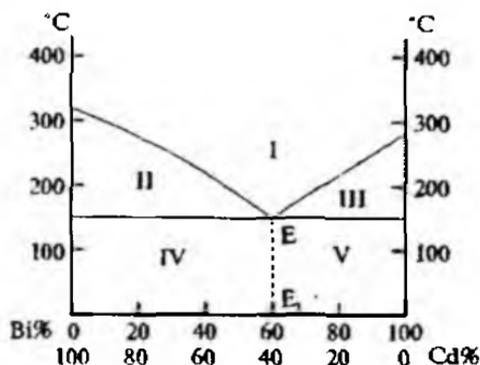
VIII.17.1. Қотишмаларнинг ўлат диаграммалари

Металлар қотишмаларнинг физик хоссаларини текшириб, қотишмаларнинг табиати ҳақида хулосага келиш мумкин. Моддалар таркибини узлуксиз равишда ўзгартириб бориб, унинг физик хосса (суюқланиш, қотиш температуралари, электр ўтказувчанлиги ва ҳоказо)сида содир бўладиган ўзгаришларни текшириш услуби **физик-кимёвий анализ** деб аталади. Физик-кимёвий анализга 1913 йилда академик Н. С. Курнаков (1860—1941) асос солган. Системанинг таркибини абсциссалар ўқиға ва текшириладиган физик хосса қийматларини ординаталар ўқиға қўйиб, олинган нуқталарни бир-бири билан туташтириб, системанинг у ёки бу хоссасига оид **ўлат диаграммаси** ҳосил қилинади. Шундай диаграммадаги чизиқларнинг кўринишига қараб, системада бўлаётган ўзгаришлар ва ҳосил бўлаётган моддаларнинг таркиби ҳақида фикр юритилади. Қотишмаларнинг тузилиши асосан **термик анализ, микроскопик анализ ва рентген анализ** усуллари билан текширилади.

Қотишмаларнинг термик анализ услуби қотишма таркибини узлуксиз равишда ўзгартириб бориб, унинг суюқланиш ва қотиш температураларидаги ўзгаришини аниқлашга асосланган. Бунинг учун, аввал текшириладиган иккита тоза металл олиб, улардан турли таркибдаги бир неча қотишма тайёрланади. Ҳар қайси қотишма шунни ёки **графит тигелларда** қиздирилиб, суюқ ҳолатга келтирилади ва аста-секин совитиб, суяқ қотишманинг қайси температурада қотиши аниқланади. Абсциссалар ўқиға қотишма таркибини, ординаталар ўқиға қотиш температураларини қўйиб, системанинг **суюқланиш диаграммаси** ҳосил қилинади.

Учта типик қотишманинг суюқланиш диаграммасини кўриб ўтамыз:

1) икки металл суюқ ҳолатда ҳар қандай нисбатда бир-бирида эрийди, лекин қаттиқ ҳолатда бир-бирида эрмайди, бундай система учун сурьма ва кўрғошин қотишмалари мисол бўла олади. Бундай системанинг қотиш диаграммасида кескин минимум — **эвтектик нуқта** намоён бўлади. Мисол учун висмут кадмий системасининг суюқланиш диаграммасини кўриб чиқамиз. VIII.3-жадвалда тоза висмут, тоза кадмий ва бу металлдан тайёрланган 9 та қотишманинг суюқланиш температуралари келтирилган. Бу жадвалдаги маълумотлар асосида Cd—Bi системасининг суюқланиш диаграммаси тузилади. (VIII.3-расм).



VIII.3-расм. Висмут-кадмий системасининг ҳолат диаграммаси.

Бу диаграммадан кўриниб турибдики, қотишмада висмут миқдори орғиши билан қотишманинг суюқланиш температураси пасая боради, висмутнинг миқдори 60% га етганида суюқланиш температураси минимумга (эвтектик нуқтага) етади; расмда эвтектик нуқта E билан белгиланган. Қотишмада висмутнинг миқдори яна орттирилганда системанинг суюқланиш температураси қутарила боради ва ниҳоят висмутнинг миқдори 100% га етганда суюқланиш температураси 271°C га тенг бўлади. Бу диаграмма бир неча соҳага бўлинади:

биринчи соҳа — суюқ қотишмалар соҳаси. Бу температураларда ҳар қандай таркибга эга булган қотишма ҳам фақат суюқ ҳолатда бўлади; иккинчи соҳа — кадмий кристаллари ва суюқ эвтектик қотишмадан иборат;

учинчи соҳа — висмут кристаллари ва суюқ; эвтектик қотишмадан иборат;

тўртинчи соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва кадмий кристалларидан иборат;

V соҳа — қаттиқ эвтектик қотишма ва висмут кристалларидан иборат; EE₁ чизиги фақат қаттиқ эвтектик қотишмага мувофиқ келади. Эвтектик қотишма — икки металл орасида ҳосил бўлиши мумкин бўлган барча қотишмалар ичида энг паст температурада суюқланадиган қотишмадир. Кадмий-висмут системасининг эвтектик қотишмаси 40% Cd ва 60% Bi дан иборат. Бу қотишма +146°C да суюқланади.

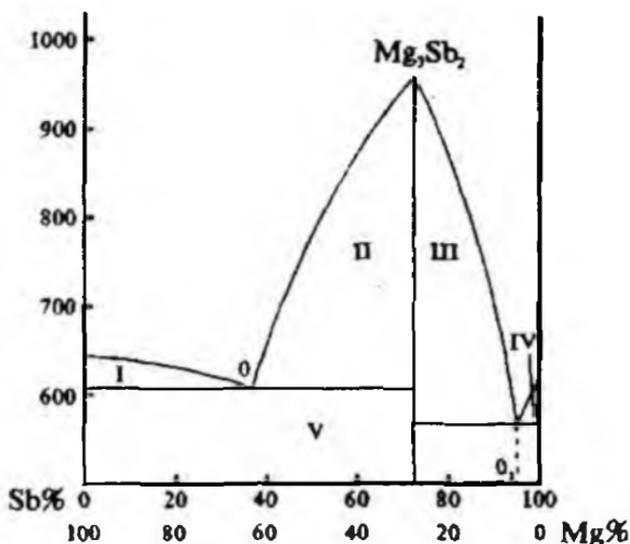
Қотишма таркиби, %		Суюқланиш температураси °С	Қотишма хусусияти
Со	В		
100	0	321	тоза кадмий
90	10	300	
80	20	280	
70	30	260	
60	40	230	
50	50	190	
40	60	146	эвтектик қотишма
30	70	170	
20	80	190	
10	90	225	
0	100	271	тоза висмут

Агар Bi—Cd системасидаги қотишма таркибида кадмийнинг миқдори 40% дан кам бўлса, қотишма совитилганда аввал висмут кристаллари ажралиб чиқади. Қотишмада 40% кадмий ва 60% висмут бўлса, бу қотишма совитилганда ҳам кадмий, ҳам висмут кристаллари ажралиб чиқади; улар ўзаро қаттиқ эвтектика ҳосил қилади. Эвтектик қотишма худди тоза металл каби қотади: қаттиқ фазанинг таркиби суюқ фазаникидан фарқ қилмайди. Лекин эвтектик қотишма кимёвий бирикма эмас; эвтектик қотишма микроскоп остида қаралганда у висмут ва кадмийнинг майда-майда кристалларидан ташкил топганлигини кўриш мумкин. Эвтектик қотишмалар амалда осон суюқланувчан қотишма сифатида ишлатилади.

Икки металл ўзаро аралашганда **барқарор, суюқланганда таркибий қисмларга ажралмайдиган кимёвий бирикма ҳосил қилса**, суюқланиш диаграммасида ўша бирикма таркибига тўғри келадиган максимумга эга бўламиз. Ҳосил бўлган кимёвий бирикма ўзининг суюқланиш температурасига яқин ҳолатда таркибий қисмларга ажралмаса, максимум кескин шаклни олади. Агар бирикма таркибий қисмларга ажрала бошласа, максимум яссиланади.

Мисол учун магний билан сурьма қотишмаларини кўриб чиқамиз (VIII.4-расм). Магний ва сурьма ўзаро бирикиб Mg_3Sb_2 формула билан ифодаланадиган кимёвий бирикма ҳосил қилади. Суюқланиш диаграммасида бу бирикма максимумга тўғри келади. У 961°C да суюқланади, яъни магний билан сурьмадан ҳосил бўлган қотишмаларнинг ҳаммасига қараганда юқори температурада суюқланади (магний 651°C да, сурьма 631°C да суюқланади).

Агар магний ва сурьма диаграммаси тик чизиқ билан икки қиемга бўлинса, бу қисмларнинг ҳар қайсиси ўзаро кимёвий бирикма ҳосил қилмайдиган металлларнинг қотишмалари диаграммасига ўхшашлигини кўриш мумкин. Диаграмманинг чап қисми Mg_3Sb_2 билан ортқча миқдордаги магний тутган қотишмаларини кўрсатади. Чизиқ устидаги соҳа суюқ қотишмаларга, V соҳа эса қаттиқ қотишмаларга, O нуқтаси Mg_3Sb_2 билан Mg орасидаги эвтектикага тўғри келади. Бу эвтектика 626°C да қотади. I соҳа қаттиқ магний ва суюқ қотишмани кўрсатади, II соҳа икки фазали системага тўғри келади (қаттиқ фаза Mg_3Sb_2 бўлиб, суюқ фаза эса суюқ магний ва суюқ Mg_3Sb_2 дир). III ва IV соҳалар икки фазали системаларга тўғри келади.



III.4-расм. Сурьма-магний системасининг ҳолат диаграммаси.

Агар икки металл ўзаро битта бирикма ҳосил қилса, биз бир максимум ва икки эвтектикага эга бўламиз. Агар икки металл ўзаро иккита бирикма ҳосил қилса, суяқланиш диаграммасида икки максимум ва уч эвтектика бўлади. Масалан, мис билан магний ўзаро иккита бирикма ҳосил қилади. Бу ерда учта эвтектика бўлади: магний билан мис бирикмалари Cu_2Mg ва CuMg таркибига эга.

Энди икки металл ўзаро **қаттиқ эритма** ҳосил қиладиган ҳолларни кўриб чиқамиз. Икки модда ўзаро қаттиқ эритма ҳосил қилиши учун бир модданинг оддий заррачалари (молекула, атом ёки ионлари) ўзининг кристалл панжарасида иккинчи модда заррачалари билан ўрин алмаштира олиши ёки иккинчи модда заррачалари кристалл панжарадаги тугунлараро бўшлиққа кириб олиши керак; бошқача айтганда, улар аралаш кристаллар ҳосил қила олиши керак. Бундай системаларда бир модда заррачалари иккинчи модда заррачаларининг ўрнини алмаштирганлиги сабабли, қаттиқ фаза гомоген системани ташкил қиладди. Барча қаттиқ эритмалар икки гурпуга бўлинади: булардан бири сингиш билан ҳосил бўладиган иккинчиси — ўрин олиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалардир.

Сингиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар вужудга келганда эрувчи металлнинг атомлари эритувчи металлнинг кристалл панжарасида панжарадаги тугунлараро бўшлиққа жойлашади. Сингиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритма вужудга келиши учун, эрувчи металлнинг атомлари эритувчи металлнинг атомларига қараганда **кичик бўлиши** керак: эрувчи металл атомининг катталиги эритувчи металл атоми катталигининг 63% идан катта бўлмаслиги кузатилади.

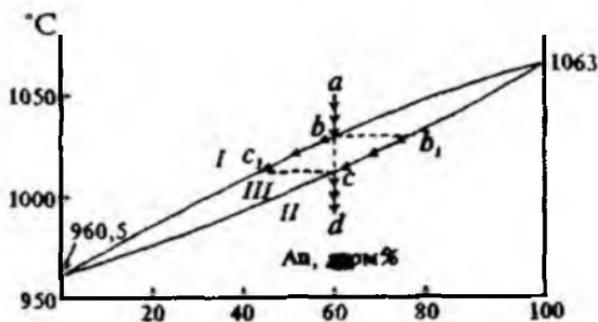
Ўрин олиш билан ҳосил бўладиган қаттиқ эритмалар вужудга келишида эрувчи металл атомлари билан эритувчи металл атомлари крис-

талл панжара тугунларида бир-бирнинг ўрнини алмаштиради. Бунинг натижасида металлларнинг кристалл панжарасида катта узгариш содир бўлмасин учун иккала металл атомларнинг катталиклари бир-бирига яқин бўлиши (радиуслари орасидаги айирма 10—12% дан ортиқ бўлмаслиги) керак, агар радиуслар орасидаги айирма 12—15% дан ортиқ булса, бундай металллар бир-бирида маълум чегарага қадар эрийди.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган икки таркибий қисмли системаларнинг суюқланиш диаграммаси юқорида кўриб ўтилган диаграммада шу билан фарқ қиладнки, қаттиқ эритма ҳосил буладиган концентрациялар интервалида суюқ фазанинг қотиши ва қаттиқ фазанинг суюқланиши бошқа²бошқа температураларда содир бўлади. Шунинг учун диаграммада икки чизиқ кузатилади; булардан бири суюқланиш эгри чизиғи ва иккинчиси қотиш эгри чизиғидир. Суюқланиш эгри чизиқлари диаграммада пастроқ жойлашади, қотиш эгри чизиқлари суюқланиш эгри чизиғи устида ётади. Пастки чизиқ **солидус чизиғи** деб, устки чизиқ эса **ликвидус чизиғи** деб аталади. Ликвидус чизиғи суюқ аралашмадан кристалллар ажралиб чиқадиган температураларни кўрсатади. Солидус чизиғи қаттиқ қотишмалар суюқлана бошлайдиган температураларни кўрсатади. Ликвидус ва солидус чизиқлари тоза металлларнинг суюқланиш температураларида бир-бири билан бирлашади. Шунинг учун қаттиқ эритмалар ҳосил бўладиган системаларнинг ҳолат диаграммалари линза шаклига ўхшайди.

Қаттиқ эритмалар ҳосил қиладиган икки таркибий қисм сифатида кумуш ва олтиндан иборат системани кўриб чиқамиз (VIII.5-расм). Бу диаграмманинг I соҳаси суюқ қотишмага, II соҳаси қаттиқ эритмага ва III соҳаси қаттиқ эритма ва суюқ қотишманинг биргаликда мавжуд бўлишига тўғри келади.

Таркибида 60% олтин бўлган суюқ қотишма (*a*) совитилса, (*a*) нуқтага тўғри келадиган температурада аралаш кристалллар ҳосил бўла бошлайди, шу вақтда биринчи навбатда (*a*, нуқтада) ҳосил бўлган аралаш кристалллар таркибида 75% олтин бўлади. Қотиш жараёнида тўйинган эритма таркиби *bC*, чизиғи билан, қаттиқ фаза таркиби *b*, *C* чизиғи билан ўзгаради. Суюқ фазанинг охириги томчиси *c*, таркибига эга бўлиб, қаттиқ фаза *c* таркибли бўлади. Совитиш яна давом эттирилса, қаттиқ эритма вертикал чизиқ бўйлаб совийди.



VIII.5-расм. Кумуш-олтин системасининг ҳолат диаграммаси.

Қаттиқ эритмалар фақат металллар орасида эмас, балки икки туз, икки оксид (масалан, Al_2O_3 ва Cr_2O_3) металл билан металлмас орасида ҳам ҳосил булади. Металллар орасида ҳосил буладиган қаттиқ эритмалар катта назарий ва амалий аҳамиятга эга. Ниҳоят шуни ҳам айтиб ўтамизки, металллар ўзаро қотишмалар ҳосил қилганида металл боғланиш билан бир қаторда маълум даражали ковалент боғланиш ҳам юзага келади.

IX б о б

ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ БИРИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

IX.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий система биринчи группасининг асосий группасига типик элементлар (литий Li, натрий Na), калий группачаси элементлари (калий K, рубидий Rb, цезий Cs ва франций Fr) киради; қўшимча группачани мис группачаси элементлари (мис Si, кумуш Ag ва олтин Au) ташкил этади.

Литий, натрий, калий, рубидий, цезий ва франций **ишқорий металллар** деб аталади. Уларнинг атомлари ўзининг ташқи электрон қаватидаги ягона электронини осонлик билан оксидловчи хусусиятга эга бўлган моддаларга беради. Уларнинг қайтарувчилик хоссалари литийдан францийга томон кучайиб боради (бунинг сабабини ўзингиз таҳлил этинг).

Ишқорий металллар сув билан реакцияга киришиб ишқор ва водород ҳосил қилади. Ишқор формуласини умумий ҳолда $Э^+OH^-$ кўринишида ифодаланади. Бу бирикмалар сувда яхши эрийди ва **ишқорлар** деб аталади. Уларнинг кучли асос бўлишига ва сувда яхши эришига ишқорий металл ионлари зарядининг ва радиусининг катта бўлиши сабабдир. Қуйидаги IX.1-жадвалда ишқорий металлларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

IX.1-жадвал

Ишқорий металлларнинг баъзи хоссалари

Хоссаси	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Атомнинг ташқи валент қобилигининг электрон тузилиши	[He] 2s ¹	[He] 3s ¹	[Ar] 4s ¹	[Kr] 5s ¹	[Xe] 6s ¹	[Rn] 7s ¹

Хоссаси	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Ер қобигидаги миқдори (масса % улушида)	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,64	2,6	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	—
Атомнинг радиуси, нм	0,155	0,189	0,236	0,248	0,267	—
M^{+} ионининг радиуси, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165	—
НЭМ	1,0	0,9	0,8	0,8	0,7	0,7
Ионланиш потенциаллари: I_1 , эВ I_2 , эВ	5,39 75,62	5,14 47,29	4,34 31,81	4,17 27,56	3,89 25,1	3,98 22,5
Олдий ҳолидаги зичлиги, г · см ⁻³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,9	—
Суюқланиш температураси, °С	180,0	97,8	63,5	38,7	28,5	—
Қайнаш температураси, °С	1340	882,5	758,5	696	706	—
$E_{Me^{+1}/Me}^0$, В (эритмада)	-3,045	-2,714	-2,924	-2,925	-2,923	—

Ишқорий металлнинг учувчан бирикмаларининг ҳаммаси ҳам алангани шу элементнинг ўзига хос бўлган ранга бўйиди ва бир неча кескин чизиқларга эга бўлган аланга спектрларини ҳосил қилади. Бундай спектрлар ёрдамида ишқорий металлнинг ниҳоятда оз миқдорларини аниқлаш мумкин. Дарҳақиқат, рубидий ва цезий уларнинг аланга спектрларини текшириш натижасида кашф этилган. IX.2-жадвалда ишқорий металлнинг аланга спектрлари келтирилган.

Ишқорий металлларга хос бўлган аланга спектрлари

Элемент	Аланга рангли	Спектрал чизиқнинг тўлқин узунлиги, нм
Li	қизил	670,8
Na	сарик	589,6 ва 589,0
K	бинафша	770,2 ва 766,8
Rb	қизил	629,9
Cs	зангори	459,3 ва 455,5

IV группача элементлари — мис Cu, кумуш Ag ва олтин Au атомларининг ташқи электрон қаватида ҳам биттадан электрон бор, лекин бу атомларнинг радиуси ишқорий металл атомлариникига қараганда кичик. Шунинг учун Cu—O, Ag—O, Au—O боғлари, масалан, K—O, Na—O боғларига қараганда анча мустаҳкам бўлади. Ҳақиқатан ҳам, CuOH, AgOH, AuOH лар кучсиз асос бўлиб, фақат эритмалардагина мавжуд; эритмадан ажратиб олинганда оксидлар билан сувга ажралади, масалан:



IV группача элементлари атомларининг ташқидан олдинги поғонасида 18 тадан (яъни $s^2p^6d^{10}$) электронлари бўлади. d -электронлар ядро билан s - ва p -электронларга қараганда кучсизроқ боғланганлиги сабабли қўшимча группача элементларининг оксидланиш даражаси +1 дан ортиқ бўлиши мумкин. Ҳақиқатан ҳам сувдаги эритмаларида бу элементларнинг оксидланиш даражаси бир, икки ва учга тенг, масалан: Cu^+ , Cu^{+2} , Cu^{+3} , Ag^+ , Ag^{+2} , Ag^{+3} , Au^+ , Au^{+2} ва Au^{+3} .

IA группача элементларининг энг муҳим хоссалари IX.1-жадвалда келтирилган.

IX.2. ЛИТИЙ. — Li,

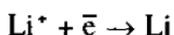
$Z=3$. Табиий изотопларининг масса сони 6 ва 7. «Литес» сўзи юнонча «тош» демакдир. Литий элементига бу ном берилишининг сабаби калий каби элементлар ўсимликларнинг қулларида кашф этилган бир вақтда литий элементи ҳам п е т а л и т минерали таркибида топилган. Швед олими Арфведзон 1817 йилда Швециянинг Уто номли те-

мир конларидан чиқадиган петалит минералини анализ қилиб, анализ натижаларининг умумий миқдорига 4% етишмаслигини пайқади ва литийни кашф этди. Вақт ўтиши билан лепидолит минералида ҳам литийнинг борлиги аниқланди.

Табиатдаги литийнинг 92,5 % миқдори ${}^7\text{Li}$ дан иборат, қолган 7,5% миқдори эса ${}^6\text{Li}$ дир. Литий кўпчилик минералларда, минерал сувларда, ҳатто тирик организмларда учрайди. Унинг энг муҳим минераллари **лепидолит** $\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Si}_6\text{O}_{10})(\text{F}, \text{OH})_2$ ва **сподумен** $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ дир. Ундан ташқари **петалит** $(\text{Li}, \text{Na})\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$, **литнофиллит** $(\text{Li}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{PO}_4$ таркибли қўшалок туз ва бошқа минераллар таркибида ҳам литий учрайди.

Олиниши. Ҳозирги вақтда литий икки усул билан олинади.

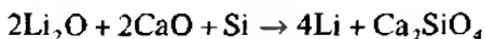
Усул — калий хлорид билан литий хлорид эвтектик қотишмасини 450—500 °С да суюқлантириб электролиз қилишдан иборат. Бунда катод сифатида темир, анод сифатида графит таёқчалар ишлатилади. Катодда литий томчилар ҳолида ажралиб чиқади:



Суюқлантирилган тузларни электролиз қилиш анча қийин бўлгани учун кейинги вақтларда литий бромид билан алюминий бромид аралашмаси нитробензолда ёки пиридинда эритилиб электролиз қилинадиган бўлди. Бунда литий катодда ажралиб чиқади, алюминий эса комплекс бирикма ҳолида эритмада қолади.

Электролиз учун керакли тоза литий хлорид тайёрлаш учун сувли эритмалардаги LiCl органик эритувчилар ёрдамида экстракция қилинади.

II усул. Кейинги вақтда вакуум техникасининг ривожланиши натижасида металларни олишда янги усул **вакуум-металлургия** юзага келди. Бу усулда литий оксид билан оҳак аралашмаси алюминий ёки ферросилиций таъсирида $1,3 \cdot 10^{-1}$ кПа вакуумда қайтарилади:



Жараён найсимон вакуум печда юқори температурада (950—1000 °С) олиб борилади; вакуум печь найнинг бир учи сиртидан сув билан совитиб турилади. Реакция вақтида ҳосил бўлган литий печнинг совитиб турган қисмига

ийгилади. Реакция унуми 90% ни ташкил қилади. Литий вазелин ёки парафин қавати остида берк идишда сақланади.

Хоссалари. Литий эркин ҳолатда жуда енгил, ҳатто бензинда ҳам чўкмайдиган кумушсимон-оқ металл, зичлиги $0,534 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Литий жуда актив металл. У одатдаги шароитда кислород ва азот билан бирикиб Li_2O ва Li_3N ҳосил қилади. Шу хоссасига кўра ундан нодир газларни тозалашда фойдаланилади. Литий 200°C дан юқори температурада ёниб кетади. У фтор ва хлор атмосферасида уй температурасида алангланади. Бром ва йод буғларида ҳам ўз-ўзидан ёниб кетади. Қиздирилган олтингургурт, углерод, водород ва бошқа металлмаслар билан бевосита бирикади. Чўғ ҳолатида CO_2 да ҳам ёнади. Литий кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида яхши, концентрланган сульфат кислотада эса секин эрийди. Концентрланган нитрат кислота таъсирида шу қадар шиддат билан оксидланадики, ҳатто суюқланиб кетади.

Литийнинг $2p$ -орбитали кайносимметрик хусусиятга эга бўлиши унинг бошқа ишқорий металллардан фарқига асос бўлади.

Литийнинг стандарт электрод потенциали барча металларникига қараганда энг катта манфий қийматга эга ($E^0 = -3,02 \text{ В}$). Бунинг сабаби литий ионининг ниҳоятда кучли гидратланиш қобилиятига эгалигидир; литий ионини сув молекулаларидан иборат мустақкам парда қуршаб туради. Шунинг учун сувдаги эритмада электроннинг Li^+ ионига келиб қўшилиши қийинроқ бўлади.

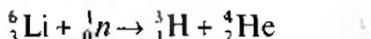
Суюқлантирилган (сувсиз) тузларда эса литийнинг стандарт электрод потенциали $-2,1 \text{ В}$ га тенг.

Литий билан магний орасида «диагональ» ўхшашлик кузатилади. Литий карбонат Li_2CO_3 , литий фосфат Li_3PO_4 худди магнийнинг шундай тартибли тузлари каби сувда ёмон эрийди; литий ҳам худди магний каби аччиқтош ҳосил қилмайди.

Литий металллар иштирокида интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, литийнинг симоб билан ҳосил қилган бирикмалари: LiHg_2 , LiHg_3 , LiHg , Li_2Hg , Li_3Hg , Li_6HgI ; магний билан $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{I}$; алюминий билан LiAl , Li_3Al ва ҳоказолар олинган. Литий фақат магний, рух, алюминий ва бошқа металллар билан интерметалл бирикмаларгина эмас, балки қаттиқ эритмалар ҳам ҳосил қилади.

Литийнинг ион потенциали, яъни зарядининг ион радиусига нисбати $V = \frac{e}{r} = \frac{1}{0,68} = 1,46$ га тенг бўлиб, барча ишқорий металлларнинг ион потенциалларидан катта. Шунинг учун литийнинг комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хусусияти бошқа ишқорий металлларникига қараганда анча юқорилиги билан фарқланади.

Ишлатилиши. XIX асрда ва XX асрнинг бошларида литий тузлари тиббиётда ишлатилиб келинди. Сўнгра литийнинг ўзи қотишмалар тайёрлашда ҳам ишлатиладиган бўлди. Литий гидроксид ишқорий аккумуляторлар учун, литий оксид шиша ва керамика саноати учун, литий хлорид ҳавони конденсация қилишда қўлланилади. Ҳозирги вақтда литий атом энергетикасида қуйидаги ядро жараёни бўйича **тртий** ҳосил қилиш учун ишлатилади:



Бундан ташқари, литий гидрид ва литий боро-гидрид ракеталар учун ёқилғи сифатида, металл ҳолдаги литий ва унинг тузлари нейтронлардан ҳимоя қилишда ишлатилади. ${}^6_3\text{Li}$ изотопи ядросининг кесим юзаси катта бўлганлиги сабабли ядро двигателлар билан ҳаракатланувчи самолётларнинг мудофаа экранлари материалига қўшилади.

Суюқ ҳолатдаги литий метали ядро реакторларида, катта тезлик билан ишлайдиган моторларда сурков мойи сифатида литий стеарат жуда кўп ишлатилади. Литий алангани қизил ранга бўяйди. Шунинг учун у мушакбозликда ҳам қўлланилади.

Литий бирикмалари. Литий водород атмосфера-сида қиздирилса, рангсиз кристалл модда **литий гидрид** LiH ҳосил бўлади. Литий гидриднинг кристалла тузилиши худди ош тузиникига ўхшайди. У 680°C да суюқланади. Охирги ҳисоблашларга қараганда LiH даги боғланишнинг 60% ини ион боғланиш деб қараш мумкин. Литий гидрид суюқлантириб электролиз қилинганда дарҳақиқат водород анодга, литий катодга бориши аниқланди.

Литий гидрид ёрдамида литий алюминий гидрид LiAlH_4 олишга муваффақ бўлинди. Литий ёндирилса оқ рангли Li_2O ҳосил бўлади ($\Delta H = -595,8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$), бу жиҳатдан литий бошқа ишқорий металллардан фарқ қилади (литийдан бошқа ишқорий металллар ёнганда пероксидлар

ҳосил бўлади). Литий ёнганида ҳам оз миқдорда Li_2O_2 ҳосил бўлади, лекин у тезда 195°C да парчаланиб литий оксид билан кислород ҳосил қилади.

Литий оксид сув билан реакцияга киришиб литий гидроксид ҳосил қилади:



Бу реакцияда ажралиб чиққан иссиқлик миқдори бошқа ишқорий металлларнинг гидроксидлари ҳосил бўлганида чиқадиган иссиқлик миқдорига қараганда бирмунча камдир.

Литий гидроксид кучли асос бўлиб ўзининг асослик кучи жиҳатидан NaOH билан Ca(OH)_2 орасида туради. Литий гидроксид сувда кам эрийди (0°C да 100 г сувда 12,7 г LiOH эрийди). Сувдаги эритмадан литий гидроксид $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ шаклида кристалланади.

Литий галогенлар билан бевосита бирикмади. Литий фторид LiF — оқ рангли кристалл модда; сувда оз (18°C да 100 г сувда 0,27 г LiF) эрийди. Унинг суюқланиш температураси 870°C , қайнаш температураси 1681°C . У ўз хоссалари билан литий хлорид, литий бромид ва литий йодидлардан фарқ қилади. Агар LiF ни HF билан аралаштирилса LiHF_2 ҳосил бўлади.

LiF кристаллари ультрабинафша нурларни жуда яхши ўтказади, шунинг учун у оптик асбоблар тайёрлашда қўлланилади.

Литий хлорид оқ гигроскопик модда, 614°C да суюқланади, сувда жуда яхши эрийди (0°C да 100 г сувда 69,2 г LiCl эрийди). Сувдаги эритмалардан $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{LiCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади; булардан энг барқарори — $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ дир. Литий хлорид бошқа ишқорий металлларнинг хлоридларидан фарқ қилади; у спиртда ва бошқа органик эритувчиларда эрийди; бошқа ишқорий металлларнинг хлоридлари сувдаги эритмалардан сувсиз ҳолда (KCl , NaCl , RbCl , CsCl) кристалланади, литий хлорид эса кристаллгидратлар ҳолида кристалланади; бундан ташқари литий хлорид сувдаги эритмаларда аммиак билан комплекслар ҳосил қилади.

Литий бромид 549°C да суюқланади, сувда яхши эрийди (0°C да 100 г сувда 143 г LiBr эрийди), сувдаги эритмалардан кристаллгидратлар ҳолида кристалланади. У ҳам, худди LiCl каби органик эритувчиларда яхши эрийди.

Литий йодид LiI 453°C да суюқландиган кристалл модда, сувда яхши (0°C да 100 г сувда 151 г LiI) эрийди.

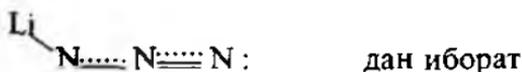
Сувдаги эритмалардан йодид кристаллгидрат $\text{LiI} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади.

Литий карбонат Li_2CO_3 худди ишқорий-ер металлларнинг карбонатлари каби сувда оз (20°C да 100 г сувда $1,33\text{ г}$ Li_2CO_3) эрийди. Унинг эрувчанлиги (шунингдек, Li_2SO_4 нинг эрувчанлиги ҳам) температура ортиши билан камаяди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металллар карбонатларининг, масалан, K_2CO_3 нинг сувда эрувчанлиги катта ва температура ортиши билан ортади.

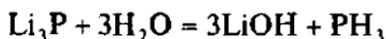
Литий гидрокарбонат LiHCO_3 — ишқорий-ер металлларнинг гидрокарбонатлари каби сувда яхши эрийди. Ваҳоланки, бошқа ишқорий металлларнинг гидрокарбонатлари карбонатларига нисбатан ёмон эрийди.

Литий фосфат Li_3PO_4 сувда ёмон эрийди, бу билан у калий, натрий фосфатларидан фарқ қилади ва магний фосфатга ўхшаб кетади. Бу ҳодисаларнинг ҳаммасига сабаб — даврий жадвалда литийнинг магний билан диагональ ўхшашлигидир.

Литий уй ҳароратида азот билан бирикиб Li_3N ҳосил қилади. У 830°C да суюқланади, сув таъсирида парчаланади. Литийнинг азот билан ҳосил қилган иккинчи бирикмаси LiN_3 (литий азид) фақат қиздирилганда портлайди. LiN_3 нинг структур формуласи:



Литий чўғ ҳолидаги углерод билан вакуумда қиздирилса Li_2C_2 — литий карбид ҳосил бўлади. Литий карбид сув билан шиддатли реакцияга киришадиган кристалл модда. Литий карбидга аста-секин сув буғи таъсир эттирилса, ацетилен ва литий гидроксид ҳосил бўлади. Литий олтингурут билан Li_2S ҳосил қилади. Фосфорли бирикмаси Li_3P , бу модда сув таъсиридан батамом парчаланади:



IX.3. НАТРИЙ — Na

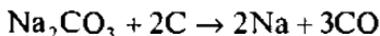
Табиатда учрайдиган изотопининг масса сони 23. натрий Ер юзида кўп тарқалган элементлардан бири. Фақат ерда эмас, балки қуёшда ва бошқа юлдузларда ҳам натрийнинг борлиги аниқланган.

Натрий минераллари қаторига NaCl — галит ёки тоштуз; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — мирабилит ёки глаубер тузи; NaAlF_6 — криолит; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — бура; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — сода; $\text{NaCl} \cdot \text{KCl}$ — сільвинит; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ — глазерит; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — астраханит; NaNO_3 — Чили селитраси ва бошқалар киреди. Натрий бошқа элементлар билан бирга силикат ва алюмосиликатлар таркибида, ўсимликларда, инсон ва ҳайвонлар организмиде учрайди.

Натрий тузлари денгиз сувида ва тузли кулларда кўп миқдорда учрайди. Масалан, Атлантик океан сувида 3,5% NaCl бор. Улик денгизнинг суви ош тузининг тўйинган эритмасидан иборат. Натрий тузлари Ўзбекистон ва Қорақалпоғистон ҳудудида учрайди.

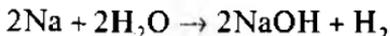
Олиниши. Дэви 1807 йилда суюқлантирилган натрий гидроксидни электролиз қилиш орқали натрий олишга муваффақ бўлди. Бунда катодда $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$, анодда $4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ жараёнлар содир бўлади. Ҳозирда ҳам бу усулдан қисман фойдаланилади; асосан, суюқлантирилган ош тузини электролиз қилиб натрий олинади. Ош тузини суюқлантириш учун анча юқори (800°C) температура керак. Суюқланиш температурасини пасайтириш учун ош тузига KCl , CaCl_2 , NaF ва бошқа тузлар қўшилади. Бунда катодда $\text{Na}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Na}$, анодда $\text{Cl}^- - \bar{e} \rightarrow \text{Cl}$, $\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$ ажралади.

Натрий олиш учун сода билан кўмир аралашмасини қаттиқ қиздириш ҳам мумкин:



Ҳосил қилинган натрий берк металл идишларда керосин остиде сақланади.

Хоссалари. Натрий эркин ҳолатда кумуш каби оқ, енгил ва юмшоқ металл, суюқ аммиакда эрийди, кимёвий жиҳатдан жуда актив. Ҳавода жуда тез оксидланади. Фтор ва хлор атмосферасида уй температурасида алангаланеди. Қиздирилганда бром, йод, олтингугурт, водород ва бошқа моддалар билан реакцияга киришади. Натрий сув билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чиқаради:

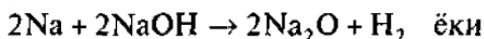


Натрий жуда кўп металллар билан интерметалл бирикмалар ҳосил қилади. Масалан, NaSn_2 ; NaSn ва ҳоказо. Баъзи металллар билан қаттиқ эритмалар ҳосил қилади.

Ишлатилиши. Металл ҳолдаги натрий Na_2O_2 , NaNH_2 , NaCN лар олиш учун органик синтезда ишлатилади. Кўпинча натрий амальгамасидан қайтарувчи сифатида фойдаланилади. Ундан ташқари, титан, цирконий ва бошқа металларни оксидларидан олишда натрий қўлланилади. Ядро энергетик қурилмаларда ҳам натрий ишлатилади.

Натрий бирикмалари. **Натрий гидрид NaN** — натрийни водород атмосферасида қиздириш натижасида ҳосил бўлади. Унинг хоссалари LiH нинг хоссаларига ўхшайди. Сув таъсирида парчаланadi.

Натрий ҳавода ёнганда, асосан, натрий пероксид Na_2O_2 (ва жуда оз миқдорда Na_2O) ҳосил бўлади. Na_2O бeжосита йўллар билан олинад:



Na_2O нинг ҳосил бўлиш энтальпияси $-431 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг. Техникада натрийни ёндириб натрий пероксид олинад.

Натрий пероксид Na_2O_2 — кучли оксидловчилар қаторига кирад. У сувда гидролизланади. Унинг сувдаги эритмаси ишқорий муҳит яратади:



Одатда, Na_2O_2 турли матоларни оқартиришда қўлланилади, чунки юқоридаги гидролиз реакцияси натижасида ҳосил бўлган H_2O_2 буюмларни оқартиради.

Натрий пероксид сув ости кемаларида **кислород манбаи** сифатида ишлатилади, унинг бу хоссаси қуйидаги реакцияга асосланган:



Натрий гипероксид NaO_2 юқори (304 кПа) босимда ва 500°C да кислород билан Na_2O_2 нинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлади. Бу моддага сув таъсир эттирилса, қуйидаги реакция боради:

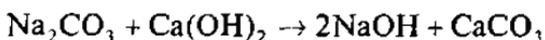


Натрийнинг озон билан бирикмаси — **натрий озонид NaO_3** ҳам олинган. Бу модда жуда **сеқарор**.

Натрий гидроксид NaOH — ўювчи натрий ёки каустик сода, оқ рангли қаттиқ модда.

Лабораторияда ўювчи натрий олиш учун натрийни сувда эритилади. Техникада эса икки усул билан олинади:

1) содани каустиклаш; 2) ош тузининг сувдаги эритмасини электролиз қилиш. Биринчи усулда содага оҳак таъсир эттирилади:



Иккинчи усулда қуйидаги реакция боради:

а) эритмада $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ (тўла равишда)

Шунингдек, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ (оз даражада),

б) ток юборилганида:

катодда, $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$

анодда, $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2$

Катод қисмида Na^+ ва OH^- ионлари бирикиб NaOH ни ҳосил қилади.

Катод ва анод қисмлар бир-биридан асбест диафрагма орқали ажратилган бўлади. Шу сабабли анод қисмида ҳосил бўлган хлор, катод қисмида ҳосил бўладиган NaOH билан реакцияга кириша олмайди. Катод қисмидаги эритма олиниб қиздирилади; аввал NaCl кристалланади, эритмада деярлик тоза NaOH қолади. Уни ош тузи кристалларидан ажратиб олиб буғлатилади. Натижада қаттиқ NaOH ҳосил бўлади.

Кимёвий тоза NaOH олиш учун уни этил спиртда эритиб қайта кристалланади (спиртда NaCl эримайди).

NaOH 328°C суюқланади. Сувда яхши эрийди (20°C да 100 г сувда 109 г NaOH , 100°C да эса 342 г эрийди). Натрий гидроксидининг сувдаги эритмаси кучли ишқордир. Натрий гидроксид ўювчи натрий деб ҳам аталади. NaOH терини куйдиради, кўзга тушса кўр қилади. У билан ишлашда ниҳоятда эҳтиёт бўлиш лозим.

Натрий гидроксид совун тайёрлашда, тўқимачилик ва кунчилик саноатида, органик моддалар олишда, нефтни тозалашда, вискоза усулида сунъий ипак ҳосил қилишда ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Ош тузи NaCl — натрийнинг барча бирикмаларини олишда, хлорид кислота ишлаб чиқаришда жуда муҳим хом ашёдир. Унинг суюқланиш температураси 801°C , қайнаш температураси 1454°C , зичлиги $2,17 \text{ г} \cdot \text{см}^3$. Ош тузининг сувда эрувчанлиги температура ўзгариши билан кам ўзгаради: 0°C да 100 г сувда 37,9 г, 100°C да эса 39,4 г эрийди.

Рубидий ва цезий сульфатлар сувда яхши эрувчан тузлардир (10 °C да 100 г сувда 42,4 г Rb_2SO_4 эриса, 0 °C да 100 г сувда 167 г Cs_2SO_4 эрийди). Цезий сульфат билан цезий алюминий аччиқтош $CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ҳосил қилади. Бу модда сувда ёмон эрийди (0 °C да 100 г сувда 0,34 г эрийди). Унинг бу хоссасидан аналитик кимёда фойдаланилади.

X б о б ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ ИККИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

X.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг иккинчи группаси ҳам икки группачадан иборат. Иккинча группа элементларининг энг юқори оксидланиш даражаси +2 га тенг. Бош группача элементлари (бериллий Be ва магний Mg), кальций группачаси (кальций Ca, стронций Sr, барий Ba ва радий Ra) элементларидан иборат. Қўшимча группачани рух Zn, кадмий Cd ва симоб Hg ташкил қилади. Бош группача элементлари атомларининг сиртқи қаватида иккитадан s-электрон бўлади. Уларнинг қайтарувчи хоссалари ишқорий металларниқига қараганда кучсизроқ ифодаланган. Ca, Sr, Ba, Ra элементларининг қайтарувчи хоссалари атом радиуси катталашган сари кучайиб боради.

Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} ионларининг тузилиши Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ ионлариниқига ўхшайди, бироқ уларнинг (яъни Be^{2+} , Mg^{2+} ва ҳоказо) радиуси кичикроқ. Шунинг учун ҳам иккинчи группачадаги бош группача элементларининг гидроксидлари ишқорий металларнинг гидроксидларига қараганда кучсизроқ асос хоссаларига эга. $Be^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+} \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow Ra^{2+}$ қаторида чапдан ўнгга ўтиш билан ионларнинг радиуслари ортган сари гидроксидларнинг асос хоссалари кучайиб боради (X.1-жадвал). Масалан, $Be(OH)_2$ амфортер бирикма, $Mg(OH)_2$ кучсиз асос, $Ca(OH)_2$ кучли асос, $Ba(OH)_2$ эса сувда яхши эрийдиган жуда кучли асос; у **уйвчи барит** деб юритилади.

Иккинчи группанинг ёнақи группача элементлари Zn, Cd ва Hg асосий группача элементларига қараганда бирмунча кучсиз қайтарувчилардир, чунки уларнинг атом радиуслари анча кичик. Zn^{2+} , Cd^{2+} ва Hg^{2+} ионларининг

IIA группача элементларининг хоссалари

Хоссаси	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Ер қобигидаги микдори, масса % ларда	$3,8 \cdot 10^{-4}$	1,9	3,3	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$
Валент электронлар конфигурацияси	[He] $2s^2$	[Ne] $3s^2$	[Ar] $4s^2$	[Kr] $5s^2$	[Xe] $6s^2$
Атом радиуси, нм	0,113	0,160	0,197	0,215	0,221
Э^{2+} ионининг радиуси, нм	0,034	0,074	0,104	0,120	0,193
Ионланиш потенциаллари, В ҳисобида $I_1 (\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e^-)$	9,323	7,645	6,133	5,695	5,212
НЭМ	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9
Суюқланиш температураси, °C	1283	650	847	770	718
Қайнаш температураси, °C	2970	1104	1470	1375	1687
Зичлиги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,85	1,74	1,54	2,63	3,76
$E^\circ(\text{Э}^{2+}/\text{Э})$, В	-1,847	-2,36	-2,86	-2,888	-2,906

радиуслари ҳам асосий группача элементлари ионларининг радиусларига қараганда кичик; ($R_{\text{Zn}^{2+}} = 0,083$ $R_{\text{Cd}^{2+}} = 0,099$ ва $R_{\text{Hg}^{2+}} = 0,112$ нм) шунинг учун $\text{Zn}(\text{OH})_2$ амфотер хоссага, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ кучсиз асос хоссасига эга. $\text{Hg}(\text{OH})_2$ беқарор модда бўлиб, тезда парчаланиб HgO ва H_2O ҳосил қилади.

Рух группачаси элементлари катта даврларнинг энг охириги *d*-элементлари бўлгани учун уларнинг баъзи хоссалари галлий группачаси элементларининг хоссаларига ўхшайди.

X.2. БЕРИЛЛИЙ — Be

Барқарор изотопининг масса сони 9, атомининг электрон конфигурацияси $1s^2 2s^2$ ($Z=4$).

Вокелен 1793 йилда берилл минералида бериллий борлигини аниқлаган бўлса-да, уни 1827 йилга бориб Вёллер бериллий хлоридни калий билан қайтариб Ве олишга муваффақ бўлди. XX асрнинг йигирманчи йилларидан бош-

лаб, яъни кашф қилингандан қарийб 100 йил кейин бериллий sanoat миқёсида олина бошланди. И. В. Авдеев бериллий оксид («глицин») ни текшириб унинг таркибида бир атом бериллийга бир атом кислород тўғри келишини, атом массаси 9,26 га тенглигини аниқлади.

Д. И. Менделеев бериллийни даврий системанинг II гуруҳига киритди ва унинг атом массаси 9,4 га тенг деб қабул қилди. Ваҳоланки, бериллийни, аввал текширган олимлар уни уч валентли элемент ҳисоблаб атом массасини 13,5 деб қабул қилган эдилар.

Бериллий тузларининг мазаси ширин бўлади, шунинг учун дастлабки вақтда «глицин» (французча «ширин») деб аталган.

Табиатда учраши. Бериллий табиатда баъзи нодир силикатлар ва алюмосиликатлар ҳолида учрайди. Унинг sanoat аҳамиятига эга бўлган минерали **берилл** — $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ бўлиб, унинг таркибида 14% BeO (ёки 5% Be) бор. Берилл гексагонал ажойиб кристаллар ҳосил қилади, унинг таркибидаги қўшимчаларга қараб оқ, сариқ, пушти, яшил тусли бўлади, лекин соф яшил **зумрад**, хира **смагард** ва зангори **аквамаринларгинна** қимматбаҳо тошлар жумласига киради.

Унинг **александрит (хризоберилл)** номли иккинчи минерали $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ҳам қимматбаҳо тошдир.

Бериллийнинг учинчи минерали **фенакит** $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ таркибида 45,5% BeO бор. Лекин бу минерал жуда кам учрайди.

Олиниши. Бериллий ажратиб олиш учун берилл рудасини фторидлар билан суюқлантириб, ҳосил бўлган қотишмага сув қўшиб $\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$ эритмаси олинади. Сўнгра сульфат кислота қўшиб, эритмадан BeSO_4 ни кристаллантирилади. Уни чўлантириб бериллий оксиди олинади.

BeO дан эса BeCl_2 , BeF_2 ва бошқалар ҳосил қилинади. Металл ҳолдаги бериллийни олиш учун сувсиз суюқлантирилган бериллий хлорид электролиз қилинади.

Бу усулнинг камчилиги шундаки, сувсиз бериллий хлорид олиш учун анча иссиқлик сарф бўлади. АҚШ да бериллий олиш учун BeF_2 ни 850°C да магний билан қайтарилади.

Жуда соф бериллий олиш учун металлни вакуумда буғлатиш ёки инерт газ атмосферасида зоналар бўйлаб суюқлантириш (вертикаль индукцион печда) методлари қўлланади.

Хоссалари. Бериллий ўз хоссалари билан иккинчи группа элементларидан фарқ қилади. Масалан, BeCl_2 кучлироқ гидролизланади, бунинг сабаби шундаки, бериллийнинг ион радиуси магнийнинг ион радиусидан қарийб икки марта кичик, унинг оксидланиш даражаси эса +2 га тенг.

Маълумки, ҳар қандай катионнинг бирор анион билан ўзаро таъсирлашиш энергияси катион заряди катталигига тўғри пропорционал бўлиб, анион билан катион орасидаги масофага тескари пропорционалдир. Шунга кўра, Be^{2+} иони анионга кучли таъсир кўрсатади. Mg^{2+} , Ca^{2+} ионлар бундай таъсир эта олмайди. Шунинг натижасида Be^{2+} билан анионлар орасида ҳосил бўлган боғланиш ионли боғланиш билан ковалент боғланиш ўртасидаги **оралиқ ҳолатни эгаллайди.**

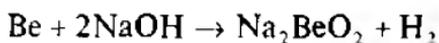
Бериллий кул ранг тусли енгил металл. Унинг электр ўтказувчанлиги мисниқига қараганда тахминан 12 марта кам.

Бериллий гексагонал системада кристалланади. У деярли қаттиқ ва мўрт модда. Бериллийнинг сирти ҳавода, худди алюминий каби, оксид парда билан қопланади, бу парда бериллийнинг кимёвий активлигини анча сусайтиради.

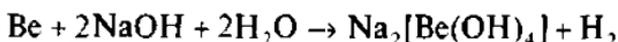
Бериллий қиздирилганда кислород ва ҳавода ёнади. Бериллий галогенлар билан одатдаги температурада ёки бироз иситилганда бирикади. Бу реакцияларда иссиқлик ажралаяди ва BeO , BeS , Be_3N_2 , BeCl_2 , BeF_2 каби барқарор бирикмалар ҳосил бўлади. Бериллий водород билан одатдаги шароитда бирикмайди. Бериллийнинг стандарт электрод потенциали манфий қийматга эга бўлишига қарамай, сувдан одатдаги температурада ҳам, қиздирилганда ҳам водородни сиқиб чиқармайди, чунки унинг сиртидаги оксид парда сув таъсирида емирилмайди.

Суюлтирилган H_2SO_4 ва HCl да бериллий эрийди, HNO_3 таъсирида эса фақат иситилганда эрийди. Бериллий совуқ нитрат кислотага ботирилса, унинг активлиги камаяди (пассивланади).

Бериллий ишқорлар билан **бериллатлар** ҳосил қилади:



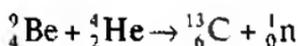
ёки



Бериллий ўзининг амфотерлиги билан иккинчи группа металлларидан фарқланади. Унинг бу хоссаси худди адю-

минийниқига ухшайди. Бериллий кўп металллар билан қотишмалар ҳосил қилади. Баъзи металллар билан бериллий интерметалл бирикмалар — **бериллидлар** ҳосил қилади. Бериллийнинг бир қатор d-элементлар билан ҳосил қилган интерметалл бирикмалари, жумладан, $TiBe_{12}$, $NbBe_{12}$, $TaBe_{12}$, $MoBe_{12}$, $NbBe_{11}$ ва ҳоказолар юқори температурада суюқланади; улар ҳатто 1200—1600 °C гача қиздирилганда ҳам оксидланмайди.

Бериллийнинг баъзи қотишмалари самолётсозликда ишлатилади. Бериллий атом реакторларида нейтронлар ҳаракатини сусайтирувчи сифатида, лабораторияларда нейтронлар олин манбалари сифатида ишлатилади; уларда



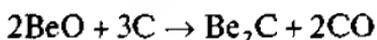
теп-ламага мувофиқ нейтронлар ҳосил бўлади.

Бериллий чанглари ниҳоятда заҳарли. Бериллий организмда баъзи ферментлар таркибидаги магнийнинг ўрнини олиб, организмни ишдан чиқаради.

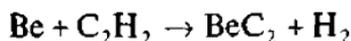
Бериллий гидрид — BeH_2 ҳосил қилиш учун бериллий хлориднинг эфирдаги эритмасига LiH таъсир эттириш лозим.

BeH_2 қаттиқ полимер модда. У сув таъсирида парчаланиб водород ажратиб чиқаради. Бериллий гидрид кучли қайтарувчи.

Бериллий карбидлари — BeC_2 ва Be_2C электр печда бериллий оксидни кўмир билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади:



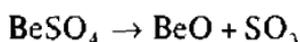
Be_2C — қизғиш тусли қаттиқ модда бўлиб, сув таъсирида парчаланиб метан ажратиб чиқаради. BeC_2 эса кукун ҳолидаги бериллийга 450 °C да ацетилен таъсир эттириб ҳосил қилинади:



BeC_2 сув таъсирида ацетилен ажратиб чиқаради.

Бериллий нитрид — Be_3N_2 юқори температурада (770—1400 °C да) бериллийнинг азот билан бирикиши натижасида ҳосил бўлади. Бериллий нитрид кислоталар таъсирида парчаланиб аммиак ажратиб чиқаради.

Бериллий оксид. BeO олиш учун бериллий оксидантирилади ёки бериллий сульфат $BeSO_4$ парчаланеди:



Бериллий оксиднинг элементлардан ҳосил бўлиш эн- тальпияси $\Delta H^0 = -598 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг, $2530 \text{ }^\circ\text{C}$ да су- юқланади, у оловбардош модда бўлгани учун Zn, Cr, U каби металлларни суюқлантиришда ишлатиладиган тигель ва найларни тайёрлашда, утга чидамли материал сифати- да, электрон найлар тайёрлашда, изоляцион материал сифатида ишлатилади. Ядро техникасида нейтронларни ютувчи ва улар тезлигини сустлатувчи сифатида қўллани- лади.

BeO амфотер оксид, шунинг учун у асосли оксидлар билан ҳам, кислотали оксидлар билан ҳам суюқлантирил- ганда реакцияга киришади.

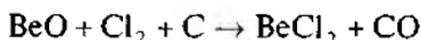
Бериллий гидроксид $\text{Be}(\text{OH})_2$. Бериллий туз- лари эритмасига аммиак таъсир эттирилса, бериллий гид- роксид чўкмага тушади.

Янги ҳосил қилинган чўкма — $\text{Be}(\text{OH})_2$ амфотер модда бўлиб, ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам осонлик билан эрийди.

Бериллий тузлари. Бериллий тузлари бошқа иш- қорий-ер металлларнинг тузлари каби сувда эрувчан бўла- ди. Бериллий фторид BeF_2 бир неча модификацияга эга, у шишасимон ҳолатга осонгина ўтади. Бериллий фторид сувда яхши эрийди, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ дан юқори температурада буглана бошлайди.

Бериллий фториднинг сувдаги эритмалари KF ва NaF лар билан $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$, $\text{K}[\text{BeF}_3]$ таркибли комплекслар ҳосил қилади. Бу комплекслар сувда яхши эриши билан алюми- нийнинг шунга ўхшаш комплексларидан фарқ қилади. Бе- риллийнинг алюминийдан ажратишда уларнинг бу хусу- сиятидан фойдаланилади.

Бериллий хлорид BeCl_2 — сувда яхши эрийди- ган рангсиз, гигроскопик, учувчан модда. Бериллий хло- ридни олиш учун бериллий оксиди $700 \text{ }^\circ\text{C}$ да кўмир ишти- рокида хлор газидан реакцияга киритилади:



Бериллий хлорид сувдаги эритмадан $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Бериллий хлорид бир неча модификация- да учрайди. Унинг модификацияларидан бири толасимон тузилишга эга.

Бериллий галогенидларнинг паст температурада суюқлашиши ва учувчанлиги уларни ковалент боғли моддаларга яқинлаштиради. Бунинг сабаби Be^{2+} иони радиусининг пиҳоятда кичиклигидир. Бу ион радиуси барий иони радиусидан қарийб тўрт марта кичик.

Шунга кўра бериллий иони кучли кутбловчи хоссага эга. Бериллийнинг нитрат, сульфат ва бошқа тузлари ҳам мавжуд.

Бериллий тузлари одатдаги температурада гидролизланади; бу тузлар заҳарли, лекин ширин таъмли бўлади.

Х.З. МАГНИЙ — Mg.

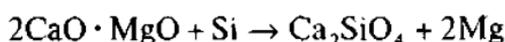
Табиатда магнийнинг учта изотопи бор: ^{24}Mg (78,6%), ^{25}Mg (10,11%), ^{26}Mg (11,29%), яна учта сунъий изотопи ҳам маълум. Табиатда магний силикатли минераллар (**оливин** Mg_2SiO_3), карбонатли минераллар (**доломит** — $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, **магнезит** — $MgCO_3$) ва хлоридлар (**карналлит** — $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$) ҳолида учрайди. Денгиз сувида 0,38% га қадар $MgCl_2$ бўлади (баъзи кўлларда эса $MgCl_2$ нинг миқдори 30% га етади).

Магний тузлари Каспий денгизиди, Қора-Бўғоз-Гулда ва Ўлик денгизда айниқса кўп учрайди.

Магний амальгамасини Деви 1808 йилда суюқлантирилган магний сульфатни электролиз қилиш натижасида олиб, унга «магнезиум» номини берган. Сўнгра 1828 йилда Бюсси суюқланган магний хлоридга калий буғлари таъсир эттириб металл ҳолдаги магний олган.

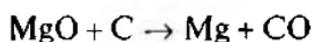
Олиниши. 1. Суюқлантирилган сувсиз магний хлоридни электролиз, карналлит суюқлантирилиб 700—750 °С да электролиз қилиш жараёни ўтказилади.

2. Металлотермик усулли магний олиш учун чўғ ҳолига келтирилган доломит ферросилиций ёки алюмосилиций билан қайтарилди:



Бу жараён электр печда 1200—1300 °С да вакуумда ўтказилади.

3. Магний оксидни юқори температурада кўмир билан қайтариш:



Жуда тоза магний олиш учун техник магний вакуумда қайта-қайта сублиматланади.

Хоссалари. Магний *s*-элементлар жумласига киради; унинг хоссалари бериллий хоссаларидан анча фарқ қилади, чунки магний атомида бўш валент орбиталлар мавжуд $Mg 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0 3d^0$. Магнийнинг металлик хоссалари бериллий ва алюминийлардагига қараганда анча аниқ намоён бўлади.

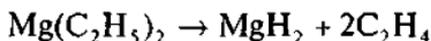
Магний ўз бирикмаларида ҳамма вақт икки валентли.

Магний кумушдек оқ енгил металл. У ҳавода оксидланганида хиралашади.

Магний совуқ сув билан реакцияга жуда сустр киришади. Қайноқ сув билан реакцияга киришиб $Mg(OH)_2$ ни ҳосил қилади. Магний кислоталарда эрийди, лекин ёмон эрувчан маҳсулотлар $[MgF_2, Mg_3(PO_4)_2]$ ҳосил қиладиган кислоталарда магний кам эрийди. Ишқорлар магнийга таъсир этмайди.

Магний кўпчилик металллар билан ўзаро таъсирлашиб турли қотишмалар ҳосил қилади. Улардан бири «электрон» номли енгил қотишма бўлиб, унинг таркибида 3—10% Al, 0,2—3% Zn ва 87—94% Mg бор. Шунга кўра, металл ҳолдаги магний асосан **енгил қотишмалар** ишлаб чиқаришда қўлланилади. Унинг **магналий** номли қотишмаси (70—90% Al ва 30—10% Mg) нинг зичлиги 2—2,5 г·см⁻³ га тенг. Бундан ташқари магний металлургияда қимматбаҳо (уран, титан, ванадий, цирконий ва бошқа) металллар олишда қайтарувчи сифатида ишлатилади. Магний ёнганида ультрабинафша нурларга бой шуъла ҳосил қилади. Шунга кўра, у фотографияда ва мушакбозликда ишлатилади.

Магний бирикмалари. Магнийнинг водородли бирикмаси MgH_2 магний диметилнинг 175 °C да парчаланishi натижасида ҳосил бўлади:



Ундан ташқари 20 минг кПа босим остида 570 °C да магний (фақат катализатор — магний йодид иштирокида) водород билан ўзаро бирикади, лекин одатдаги шартда водород билан бевосита бирикмайди.

Магний гидрид MgH_2 кукун ҳолидаги кумушранг қаттиқ модда. Бу моддада ионли боғланиш BeH_2 ва AlH_3 лардагига қараганда яққолроқ намоён бўлади.

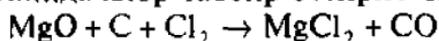
Магнийнинг яна гидрид-борат $Mg(BH_4)_2$ ва гидрил алюминат $Mg(AlH_4)_2$ номли бирикмалари ҳам мўлум.

Магний оксид MgO 2800 °C да суюқланадиган кристалл модда. Техникада бу маҳсулот магний карбонатни парчилаш йўли билан олинади.

Магний оксиддан утга чидамли идишлар, тигель ва бошқа буюмлар тайёрланади.

Магний гидроксид $Mg(OH)_2$ сувда кам эрийди, ўрғича кучга эга бўлган асослар жумласига киради. Унинг эрувчанлик кўпайтмаси $ЭК=1,2 \cdot 10^{-11}$ моль \cdot л⁻³, эрувчанлиги $1,7 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л⁻¹ га тенг.

Магний хлорид $MgCl_2$ магний оксидга кўмир иширокида хлор таъсир эттириб олинади:



Унинг $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ таркибли кристалл гидрати денгиз сувидан олинади. Магний хлорид асосан **магнезиаль цемент** тайёрлашда қўлланилади. $MgCl_2$ нинг 30% ли эритмасини (аввал қиздириб тайёрланган) MgO билан қориштириш натижасида магнезиаль цемент ҳосил бўлади. Магнезиаль цемент юқори молекуляр модда, унинг формуласини $nMgO \cdot mMgCl_2 \cdot pH_2O$ шаклида ёзиш мумкин. Унинг оддий формуласи $MgOHCl$

Магнезиаль цементнинг қипиқ билан аралашмаси **ксилолит** деб аталади. Ксилолит қурилиш ва изоляция материаллари сифатида ишлатилади.

Магний сульфат бир неча гидратлар ҳосил қилади, уларнинг иккитаси табиатда учрайди; биринчиси моногидрат $MgSO_4 \cdot H_2O$ — **кизерит** минерали; иккинчиси минерали гептагидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — **тахир туздир**. Кизерит тоштут $NaCl$ га аралашган ҳолда учрайди; бу туз денгиз сувига ҳам тахир маза беради. 100 г сувда 15 °C да 33,8 г магний сульфат эрийди. 150—200 °C дагина сувсиз магний сульфат ҳосил бўлди. Магний сульфат, калий сульфат ҳамда калий хлорид ва бошқа тузлар билан бир қанча қўшалоқ тузлар ҳосил қилади.

Магний нитрат $Mg(NO_{32}) \cdot 6H_2O$ жуда гигроскопик ва сувда яхши эрийдиган туз (25 °C да 100 г сувда 70 г эрийди). Сувсиз магний перхлорат $Mg(ClO_4)_2$ **ангидрон** газларни сув буғидан қуритишда ишлатилади.

Магний карбид MgC_2 (магний ацетиленид) га сув таъсир эттирилганда ацетилен ажралиб чиқади.

Магний нитрид Mg_3N_2 магнийни азот атмосфера-сида қиздириш натижасида олинади. Магний ҳавода ёнга-нида MgO билан бирга озроқ Mg_3N_2 ҳам ҳосил бўлади. Маг-ний нитридга сув таъсир эттирилса, у аммиак ҳосил қилиб парчаланadi.

Магнийнинг сувда ёмон эрийдиган тузлари қаторига $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg_3(AsO_4)_2$, $MgCO_3$, MgF_2 ва бошқалар кирa-ди.

Х.4. КАЛЬЦИЙ ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Иккинчи IIА группачанинг s-элементларидан кальций, стронций, барий ва радий ишқорий-ер металллар группачасига ёки кальций группачасига киради. Ишқорий-ер металллар атамасининг келиб чиқиши шундаки, бу метал-ларнинг оксидлари (алкимёгарларнинг айтишларича «ер-лари») ишқорий реакцияга эга.

Ер қобиғида кальцийнинг олтига, стронцийнинг тўртта, барийнинг еттита турғун изотопи бор. Булардан энг кўп тарқалганлари ^{40}Ca (96,97%), ^{88}Sr (82,56%) ва ^{138}Ba (71,66%) дир. Табиий радий саккизта радиоактив изотопдан иборат.

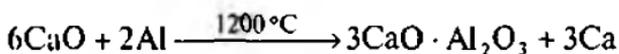
Табиатда кальцийнинг кўп қисми тоғ жинсларининг силикатлари ва алюмосиликатлари (гранитлар, гнейс-лар) ҳолида учрайди. Чўкинди тоғ жинслар ичида **оҳак-тош** ва **бўр** кўп тарқалган минералдир. Иккала модданинг таркиби ҳам $CaCO_3$ (кальцит) дан иборат.

Исландия шпати ва **мармар** ҳам кристалл кальцитдан иборат. Ангидрит $CaSO_4$ ва гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ каль-цийнинг кўп учрайдиган минералларидир. Кальций фто-рид (флюорит) ва апатитлар ҳам катта аҳамиятга эга. Кальций-магний бикарбонат $Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$ ва (қисман) темир бикарбонат $Fe(HCO_3)_2$ табиий сувнинг **муваққат қаттиқлигини** ташкил этади.

Стронцианит $SrCO_3$, **витерит** $BaCO_3$, **целестин** $SrCO_3$, барит (оғир шпат) $BaSO_4$ — стронций билан барийнинг муҳим минералларидир. Радий эса уран рудаларида уч-райди.

Олиниши. Металл ҳолдаги кальций, стронций ва барий биринчи марта 1808 йилда Дэви томонидан электролиз йўли билан олинган.

Кальцийни олиш учун CaCl_2 билан CaF_2 аралашмасини суяқлиштириб электролиз қилинади. Бундан ташқари, вакуумда алюмотермия усули билан ҳам олинади:



Шу усулларнинг ўзи стронций ва барий олишда ҳам қўлланилади.

Хоссалари. Кальций, стронций ва барий эркин ҳолда кумушсимон оқ металл. Ҳавода уларнинг сирти сариқ парди билан қопланади. Кальций деярли қаттиқ; стронций ва барий қаттиқлик жиҳатидан кўрғошинга ўхшайди.

Металл ҳолидаги кальций, стронций ва барий актив металлмаслар билан одатдаги шаройтда бирикади. Азот, водород, углерод, кремний каби актив бўлмаган металлмаслар билан фақат кучли қиздирилганда бирикади. Бу реакциялар экзотермик реакциялар жумласига киради. Металларнинг реакцияга киришиш қобилияти $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Ra}$ қаторида ортиб боради. Булар бошқа металлар билан турли қотишмалар ҳосил қилади. Бу қотишмаларнинг кўпи интерметалл бирикмалар жумласига киради (масалан, CaCO_3).

Кальций, стронций, барий ва радий металларнинг кучланишлари қаторида водороддан анча олдинда (чапда) туради. Улар ҳатто совуқда ҳам сув билан реакцияга киришади. Бу реакциялар шиддатли равишда содир бўлади ва реакция суръати $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари ортиб боради. Ҳосил бўлган гидроксидларнинг сувда эрувчанлиги ҳам (20°C да) қуйидагича ортиб боради ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$):

$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$

Ишқорий-ер металлар эркин ҳолда актив моддалар бўлганлиги учун улар керосин остида ёки кавшарлаб беркитилган идишларда сақланади.

Бирикмалари. Кальций, стронций, барий ҳамда радий оксидлари, галогенидлари, сульфатлари ва бошқа бирикмалари одатдаги шаройтда ионли бирикмалардир. Уларнинг барқарорлиги $\text{Ca} - \text{Sr} - \text{Ba} - \text{Ra}$ қаторида ортиб боради.

Бу элементларнинг галогенидлари, нитратлари ва бошқа тузлари деярли гидролизланмайди.

Ишқорий-ер металлларнинг бирикмалари сув билан гидратлар ҳосил қилади. Масалан, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

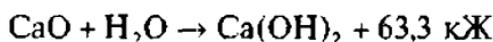
Ишқорий-ер металлларнинг галогенидлари аммиак билан бирикиб аммиакатлар ҳосил қилади, масалан, $[\text{Ca}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_8]\text{Cl}_2$ ва $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_8]\text{I}_2$. Бу аммиакатларнинг барқарорлиги кальцийдан барийга ўтган сари заифлашади. Улар сув таъсирида парчаланadi.

Бу элементларнинг водородли, кислородли бирикмалари, гидроксидлари ва тузлари катта аҳамиятга эга.

Кальций гидрид CaH_2 , стронций гидрид SrH_2 ва барий гидрид BaH_2 , металлларнинг юқори температурада водород билан бевосита бирикишидан ҳосил бўлади.

Бу элементларнинг оксидлари (ЭО) карбонатларни термик парчалаш орқали олинади.

Оксидлар сув билан шиддатли реакцияга киришади, масалан:



Гидратланиш иссиқлиги $\text{CaO} \rightarrow \text{SrO} \rightarrow \text{BaOH}$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сари ортади. CaO — оҳак, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — сўндирилган оҳак номи билан юритилади. Барий гидроксид $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — барит суви деб аталади. У аналитик кимёда CO_2 , ни аниқлашда қўлланилади. Кальций гидроксид қурилишда ишлатилади, у қуриш давомида ҳаводан CO_2 ни ютиб CaCO_3 га айланади. Кальций бирикмаларидан цемент, оҳак, гипс, лой ва ҳоказолар қурилишда қовуштирувчи материал сифатида ишлатилади.

Цементлар ўз таркиби жиҳатидан, асосан, кальций силикат ва кальций алюминатлардан иборат. Цементлар таркибига кирувчи икки элемент Si ва Al гетерозанжирли полимерлар ҳосил қилишга мойил элементлардир. Бу занжирлар асосини $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ва $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ боғланишлар ташкил этади.

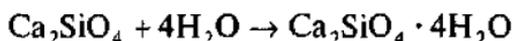
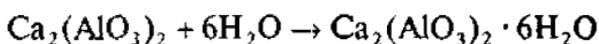
Портландцемент тайёрлаш учун хомашё сифатида 3 масса қисм оҳактош билан 1 масса қисм тупроқ (гил) аралаштирилади ва ҳосил бўлган аралашма $1400-1500^\circ\text{C}$ да пиширилади. Бунда гил ва оҳактошдан углерод(II) оксид ва сув чиқиб кетади. Суюқ фазада борадиган реакциялар натижасида кальций алюминат (масалан, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), кальций силикат (масалан, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) ҳосил бўлади. Суюқ фаза кристаллиб шишасимон модда — **клинкер** ҳосил бўлади. Клинкер тегирмонда майдаланиб қопларга жойланади, бу портландцемент сифатида қурилиш мақсадида ишлатиш учун юборилади.

Портландцемент таркибида: CaO — 58—66%, SiO_2 — 18—26%, Al_2O_3 — 4—12%, SO_3 — 0,5—2,5%, MgO — 1—5%, Fe_2O_3 — 2—5%, Na ва K — 0—2% бор. Цемент таркибида «асосий» оксидлар миқдорининг «кислотали» оксидлар миқдорига нисбати — **цементнинг гидравлик модули** деб аталади:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 1,7$$

Силикат цементнинг «қотиш» ида, асосан, қуйидаги гидратланиш реакциялари содир бўлади:



Цемент халқ ҳўжалиги учун жуда зарур маҳсулотдир.

Х.5. СТРОНЦИЙ — Sr

Табиатда барқарор изотопларининг масса сонлари 84, 86, 87, 88 га тенг. Электрон конфигурацияси $\text{KLM } 4s^2 4p^6 5s^2$. Унинг муҳим минераллари **стронцианит** SrCO_3 ва **целестин** SrSO_4 лардир.

Табиий стронций: ^{84}Sr (0,55%); ^{86}Sr (9,87%); ^{87}Sr (0,02%) ва ^{88}Sr (82,56%) изотоплардан иборат.

Стронций олиш учун KCl ва SrCl_2 аралашмаси суюқлан-тирилиб, электролиз қилинади. Стронций металлнинг кучланишлар қаторида қалайга қараганда ўнгроқда жойлашганлиги учун KCl билан SrCl_2 аралашмаси электролиз қилинганда катодда стронций ажралиб чиқади. Стронций-ни алюмотермик усулда ҳам олиш мумкин.

Бунинг учун стронций оксид билан алюминий кукуни юқори температурада қиздирилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган стронций сублиматланади; унинг буғлари вакуум ускунасининг совуқ деворларида кристалланади.

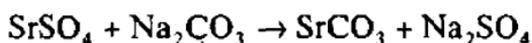
Стронций кумуш каби оқ металл, у марказлашган куб шаклида кристалланади.

Стронций оксид — SrO 2430 °C да суюқланади. У экзотермик моддалар жумласига киради, $\Delta H^0 = -590,4$ кЖ · моль⁻¹. SrCO_3 ва $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ларни қиздириш натижасида SrO ҳосил бўлади.

Стронций тузлари. Стронций фторид SrF_2 сувда CaF_2 га қараганда кўпроқ эрийди. Стронций хлорид олти молекула сув билан бирга кристалланади: $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; стронцийнинг оксиди, гидроксиди ёки карбонати хлорид кислотада эритиш натижасида стронций хлорид ҳосил бўлади. $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ худди $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ каби кристалланади, лекин унга қараганда сувда камроқ эрийди (20 °C да 100 г сувда 53,9 г SrCl_2 эрийди). Стронций бромид, стронций йодид сувда ҳам, спиртда ҳам яхши эрийди. Стронций аммиак билан $[\text{Sr}(\text{NH}_3)_6]_2$ таркибли комплекс бирикма ҳосил қилади.

Стронций нитрат $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ сувда яхши эрувчан туз (20 °C да 100 г сувда 70 г эрийди), стронций ва барий нитратлар спиртда эримайди, лекин кальций нитрат спиртда эрийди. Бундан фойдаланиб анализда кальцийни барий ва стронцийдан ажратилади.

Стронций карбонат целестинни сода билан суюқлантириб олинади:



Стронций гидроксид қанд ишлаб чиқаришда патокада қолиб кетган қандни ажратиб олишда ишлатилади. Бунда патокага стронций гидроксид қўшилганда $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot \text{SrO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ таркибли қийин эрувчан модда ҳосил бўлади. Бу моддага карбонат ангидрид юборилса стронций карбонат ҳосил бўлиб, қанд эритмада қолади.

Стронций тузлари алангани қирмизи-қизил рангга бўяйди. Шунга кўра, стронций тузлари мушакбозликда ва бенгал алангалари ҳосил қиладиган материаллар тайёрлашда ишлатилади.

Х.6. БАРИЙ — Ва

Барқарор изотопларининг масса сонлари 130, 132, 134, 135, 136, 137, 138. Барийнинг еттида изотопи сунъий йул билан ҳосил қилинган. Электрон конфигурацияси $\text{KLM } 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2$, $Z=56$.

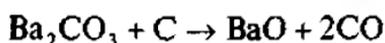
Барийни XVIII асрда Шееле оғир шпатнинг таркибий қисми сифатида кашф этган. Металл ҳолдаги дастлаб суюқландирилган барий хлоридни электролиз қилиш йўли билан олинган (Дэви). Барий табиатда, асосан, **оғир шпат** $BaSO_4$ ҳолида ва камроқ миқдорда **витерит** $BaCO_3$ минерали ҳолида учрайди. Унинг табиий изотоплари ичида энг барқарори ^{138}Ba бўлиб, у табиий барийнинг 71,66% ини ташкил қилади.

Соф барий BaO дан алюминотермия ёки кремнийтермия усулида олинади. Ундан ташқари, барий хлориднинг сулдаги эритмасини симоб катод билан электролиз қилиш натижасида ҳам барий олинади. Катодда ҳосил бўладиган барий симобда эриб амальгама ҳолатига ўтади. Сўнгра барий амальгамадан ажратиб олинади. Барий ҳам стронций каби актив элемент бўлганлиги учун керосин остида сақланади.

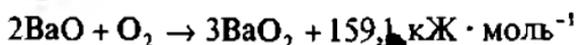
Барий кумуш каби оқ, юмшоқ, ялтироқ металл. Барий метали ёнлари марказлашган куб ҳолида кристалланади. Барий актив металлмаслар билан реакцияга жуда яхши киришади. У ҳавода тезда оксидланади. Водород, азот, углерод, кремний каби пассив металлмаслар билан эса фақат қиздирилганда реакцияга киришади. Барий қиздирилганида жуда кўп металллар билан бирикиб, интерметалл бирикмалар ҳосил қилади.

Барий оксид кучли асос хоссасига эга. У тош тузи каби кристалл тузилишда бўлади. Барий оксид экзотермик модда ($\Delta H^0 = -558,1 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$). Унинг суюқланиш температураси 1920°C га тенг. Барий оксид барий карбонат ёки барий нитратни қиздириш йўли билан ҳосил қилинади.

Техникада барий оксид олиш учун кўпинча барий карбонат кўмир билан бирга қиздирилади:



Барий оксид оқ кукун модда, у, асосан, барий гидроксид ва барий пероксид олишда ишлатилади. Барий оксид ҳавода қиздирилса, кислород билан бирикиб барий пероксид BaO_2 ҳосил қилади:

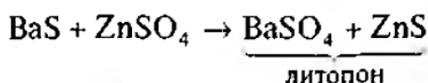


Барий пероксид билан магний кукунидан тайёрланган аралашма термитни ёндиришда ёнилғи сифатида ишлатилади.

Барий оксид сув билан аралаштирилса барий гидроксид $Ba(OH)_2$ ҳосил бўлади. Барий гидроксид ҳам худди стронций гидроксид каби қанд саноатида ишлатилади.

Барий гидроксид одатдаги шароитда $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ҳолида кристалланади. Барий гидроксиднинг тўйинган эритмаси **барит суви** деб аталади. У кучли ишқор.

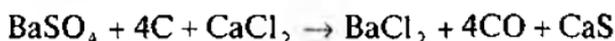
Барий сульфид **литопон** номли оқ бўёқ олишда ишлатилади:



Литопонни худди қўргошин оқ бўёқ каби олиф мойга қориб ишлатилади. Литопон вақт ўтиши билан қорайиб кетмайди, чунки у ҳаводаги H_2S билан реакцияга киришмайди.

Барий тузлари ҳосил қилиш учун хомашё сифатида барий сульфат ва барий карбонатдан фойдаланилади.

Масалан, барий хлорид олиш учун $BaSO_4$ ва $CaCl_2$ иштирокида кўмир билан қайтарилади:



Барий хлорид $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ сувда яхши ($0^\circ C$ да 100 г сувда 59 г) эрийди. Барий бромид ва барий йодид ҳам сувда яхши эрийди ($0^\circ C$ да 100 г сувда 98 г $BaBr_2$ ва 170 г BaI_2). Улар ҳам икки молекула сув билан бирга кристалланади.

Лекин барий фторид сувсиз кристалланади (BaF_2 ҳолида). У сувда кам ($10^\circ C$ да 100 г сувда 0,17 г BaF_2) эрийди.

Барий нитрат $12^\circ C$ дан юқори температурада сувсиз: $Ba(NO_3)_2$ ҳолида кристалланади. $0^\circ C$ да 100 г сувда 8,7 г, $100^\circ C$ да 100 г сувда 100 г барий нитрат эрийди. Барий нитрат мушакбозликда ишлатилади, чунки бу модда алангани яшил тусга бўяйди. Барийнинг барча эрувчан тузлари заҳарли.

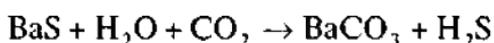
Барий сульфат сувда жуда кам ($20^\circ C$ да 100 г сувда 0,2 мг) эрийди. Шунинг учун барийнинг бор-йўқлиги SO_4^{2-} ионлари билан ва аксинча, сульфатларнинг бор-йўқлиги Ba^{2+} ионлари билан синаб кўрилади.

$BaSO_4$ ҳавода узгармайди. Шунинг учун оқ бўёқ тайёрлашда ишлатилади. У органик лок ва бўёқларга қўшилади, қоғоз тайёрлашда қўлланилади (қоғоз сиртини силқилайди). Барий сульфат рентген нурларини ютади, шу-

нини учун ошқозон ва ичакларни рентген нурлари билан текширишда беморга BaSO_4 дан тайёрланган бўтқа ичирилади.

Барий карбонат BaCO_3 табиатда **витерит** ҳолида учрайди. Сувда оз (180°C да 100 г сувда 2 мг). HCl ва HNO_3 ларда яхши эрийди. Эмаль тайёрлашда ишлатилади.

Қиздирилганда CO_2 чиқариб парчланади. Олиниш реакцияси:



дан иборат.

Барий карбид BaC_2 худди кальций карбид каби олинади ва у билан изоморф кристаллар ҳосил қилади.

Х.7. РАДИЙ — Ra

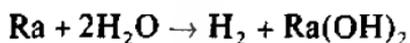
Электрон конфигурацияси $\text{KLMN } 5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s^2$, $Z=88$.

Радий ўз хоссалари билан ишқорий-ер металлларга, айниқса, барийга жуда ўхшайди. Радий табиатда жуда кам учрайди, у 1898 йилда М. Складовская ва П. Кюри томонидан кашф этилган иккинчи радиоактив элементдир (биринчи полоний). У табиий уран — радиоактив емирилиш қаторининг аъзоларидан бири. Радийга бой минераллар **чирксимон уран рудаси** U_3O_8 Конгода ва Чехословакияда Иохимсталь деган жойда учрайди, **карнотит** $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Ўрта Осиёда, АҚШ да, Канадада, Африкада учрайди. Африка карнотитининг бир тоннасида 25 мг, Канада карнотитининг бир тоннасида эса 150 мг радий бўлади. Уран рудасининг бир тоннасида 0,2 г гача радий бўлади. Ҳозирча бутун дунёда олинган радийнинг миқдори бир неча килограммдан ошмайди.

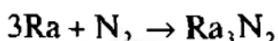
Радийнинг 14 та изотопи бор. Улардан энг машҳури ^{226}Ra бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 1620 йил. Бир грамм радий соатига 573 Ж иссиқлик чиқаради.

Таркибида радий бўлган табиий рудалардаги радийни ажратиш олиш учун унга аввал барий тузлари қўшиб радий ва барий сульфатлар ҳолида бирга чуқтирилади, сўнгра бу сульфатлар бромидларга айлантирилади. BaBr_2 га қараганда RaBr_2 нинг сувда ёмон эришидан фойдаланиб, иккала металл бромидлари майдалаб кристаллаш орқали бири-бирдан ажратилади. Ҳозирги вақтда радийни барийдан ажратиш учун ионитлардан фойдаланилади.

Металл ҳолдаги радий 1910 йилда М. Кюри ва А. Дебьерн томонидан радий тузларини симоб катод ёрдамида электролиз қилиш йўли билан амальгамадан олинган. Соф радий ҳавода тез оксидланадиган кумушдек оқ юмшоқ металл, унинг зичлиги $6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, 960°C да суюқланади, 1140°C да қайнайди. Сувни парчалаб $\text{Ra}(\text{OH})_2$ га айланади:



Радий гидроксид кучли ишқорлар жумласига киради. Радий тузларидан радий фторид, радий карбонатни HF кислотатада эритиш орқали олинади. Радий хлорид радий сульфатга HCl таъсир эттириб олинади, у $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ҳолида кристалланади. Ҳаво азоти билан бирикиб радий нитрид ҳосил қилади:



Радий бромид $\text{RaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ барий бромид билан изоморфдир. Радий сульфат RaSO_4 сувда барий сульфатга қараганда ёмонроқ эрийди.

Радий ва унинг бирикмаларидан ҳозирги вақтда турли мақсадларда, масалан, нур тарқатувчи бўёқлар тайёрлашда, металлларни ү — нурлар билан текширишда ва тиббиётда фойдаланилади.

XI б о б ДАВРИЙ СИСТЕМАНИНГ УЧИНЧИ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

XI.1. ГРУППАНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Даврий системанинг учинчи группаси бош ва ёнаки группачалардан иборат. Бош группачани типик элементлар (бор В, алюминий Al), галлий группачаси (галлий Ga, индий In, таллий Tl) ва ёнаки группача — скандий группачаси (яъни скандий, иттрий ψ , лантан La ва актиний Ac) ташкил этади. Лантаноид (церий группачаси) ва актиноидлар (торий группачаси) ҳам учинчи группага жойлашган. Ҳаммаси бўлиб, бу группада 37 та элемент бор. Уларнинг 36 таси металл ва фақат биттаси, бор — металлмас. У яримўтказгичлар қаторига киради.

IIIА группачадаги элементларининг оксидланиш даражаси +3 га тенг, фақат таллийнинг оксидланиш даражаси

+1 ва +3 бўлади. Даврий системанинг биринчи группачасидан учинчи группачасига ўтган сари гидроксидларнинг асосли хоссалари сусайиб боради. LiOH — кучли асос. $\text{Be}(\text{OH})_2$ — амфотер бирикма, $\text{Be}(\text{OH})_3$ — эса кислота хоссаларини намоён қилади.

Al^{3+} дан Ti^{3+} га ўтган сари ион радиуслари катталашади, шу сабабли $\text{Al}(\text{OH})_3$ — $\text{Ga}(\text{OH})_3$ — $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — $\text{Ti}(\text{OH})_3$ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин гидроксидларнинг асосли хоссалари кучайиб боради. Лекин бу хоссанинг кучайиши ниҳоятда сустлик билан содир бўлади. Чунончи, $\text{Al}(\text{OH})_3$ — амфотер модда, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ ҳам амфотер, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ да асос хосса озгина устунроқ бўлади, лекин барибир у ҳам амфотер модда. $\text{Ti}(\text{OH})_3$ да амфотер хосса ниҳоятда кучсиз ифодаланган.

III А группачадаги элементларининг бундай хоссаларга эга бўлиши уларнинг атом ва ионлари тузилишига боғлиқ; В, Al, Ga, In, Tl атомларининг сиртқи электрон поғона тузилиши бир-бириникига ўхшайди; ҳаммасида ҳам s^2p^1 — электронлар бор. V^{3+} , Al^{3+} ионларининг тузилиши нодир газ атомлари тузилишига ўхшайди. Бу иккала ионнинг сиртқи поғонасида саккизтадан электрон бор, лекин Ga^{3+} , In^{3+} ва Tl^{3+} ионларининг сиртқи поғонасида 18 тадан электрон бор. Бу 18 электроннинг 10 таси d -электрон, 6 таси p -электрон ва иккитаси s -электронлардир.

Шунинг учун ион радиусларининг катталашуви Al^{3+} дан кейин жуда ҳам сустлашади; $\text{E}(\text{OH})_3$ бирикмаларининг асосли хоссаларнинг суст ўсиб боришига сабаб ҳам ана шунда.

Бу ўринда ҳам худди II группачадаги каби «диагонал» ўхшашлик намоён бўлади; $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг хоссалари $\text{Be}(\text{OH})_2$ никига ўхшайди; ундан ташқари, В билан Si орасида ҳам диагонал ўхшашлик бор.

Яна шуни айтиб ўтиш керакки, учинчи группа бош группача элементлари ичида таллий алоҳида вазиятни эгаллайди. Унинг TlOH таркибли гидроксиди кучли асос. Таллийнинг оксидланиш даражаси +1 га тенг бўлишининг сабаби шундаки, атом радиуси ортган сари s -электронлар билан p -электронлар энергияси орасида энергетик айирма кучая боради. Шунга кўра, Tl нинг p -электрони биринчи навбатда валент электронга айланиб кетади (бу ҳол VI даврнинг бошқа элементларида ҳам рўй беради). Аммо

индийда ҳам, галлийда ҳам бу ҳодиса содир бўлмайди. Шунинг учун галлий асосан Ga^{3+} ҳолатда бўлади. Ga^+ иони кучли қайтарувчи бўлгани ҳолда, Tl^{3+} иони кучли оксидловчидир. $TlOH$ таркибли гироксиднинг кучли асос бўлишининг сабаби эса Tl^+ ионининг катта радиусли ва кичик зарядли эканлигидан келиб чиқади.

XI.1.-жадвалда III A бош группача элементларининг асосий хоссалари келтирилган

XI.1.-жадвал

Даврий система III A группача элементларининг асосий физик хоссалари

Хоссалари	B	Al	Ga	In	Tl
Ер қобиғидаги микдори (масса улуши % ларда)	$3 \cdot 10^{-4}$	8,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Валент электронлар конфигурацияси	[He] $2s^2 2p^1$	[He] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
Атом радиуси, нм Э ⁺ ион радиуси, нм	0,91	0,143	0,130	0,166	0,171
Э ²⁺ ион радиуси, нм	0,023	0,062	0,062	0,092	0,105
Ионланиш потенциаллари, В					
$I_1 : \text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + e^-$	8,298	5,986	5,998	5,786	6,108
$I_2 : \text{Э} \rightarrow \text{Э}^{2+} + e^-$	25,155	18,828	20,514	18,869	20,426
$I_3 : \text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + e^-$	370,930	28,447	30,71	28,03	20,83
НЭМ	2,0	1,5	1,6	1,7	1,6
Суоқланиш температураси, °C	2040	660,2	29,8	156,2	302,5
Қайнаш температураси, °C	2550	2270	2070	2075	1457
Зичлиги г см ⁻³	2,46	2,7	5,90	7,31	11,85
$E^0(\text{Э}^{3+}/\text{Э}), \text{В}$	—	-1,622	-0,05	-0,343	+0,71
$E^0(\text{Э}^{1+}/\text{Э}), \text{В}$	—	—	—	-0,25	-0,336

III группа кўриб чиқилганда қуйидаги хулосаларни келтириш мумкин:

1. Бор В элементи ўзининг хусусиятлари (юқори температурада суюқланиши, реакцияларга нисбатан пассив қатнашини ва металлмас бўлганлиги) туфайли III группанинг бошқа элементларидан фарқ қилади.

2. Бу элементларнинг ҳаммаси ҳам уч валентли бўлади, фақат таллий I валентлик ҳолатига ҳам эга бўлади.

3. Бу группача барча металллар (Al дан бошқалари) — галлий, индий, таллий осон суюқланади, айниқса индий ва таллий ниҳоятда юмшоқ металллар жумласига киради.

4. Уларнинг атом массаси ортган сари гидроксидларининг асослик хоссалари кучаяди.

5. Бу группачадаги Al, Ga, In, Tl металллар кимёвий реакцияларда жуда катта активлик кўрсатади (улар кислоталар, ишқорлар ва гелогенлар билан реакцияларга осон киришади).

6. Алюминий ва галлийнинг сиртида кўзга кўринмас барқарор оксид (ҳимоя) парда мавжуд, лекин таллийда бу парда ҳатто нам ҳаво таъсиридан емирилиб кетади, шу сабабли таллийни керосин остида сақланади.

7. Al, Ga, In, Tl нинг кўпчилик тузлари гидролизга йўлиқади, фақат бир валентли таллий тузларида барқарорлик намоеён.

8. Галлий, индий ва таллийнинг бирикмалари алангани куйидагича рангга бўйяйди:

Галлий — бинафша ранг ($\lambda = 417,1$ ва $403,1$ нм)

Индий — ҳаворанг ($\lambda = 451,1$ ва $410,1$ нм)

Таллий — яшил ранг ($\lambda = 535,1$ нм)

8. Галлий элементи даврий жадвалда 10 та қайносиметрик $3d$ -металлар кетидан ўрин олади. Шу сабабдан d -киришим галлийга ўз таъсирини кўрсатади. Натижада галлийнинг атом радиуси ҳатто алюминий атомининг радиусидан ҳам кичик бўлади.

III Б группача элементларининг (скандий, иттрий, лантан, актинийларнинг) оксидланиш даражалари ҳам +3 га тенг, уларнинг гидроксидлари ҳам $\text{Э}(\text{OH})_3$ формулага эга.

Скандий, иттрий, лантан ва актиний атомларининг тузилиши бор ва алюминий атомларининг тузилишига ўхшамайди, лекин V^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , V^{3+} , La^{3+} , ва Ac^{3+} ионларининг сиртқи қават тузилиши бир-бирига ўхшайди, бу ионларнинг сиртқи қават тузилиши нодир газ атомларининг сиртқи қават тузилишига ўхшайди; ҳаммасининг сирт-

қи қаватида ҳам 8 тадан (фақат V^{3+} да иккита) электрон бўлади. Шунинг учун ҳам $V(OH)_3—Al(OH)_3—Sc(OH)_3—La(OH)_3—Ac(OH)_3$ қаторида чапдан уннга ўтган сайин асосли хоссалар тезда кучайиб боради. $Sc(OH)_3$ кучсиз асос бўлгани ҳолда $La(OH)_3$ кучли асосдир. La^{3+} ва Ac^{3+} ионларининг радиуслари катта бўлганлиги сабабли, уларнинг гидроксидларида Э—О боғланиши кучсиздир, шунинг учун ҳам бу асослар ўзларининг кучли жиҳатидан ПА группача элементлари гидроксидларига яқин туради.

Лантаноидлар оиласини ташкил эрувчи 14 та элемент ўз хоссалари жиҳатидан бир-бирига ўхшайди. Бу элементларнинг оксидланиш даражаси +3 га тенг. Церий учун бундан ташқари +4 оксидланиш даражаси ҳам маълум. Лантаноидларнинг $Э(OH)_3$ таркибли гидроксидларида амфотерлик намоён бўлмайди. Бу гидроксидларнинг асосли хоссалари $Ge(OH)_3$ дан $Lu(OH)_3$ га ўтган сайин заифлашиб боради, чунки ионларнинг радиуси Ce^{3+} ва Lu^{3+} га ўтган сари кичиклашади, ион радиусларнинг бу каби кичиклашиши «лантаноид киришим» номини олган. Ce^{4+} ионининг радиуси Ce^{3+} ионининг радиусига қараганда кичик бўлгани учун $Ce(OH)_3$ да асосли хоссалар кучсизроқ ифодаланган, унда амфотерлик хоссалар ҳам намоён бўлади.

Актиноидларнинг оксидланиш даражаси +2 дан +4 га қадар бўлади. Лекин тартиб рақами ортган сайин актиноидлар учун +3 га тенг бўлади оксидланиш даража асосий ўринни эгаллай бошлайди.

Торийнинг оксидланиш даражаси +4 га тенг. $Th(OH)_4$ га амфотерик хусусият мансуб эмас, у фақат асос хоссаларини намоён қилади. Бу ходиса Th^{4+} ионининг радиуси катта эканлиги билан изоҳланади.

Ураннынг оксидланиш даражаси кўпинча +6 га тенг бўлади. Унинг гидроксиди $UO_2(OH)_2$ таркибга эга, у уранил гидроксид номи билан киритилади. Бу модда амфотер хоссага эга. Лекин унинг асосли хоссалари кислотали хоссаларидан устун туради. Шунинг учун $UO_2(OH)_2$ ишқорлар билан суюқлантирилганда, кислоталар билан сувдаги эритмаларда реакцияга кириша олади. Уранил гидроксидда UO_2^{2+} таркибли катион бор. Бу ион бошқа анионлар билан ҳам бирикмалар ҳосил қила олади, масалан, UO_2Cl_2 — уранил хлорид, $UO_2(NO_3)_2$ — уранил

нитрат ва ҳоказо. Юқори оксидланиш даражасига эга бўлган бошқа элементларда ҳам UO_2^{2+} га ўхшаш мураккаб таркибли ионлар ҳосил қилиш қобилиятини учратамиз. Масалан, сульфат кислотанинг формуласини $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ шаклида ёзиш мумкин. Шунингдек, SO_2F_2 , SO_2Cl_2 таркибига эга бирикмалар ҳам маълум. Булар ўз таркиблари билан уранилнинг тузларини эслатади. Лекин таркибида SO_2^{2+} бўлган бирикмаларнинг сони жуда оз. UO_2^{2+} ли бирикмаларнинг сони эса жуда кўп. Бунинг сабаби шундаки, шартли S^{6+} иони радиуси кичик (0,03 нм), U^{6+} нинг радиуси эса анча катта (0,08 нм). Шунга кўра, S^{6+} иони ўз атрофида иккита эмас, тўртта кислород атомини жойлаштира олади: SO_4^{2-} иони UO_4^{2-} ионидан кўра мустаҳкам иондир.

Уранил гидроксид амфотер хоссага эга бўлгани учун уни ишқор билан суюқлантирилганда уранатлар (масалан, Na_2UO_4) ва диуранатлар (масалан, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) ҳосил бўлади.

Плутонийнинг оксидланиш даражаси, асосан +4 га тенг. Активноидлар оиласида торийдан лоуренцийга ўтган сайин тўрт валентлик мусбат ионларнинг радиуслари кичиклашиб боради. Бу ҳодиса лантаноидлар оиласидаги «лантаноид киришим» ни эслатади. Шунга кўра Pu^{4+} ионининг радиуси Th^{4+} ионининг радиусидан кичикдир.

$\text{Th}(\text{OH})_4$ га қараганда $\text{Pu}(\text{OH})_4$ нинг асосли хоссалари кучсизроқ ифодаланган.

XI.2. БОР — В

Табий барқарор изотопларнинг масса сонлари 10 (табиатдаги борнинг 18,45 % ни ташкил этади) ва 11 (табиатдаги борнинг 81,55 %). Электрон конфигурацияси $\text{K}2s^22p^1$.

Борни дастлаб Гей-Люссак ва Тенар 1808 йилда борат ангидридни натрий метали билан қиздириб олишга муваффақ бўлдилар. Борнинг номи арабча «борак», яъни «*танакор*» сўзидан олинган.

Тоza борнинг учта кристалл шакл ўзгариши маълум; тетрагонал системадаги борнинг солиштирма массаси $d=2,31 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, ромбик борнинг солиштирма массаси $2,35 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Бор кристалл модда, $204 \text{ }^\circ\text{C}$ да суюқланади, $2550 \text{ }^\circ\text{C}$ да қайнайди. Бор яримўтказгич бўлиб, унинг уй температурадаги электр токига қаршилиги температура ошганда камаяди. Бор

диаманит модда. У дастлаб «аморф» ҳолатда ҳосил бўлади. Аморф борни металлларда эритиб, кристалл ҳолдаги бор олинади. Қаттиқлик жиҳатидан бор олмосдан кейинги биринчи ўринни эгаллайди.

Борнинг табиатда учрайдиган асосий минераллари **борат кислота** H_3BO_3 ва унинг тузлари: **бура** $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, ашарит $MgHBO_3$ ва бошқалардир. Бура Калифорниянинг баъзи туз конларида учрайди, бор минераллари Жанубий Уралда, Фарбий Қозоғистоннинг Индер кўли яқинида, Кавказда ва Керчь ярим оролида учрайди.

Тоza бор BV_3 ни кварц найда $800-1000^\circ C$ да водород билан қайтариш орқали ёки бор галогенидларини вольфрам ёки тантал сими юзасида $1300^\circ C$ да парчалаш йўли билан олинади. Бор оксиди магний билан қайтарилганида кўнбир тусли аморф ҳолдаги бор олинади.

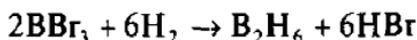


Боратларни электролиз қилиш йўли билан ҳам бор олинади. Бор одатдаги шароитда фақат фтор билан, қаттиқ қиздирилганда кислород, азот, олтингургурт ва бошқа металлмаслар билан бирикади. Суюлтирилган кислоталарда бор эримайди. Бор $1300-2000^\circ C$ да нодир газ атмосфера-сида кўпчилик (ишқорий металллардан бошқа) металллар билан **боридлар** ҳосил қилади.

Боридларнинг умумий формуласи Me_xB_y (бунда x ва y бутун сонлар, Me — металл атоми). Боридларда металл боғланиш ковалент боғланиш билан мураккаблашган бўлади. Шу сабабли бир металлнинг бир неча бориди бўлиши мумкин. Агар боридда бор атомларининг миқдори нисбатан кам бўлса, борид молекулалари бир-биридан ажралган ҳолда мавжуд бўлади: бор атомлари кўп бўлганда эса борид молекулалари ўзаро занжир, тўр ва каркас шаклда полимерланади. Оғир металлларнинг боридларидаги кимёвий боғланишда фақат валент электронларгина эмас, балки металл атомининг d -орбиталларидаги электронлар ҳам иштирок этади. Бунинг натижасида жуда мустаҳкам кимёвий боғланиш вужудга келади. Шунга кўра, боридлар жуда қаттиқ ва қийин суюқланувчан моддалардир. Хром, цирконий, титан, ниобий ва тантал боридлари саноатда реактив двигателларнинг қисмларини ясашда ишлатилади. Барий, лантан ва церий боридлари электрон асбоблар қаттолари учун керакли материалдир.

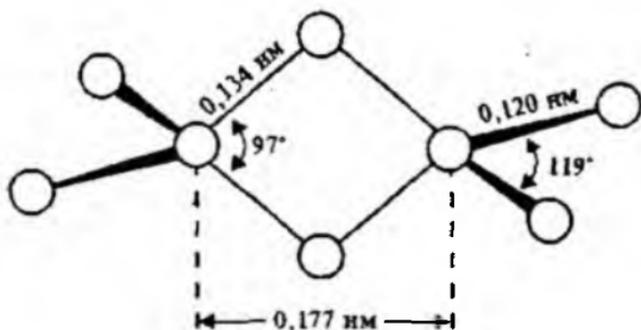
Бор гидридлари таркиби B_nH_{n+4} ва B_nH_{n+6} формулалар билан ифодаланади. Масалан, **диборан** B_2H_6 , **тетраборан** B_4H_{10} , **декаборан** $B_{10}H_{14}$ ва ҳоказо.

Диборан B_2H_6 ни паст босимда водород билан қайта-риш орқали олинади:



Магний боридни суюлтирилган HCl да эритиб тетраборан олинади. BH_3 таркибли боран олинган эмас.

Бор гидридлар электрон танқис бирикмалар жумласига киради. Уларда атомлар орасидаги кимёвий боғланишлар сони электрон жуфтлари сонидан ортиқ бўлади. Масалан, B_2H_6 да атомлар орасидаги боғланишлар сони 8 та уларни боғловчи электронларнинг умумий сони 12 та.

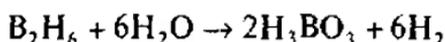


Биобарин, валент боғланишлар назарияси бор гидридларнинг тузилишини талқин қилиш учун қўлланилмайди.

Агар валент боғланишлар назарияси бу бирикмада қўлланилганда, бор гидридларнинг биринчи вакили BH_3 бўлиши керак эди. Ҳақиқатда BH_3 таркибли моддани олиб бўлмайди, B_2H_6 бор гидридларининг биринчи вакили эканлиги аниқланади. Шунинг учун бор гидридлар тузилишини фақат молекуляр орбиталлар назарияси асосида уч марказли боғланиш юзага чиқиши билан тушунтириш мумкин бўлади. Масалан, B_2H_6 молекуласини иккита BH_2 ва иккита H дан ташкил топган деб қараш мумкин; иккита водород атоми иккита BH_2 группани бир-бири билан боғлаб, кўприк вазифасини ўтайди. Биобарин, битта водород атоми билан иккита бор атоми орасида уч марказли боғланиш юзага келиб чиқади, чунки иккита BH_2 битта водород атоми билан бирикканда ҳар қайси заррача биттадан молекуляр орбитал ҳосил қилиши сабабли система-

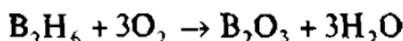
да учта молекуляр орбитал юзага чиқади. Уларнинг бири боғловчи, иккинчиси бўшаштирувчи ва учинчиси боғла-майдиган орбиталдир.

Уч марказли боғланиш ҳақидаги тасаввур асосида $(F-H-F)^-$ иони, $[Be(CH_2)_2]_n$ таркибли полимер ва бошқа моддаларнинг тузилишини талқин қилиш мумкин. Баъзи электрон танқис моддаларда тўрт, беш ва кўп марказли боғланишлар юзага чиқиши мумкин. Бор гидридлари газ-симон, суюқ ва қаттиқ моддалар бўлиши мумкин. Улар ёқимсиз ҳидли ва жуда заҳарли бўлиб, сув таъсирида пар-чаланеди:

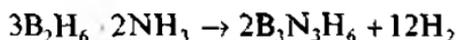


Бор гидридларнинг кўпчилиги термик жиҳатдан беқарор моддалар, уларнинг баъзилари ҳатто ҳавода ёниб кетади. Бор гидридлари ракета учун ёқилги сифатида ва металлар сиртини бор билан қоплаб, уларни коррозияга бардошли қилиш учун ишлатилади.

Дибораннинг ёниш реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

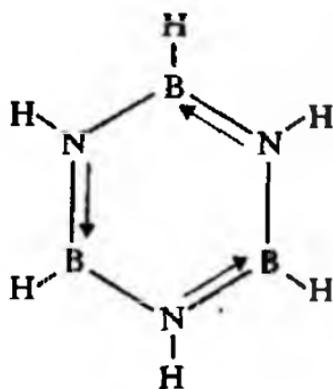


Диборан B_2H_6 аммиак билан бирикиб $[B_2H_6 \cdot 2NH_3]$ таркибли бирикма ҳосил қилади. Маҳсулот $200^\circ C$ гача қиздирилганида бор азол $B_3N_3H_6$ — «анорганик бензол» ҳосил бўлади:



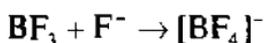
Боразолнинг тузилиш формуласи бензолнинг тузилиш формуласини эслатади: Унинг қайнаш температураси $55^\circ C$.

Диборанга металл алкиллар (масалан, $LiCH_3$) таъсир эттирилганда металл бор гидридлар ($LiCH_3$) ҳосил бўлади. Металлборгидридлар ниҳоятда кучли қайтарувчилар сифатида қўлланилади. Юқори температурада бор галогенлар билан бирикиб, галогенидларини ҳосил қилади, улардан баъзиларининг хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган.



Модда	Ҳосса	Суюқланиш температура- си, °С	Қайнаш температура- си, °С	$\Delta H_f^{\text{II}}(298)$, кЖ моль ⁻¹	$\Delta G_f^{\text{II}}(298)$, кЖ моль ⁻¹
BF ₃		-128	-99,9	-113,7	-1120
BCl ₃		-107	-13	-427	-387
BBr ₃		-47,5	-90	-243	-238
BI ₃		+43	парчал.	+38	—

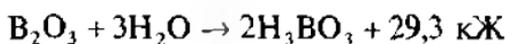
Бор галогенидлари жуда яхши гидролизланади. Бор фторид органик моддаларни полимерлаш ва конденсатлаш реакцияларида катализатор сифатида ишлатилади. Бор фторид ўзига фтор ионини қўшиб олиб бор тетрафторид ионига айланади:



Бор тетрафторид кислота $\text{H}[\text{BF}_4]$ фторид кислота HF га қараганда кучли кислотадир.

Бор хлорид BCl_3 ва бор бромид BBr_3 рангсиз суюқликлардир. Бор йодид BI_3 рангсиз гигроскопик кристалл модда. Бор йодид CCl_4 да, CS_2 да ва бензолда эрийди.

Бор оксид B_2O_3 борат кислотани сувсизлантириш натижасида ҳосил бўлади. У рангсиз шишасимон модда бўлиб, 209 °С да юмшайди. Бор оксид кислота ҳоссасига эга, унинг зичлиги $d = 1,84 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, у экзотермик модда ($\Delta H = -1254 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$). Бор оксид сувда жуда секин эрийди:

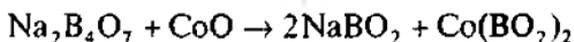
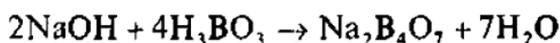


Демак, у борат кислота ангидридидир.

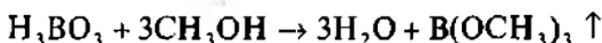
Борат кислота H_3BO_3 рангсиз, япроқчалар шаклида кристалланади. Борат кислотанинг сувда эрувчанлиги температура ортиши билан ортади (0 °С да 100 г сувда 19,5 г, 100°С да эса 291 г эрийди). H_3BO_3 ниҳоятда кучсиз кислота, унинг диссоциланиш константалари қуйидаги қийматларга эга:

$$K_1 = 7,3 \cdot 10^{-10}; \quad K_2 = 1,8 \cdot 10^{-13}; \quad K_3 = 2 \cdot 10^{-14}$$

Борат кислота сувсизлантирилганда, аввал, мета борат кислота HBO_2 сўнгра тетраборат кислота $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ва ниҳоят бор оксид B_2O_3 ҳосил бўлади. Борат кислотага ишқорлар таъсир этганида ортоборат кислота тузлари олинади:

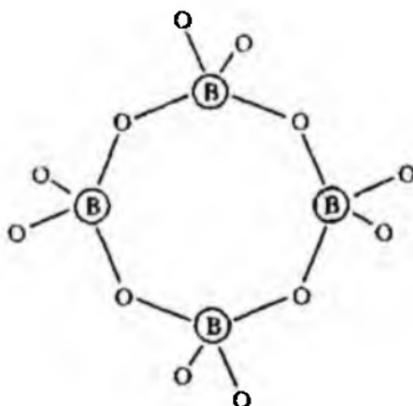


Борат кислота концентранган сульфат кислота иштирокида спиртлар билан реакцияга киришиб, учувчан эфирлар ҳосил қилади:



Бу реакцияда борат кислотанинг триметил эфири ҳосил бўлади (t 68,7 °C да қайнайд). Борат кислота эфирлари яшил рангли аланга ҳосил қилиб ёнади. Бу реакциядан аналитик кимёда борнинг бор эканлигини аниқлашда фойдаланилади.

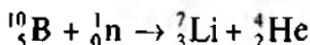
Борнинг кислород билан қуршалган бирикмаларига мисол тариқасида тўртта тетраэдрдан ташкил топган аксинит $[\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{BO}_3)(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ ни келтирамиз. Унинг ўзагини ҳосил қиладиган тўртта тетраэдрнинг ҳар биридаги бор атоми иккита қўшни тетраэдрлар билан умумий бўлган кислород атомлари орқали боғланган:



Бор ва унинг бирикмалари техника ва халқ ҳўжалиғида кенг қўлланилади. Пулатга ва рангли металллар қотишмаларига оз миқдорда бор қўшилса, қотишманинг механик хоссалари яхшиланади.

Борнинг ^{10}B изотопи иссиқ нейтронларни ўзига ютиши сабабли у ядро техникасида ишлатилади. Бор карбид B_4C реактивларни бошқариш стерженларини тайёрлаш учун материал сифатида қўлланилади. Махсус сёт-

чикларда бор ёрдамида нейтронлар сонини ҳисоблаш мумкин, чунки бор нейтронлар билан ядро реакциясига киришиб α -нурлар чиқаради:



Борат кислота шиша саноатида, эмаллар тайёрлашда, қишлоқ хўжалигида ва тиббиётда қўлланилади. Бура металларни пайвандлашда, эмаль тайёрлаш учун ишлатилади.

ХІ.З. АЛЮМИНИЙ — Al

Барқарор изотопининг масса сони 27 (у табиий алюминийнинг 100% ини ташкил этади). Электрон конфигурацияси $\text{KL3s}^2\text{3p}^1$.

Алюминийли аччиқтош қадим замонлардан бери маълум. Дастлаб Эрстедт ва Вёлер 1825—1827 йилларда лой билан кўмир аралашмасини чуғ ҳолатигача қиздириб, хлор юбориш натижасида, аввал, AlCl_3 олганлар. Уни калий амальгамаси билан қиздириб алюминий олишга муваффақ бўлдилар. Алюминий сўзи «аччиқтош»нинг лотинча номидан келиб чиққан.

Алюминий табиатда тарқалганлиги жиҳатидан барча металлар орасида биринчи, умуман барча элементлар ичида эса учинчи ўринни эгаллайди. Алюминий табиатда фақат бирикмалар ҳолида учрайди. Унинг 250 дан ортиқ минерали маълум; уларнинг 100 дан ортиги алюминийли силикатлардир. Алюминийнинг муҳим минераллари: **дала шпати** (ортоклаз) $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ёки $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; **натрийли дала шпати** (альбит) $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ёки $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$; **кальцийли дала шпати** (анортит) $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ёки $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Алюминийнинг техника аҳамиятига эга бўлган минераллари: **боксит** $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; **криолит** $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ёки $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ дир (ҳозирги вақтда криолит сунъий усулида олинади). Булардан ташқари, яна **каолинит** $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табиатда каолинит алюмосиликатларнинг емирилишидан ҳосил бўлади) кўринишида учрайди.

Нефелин $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SbO}_2$, **корунд** Al_2O_3 ва **слюдалар** (масалан, **калийли слюда** — **мусковит** $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][(\text{OH}, \text{F})_2]$, **магнийли слюда** — $\text{K}[\text{Mg}, \text{Fe}][\text{AlSi}_3\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$ ва таркибида литий бўлган

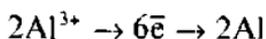
слюда — лепидолит учрайди. Корунд жуда қаттиқ тош; унинг таркибида турли қўшимчалар бўлгани учун у хира тусда бўлади. Ёқут, феруза номли қимматбаҳо тошлар ҳам, таркибида турли қўшимчалар бўлган тиниқ корундлар (масалан, ёқутда хром, ферузада титан ва темир қўшимчалари бўлади) табиий нодир тошлар табиатда тарқалган.

Алюминий табиатда алюмосиликатлардан ташқари бошқа минераллар — **алунит** $[KAl(SO_4)_2 \cdot 2Al(OH)_3]$, **криолит** $(Na_3[AlF_6])$, **шпинель** $[Mg(Al_2O_4)]$, оксиди ва унинг гидрати α -**корунд** ва **боксит** ҳолида учрайди. Улардан ташқари, эркин ҳолда маълум бўлмаган метаалюминат кислота $(HAlO_2)$ нинг Mg ва Zn ионлари билан ҳосил қилган $Al_2O_4^{2-}$ тутган бирикмалари — **шпинеллар** куб панжара ҳосил қиладилар, улардаги кислород атомлари тетраэдр ва октаэдр бўшлиқлар ҳосил қилади. Тетраэдрик бўшлиқларда оксидланиш даражаси +2 бўлган металл ионлари (масалан, магний шпинелида магний, рух шпинелида эса рух ионлари) октаэдрик бўшлиқларда эса алюминий атомлари жойлашади.

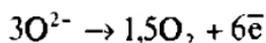
Олиниши. Ҳозирги вақтда алюминий олиш учун 1886 йилда Геру ва Холл қўллаган электролиз усулидан фойдаланилади. Бунда хомашё сифатида боксит $(Al_2O_3 \cdot nH_2O)$ дан фойдаланилади. Аввал, бокситдан алюминий оксид олинади, сўнгра алюминий оксиднинг суюқлантирилган криолитдаги эритмаси электролиз қилинади. Суюқ аралашмада 6—8% Al_2O_3 , 92—94% $Na_3[AlF_6]$ бўлади. Суюқланган криолитдан фойдаланишнинг сабаби шундаки, Al_2O_3 билан $Na_3[AlF_6]$ 962 °C да суюқланадиган эвтектик қотишма ҳосил қилади; бу эвтетик қотишма таркибида 10% Al_2O_3 бўлади. Шу сабабли электролизни нисбатан паст температурада олиб бориш мумкин. Электроднинг суюқланиш температурасини янада пасайтириш мақсадида унга турли фторидлар (CaF_2, MgF_2) ва AlF_3 қўшилади. Электролиз жараёни 900 °C атрофида олиб борилади. Анод сифатида графит таёқчалар ва катод сифатида прессланган кўмир ёки графит ишлатилади. Суюқ аралашмадаги алюминий оксид Al^{3+} ва O^{2-} ионларига парчланади:



Ток берилганда Al^{3+} ионлари катодда қайтарилади:



О²⁻ ионлари эса анодда оксидланади:



Анодда ажралган кислород кўмир билан реакцияга киришиб CO ва CO_2 ҳосил қилади.

Электролизёр тубига суюқ хомаки алюминий йиғилади. Сўнгра у электролитик усулда тозаланади: хомаки алюминийдан анод ўрнида, тоза алюминийдан эса катод сифатида фойдаланиб, таркибида 99,99% Al бўлган тоза маҳсулот олинади.

Алюминийни олишда табиий минераллардан алюминий оксидни ажратиб олиш энг муҳим босқич ҳисобланади. Бунда олинadиган маҳсулотлардан муҳими Al_2O_3 нинг турли даражада гидратланган шакллари — **алюмогельлар (гидраргиллит, байерит)**лардан α - ва γ -шаклдаги Al_2O_3 олинади. Адабиётларда келтириладиган маълумотларга қараганда алюминийнинг α - ва γ -шаклларида ташқари яна 5 та ҳолатдаги оксидлари ҳам мавжуд экан.

Хоссалари. Алюминий — кумуш каби оқиш енгил металл. Томонлари марказлашган куб панжарада кристалланади. Унинг иссиқлик ўтказувчанлиги миснинг электр ўтказувчанлигининг қарийб 50 % ини, электр ўтказувчанлиги миснинг электр ўтказувчанлигининг 65% ини ташкил қилади. Алюминий ниҳоятда пластик модда, совуқда ҳам, иссиқда ҳам алюминийга механик ишлов бериш қулай. Ундан юпка тахта ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин.

Алюминий кимёвий жиҳатдан жуда актив металл. Алюминий — типик амфотер элемент.

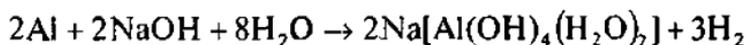
Алюминийнинг кислород билан бирикиш қобилияти ниҳоятда кучли бўлганлиги сабабли унинг сирти зич ва мустаҳкам парда билан қопланади, алюминийни ҳаво таъсирида емирилишидан сақлаб туради.

Кукун ҳолидаги алюминий ҳавода қиздирилганда ёнади:

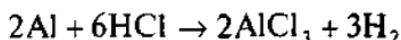


Ҳимоя пардаси кўчирилган алюминий сувдан водород ажратиб чиқаради. Алюминий, деярли барча кислоталар билан реакцияга киришади; концентраланган нитрат кислотада пассивланади.

Алюминий ишқорларда эриб **алюминатларга** айланади: бундай реакция натижасида водород ажралиб чиқади:



Алюминий кислоталарда эриганида ҳам водород ажралиб чиқади:

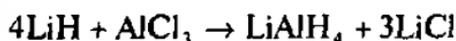


Алюминий одатдаги температурада галогенлар билан бирикиб алюминий галогенидлар ҳосил қилади. Масалан, алюминий кукунининг йод билан аралашмасига бир томчи сув (бу ерда сув катализаторлик вазифасини бажаради) қўшилганида иссиқлик ва ёруғлик чиқади:

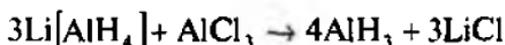


Алюминий 800 °С да азот билан бирикиб, алюминий нитрид AlN , 1000 °С да олтингугурт билан Al_2S_3 , 2000 °С да кўмир билан алюминий карбид Al_4C_3 ҳосил қилади.

Триметил алюминий $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ билан водород аралашмасидан электр разряд ўтказиб алюминий гидрид $(\text{AlH}_3)_n$ олиш мумкин; алюминий гидрид оқ рангли аморф модда, 105 °С да парчаланadi. Ишқорий металлларнинг алюминийли гидридлари, масалан, литий - алюминий гидрид LiAlH_4 катта аҳамиятга эга, уни ҳосил қилиш учун литий гидрид ва алюминий хлориднинг эфирдаги эритмалари куйидагича ўзаро реакцияга киритилади:



LiAlH_4 — эфирда эрийдиган, қуруқ ҳавода барқарор, 125—150 °С ларда парчаланадиган кристалл модда. У қайтарувчи сифатида ишлатилади. Унинг эфирдаги эритмасига алюминий хлорид таъсир эттириб алюминий гидрид олиш мумкин:



ХI.3.1. Алюминий бирикмалари

Алюминий ўзининг барча барқарор бирикмаларида +3 оксидланиш даражасига эга бўлади. Алюминий оксиднинг бир неча шакл ўзгаришлари мавжуд, булардан муҳимлари $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ ва $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ дир. $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ ниҳоятда барқарор ва у **корунд** минералини ташкил қилади. Корунд оқ рангли кристалл модда, у ромбоздрик панжарада кристалланади. Унинг қаттиқлиги Моос шкаласида 9 га тенг (олмосники 10); 2046 °С да суюқланади. Алюминий оксиднинг ҳосил

бўлиш энтальпияси $\Delta H^0 = -1676 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$. Шунинг учун алюминий жуда кўп металл оксидларидан кислородни тортиб олиб, металлни қайтаради, масалан:



Бу реакция натижасида кўп миқдорда иссиқлик ажралиб, температура $3500 \text{ }^\circ\text{C}$ га кўтарилади (алюмотермия, Н. Н. Бекетов).

Корунд кимёвий реагентлар таъсирига ниҳоятда чидамли модда. Ҳира корунддан жилвир, тигель печларнинг астарлари ва бошқа ўтга чидамли буюмлар тайёрланади. Жилвир учун керакли корунд, бокситларни электр печда қиздириш йўли билан олинади. Тиниқ корунд (ёқут кўри-нишида) кучли нур чиқарувчи лазерларнинг таркибий қисмлари учун ишлатилади. Кучли лазердан чиққан игна-симон ёруғлик дастаси бир неча миллион кПа га тенг ёруғ-лик босимини яратади. Булар ёрдамида қаттиқ тоғ жинсларини тешиш каби ишларни бажариш мумкин. Ҳозирги вақта ёқут ҳам сунъий усулда олинади (бунинг учун кукун ҳолидаги Al_2O_3 билан хром оксид аралашмаси қиздириб суюқлантирилади).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ кубсимон панжарада кристалланади, у яхши адсорбент (яъни бошқа моддаларни ўзига сингдирувчи) сифатида хроматографияда ишлатилади.

Алюминий(І) оксид Al_2O учувчан модда бўлиб, алюминий билан Al_2O_3 аралашмаси юқори температурада қиздирилганида ҳосил бўлади.

Алюминий гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$. Алюминий тузлари эритмасига ишқор таъсир эттирилганда $\text{Al}(\text{OH})_3$ чўкмаси ҳосил бўлади. У $\text{pH}=4,1\text{—}6,5$ қийматга эга бўлган кучсиз кислотали муҳитда чўқади; сувда кам эрийди; унинг эрувчандик кўпайтмаси:

$$[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 = 8 \cdot 10^{-32} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ дир.}$$

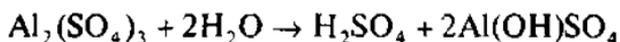
$\text{Al}(\text{OH})_3$ кислота каби диссоциланиш константаси $6 \cdot 10^{-13} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ амфотер электролит, унинг асос тарзида тўла диссоциланиш константаси $1 \cdot 10^{-33}$ га тенг. $\text{Al}(\text{OH})_3$ ишқорларда ҳам, кислоталарда ҳам яхши эрийди.

Сопол (керамика) моддалар билан Al_2O_3 нинг аралашмалари — **керметлар** юза қатлами металллар ёки металлсимон моддалар (масалан, Ti_6O , Ti_3O ва бошқалар) билан

қоплаш натижасида ҳосил бўлган композитлар кўпинча уларни ташкил этган бошланғич моддаларнинг хоссаларидан ижобий томондан катта фарқ қилиши технологик жараёнларда аҳамияти катта.

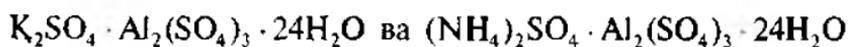
NaAlO_2 — натрий метаалюминат деб юритилади. Магний метаалюминат $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$ табиатда **шпинель** номли минерал тарзда учрайди. Эритмадан чуқадиган алюминий гидроксиднинг ҳолати эритмадаги рН қийматига ва температурага боғлиқ. Паст температурада чуққан гидроксид гел хоссаларига эга, у аста-секин қисман кристалл шаклга ўтади. Юқори температурада (150°C ларда) кислотали эритмадан $\text{AlO}(\text{OH})$ таркибли чуқма ҳосил бўлади. Яна ҳам юқори температурада алюминий гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ га айланади; 1000°C дан юқорида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ҳосил бўлади. $\text{Al}(\text{OH})_3$ нинг кристалл шакл—ўзгариши табиатда **диаспар** номли минерал ҳолида учрайди. Диаспар 420°C гача қиздирилганда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ га айланади.

Al^{3+} иони кичик радиусли ва катта зарядли бўлгани учун, кучли қутбловчи таъсир курсатади. Шу сабабли алюминий тузлари эритмаларда сув молекулалари билан бирга кристалланади, масалан: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Алюминий тузлари рангсиз, сувда яхши эрийди (фосфат ва силикатлари эримайди). Уларнинг баъзилари, чунончи Al_2S_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, тўлиқ гидролизланади. Кучли кислоталарнинг алюминий тузлари (алюминий сульфат, алюминий нитрат) ҳам сувда гидролизланади, улар кислотали реакция намоён қилади, масалан:



Алюминий сульфат сувни тозалашда қогоз ишлаб чиқаришда ва бошқа соҳаларда ишлатилади.

Агар алюминий сульфат эритмасига K_2SO_4 ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ қўшиб, ҳосил бўлган аралаш эритма буглатилса, *калийли ёки аммонийли аччиқтош кристалланади*. Аччиқтошлар калий, аммоний ва алюминий сульфатлардан иборат қўшалок тузлардир:



Аччиқтошлар саноатда, тиббиётда, қандолатчиликда ишлатилади.

Алюминий хлорид AlCl_3 (ёки Al_2Cl_6) — кўпинча органик синтезларда катализатор сифатида ишлатилади.

Алюминийнинг бир қанча органик бирикмалари маълум. Масалан, триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ этилендан полиэтилен олишда катализатор сифатида ишлатилади.

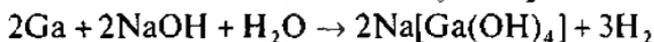
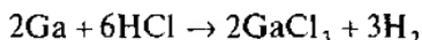
XI.4. ГАЛЛИЙ — Ga

Барқарор изотоплари ^{69}Ga (Ер қобиғидаги галлийнинг 60,2% и) ва ^{71}Ga (Ер қобиғидаги галлийнинг 39,8% и). Галлийнинг сунъий радиоактив изотопларидан ^{72}Ga (ярим емирилиш даври 14,2 соат) радиоактив индикатор сифатида фойдаланилади. Ga нинг электрон конфигурацияси $\text{KLM4s}^2\text{4p}^1$.

Галлийнинг мавжудлигини 1871 йилда Д. И. Менделеев башорат этган эди. Уни 1875 йилда француз олими Лекок-де-Буабодран соф ҳолда ажратиб олиб, хоссаларини ўрганди. Бу олимнинг тадқиқотлари Д. И. Менделеев фикрини тўла тасдиқлади.

Галлийнинг ягона минерали галлит CuGaS_2 жуда кам учрайди. Галлий, асосан, алюминий, рух, германий рудалари билан аралаш ҳолда учрайди. Худди германий каби галлий ҳам тошқўмир таркибида бўлади. Шунинг учун тошқўмирнинг гизификациясида галлий германий билан бирга куя ва кул таркибига ўтади. Галлий минерали барча мамлакатларда учрайди.

Галлий кумуш каби оқиш металл, ромбик системада кристаллланади. Галлий ўзининг кимёвий хоссалари билан алюминийга жуда ўхшайди. Масалан, галлий ҳам алюминий сингари кислоталарда ва ишқорларда эрийди:



Галлий бирикмаларда оксидланиш даражаси учга тенг бўлади. Галлий вакуум техникасида ва сигнал асбобларда қўлланилади. Галлийнинг суюқланиш температураси паст, қайнаш температураси юқориликка асосланиб, галлийдан юқори температураларни ўлчайдиган термометрлар учун керакли суюқлик сифатида фойдаланилади. Кейинги йилларда галлий қотишмалари яримўтказгичлар техникасида ишлатиладиган бўлди. Галлийдан махсус электрон найлар ва фотоэлементлар тайёрлашда фойдаланилмоқда. Галлий атом техникасида ҳам қўлланилади. Галлий қўшилган қотишмалар (қалай ва индийли қотишмалар) паст (15°C

дан паст) температураларда суюқлантирилади. Галлий гидрид Ga_2H_6 (дигаллан) $139^\circ C$ да қайнайдиған суюқлик. Галлий оксид икки модификацияда бўлади: $\alpha = Ga_2O_3$ ва $\beta = Ga_2O_3$. Биринчи модификациянинг структураси худди корунд $\alpha = Al_2O_3$ структураси кабидир. Галлий гидроксид $Ga(OH)_3$ худди алюминвий гидроксид каби амфотер хусусиятта эга.

Галлий сульфид Ga_2S_3 галлийнинг бошқа бирикмалари каби оқ туслидир.

Галлий сульфат $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ўз хоссалари билан алюминий сульфатни эслатади ва у ҳам аччиқтошлар ҳосил қилади (масалан, $KGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$).

Галлийнинг икки валентли хлориди $GaCl_2$ ни олиш учун $GaCl_3$ металл ҳолидаги галлий билан бирга қиздирилади. $GaCl_2$ рангсиз кристалл модда бўлиб, сув билан реакцияга киришганида водород ажратиб чиқаради. Рентген нурлари билан текшириш натижасида бу модданинг $Ga [Ga^{3+}Cl_4]$ таркибли комплексдан иборат эканлиги аниқланган. Ga_2O_3 ни металл ҳолидаги галлий билан қиздириш натижасида кўйғир тусли кукун — Ga_2O ҳосил бўлади.

XI.5. ИНДИЙ — In

Индийнинг тартиб рақами 49. Нисбий атом массаси 114,82. Изотопларининг масса сонлари: 113, 115. Электрон конфигурацияси $KLM4s^24p^64d^{10}5s^25p^1$.

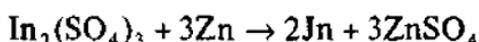
Индей 1863 йилда Олмония олимлари Ф. Рейх билан Т. Рихтер томонидан Фрейберг шахри яқинидан келтирилган рух алдама минералини спектроскоп билан таҳлил қилиш натижасида кашф этилган (индий сўзи индиго сўзидан олинган, чунки унинг спектрида зангори чизиқлар кузатилган).

Индей тарқоқ элемент. Унинг биронта ҳам минерали йўқ, туғма ҳолатда ҳам учрамайди. У ҳар турли (сфалерит ZnS , сидерит $FeCO_3$, вольфрамит, колчедан ва бошқа) минералларга аралашган ҳолда учрайди. Бу рудаларнинг ҳеч бирида индийнинг миқдори 0,1% дан ошмайди, фақат баъзан 1% га яқинлашади. Индей оғирлик жиҳатидан Ер пўстлоғининг $1 \cdot 10^{-5}\%$ ини ташкил қилади.

Олиниши. Индей олишда рух, кўрғошин, мис, қалай каби металллар ишлаб чиқариш корхоналарининг қолдиқ-

ларидан фойдаланилади. Индий турли мамлакатларда учрайди. Марказий Осиёда кумушга бой қўрғошин, рух конларида индий юқори концентрацияда учрайди. Бундан ташқари, Марказий Осиёнинг сурма-символи, темир рудали конларида ҳам индий бор.

Ишлаб чиқариш чиқиндилари, балчиқлари, фильтрлашдан чиққан қаттиқ қолдиқлар индий олишда хомашё сифатида ишлатилади. Уларда индий жуда оз миқдорда бўлиб, уни ажратиш олиш бирмунча қийин. Аввал концентрат (яъни нисбатан индийга бой хомашё) тайёрланади. Сўнгра, бу концентратдан хомаки индий олинади. Концентрат олишда индийни рух, кадмий ва бошқа элементлардан ажратиш учун эритмадаги водород ионлари концентрацияси (рН)ни ўзгартириб борилади. Масалан, эритмадаги рН=8 бўлганида кадмий гидроксид чўкади; рН=6 да эса $Zn(OH)_2$; рН=4 да $In(OH)_3$ чўкмага тушади. Ҳосил қилинган $In(OH)_3$ ишқорда ювилиб, арсенит ва алюминатлардан тозаланади. Сўнгра сульфат кислотада эритилади. Ҳосил бўлган индий сульфат рух таъсирида ёки электролиз йўли билан қайтарилади:



Электролиз усулда 99,99% тозаликдаги индий олинади. Яримўтказгичлар техникасида ишлатиладиган жуда тоза индий зоналар бўйлаб суюқлантириш ва электрокимёвий усулларда олинади.

Ҳоссалари. Индий пластик ва юмшоқ, кумушсимон оқ ялғироқ металл.

Индий ҳавода одатдаги температурада барқарор модда. У галлий ҳамда бошқа металллар билан қотишмалар ҳосил қилади. Индий HCl да яхши, сульфат кислотада секин эрийди, нитрат кислотада жуда секин эрийди. Ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Индий ўз бирикмаларида уч ва бир валентли бўлади. Индий кимёвий ҳоссалари билан галлийга ўхшайди. Индий суюқланиш температурасидан юқори температурага қадар ҳавода қиздирилганида In_2O_3 га айланади. Хлор ва бром билан одатдаги температурада йод билан қиздирилганда реакцияга киришиб $InCl_3$, $InBr_3$ ва InI_3 ларни ҳосил қилади. Индий нам ҳавода коррозияга учрайди.

Ишлатилиши. Индий турли осон суюқланадиган қотишмалар тайёрлашда (индий-галлий қотишмаси 16 °C

да суюқланади), бошқа металллар сиртини қоплашда (бунда индий металлни коррозиядан сақлайди ва унга безак беради), вакуум асбобларда, яримўтказгичлар техникасида ва ҳоказоларда ишлатилади. Индий антимонид JnSb жуда яхши яримўтказгич; унинг электр ўтказувчанлиги инфрақизил нурлар таъсирида ўзгаради. Шунинг учун индий антимонид инфрақизил детекторларда (яъни қоронғида иссиқ жисмларни аниқловчи асбобларда), JnAs — индий арсенид, инфрақизил детекторларда ва магнит майдонининг кучланишини ўлчайдиган асбобларда, индий фосфид квант генераторлар, қуёш батареялари, транзисторлар ва бошқа асбоблар учун, индийнинг селенли бирикмаси фотоэлементлар учун ишлатилади. Германийга озроқ индий қўшилса германийнинг яримўтказувчанлик хосса-си тубдан яхшиланади.

XI.6. ТАЛЛИЙ — Тl

Табиий таллий таркибидаги барқарор изотоплари $^{203}\text{Tl}(29,50\%)$ ва $^{205}\text{Tl}(70,5\%)$ маълум. Электрон конфигурацияси. $\text{KLMN } 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$.

1861 йилда Крукс теллур излаб Герцдаги сульфат кислота ишлаб чиқариладиган заводнинг қўрғошин камераларидан чиқадиган балчиқни спектроскоп ёрдамида текширди; бу спектрда ўша вақтга қадар номаълум бўлган равшан яшил чизиқлар борлигини кузатди; спектрни синчиклаб текшириш натижасида бу яшил чизиқларнинг янги элементга мансублиги аниқланди ва бу элементга таллий номи берилди (юнонча «таллос» — «яшил новда» сўзидан олинган).

Таллий жуда тарқоқ элемент. Таллий минераллари қўрғошин, рух, сурьма, мис, темир рудалари билан биргаликда, баъзан кадмий тузлари ва слюдалар билан бирга учрайди. Таллийнинг ^{207}Tl ва ^{210}Tl изотоплари табиий радиоактив элементларнинг емирилиш маҳсулотларида бўлади. Таллий минераллари қуйидагилардан иборат: **лорандит** TlAsS_2 , **крукезит** — $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})^2\text{Se}$ 1956 йилда Ўзбекистонда топилган янги минерал авиценнит $3\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ (бу минерал Ўзбекистонда топилганлиги учун машҳур ўзбек олими Абу Али ибн Сино номига қўйилган). Унинг таркибидан 79,52% Tl_2O_3 бор. Кўпинча индий ва галлий учрайдиган жойларда таллий ҳам учрайди.

Олиниши. Таллий олиш учун рух, қўрғошин сульфидлар еганида ҳосил бўладиган чангдан хомашё сифатида фойдаланилади. Бу чангни иссиқ сувда эритиб, сўнгра унга рух таъсир эттириб кадмий ва таллий аралашмаси чуқтирилади. Таллий олиш учун унинг хлоридни сульфатига айлантирилади ва ҳосил бўлган эритма электролиз қилинади.

Хоссалари. Металл ҳолидаги таллий физик хоссалари жиҳатидан қўрғошинга ўхшайди, у кулранг қаттиқ металл. Таллий пластик модда. У ҳавода (галлий ва индийдан фарқ қилиб) барқарор эмас, тезда оксидланади; таллий(I) бирикмалари ишқорий металлларнинг бирикмаларига ўхшайди; таллий(III) бирикмалари эса алюминий бирикмаларини эслатади. Таллий ҳавода оксидланганида Tl_2O ва Tl_2O_3 лар ҳосил бўлади. Таллий сувга таъсир этганида водород ажратиб чиқаради, нитрат кислотатада яхши, хлорид кислотатада ёмон эрийди, чунки кам эрувчан $TlCl$ ҳосил бўлади; сульфат кислотатада ҳам ёмон эрийди. Суюлтирилган ишқорлар билан реакцияга киришмайди. Таллий галогенлар билан одатдаги ҳароратда реакцияга киришади. У ўзининг кимёвий хоссалари жиҳатидан кумушга ва қўрғошинга ўхшайди. Масалан, таллий хлорид худди кумуш хлорид каби сувда ёмон эрийди; таллийнинг йодид, сульфид, хромат ва оксиди рангдор. TlF сувда яхши эрийди; $TlCl$, $TlBr$, TlI сувда ёмон эрийди. Таллий сувдаги эритмаларда аммиакли комплекс ҳосил қилмайди, бу хоссаси билан таллий қўрғошинга ўхшайди. Унинг бирикмалари заҳарли.

Таллий қаттиқ ҳолатда α - ва β -шакл ўзгаришлар ҳосил қилади. Tl $232^\circ C$ да β -таллийга ўтади.

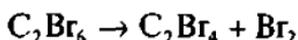
XI.7. АНОРГАНИК МОДДАЛАРГА ХОС ЗАНЖИР, ХАЛҚА ВА КАТАК ТУЗИЛИШИГА ЭГА БЎЛГАН МОДДАЛАР (КЛАСТЕРЛАР)

XI.7.1. Занжир туридаги анорганмик бирикмалар (катенлар)

Углерод бирикмаларига хос бўлган узун занжирли бирикмалар ҳосил қилиш даврий системадаги бошқа элементларга шундай даражада хос эмас. Кремний кўп жиҳатдан углеродга ўхшаш бўлса ҳам унинг гидриди — силанларнинг умумий формуласи $Si_n H_{2n+2}$ бўлган узун занжирли бирикмаси термодинамик жиҳатдан турғун бўлиши керак эди. Алканларда бундай бирикмаларнинг турғун

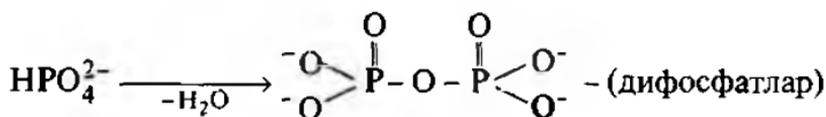
бўлишига уларнинг активланиш энергиялари юқори ва шу сабабли кинетик жиҳатдан инерт бўлишига олиб келади. Полисиланларда n энг кўпи билан 8 га етиши аниқланган. Силанлардаги водород атомлари ўлчами каттароқ бўлган ўринбосар билан алмаштирилганда моддалар турғунлигининг юқорилашишига қуйидаги далилларни келтирсак бўлади:

Si_2Br_6 265 °C да парчаланмасдан ҳайдалади, лекин C_2Br_6 200 °C да парчаланеди:



Германий-қалай-қўрғошин қаторида гидридларнинг турғунлиги кескин камайиб боради.

Аралаш атомли гетерокатенлар анорганик кимёда гомокатенларга кўра кўпроқ учрайди. Масалан, оддий термик дегидратланиш жараёнида оксокислоталар, тузларнинг анионлари гетерокатенларга айланади:

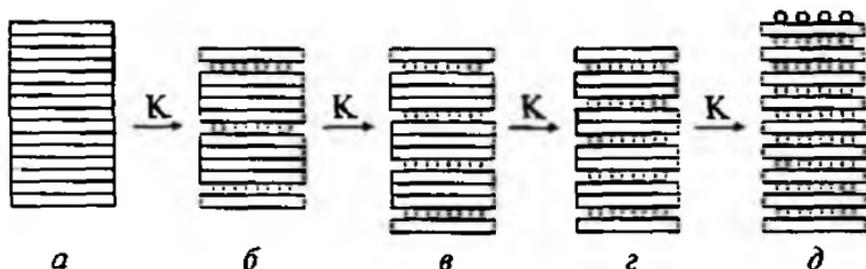


Бундай жараённи бошқача усулда ҳам амалга ошириш мумкин:



Кремний бундай бирикмаларни кўплаб ҳосил қилади, улар ҳақида VI.3.4-қисмга қаранг:

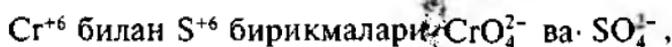
Оддий қават-қават структурага эга бўлган графит қатламлари орасидаги масофа (0,335 нм) углероднинг радиусидан икки баробар катта, қатламлар орасидаги тортишув кучи жуда заиф бўлгани сабабли қатламлар орасига бошқа «меҳмон» заррачалар (масалан, калий) сингиб кириб KC_x ва бошқа мураккаб таркибли фазаларни юзага келти-



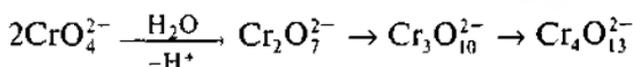
XI.1-расм. Графит қатламлари орасига калий атомларининг сингиб кириши натижасида клатратларнинг ҳосил бўлиши.

риб чиқаради (Х1.1-расм). Графитда қатламлар орасидаги масофа катталашади (0,502 нм), металл ионланган ҳолатга ўтади ва эркин электронлар электр оқимини ўтказувчи юнада пайдо бўлади. Клатратларнинг яна бир тури — **гил-тупроқ** [таркиби $(\text{Na}_2\text{Al}_{22})\text{O}_{14}$] сунъий усулда олинадиган натрий ионига бой бўлган $(\text{Na}_{2,58}\text{Al}_{21,81})\text{O}_{34}$ ўзининг таркибидаги Na^+ ни ишқорий металллар иони (Li^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ва бошқа катионлар (NH_4^+ , H_3O^+ , Ti^+ , Ga^+ , NO^+) га алмаштира олади.

Изополианионлар купинча айни группачадаги металл-масларнинг энг юқори оксидланиш даражасига ўхшаш оралиқ металлларнинг бирикмалари иштирокида ҳосил бўлади, масалан:



Бундай маҳсулотларнинг олигомерланиши осон сув молекулаларини йўқотиш натижасида ҳосил бўлади:



Олигомер таркибидаги металл ионлари миқдорининг ўзгариб боришини ионлар радиуси билан боғлиқлигини қуйидаги қаторлар таққослаш билан кўриш мумкин (ионлар радиуси, нм ҳисобида):

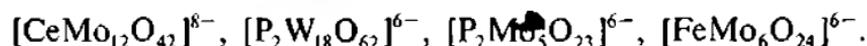


$\text{Ta}^{+5}(0,064)$; уларга мос келадиган полианионлар таркиби

қуйидагича бўлади: $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$,

$\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ва $\text{Ta}_6\text{O}_{19}^{8-}$.

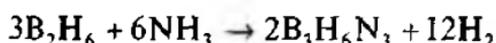
Гетерополианионлар таркибида икки хил марказий атом иштирок этган ҳолда юзага келиб чиқади. Бундай бирикмалар таркиби Э:Э = 1:12 га жавоб беради:



Бундай гетерополианионларнинг ҳосил бўлиши фосфор ва мишьякнинг сифат ва миқдор анализидида катта аҳамиятга эга.

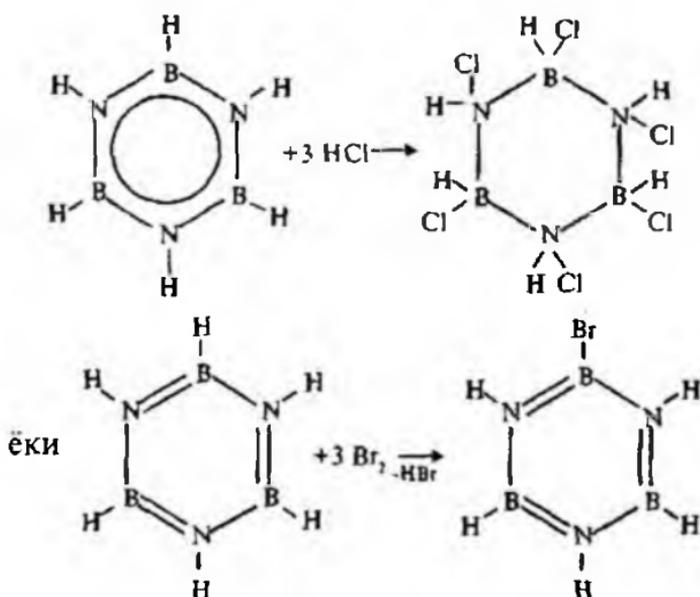
XI.7.2. Ҳалқа тузилишига эга бўлган бирикмалар

Ҳалқа тузилишига эга бўлган модда — боразин 1926 йилда аммиак билан диборан аралашмасини қиздириб олинган:

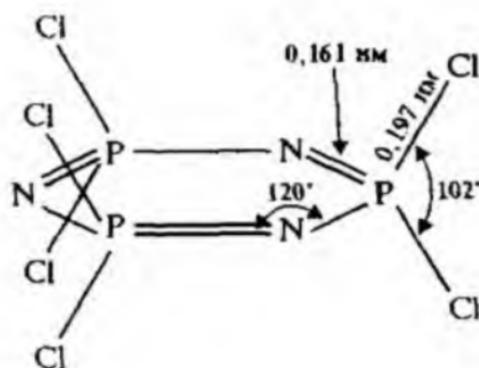


унинг фазовий тузилиши 339-бетда келтирилган.

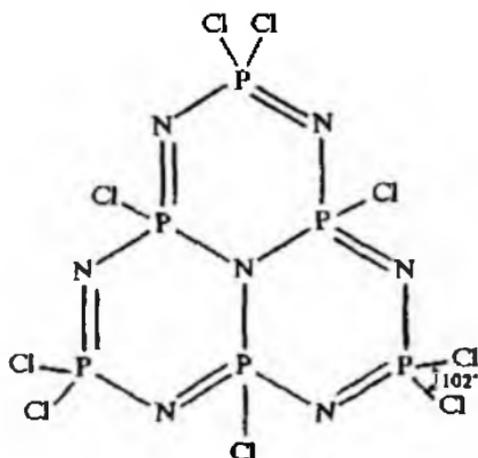
Бу молекулада В ва N атомларининг электрманфийлиги фарқи ҳисобига азот атомида манфий заряд зичлиги каттароқ, борда эса мўсбат заряд тўпланади ва борнинг электрофиль, азотнинг нуклеофиль хусусиятга эга бўлган заррачалар билан бирикишини осонлаштиради:



Фосфазенлар PCl_5 нинг NH_3 билан реакцияси асосида таркиби тахминан $(\text{PN}_2\text{H})_n$ ёки $(\text{PCl}_2)_n\text{N}_n$ бўлган ҳалқа тузилишига эга. Охириги бирикмада n -қиймати 3-8 бўлиши аниқланган. Моддадаги хлор ўрнида бром ҳам бўлиши мумкин, лекин йод тутган бирикмалар олинмаган.



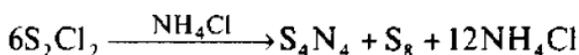
Таркиби $P_6Cl_9N_7$ бўлган ҳалқа полимерининг тахминий тузилишини куйидагича тасвирлаш мумкин.



Полифосфазенлар $(PCl_2N)_n N_n$ ни $(PCl_2)_3N_3$ дан қиздириб таркибида $n \sim 15000$ гача бўлган ҳосилалари олинган, бундай моддалар органик эритувчиларда эрийди, лекин гидрофоблик хусусияти яхши бўлар экан. Молекула таркибидаги хлорни алкокси группаларга алмаштирилганда гидрофоблик хусусияти янада ортиши бундай бирикмалардан тиббиётда фойдаланиш имкониятини очади.

Анорганик ҳалқали бирикмалар орасида $Si_3O_9^{6-}$, $Si_6O_{18}^{12-}$, каби бирикмалар ва уларга ўхшаш $P_3O_9^{3-}$, $P_4O_{12}^{4-}$, бирикмалар ҳам ҳалқа кўринишига эга бўлган тузилиши аниқланган. Олтингургурт(VI) оксиднинг α -тримери полиморф, β -тримери узун толасимон тузилишга эга бўлса, унинг γ -тримери эса ҳалқа кўринишдаги қаватлардан ташкил топган.

Олтингугурт хлорид S_2Cl_2 органик эритувчиларда NH_4C билан қиздирилганда S_4N_4 га айланади:



Бу модда ҳавода турғун, зарба таъсирида портлайди. Би хил атомлардан ташкил топган гомоҳалқали бирикмала қаторига органик эритувчиларда мавжуд бўлган S_6 , S_7 в қаттиқ ҳолатдаги S_8 ларда ташқари кучли кислотали эрит маларда ҳосил бўладиган X_m^{n+} таркибли S_4^{2+} , Se_4^{2+} , Te_4^{4+} Te_6^{2+} , S_4^+ , S_8^{2+} , S_{16}^{2+} , Sb_8^{2+} , Te_6^{2+} ионларни келтириш мум кин. Se_8^{2+} икки ҳалқали бўлиб, икки ҳалқа учун умумий бўлган боғ (0,284 нм) дан қолган боғлар (0,230—0,236 нм қисқалиги кузатилади.

XI.7.3. Катак кўринишига эга бўлган бирикмалар

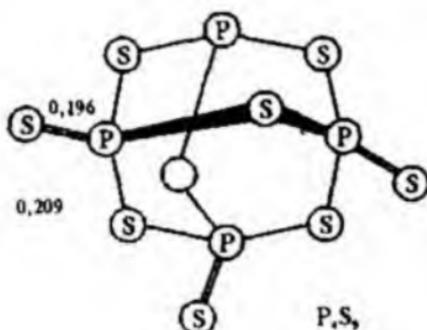
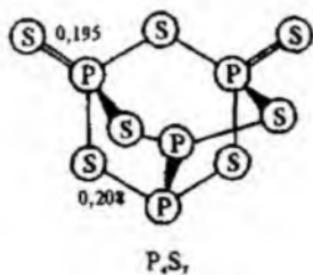
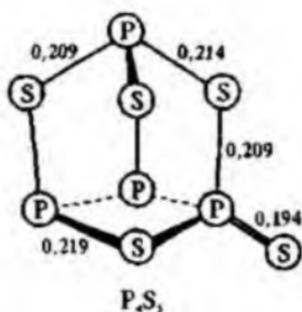
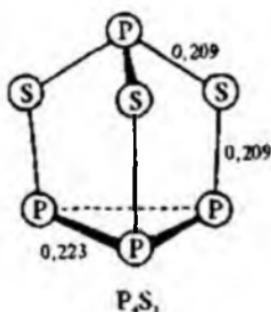
Улар юқорида кўриб ўтилган клатратларга ўхшаш бўлади Бундай бирикмалар қаторига тетрафосфор (P_4) (P_4O_6 в P_4O_{10}) киради. Шундай бирикмалар P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 ва P_4S нинг фазовий тузилиши қуйидаги расмда келтирилган Мишьякнинг As_4S_4 ва As_4S_6 бирикмалари ҳам катаксимон тузилишга эга.

Катак кўринишига эга бўлган бирикмаларни уч гуруҳг бўлиш мумкин:

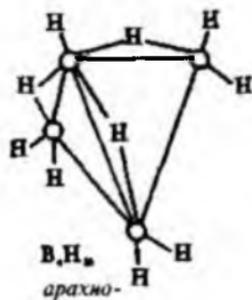
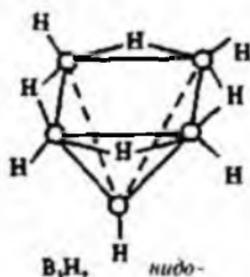
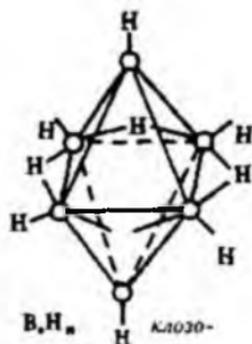
1. **Клозо** (ёпиқ) бирикмалар
2. **Нидо** (қисман очиқ, қуш инисимон) бирикмалар
3. **Арахно** (ўргимчак тўри симон) бирикмалар

Қуйида боранлар учун шундай бирикмалар тузилиш келтирилган. B_6H_{10} ёпиқ катак бирикма эканлиги унинг та чўққисидаги бор атомларидан фақат бири битта водо род атоми (экзо-водород) билан бириккан, қолганлари эса икки бор атомларини бирлаштириб турувчи (эндо-во дород) кўприк ҳосил қилувчи атомлардир.

Октаэдр тузилишига эга бўлган B_6H_{10} молекуласида чўққидаги бор атоми чиқариб ташланган ҳолга жавоб бе радиган молекула қуш уясини эслатади, уни биз тетраго нал пирамида кўринишида тузилган десак ҳам бўлади (бун дай вазият пентагонал пирамида ҳолида ҳам C_6H_{10} да ҳам кузатилади).



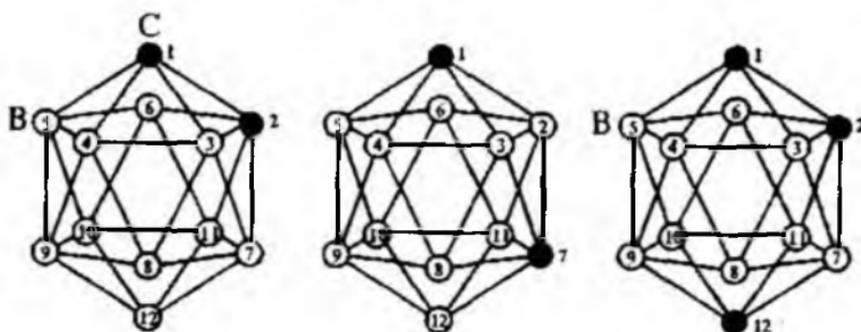
Клозо — бирикмадан иккита бор атоми чиқариб юборилганда ҳосил бўладиган шакл **арахно** турга тааллуқли бўлиб, унинг бошқа турини пентаборан B_5H_{11} да ҳам кузатиш мумкин:



Карборанлар боранлардаги иккита BH^- группасини ўрнига иккита CH группа алмаштирилганда, масалан, $B_{12}H_{12}^{2-}$ дан $B_{10}C_2H_{12}$ га ўтилганда, бошланғич ва охириги маҳсулот изоэлектрон хусусиятга эга бўлади. $B_{10}C_2H_{12}$ мо-

лекуласининг фазовий тузилиши уч хил бўлади, уларнинг номлари: 1,2—дикарба-клого-додекаборан (*орто*-изомер), бу модда 450 °С да (*мета*—изомер) — 1,7 маҳсулот, 620 °С ларда учинчи маҳсулот—1,12 (*пара*—изомер) ҳосил бўлади.

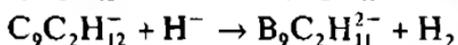
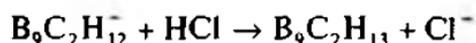
Келтирилган структур формулаларда иккита углерод атомининг ўзаро жойлашиши фарқ қилиши ҳисобига 1,2; 1,7 ва 1,12 изомерлар ҳосил бўлиши қуйида яққол кўрсатилган.



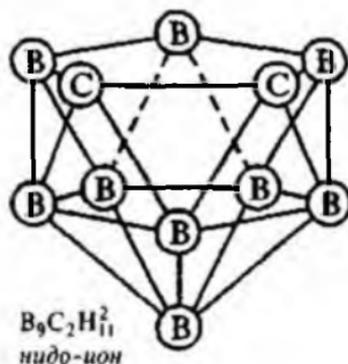
Клого — бирикма CH_3O^- билан реакция натижасида 1,2—дикарба-клого-додекаборанга айланади:



ҳосил бўлган анион осон H^+ ионини ёки бириктиради, ёки асосларга беради:



Охирги ионга карболлид иони деб ном берилган, у нидо—тузилишга эга. Бу ион циклопентадиенил иони каби π-лиганд сифатида карболлил комплекслар ҳосил қилади (формулада фақат В ва С атомлари акс эттирилган).



ХI.7.4. Металлар кластерлари

Биринчи марта XX аср бошида Hg_2Cl_2 да металл-металл боғланишга эга бўлган димер табиатли бирикмаларга аҳамият берилди, бундай бирикмаларда металл атомининг

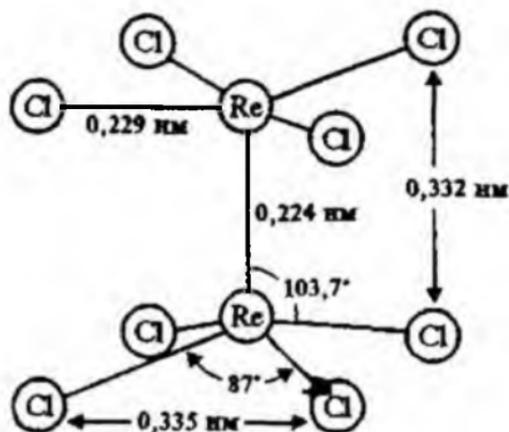
ядроси кластер ядро, бирикмаларнинг ўзлари эса кластерлар деб аталади. Бундай бирикмалар кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва уларга ўхшашлар, ҳамда органик лигандлар ёки галогенид комплекслар орасида кўплаб учрайди.

Бундай бирикмаларни ҳосил қилган металллар одатда паст оксидланиш даражасига эга бўлади, шу сабабли уларда электрон булутининг зичлиги бирикмадаги ҳамма атомлар бўйича делокаллашган (тақсимланган ёки тарқалган) бўлади, унинг кимёвий боғ табиатини молекуляр орбиталлар назарияси асосида талқин этиш мумкин.

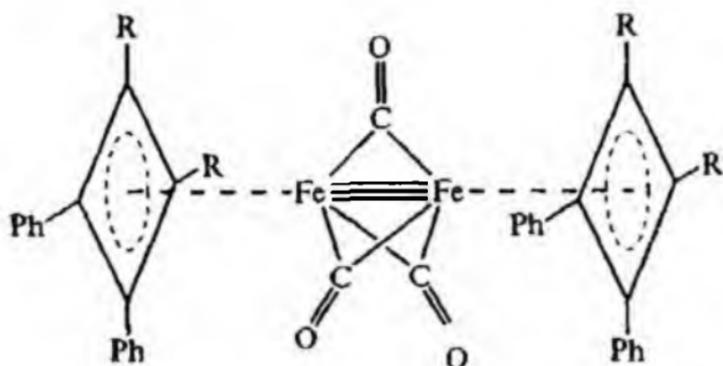
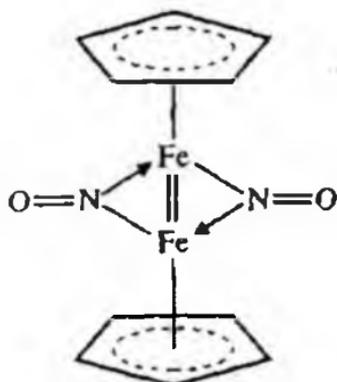
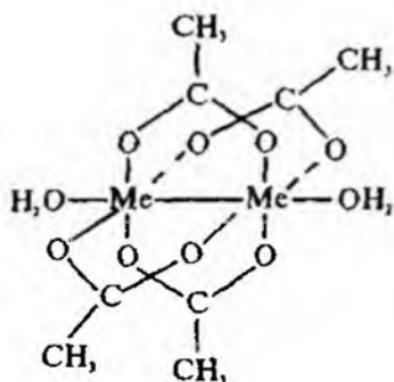
Кластер ҳосил қиладиган атомлар учун атомланиш энергияси юқори, яъни суюқланиш ва қайнаш температуралари юқори бўлган Zr, Nb, V, Ta, Ru, Rh, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir ва Pt металлларга хосдир.

Кластерга ўзак ҳосил қилувчи атомлар сонига қараб мисоллар келтираемиз.

Икки ўзакли кластерларга мисол тариқасида октаҳлордиренат(III) ионини тузилиши XI.2-расмда акс эттирилган. Икки ўзак орасидаги масофа яхлит. Re металлдаги атомлар аро масофа (0,275 нм) дан қисқароқ. Бу масофа иккита хлор ионининг Ван-дер-Ваальс радиуси (0,340—0,360 нм) дан кичик бўлгани сабабли хлор атомлари кубнинг чўққиларида эмас, квадрат антипризма чўққиларида жойлашган. Шундай кластерлар қаторига



XI.2-расм. $[Re_2Cl_6]^{2-}$ анионининг фазовий тузилиши.



XI.3-расм. 1, 2 ва 3 та боғ воситида боғланган икки ўзакли бирикмалар.

$[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$, $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Re}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ лар киради. Бундай бирикмаларда (масалан, иккита рений атоми орасида) металлар аро d_{z^2} - ва p_z -орбиталлар қоплашади (σ -боғ), d_{xz} - ва d_{yz} -орбиталларнинг d_x-d_x —қопланишида 2 та π -боғланиш қатнашади. Яна қолган d_{xy} -орбиталлар орасидаги қоплаш натижасида δ -боғ ҳам қатнашади, жамми бўлиб $\text{Re}-\text{Re}$ боғланишида тўрт каррали боғ пайдо бўлади. Тажрибаларда аниқланишича $[\text{Re}_2\text{V}_8]^{2-}$ да бу боғланиш энергияси 408 кЖ га тенг экан.

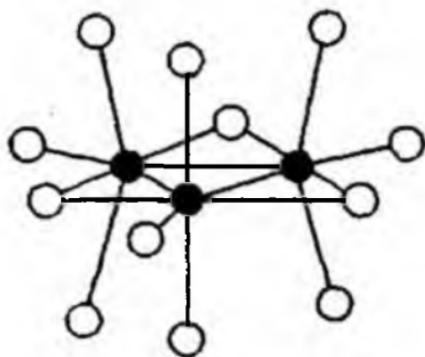
Икки ўзакли бирикмаларни IV давр элементларидан Cu ва Cr $[\text{Me}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$ (бу бирикмаларда $\text{Me}-\text{Me}$ ягона боғ орқали боғланган, темир ва родий учун иккита ва учта боғ орқали боғланган икки ўзакли бирикмалар маълум (XI.3-расм).

Уч ва тўрт ўзакли кластерлар орасида чуқур тадқиқот қилинган бирикмалардан рений (III) хлориднинг тўқ-бинафша рангли ($t_{\text{қайн}} = 257^\circ\text{C}$, $t_{\text{қайн}} = 327^\circ\text{C}$, $\Delta H = -264 \text{ кЖ}$) тримерини айтиб ўтиш мумкин. Бу бирикмада $\text{Re}-\text{Re}$ оралиқ масофаси $0,248 \text{ нм}$ бўлиб, унда учта атом бир текисликда учбурчак ҳосил қилиб жойлашган (XI.4-расм). Бу структурадаги металл-металл боғланиш яхлит металл ҳолдаги рений атомлари орасидаги масофадан кўра қисқароқ, яъни кластердаги узак ҳосил қилувчи атомлар боғланиши анча мустаҳкам бўлади.

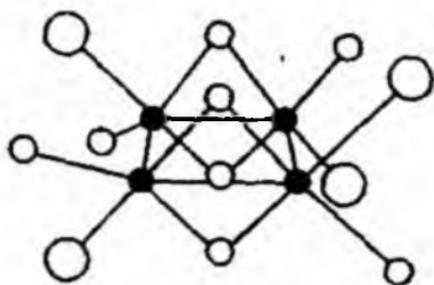
Бу бирикмаларда ҳар бир Re атоми тўрттадан электрон ҳисобига қўшни атомлар билан қўш боғлар ҳосил қилади.

ReCl_3 концентранган хлорид кислотада $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ ионини ҳосил қилади, бундай ионларда Cl^- иони бошқа галогенид ионлари билан аралаш галоидли бирикмалар ҳосил қила олади.

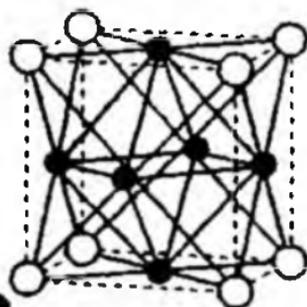
Тўртўзакли кластерларга $\text{Mo}_4\text{Cl}_8(\text{R}_3\text{P})_4$ ни мисол тариқасида келтириш мумкин (XI.5-расм), унда $\text{Mo}-\text{Mo}$ оралигида якка ва учбоғлар ҳосил бўлади. Молекуладаги тўрта хлор атоми кўприк вазифасини бажарса, қолган тўртаси монодентат лиганд ҳолида тўрта молибден атомига бириккан. Тўртала алкилфосфин группалари қўшни молекулаларга нисбатан *транс*-ҳолатда жойлашган.



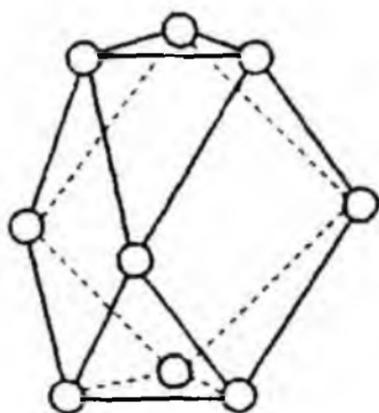
XI.4-расм. Уч ўзакли $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$ анионнинг тузилиши.



XI.5-расм. Тўрт ўзакли молибден кластерининг тузилиши.



XI.6-расм. Олти ўзакли $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ катионининг тузилиши.



Х1.7-расм. $[\text{Bi}_5]^{5+}$ катиони тригонал призмасининг тузилиши.

Юқорида кўриб ўтилган бирикмалардан ташқари бир неча хил мураккаб таркибга эга бўлган кластерлар ҳам олинган.

Октаэдр тузилишига эга бўлган $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]\text{Cl}_2$, $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]^{2+}$, $[\text{Ta}_6\text{X}_{12}]^{2+}$ (бу бирикмаларда $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) кластерларда металл атомлар октаэдрнинг чўққиларида, галоген ионлари эса октаэдр ташқарисидаги кубнинг чўққиларида, жойлашади (Х1.6-расм). Куб эса оддий ёки антикуб ҳолида бўлиши мумкин.

Ниобий ва танталнинг бирикмаларида 12 та галоид ионлар октаэдр қирраларида жойлашади. Бундан ҳам мураккаброқ бўлган $[\text{Bi}_9]^{5+}$, $[\text{Ge}_9]^{2-}$, $[\text{Ge}_9]^{4-}$, $[\text{Pb}_3]^{2-}$, $[\text{Pb}_9]^{4-}$ ва $[\text{Sn}_7]^{3-}$, полиион бирикмаларни ҳосил қилиш учун бундай металлларнинг ишқорий металллар билан қотишмаларини аммиакда эритиш натижасида ҳосил қилган. Мисол тариқасида $[\text{Bi}_9]^{5+}$ катионинг тузилиши Х1.7-расмда келтирилган. Юқорида айтиб ўтилган галоген ионини тутган металл кластерларидан ташқари кўп ўзакли карбониллар, нитрозиллар ва бошқа ўхшаш бирикмалар кўплаб синтез қилинган.

ХII БОБ

ЁНАКИ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

ХII.1. ДАВРИЙ СИСТЕМА ЁНАКИ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Ёнаки группача элементлари жумласига катта даврларнинг d - ва f -элементлари киради. Улардан d -элементлар ҳар қайси катта даврда s - ва p -элементлар орасидаги 10 катакни банд қилади. d -элементларнинг умумий сони 33 та: IV—VI даврларда 10 тадан, VII даврда 3 та. Уларни **оралиқ металллар** деб ҳам юритилади. d - ва f -элементларга оид қуйидаги умумий қонуниятлар мавжуд.

1. Бир элементдан иккинчи элементга ўтганда қўшилиб борадиган 1 электрон d -элемент атомининг сиртқи поғонадан битта ичкари $[(n-1)d-]$ поғонага жойлаша боради.

2. d -элементларда валент орбиталлар вазифасини энергиялари яқин бўлган тўққизта орбитал [битта ns -, учта np - ва бешта $(n-1)$ d -орбитал] бажаради.

3. d -элементларнинг сиртқи поғонасида 1 ёки 2 ns -электрон бўлиб, қолган валент электронлар $(n-1)d$ -орбиталарга жойлашади. Шунга кўра, d -элементларнинг кимёвий хоссалари сиртқи ва сиртқидан битта ичкариги поғоналарга жойлашган электронлар сонига боғлиқ.

4. Барча d -элементлар ўзгарувчан оксидланиш даражаларини намоён қилади. Шу сабабдан уларнинг бирикмалари кислота-асос ва оксидловчи-қайтарувчи хоссалар жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. d -элементлар энг юқори оксидланиш даражасини намоён қилганларидагина улар билан айни группанинг бош группачасидаги элементлари орасида ўхшашлик кузатилади.

5. d -элементлар комплекс бирикмалар ҳосил қилиш қобилиятига эга. Бу бирикмаларда уларнинг координацион сонлари 2, 4, 6 ва ундан ортиқ бўлиши мумкин.

6. f -элементлар ҳам оралиқ элементлар жумласига киритиш мумкин. Улар икки туркумда маълум. биринчиси $4f$ -элементлар ёки **лантаноидлар** бўлиб, V даврда лантандан кейинги 14 та катакни эгаллайди. Иккинчиси $5f$ -элементлар ёки **актиноидлар**. Улар VII даврда актинийдан кейинги 14 та ўринни эгаллайди. Ҳаммаси бўлиб f -элементлар сони 28 та. Улар металлар жумласига киради.

7. Ҳар қайси туркум атомларининг электронлар билан банд этилишига қараб икки туркумчага бўлинади. Масалан, лантаноидлар туркумида Се дан Gd гача бўлган биринчи етти элемент — **церий туркумчасини** ташкил қилади. Бу туркумчада бир элементдан иккинчи элементга ўтилганда $4f$ -орбиталга биттадан электрон қўшилади. Иккинчи туркумча Tb дан Lu гача бўлган етти элементни ўз ичига олади. Уни **тербий туркумчаси** дейилади. Уларнинг атомларида $4f$ -орбиталарга аввалги 7тадан ташқари яна биттадан электрон қўшилиб боради.

Лантаноид атомларининг валентлик ҳолати асосан уларнинг таркибидаги $5d^1 6s^2$ -электронларга боғлиқ. Шунинг учун лантаноидлар асосан уч валентли бўлади. Лекин лантан, гадолиний ва лютецийга яқин жойлашган элементлар ўзгарувчан валентликка эга. Масалан, Се уч ва тўрт

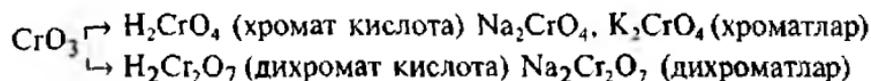
валентли бўлади, чунки унинг $4f$ -ҳолатдаги бир электро-ни $5d$ -ҳолатга ўтиши мумкин.

8. Лантаноидлар қаторида церийдан лютетийга ўтган сари атом ва ионларнинг радиуслари кичиклашиб (**лантаноид киришим**) боради. Шунга ўхшаш ҳодиса актиноидлар туркумида (**актиноид киришим**) ҳам кузатилади.

9. Лантаноидлар қаторида $4f$ -орбиталларнинг аввал битта, кейин иккита электрон билан тўлиб бориши туфайли лантаноидлар қаторидаги оддий моддалар ва бирикмалар хоссаларида **ички даврийлик** ҳодисаси кузатилади.

10. Актиниоидларнинг координацион сонлари 4—12 атофида бўлади.

d -металл атомининг оксидланиш даражаси ортган сари унинг оксид ва гидроксидларининг асослик хоссалари заифлашиб, кислоталик хоссалари кучаяди. Масалан, CrO — асос хоссага эга, Cr_2O_3 — амфотер оксид, CrO_3 — кислотали оксид. CrO_3 га иккита кислота (бинобарин, икки хил туз) мувофиқ келади:



Ёнаки группача элементларида ядронинг заряди ортган сари d -металлнинг кимёвий активлиги кўпинча пасаяди. Масалан, олтин кимёвий активлик жиҳатидан мисга қараганда бирмунча орқада туради.

Барча (nd^{10} -элементлардан ташқари) d -металлларнинг бирикмалари (оксид, туз, комплекслари) ўзига хос рангга эга. Рангларнинг ҳосил бўлиши бу элементлар атомларида бўш d -орбиталлар борлиги билан изоҳ қилинади. Электрон бир d -орбиталдан бошқа бўш d -орбиталга нур квант энергияси ютилганда ранг пайдо бўлади. d -элементлардан марганец, темир, кобальт, мис, рух, молибден, ванадий, хром, никель элементларнинг комплекс бирикмалари ферментлар таркибига киради. Шу сабабдан бу элементларни биоген элементлар жумласига киритиш мумкин.

Мисол тариқасида IV даврнинг оралиқ металлларини кўриб чиқамиз. Улар жумласига Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ва Zn киради. Қиёслаб кўриш мақсадида Са ни ҳам четда қолдирмаймиз. Куйидаги XII.1-жадвалда IV давр оралиқ металлларининг тартиб рақамлари, электрон конфигурациялари ва биринчи, иккинчи ҳамда учинчи ионланиш потенциаллари (I_1 , I_2 , I_3 лар) келтирилган.

IV давр оралиқ металлларнинг баъзи хоссалари

Z	Электрон конфигурация	I_1 , В	I_2 , В	I_3 , В
20	Ca [Ar] $3d^04s^2$	6,11	11,87	51,21
21	Sc [Ar] $3d^14s^2$	6,56	12,80	24,80
22	Ti [Ar] $3d^24s^2$	6,82	13,58	27,60
23	V [Ar] $3d^34s^2$	6,74	14,21	29,30
24	Cr [Ar] $3d^54s^1$	6,765	16,50	31,00
25	Mn [Ar] $3d^54s^2$	7,435	15,64	33,70
26	Fe [Ar] $3d^64s^2$	7,90	16,18	30,60
27	Co [Ar] $3d^74s^2$	7,87	17,06	33,50
28	Ni [Ar] $3d^84s^2$	7,635	18,15	35,20
29	Cu [Ar] $3d^{10}4s^1$	7,726	20,29	36,80
30	Zn [Ar] $3d^{10}4s^2$	9,394	17,964	39,70

Бу жадвалдан кўрамизки, I_2 мис учун энг катта қий-
матга эга. Шу сабабдан Cu^+ ион юқоридаги қатор элемент-
ларининг бир зарядли ионларига қараганда анча барқа-
рор.

I_3 қийматларининг катталигига мувофиқ IV давр оралиқ
металларини куйидаги қаторга жойлаштириш мумкин:

Sc, Ti, V, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Ca

Бундан кўрамизки, қатордаги барча элементлар орасида
Sc ўзидан уч электронни осон йўқотади. Шу сабабдан Sc
икки зарядли ион ҳосил қилмайди. I_3 никель, мис ва ай-
ниқса Zn учун энг юқори қийматларга эга. Шунга асосла-
ниб, Ni^{2+} , Cu^{2+} ионларини оксидлаш қийин, Zn^{3+} га му-
вофиқ келадиган биронта бирикма йўқ деб хулоса чиқара
оламиз.

Са учун I_2 билан I_3 орасида катта фарқ кўзга ташланади.
Бинобарин, кальций фақат иккига тенг оксидланиш да-
ражаси намоён қилади; унинг оксидланиш даражаси учга
тенг бўлаолмайди. Кальций фақат икки валентли була ола-
ди. Кальцийдан кейинги (яъни оралиқ) металллар ўзгарув-
чан валентликлар намоён қилади. Бунинг сабаби шунда-
ки, оралиқ металлларда тартиб рақам Z ортуви билан I

ларнинг қийматлари деярлик текис ўзгаради (уларнинг кўпларида I_2 билан I_3 орасидаги айирма деярлик бир хил қийматга эга).

Ионнинг оксидланиш хоссаси I лар қийматларидан ташқари, яна ионни қандай заррачалар қуршаб турганига ҳам боғлиқ. Масалан, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ни ионни қайтариш анча қийин. Бу мисолдан кўрамизки, Co^{3+} ионининг барқарорлиги уни қуршаб турган лигандлар табиатига боғлиқдир. Айниқса, ҳолат табиатига эга бўлган лигандлар барқарор комплекслар ҳосил қилади.

Оралиқ металллар бошқа металлларга қараганда ковалент боғланиш ҳосил қилишга кўпроқ мойил бўлади. Шу сабабдан оралиқ металлларнинг комплекс бирикмалари кўп учрайди.

XII.1.1. IV давр оралиқ d -элементларнинг физик хоссалари

Бу элементларнинг ҳаммаси эркин ҳолатда ялтироқ, иссиқлик ва электр оқимини яхши ўтказадиган металллардан иборат. Уларнинг зичликлари, атом радиуслари, суюқланиш ва қайнаш температуралари ионланиш потенциаллари (I_1 , I_2 , I_3), электрод потенциаллари E^0 ва электрон конфигурацияси XII.2-жадвалда келтирилган. Солиштириб кўриш мақсадида кальцийнинг ана шу хоссалари ҳам келтирилган.

Бу жадвалдан кўрамизки, Sc дан Zn га ўтиш тартибида оралиқ d -элементлар атомларининг радиуслари (рухники қисман катталигини эътиборга олмаганда) бир текисда ўзгариб кичиклашиб боради, чунки давр чегарасида элементларнинг ядро зарядлари ортган сари электрон поғоналар ядрога кўпроқ тортилади. Металлларнинг суюқланиш температуралари (баъзи истисноларни назарга олганда) Sc дан Zn га томон пасайиб боради. Металлларнинг стандарт электрод потенциалларининг манфий қийматлари Sc дан Zn га ўтган сари катталашиб боради (лекин мис учун бу қиймат 0,34 В га тенг).

Металларда ионланиш потенциаллар I_1 , I_2 ва I_3 нинг қийматлари асосида уларнинг валентлиги ва кимёвий хоссалари ҳақида жуда ишончли хулосалар чиқариш мумкин. Масалан, кальцийни олайлик: унинг биринчи ва иккинчи ионланиш потенциаллари деярлик бир-бирига яқин ($I_1=6,133$ В, $I_2=11,87$ В), лекин учинчи ионланиш потен-

IV элементларнинг баъзи муҳим хоссалари

	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Зичлик, г·см ⁻³	1,54	2,99	4,5	5,95	7,19	7,44	7,87	8,84	8,91	8,94	7,14
Атом радиуси, нм	0,197	0,161	0,146	0,134	0,127	0,130	0,126	0,125	0,126	0,128	0,139
Суюқланиш температураси, °С	847	1539	1668	1900	1875	1244	1536	1493	1453	1083	419,7
Қаянаш температураси, °С	1470	2832	3169	3400	2680	2080	2870	2960	2910	2600	908,4
НЭМ	1,0	1,3	1,5	1,6	1,6	1,5	1,8	1,9	1,9	1,9	1,6
Ионланиш потенциаллари, В											
I ₁	6,133	6,82	6,74	6,8	7,4	7,89	7,87	7,63	7,726	7,726	9,394
I ₂	11,87	12,80	13,58	15,13	16,5	15,64	16,18	17,06	18,15	20,29	17,331
I ₃	51,21	24,75	27,5	30,31	31,0	33,7	31,6	33,50	35,20	36,80	39,670
Электрод потенциаллари, E ⁰ (Э ²⁺ /Э), В	-2,866	-2,077	1,628	-0,835	-0,744	-1,18	-0,44	-0,277	-0,25	-0,34	-0,763
Тартиб рақами	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
Электрон конфигурацияси	[Ar]3d ⁴ 4s ¹	[Ar]3d ⁴ 4s ²	[Ar]3d ² 4s ²	[Ar]3d ³ 4s ²	[Ar]3d ⁴ 4s ¹	[Ar]3d ⁵ 4s ²	[Ar]3d ⁶ 4s ²	[Ar]3d ⁷ 4s ²	[Ar]3d ⁸ 4s ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²

циали ($I_3=51,21$ В) жуда катта фарқ қилади. Шу сабабдан кальций ҳеч қачон уч валентли бўлаолмайди. Мис ва рух металларида ҳам I_3 ниҳоятда катта бўлганидан бу элементлар ҳам уч валентли бўлаолмайди.

Учинчи ионланиш потенциаллари қийматлари асосида бу жадвалда келтирилган элементларни қуйидаги тартибда жойлаш мумкин:

Sc, Ti, V, Fe, Cr, Co, Mn, Ni, Cu, Zn, Ca

I_3 скандий учун энг кичик қийматга эга, бинобарин, унинг учинчи электронини атомдан чиқариб юбориш осон. Шу сабабдан скандийнинг оксидланиш даражаси +3 га тенгдир. Zn, Ni ва Cu учун I_3 нинг қийматлари жуда катта. Шу сабабдан улар +3 га тенг оксидланиш даражасига эга бўлиши қийин. Ni^{2+} ион ниҳоятда қийинчилик билан оксидланади. Мис асосан +2 ва +1 га тенг оксидланиш даража намоён қилади. Унинг уч валентли бирикмаси жуда ҳам нотургун.

ХII.1.2. Даврий жадвалнинг IIIБ группача элементлари

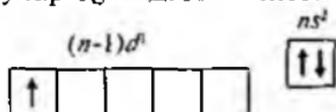
Даврий жадвалнинг IIIБ группачасига *d*-элементлардан скандий (Sc, $Z=21$), иттрий (Y, $Z=39$), лантан (La, $Z=57$), актиний (Ac, $Z=89$), *f*-элементлар туркумларидан лантаноидлар ($Z=58-71$) ва актиноидлар ($Z=90-103$) киради. Жаъми бўлиб IIIБ группачасида 32 та *f*-элемент мавжуд. Булар орасида фақат скандий кайносимметрик элементлар жумласига киради.

Бу элементлар кимёси кейинги йилларда батафсил ўрганилди; уларни бир-биридан ажратишнинг янги усуллари топилди ва бу элементларнинг қўлланиш соҳалари жуда кенгайиб кетди.

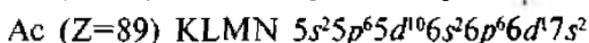
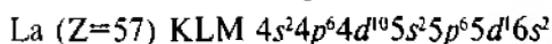
Скандий, иттрий фақат биргина изотопдан иборат: ^{45}Sc ва ^{89}Y . Улар табиатдаги скандий ва иттрийнинг 100% ини ташкил қилади. Лантанда иккита изотоп бор: ^{139}La (табиий лантаннинг 99,911%) ва ^{138}La (у табиатдаги лантаннинг атиги 0,089% ини ташкил этади); лантаннинг иккинчи изотопи радиоактив, унинг ярим емирилиш даври 10^{11} йил. Актинийнинг биронта ҳам барқарор изотопи йўқ. Унинг 10 та радиоактив изотопи маълум. Улардан энг барқарори ^{227}Ac бўлиб, унинг ярим емирилиш даври 21,6 кун, 13 та лантаноиднинг барқарор изотоплари бор: фақат проме-

ийда ($Z=61$) битта ҳам барқарор изотоп йўқ. Тоқ рақамли лантаноидлар ($Z=63$ дан бошқа) нинг ҳар бирида фақат биттадан барқарор изотоп, жуфт рақамли лантаноидларнинг ҳар бирида эса 6—7 тадан барқарор изотоп мавжуд.

Скандий, иттрий, лантан, актиний атомларидаги $(n-1)d^1ns^2$ электронлар — бу элементларнинг валент электронлари бўлиб, улар қуйидагича жойлашади:



Уларнинг электрон конфигурациялари қуйидагича:



Бу элементларнинг кимёвий боғланишда иштирок этадиган валент электронлари сиртқи поғона (d^1s^2) электронларидир; уларнинг максимал валентлиги 3 га тенг. Скандийдан актинийга ўтганда электрон поғоналарнинг сони ортиши билан элементларнинг атом радиуслари бир оз катталашади, ионланиш потенциалларининг қиймати кичиклашади. Маълумки, агар атомнинг d -поғонасида электрон бўлса, атомдаги валент конфигурация беқарор бўлади; атомнинг ташқа поғонасида иккита s -электроннинг бўлиши айнн элементда ишқорий-ер металллар хоссалари борлигини тушунтиришга асос бўлади. Бу элементлар атомларининг ташқи қаватида 3 та электрон борлиги туфайли, уларнинг оксидланиш даражалари +3 га тенг. Металл ҳолдаги актиний 1947 йилда эркин ҳолда олинган.

Қуйидаги XII.3-жадвалда бу тўрт элементнинг баъзи хоссалари келтирилган. Скандий, иттрий, лантан ва актиний элементларнинг кимёвий активлиги жиҳатидан ишқорий ва ишқорий-ер металллардан кейинда туради. Лантан ҳавода тез оксидланади, у бензол остида сақланади. Скандийдан актинийга ўтганда атом радиуслари катталашади, уларнинг биринчи ионланиш потенциаллари шу сабабли кичиклашади.

Табиятда тарқалиши. Скандий, иттрий, лантан ва айнқса актиний нодир ва тарқоқ элементлар жумласига

IIIБ группача элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалар	$_{21}\text{Sc}$	$_{39}\text{Y}$	$_{57}\text{La}$	$_{89}\text{Ac}$
Валент электронлар конфигурацияси	$3d^1 4s^2$	$4d^1 5s^2$	$5d^1 6s^2$	$6d^1 7s^2$
НЭМ	1,3	1,2	1,0	1,1
Атом радиуслари, нм	0,164	0,181	0,187	0,203
Ер пўстлоғидаги миқдори, %	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Ионланиш потенциаллари, эВ:				
I_1	6,562	6,217	5,547	5,10
I_2	12,80	12,24	11,0	12,10
I_3	24,80	20,50	19,20	—
Э^{3+} ион радиуслари, нм	0,083	0,097	0,104	0,111
Зичлиги, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	3,0	4,47	6,16	10,1
Суюқланиш температураси, °С	1539	1525	920	1040
Қайнаш температураси, °С	2700	3025	3470	—
Стандарт электрод потенциали $E^{\circ}_{\text{M}^{3+}/\text{M}^0}$	-2,077	-2,372	-2,522	-2,60

киради, уларнинг ўзига хос минераллари йўқ. Sc, Y, La, табиатда лантаноидлар, цирконий, гафний, торий, қалай ва бошқа металлларнинг рудаларида учрайди. Табиатда **тўрт-вейтит** $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ва **стереттит** $\text{ScPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ минераллари таркибида скандий учрайди. Актиний фақат уран рудаларида учрайди (1 тонна рудада 0,06 мг).

Актиний IIIгруппанинг энг оғир радиоактив элементи. Скандий, иттрий, лантаннинг кимёвий хоссалари бири-бириникига жуда ўхшайди, айниқса, «сийрак-ер» металллар хоссалари билан бу группача хоссалари ўртасида яқинлик кузатилади.

Уларнинг кашф этилиши тарихига қисқача тўхталиб ўтамыз.

Скандий элементини Д.И. Менделеев 1869 йилда башорат қилган. Уни 1879 йилда Скандинавиялик (Швециялик) Нильсон олишга муваффақ бўлган.

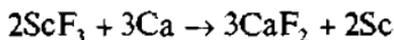
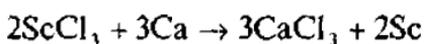
Иттрийни 1828 йилда Ф. Вёлер Швециянинг Итерби шаҳри яқинида топилган минерал таркибидан ажратиб олган.

Лантан 1839 йилда К. Моссандер томонидан «лантаноид-сийрак ерлар» оксиди сифатида кашф этилган. Уни 1902 йилда О. Мутман суяқ ҳолатдаги лантан хлоридни электролиз қилиш орқали ажратиб олган. «Лантан» сузи юнонча «яширин» маъносига эга.

Актиний 1899 йилда А. Дебъерн томонидан уран рудалари чиқиндисидан ажратиб олинган. Актинийнинг барча бирикмалари захарли моддалар жумласига киради, чунки у альфа нурлар чиқариб туради.

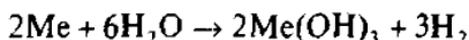
Олиқиши. Скандий, иттрий, лантан, актиний жуда мураккаб технология асосида рудалардан фторид (масалан, ScF_3), хлорид (масалан, ScCl_3), оксалат [масалан, $\text{Ac}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$], карбонат [масалан, $\text{Ac}_2(\text{CO}_3)_3$] ларга ўтказилади. Сўнгра уларни магний, кальций ёки ишқорий металллар билан қайтариб, эркин ҳолдаги элементлар (Sc, Y, La) олинади.

Металл ҳолдаги скандийнинг олиқиши. Бу соҳада биринчи бўлиб В. Фишер 1937 йилда сувсиз скандий хлоридни суяқ $\text{KCl}-\text{CsCl}$ системасининг эвтектик қотишмасини ($\sim 700-800^\circ\text{C}$ да) электролиз қилиш йўли билан скандий олишга муваффақ бўлди. Фишер катод сифатида суяқ тоза рух металидан фойдаланди, ҳосил бўлган скандий рухда эриб 2% ли қотишмага ўтди. Бу қотишмадан вакуумда рухни ҳайдаб скандий миқдорини 94—98% га етказди. Бунга эришмоқ учун пассив газ атмосферасида куйидаги реакциялар амалга оширилди:



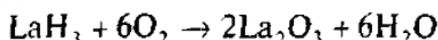
Хоссалари. Sc ва Y — оқ кулранг, лантан ва актиний кумушсимон-оқ рангли металллардир. Скандий ва иттрий енгил, лантан ва актиний оғир металллар жумласига киради. Бу металллар гексагонал кристалл панжара ҳосил қилиб кристалланади. Скандий жуда мўрт, иттрий ва лантан яхши болғаланувчан металллардир. Лантан — пирофор модда, майда ҳолдаги лантан ҳавода ўз-ўзидан ёниб кетади. Бу металлларнинг қайтарувчилик хоссалари Sc—Y—La—Ac қаторида чапдан ўнга ўтган сари кучайиб боради.

Қиздирилган ҳолда бу металллар кўпчилик металлмаслар билан кимёвий таъсирлашади; металллар билан — қотишмалар ҳосил қилади. Лантан ва актиний одатдаги шароитда сувни парчалайди:

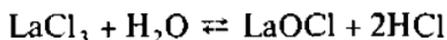


Қиздирилган скандий ва иттрий ҳам сув билан (юқорида келтирилган тенгламага мувофиқ) реакцияга киришади. Скандий, иттрий, лантан ва актиний суюлтирилган хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда яхши эрийди.

Бирикмалари. Скандий водород билан ScH_2 таркибли бирикма ҳосил қилади. У электр оқимини жуда яхши ўтказадиган қора кукундан иборат. У металлсимон гидридлар туркумига киради. Лантаннынг энг барқарор гидриди $\text{LaH}_{2.5}$ формула билан ифодаланади; уни LaH_2 билан LaH_3 нинг аралашмаси деб қараш мумкин. ЭН_3 таркибли гидридлар сувда гидролизланади. Ҳавода қиздирилса қуйидагича реакция содир бўлади:



Бу элементларнинг галидлари ЭГ_3 таркибга эга. Уларни айни металл билан галогеннинг бевосита бирикишидан ёки металл оксид (ёхуд гидроксидининг) водород галогенидлар билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил қилиш мумкин. Скандий, иттрий ва актинийнинг фторидлари юқори температураларда суюқланадиган, сувда эрмайдиган қаттиқ жисмлар бўлиб, хлорид, бромид ва йодидлари сувда яхши эриб, гидролизланадиган моддалардир. Масалан, лантан хлориднинг гидролизини қуйидагича ёзиш мумкин:

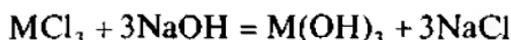


Бу тўрт элементнинг оксид ва гидроксидлари $\text{Э}_2\text{O}_3$ ва $\text{Э}(\text{OH})_3$ формулалар билан ифодаланади. Уларнинг оксидлари айни элементларнинг ҳавода оксидланишидан ёки уларнинг карбонат, нитрат ва оксалатлари парчаланишидан ҳосил бўлади. Улар юқори температурада суюқланадиган оқ рангли ниҳоятда барқарор моддалар бўлиб, уларнинг стандарт ҳосил бўлиш энтальпиялари жуда катта манфий қийматга эга. Масалан, Sc_2O_3 учун $\Delta H_{298}^0 = -1908,3$ кЖ·моль⁻¹, Y_2O_3 учун $\Delta H_{298}^0 = -1904$ кЖ·моль⁻¹, La_2O_3 учун $\Delta H_{298}^0 = -1794$ кЖ·моль⁻¹ га тенг.

Скандий ва иттрийнинг оксидлари сувда ва суюлтирилган кислоталарда ёмон эрийди. Аксинча, лантан ва ак-

тинийнинг оксидлари сувда ёмон, лекин суюлтирилган кислоталарда яхши эрийди. Лантан ва актинийнинг гидроксидлари сувда ёмон эрийдиган қаттиқ моддалардан иборат. Бу тўрт элемент оксидларининг асослик хоссалари Sc_2O_3 дан Ac_2O_3 га томон кучайиб боради. Фақат Sc_2O_3 кучсиз амфотер хоссаларни намоён қилади.

Бу тўрт металлнинг гидроксидларини ҳосил қилиш учун уларнинг хлоридларига ишқорлар таъсир этдирилади:

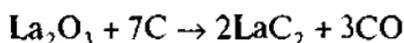


Гидроксидларининг сувда эрувчанлиги $\text{Sc}(\text{OH})_3$ дан $\text{Ac}(\text{OH})_3$ га ўтган сари ортиб боради.

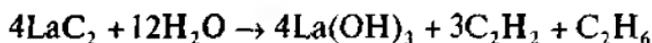
Бу элементларнинг **сульфидлари** $\text{Э}_2\text{S}_3$ таркибга эга. Улар Э билан S нинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади. $\text{Э}_2\text{S}_3$ ларнинг барчаси сариқ рангли қаттиқ моддалар бўлиб, сувда ёмон эрийди, лекин HCl , H_2SO_4 , HNO_3 каби кислоталар билан реакцияга киришади.

Бу тўрт элементнинг **нитридлари** ЭN таркибга эга. Металлни 900 °C да азот ёки аммиак атмосферасида қиздириш орқали нитридлар ҳосил қилинади. Бу нитридлар сувда гидролизланиб **айни** металлнинг гидроксиди билан аммиак ҳосил қилади.

Уларнинг **карбидлари** ЭC_2 таркибга эга. Карбид ҳосил қилиш учун, масалан, La_2O_3 ни 2000 °C да кўмир билан реакцияга киритиш керак:



Бу карбидлар фақат куруқ атмосферада барқарор, лекин нам ҳавода гидролизга йўлиқади:



Бу тўрт элементнинг кислородли кислота тузларидан фақат нитрат ва сульфатлари сувда яхши эрийди. Уларнинг фосфат ва карбонатлари сувда ёмон эрийди. Масалан, скандий карбонатнинг ҳосил бўлишини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:



Бу тўрт элемент тузларининг сувдаги эритмалари рангсиз, сувда гидролизга йўлиқади, натижада сувда кам эрийдиган гидроксо-тузлар чўкмага тушади.

Sc ва Y худди алюминий каби комплекс фторидлар $[\Theta F_6]^{3-}$ ва ишқорий металлларнинг сульфат, нитрат ва карбонатлари билан қўшалок тузлар ҳосил қилади [масалан, $K_2SO_4 \cdot Sc_2(SO_4)_3$].

Металл ҳолдаги скандий ядро техникасида нейтронларнинг ҳаракат тезлигини сусайтирувчи восита сифатида, қора ва рангли металлургияда сифатни яхшиловчи қўшимча ҳолида ишлатилади. Агар зангламайдиган пўлат таркибига 1% иттрий қўшилса, бундай пўлатнинг оксидланиш температураси юқорилашиб 1200—1300 °C га қадар кўтарилади. Магний ва алюминий қотишмаларига иттрий қўшилса, уларнинг мустаҳкамлиги ортади. Ундан ташқари, иридийли скандий ($ScIr_2$), иттербийли платина (YPt_2), рутенийли иттербий (YRu_2), рутенийли лантан ($LaRu_2$), иридийли иттербий (YIr_2) таркибли металллар паст температурада электр токини ўта ўтказувчилар жумласига киради.

ХII.1.3. Лантаноидлар

Даврий системанинг VI даврига жойлашган 14 та элемент ($Z=58-71$): церий Ce ($Z=58$), празеодим Pr ($Z=59$), неодим Nd ($Z=60$), прометий Pm ($Z=61$), самарий Sm ($Z=62$), европий Eu ($Z=63$), гадолиний Gd ($Z=64$), тербий Tb ($Z=65$), диспрозий Dy ($Z=66$), гольмий Ho ($Z=67$), эрбий Er ($Z=68$), туллий Tm ($Z=69$), иттербий Yb ($Z=70$), лютеций Lu ($Z=71$) лантаноидлар туркумига киради.

Улар иттрий Y ва лантан La билан бирга сийрак-ер элементлар (СЭЭ) группасини ташкил этади.

Лантаноидларнинг Ер қобиғидаги умумий миқдори 0,1% ни ташкил этади. Лекин улар ниҳоятда тарқоқ ҳолда учрайди. Улар лантан ва торий билан бирга **монацитли** (таркибида $ЭРО_4$ ва бошқа моддалар бўлган) **қумда**, фосфорит ва апатитлар билан бирга учрайди. Лантаноидларнинг муҳим минераллари **бастнезит** (Ce, La, ...) CO_3F , **лопарит** (Na, Ca, Ce, ...) $(Ti, Nb, Ta)_2O_6$, ва **монацит** (Ce, La, ...) PO_4 тантал, титан, уран минералларида ва апатитларда учрайди.

Ион алмашилиш, босқичли чўктириш ва кристаллга ўтказиш ва бошқа йўллар билан бу минераллардан лантаноидларнинг хлорид оксидлари тайёрланади. Сўнгра уларни аргон муҳитида магний ёки кальций билан (шунингдек, электролиз усулидан фойдаланиб) қайтарилади. Ҳосил

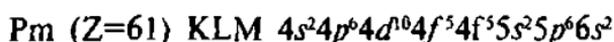
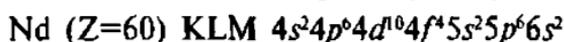
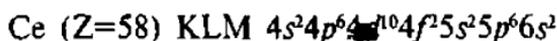
қилинган металл вакуумда суюқлантириб тоза ҳолда ажратиб олинади.

Хоссалари. Эркин металл ҳолатидаги лантаноид — қушсимон окиш тусга эга. Оғир металл, ҳийла юқори температурада суюқланади, яхши болғаланади ва пластик хоссага эга. Бу металлларнинг механик хоссалари уларда бўлган қўшимчалар (O_2 , S, N_2 ва C) миқдорига боғлиқ. Улар кун ҳолатда ўз-ўзича ёниб кетиш хоссасига эга. Лантаноидлар (айниқса қиздирилганда) оксидловчи моддалар билан фаол равишда реакцияга киришиб оксидлар, галидлар ва сульфидларга айланади. Фосфор, азот, углерод, водород ва бошқалар билан ҳам шиддатли реакцияга киришади. Церий, празеодим, неодим одатдаги шароитда ҳавода коррозияга учрайди, бошқа лантаноидларда бундай ҳодиса кузатилмайди. Лантаноидлар худди лантан сингари сувни парчалайди, қиздирилганда бу реакция тезлашади. Улар кислоталар билан ҳам шиддатли реакцияга киришади.

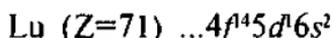
Бирикмалари. Лантаноидларнинг хлорид, бромид, йодид, сульфат, нитрат ва перхлорат тузлари сувда яхши эрийди. Лекин фторид, фосфат, карбонат ва оксалатлари сувда эримайди. Лантаноидлар $K_2SO_4 \cdot M_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ (бу ерда, M —лантаноид) каби қўшалок тузлар ҳосил қилади.

Лантаноидлар одатдаги шароитда ўзига водород ютиб MN_3 , MN_2 таркибли гидридлар ҳосил қилади.

Лантаноидларнинг электрон конфигурациясининг умумий формуласи $4f^{2-14}5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ билан ифодаланади. Лантаноидлар $4f$ -элементлар деб ҳам аталади, чунки уларнинг атомларида $4f$ -поғоначалар электронлар билан тўлиб боради. Бу элементлар атомларининг ташқи — олтинчи поғонасида 2 тадан s -электрон бўлади. Гадолиний ва лутеций атомларининг бешинчи поғонасида 2 та s -, 6 та p - ва 1 тадан d -электрон бор. Улар бу жиҳатдан лантанни эслатади. Бошқа лантаноидларнинг атомлари эса бешинчи d -поғоначаларидаги бир d -электрон $5d$ -орбиталардан $4f$ -орбиталарга кўчиб ўтганлигини куйидаги электрон конфигурациялардан кўриш мумкин:



Церийдан гадолинийга ўтганда $4f$ -поғоначадаги электронлар сони 2 дан 7 га қадар ортади. Гадолиний лантаноидлар туркумининг 7- элементи. Унинг атом тузилиши лютеций-никига ўхшайди: гадолиний лантаноидлар туркумини икки бўлакка ажратади дейиш мумкин. Лантаноидлар туркуми лютеций билан тугайди. Унинг ташқи валент поғонасининг тузилиши:



Лютецийдан олдинда турувчи элемент иттербийда ҳам $4f$ -электронлар сони 14 та: $4f^{14}6s^2$

Гадолиний ва лютецийнинг валент электронлари учта (d^1s^2), шу сабабли уларнинг валентлиги +3 га тенг. Бошқа лантаноидлар +3 ва +4 (баъзан +2) валентли бўла олади, чунки бу элементларнинг атомлари $4f$ -поғоначадан яна бир f -электрон бериши мумкин. Самарий ($Z=62$), европий ($Z=63$), тулий ($Z=69$), иттербий ($Z=70$) ўз бирикмаларида +3 ва +2 валентли бўлади. Лекин неодим ($Z=60$), прометий ($Z=61$), гадолиний ($Z=64$), гольмий ($Z=67$) ва лютеций ($Z=71$) фақат уч валентли бўлади.

Лантаноидларда уч валентли ҳолатдан ташқари 4 валентли ҳолат ҳам бўлишини $4f$ -поғоначадаги яна бир f -электроннинг иштироки билан изоҳласак, 2 валентли ҳолатнинг намоён бўлишини ярим ва тўла тўлган (f , f^4) электронли $4f$ -поғоначанинг ниҳоятда барқарор эканлиги билан тушунтириш керак.

Европийда Eu^{2+} нинг, тербийда Tb^{4+} нинг мавжудлиги f -ҳолатнинг барқарорлиги натижасида келиб чиқади. Иттербийнинг +2 валентлиги мавжудлиги эса f^{14} -ҳолатнинг барқарор эканлигига боғлиқ. Лантанда f -электронлар йўқ. У фақат 3 валентли бўлади. Бу мулоҳазаларга асосланиб f^0 -, f^7 -, f^{14} -ҳолатлар алоҳида барқарорликка эга деган хулоса чиқарамиз.

Лантаноидларнинг атом радиуслари бу металлларнинг кристал тузилиши асосида аниқланган бўлиб, уларнинг қийматлари церийдан лютецийга ўтган сари камайиб боради.

Бу қийматлар орасида европий ва иттербийнинг радиуслари катталигини кўрамиз. Бунинг сабаби шундаки, европий ҳажмий марказлашган куб шаклда, иттербий куб шаклида кристалланади; қолган лантаноидлар эса, асосан, гексагонал кристал панжара тузилишига эга. Ланта-

Лантаноид киришим ёки контракция

Элемент	R, нм	Элемент	R, нм	Элемент	R, нм
Ce	0,1825	Tm	0,1746	Pr	0,1810
Eu	0,2042	Nb	0,1821	Dy	0,1773
Er	0,1757	Tb	0,1782	Ho	0,1760
Pr	0,1828	Yb	0,1940	Lu	0,1747
Gd	0,1842	Sm	0,1802		

ноидларнинг ионланиш потенциаллари ($I_1 + I_2 + I_3$) йиғиндиси церийдан лютетийга ўтган сари ортиб боради (церий учун бу қиймат 37,9 эВ бўлса, лютетий учун 41,2 эВ дир). Лантаноидлар ионлари (Э^{3+}) нинг радиуслари худди атом радиуслари каби церийдан лютетийга ўтганда кичиклашади:

Ион	R, нм						
Ce^{3+}	0,1034	Pr^{3+}	0,1013	Nd^{3+}	0,0995	Pm^{3+}	0,0979
Sm^{3+}	0,0967	Eu^{3+}	0,0950	Gd^{3+}	0,0988	Tb^{3+}	0,0928
Dy^{3+}	0,0908	Ho^{3+}	0,0894	Er^{3+}	0,0881	Tm^{3+}	0,0899
Yb^{3+}	0,0858	Lu^{3+}	0,0848				

Лантаноидлардан самарий, европий ва иттербий уч валентлидан ташқари икки валентли ҳолатларни ҳам намоён қилади.

Лантаноидлар атом техникасида катта аҳамиятга эга. Баъзи лантаноидлар (самарий, гадолиний, европий) нинг иссиқ нейтронларни қамраб олиш кесим юзлари катта бўлади. Шунинг учун ядро реакторларнинг сополдан ясаладиган ҳимоя қопламалари таркибига гадолиний, самарий ва европий бирикмалари қўшилди.

ХII.1.4. Актиноидлар

Актиноидларнинг атомларида торийдан лоуренцийга ўтган сари $5f$ -поғоначалар электронлар билан тўлиб боради, лекин баъзи электронларнинг $6d$ -поғоначадан $5f$ -поғоначага ўтиши ва аксинча $5f$ -поғоначадан $6d$ -поғоначага кўчиши ҳам мумкин, чунки $5f$ -электронларнинг ядрога тортилиш энергияси элементларнинг тартиб рақами ошиши билан аста-секин катталашади, $6d$ -электронларники

эса камаяди. Шунинг учун актиноидларнинг электрон конфигурациялари қуйидагича ёзилади:

- Th (Z=90) KLMN $5s^25p^65d^{10}6s^26p^6d^7s^2$
 Pa (Z=91) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^26s^26p^6d^7s^2$
 U (Z=92) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^36s^26p^6d^7s^2$
 Np (Z=93) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^46s^26p^6d^7s^2$
 Pu (Z=94) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^66s^26p^6s^2$
 Am (Z=95) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^76s^26p^7s^2$
 Cm (Z=96) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^76s^26p^7s^2$
 Bk (Z=97) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^86s^26p^6d^7s^2$
 Cf (Z=98) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^{10}6s^26p^6s^2$
 Es (Z=99) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^{12}6s^26p^6s^2$
 Fm (Z=100) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^{12}6s^26p^6s^2$
 Md (Z=101) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^{13}6s^26p^6s^2$
 No (Z=102) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^{14}6s^26p^6s^2$
 Lr (Z=103) KLMN $5s^25p^65d^{10}5f^{14}6s^26p^6d^7s^2$

Актинидларнинг барқарор изотопи йўқ; актиноидларнинг ҳаммаси радиоактив элементлардир. Радиоактив изотоплар сони ҳар қайси актиноидда ҳар хил. Масалан, торийнинг атиги битта изотопи бор. У ҳам бўлса ^{232}Th (унинг ярим емирилиш даври $1,39 \cdot 10^{10}$ йил); уранда учта: ^{238}U , ^{235}U ва ^{234}U . Булардан энг барқарори ^{238}U бўлиб, унинг ярим емирилиш даври $4,5 \cdot 10^9$ йил. Нептунийда 11 та радиоактив изотоп бор; улардан энг барқарори ^{237}Np бўлиб, унинг ярим емирилиш даври $2,2 \cdot 10^6$ йил. Плутонийда ҳам 11 та радиоактив изотоп бўлиб, улардан энг барқарори ^{239}Pu бўлиб, унинг ярим емирилиш даври $2,4 \cdot 10^4$ йил. Актинидлардан баъзиларининг айрим изотоплари ядро энергетикасида ишлатилади.

Актинидларнинг атом радиуслари лантаноидларникига қараганда каттароқ бўлади. Шунинг учун уларнинг ташқи электронлари ядро билан кучсиз боғланади. Шу сабабли баъзи актиноидлар (Th, Pa, U, Np, Pu, Am) нинг валентлиги 6 га тенг бўлади.

Оксидланиш даражаси +3 бўлган актиноидлар ионларининг радиуслари элементнинг тартиб рақами ортиши

билан кичиклашиб боради (бу ерда ҳам худди лантаноид киришим каби **актиноид киришим** руй беради). Актиноидлар туркуми баъзи физик ва кимёвий хоссалар билан лантаноидлар туркумига ўхшайди. Улар орасида фарқ ҳам бор, масалан, лантаноидлар туркумига кирган элементлар бир-бирига жуда ўхшайди; актиноидлардан фақат уч элемент (уран, торий ва протактиний) табиатда учрайди; қолганлари учрамайди; лантаноидларнинг ҳаммаси табиатда учрайди; актиноидлар лантаноидларга қараганда кучлироқ металл хоссаларини намоён қилади. Кўп актиноидларнинг оксидланиш даражаси +2 дан +6 га ва +2 дан +4 га қадар бўлади.

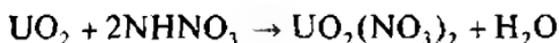
Актиноидлар ҳақидаги кимёвий ва спектроскопик маълумотларнинг кўрсатишича, VII давр элементларида *7s*-, *6d*- ва *5f*-ҳолатлар энергетик жиҳатдан бир-бирига жуда яқин; яна шу ҳодиса маълум бўлдики, *5f*-электронларнинг ядрога боғланиш энергияси тартиб рақам ортиши билан аста-секин ортади, лекин *6d*-электронларнинг ядрога боғланиш энергияси аксинча, тартиб рақами ортиши билан аста-секин камайиб боради ва 91- элементдан бошлаб ўзгармай қолади.

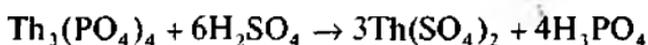
Шунинг учун актиноидларни еттита-еттита элементдан иборат икки туркумга бўлиш мумкин: бири Th—Sm ва иккинчиси Wk—Lr туркумлардир. Биринчи еттита элементда *6d*- ва *5f*-ҳолатлар энергетик жиҳатдан бир-бирига жуда яқин бўлганлиги учун бу элементлар ҳам *f*-, ҳам *d*-элементларнинг хоссаларини намоён қилади ва улар ўзгарувчан валентликларга эга.

Wk—Lr оиласида *5f*-электронларнинг *6d*-ҳолатга ўтиши қийинлашади; улар фақат *f*-элемент хоссаларини намоён қилиб, кимёвий хоссалари билан актиноидларга ўхшайди.

Ураннынг энг муҳим рудалари — уранит UO_2 , уран чирки U_3O_8 , карнотит $K_2(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$, туямуюнит $Ca(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot nH_2O$, торит $ThSiO_4$ ва торианит $(Th, U)O_2$, монацит $(Ca, La, \dots Th)PO_4$ лар таркибида учрайди.

Олиниши. Таркибида уран оксиди ва торий фосфати бўлган руда концентратлари нитрат ва сульфат кислоталарда эритилади. Бунда





реакциялар содир бўлади.

Ҳосил қилинган $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ва $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ ларни органик эритувчилар ёрдамида эритмадан ажратиб (экстракция қилиб) олинади. Сўнгра уларни галидлар (UF_4 , ThF_4 , ThCl_4) га ва оксидлар (UO_2 ва ThO_2) га айлантирилади. Махсус пўлат идишларда UF_3 ни кальций ёки магний ёрдамида қайтариб металл ҳолдаги уран олинади. Уни вакуумда суюқлантириб тоза уран олинади. ThO_2 ёки ThF_4 ни (ёхуд ThCl_4 ни) вакуумда кальций ёки магний билан аргон муҳитида қайтариб торий олинади. Бу мақсад учун ThCl_4 (ёки ThF_4) ни NaCl (ёки KCl) билан суюқлантириб электролиз қилишда ҳам фойдаланиш мумкин. Ҳосил қилинган говак ҳолдаги металл вакуумда қиздирилиб яхлит материалга айлантирилади.

Хоссалари. Актиноидлар (Th , Np , Pu) кумушсимон оқ ёки кулранг тусда бўлади. Уларнинг механик хоссалари улардаги қўшимчаларга ва температурага ҳам боғлиқ.

Қуйидаги жадвалда тоза торий, уран ва плутонийнинг баъзи физик хоссалари келтирилган.

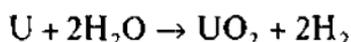
Элемент	Суюқланиш температураси, °C	Қайнаш температураси, °C	Зичлиги, г · см ⁻³
Торий	1750	—	11,72
Уран	1132	3820	19,05
Плутоний	639,5	3235	19,80

Торий худди церийга ўхшаш; унинг оксидланиш даражалари +2, +3, +4 га тенг. Характеристик валентлиги +4. Ураннынг ўз бирикмаларидаги энг барқарор оксидланиш даражалари +4 ва +6 га тенг. Плутоний +4 дан +7 гача бўлган оксидланиш даражаларига эга.

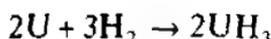
Актиноидларнинг оксидловчилик хоссалари лантаноидларникидан устун туради. Улар галогенлар, водород, олтингугурт, азот, фосфор, углеродлар билан шиддатли реакцияга киришиб галид, сульфид, гидрид, нитрид фосфид ва карбидларга айланади. Ҳавода одатдаги шароитда аста-секин оксидланиб, металл сирти ҳимоя парда билан қопланади; қиздирилганда бу реакциялар жуда тез кетади. Бу реакцияларнинг стандарт энтальпиялари жуда

га манфий қийматларга эга. Масалан, UO_2 учун $\Delta_f H_{298}^\circ = -1083,6 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ га тенг.

Торийдан плутонийга ўтилганида актиноидларнинг ндарт электрод потенциаллари $-1,6 \text{ В}$ дан $-1,4$ га қадар аради. Шунга кура актиноидлар сув билан (айниқса 150 да ва бундан юқорироқ температураларда) шиддатли кцияга киришади. Масалан:

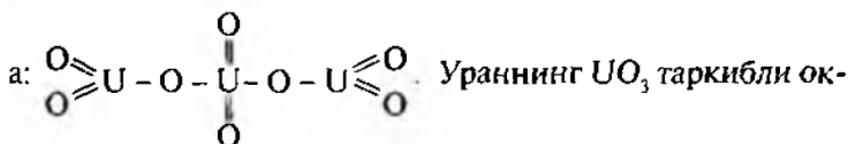


да ажралиб чиққан водород уран билан бирикиб уранг гидридини ҳосил қилиши мумкин:



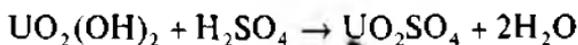
Актиниоидлар суюлтирилган HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 ъи кислоталарнинг эритмаларида эриб M^{4+} иони тузлани ҳосил қилади. Концентрланган нитрат кислота тоѝни пассивлаштиради.

Бирикмалари. Торий, уран ва плутоний юқори дисперс татда водородни ютиб ностехиоетрик бирикмалар ҳосил лади. Бу металллар кислород атмосферасида қиздирилса сидларга айланади. ThO_2 —рангсиз, UO_2 —қорамтир-жирранг, PuO_2 —сарғиш-жигарранг тусга эга. Бу оксидлар қори температурада суюқланади, масалан, ThO_2 нинг юқланиш температураси 3220°C га тенг. Уран қаттиқ қизрилганда U_3O_8 таркибли оксид ҳосил қилади (унда икта уран атоми $+5$, биттаси $+6$ оксидланиш даражасига



иди амфотер хоссага эга. Сув билан бирикиб $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ анил гидроксидга ўтади.

Торийнинг гидроксиди $\text{Th}(\text{OH})_4$ кучли асос хоссаларини намоён қилади (унда амфотерлик хоссалар кузатилмайти). $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ амфотер хоссаларга эга. Кислоталар билан реакцияга киришганида уранил-ион тузлари ҳосил бўлати; масалан:



шқорлар билан қиздирилганида $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ тузларини ҳосил қилади, масалан:



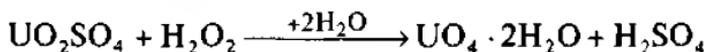
В. И. Спицин ва унинг ҳамкорлари актиноидлар кимёси соҳасида илмий текширувлар олиб бориш натижасида муҳим ҳулосалар чиқариш имкониятига эга бўлдилар. Улар нептуний, плутоний ва америцийларнинг етти валентлик бўла олишини исбот қилдилар; актиноидлар атомларининг 2 валентлик ҳолати калифорний (Cf) элементидан бошлаб тартиб рақами ортган сари барқарорлашар экан; калифорнийнинг CfO_2^{2+} таркибли иони худди уранил-ион UO_2^{2+} га ўхшайди; лекин CfO_2^{2+} ниҳоятда кучли оксидловчи бўлиб, бу жиҳатдан озонга яқин туради.

Уран ортиқ миқдордаги F_2 билан реакцияга киришганида урангексафторид UF_6 ҳосил бўлади. Торий эса ThF_4 га айланади. ThCl_4 , ThBr_4 , ThJ_4 лар торий олишда дастлабки моддалар сифатида ишлатилади. Жуда тоза торий ва уран олиш учун ThJ_4 ва UJ_4 ларни вакуумда (900°C дан юқорида) қиздириб парчаланади. UF_6 сувда эриганида гидролизга учрайди, натижада UO_2F_2 ва HF ҳосил бўлади. Уран хлор билан реакцияга киришганида UCl_4 ҳосил бўлади. Хлор мўл бўлса UCl_5 келиб чиқади-да, у UCl_6 ва UCl_4 га парчаланади (диспропорция):



Уран гексафторид UF_6 тез буғланидиган (қайнаш температураси $56,5^\circ\text{C}$) кристалл модда, у газ ҳолатида паст температурада ўзгармай тураверади. ^{235}U ни ^{238}U дан диффузион усул билан ажратишда UF_6 дан фойдаланилади.

Уранил нитрат $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ураннынг лабораторияларда кўп ишлатиладиган муҳим бирикмаси. Унда ураннынг оксидланиш даражаси +6 га тенг. Уранил тузлари водород пероксид билан реакцияга киришганида уран пероксид ҳосил бўлади:



Уран, торий ва бошқа актиноидлар хилма-хил комплекс бирикмалар ҳосил қилади.

Ишлатилиши. Уран, торий ва плутоний атом реакторлари учун ёқилғи сифатида қўлланилади. Торий темир, мис ва бошқа металлдан тайёрланган қотишмаларга қўшилади. ThO_2 юқори температурада ўтга чидамли моддалар

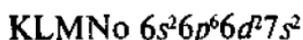
гайёрлашда ишлатилади. Уран тузлари шиша пишириш ишида (шишага сарғиш ранг бериш учун) ва юқори температурада қўлланиладиган сирлар тайёрлашда ишлатилади.

ХII.2. IVБ ГРУППА ЭЛЕМЕНТЛАРИ — ТИТАН, ЦИРКОНИЙ ВА ГАФНИЙ

Бу элементларнинг электрон конфигурациясида ($n-1$) d^2ns^2 электронлар бор:



Титан, цирконий, гафний группачасига 104-элемент-курчатовий ҳам киради. Бу элементнинг электрон конфигурацияси:



Титан, цирконий ва гафний атомларида тўрттадан валент электронлар бўлиб, улар +4 га тенг бўлган юқори оксидланиш даражалар намоён қилади, лекин бу электрон орбиталлар айнан бирдек энергетик имкониятга эга эмас. Шу сабабли титанда +3 ва +2 (жаъми 3 хил) оксидланиш даражалари кузатилади. Уларда манфий оксидланиш даражаларининг бўлиши мумкин эмас. Уларнинг хусусиятлари металлмас-металл чегарасидан анча ўнгга жойланган. Улар ўзларининг бинар бирикмаларида фақат катион ҳосил қилувчи элементлар сифатида реакцияларга киришади; ундан ташқари бу металллар комплекс катионлар, ациодо-комплекслар ҳосил қила олади. Бу элементлар шу жиҳатдан амфотер элементларга бир оз яқин.

Титаннинг кимёвий хоссалари цирконий ва гафний-никидан кескин фарқ қилади. Титан кайносимметрик элемент бўлганлиги учун унинг $3d$ -электронлари ўзларининг ядролари билан мустаҳкам боғланади. Шу сабабдан титаннинг учинчи ва тўрттинчи ионланиш потенциаллари ($J_3 = 27,5$ эВ, $J_4 = 43,2$ эВ) цирконий ва гафнийнинг [I_3 ва I_4] ларига қараганда бир мунча каттадир (ХII.4-жадвалга қаранг). Шунга кўра, титан +4 дан паст (+2 ва +3 га тенг) оксидланиш даражаларига эга бўла олади.

Титан группачаси элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалари	Титан	Цирконий	Гафний
Ер қобиғидаги миқдори. масса улушлари	$6 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Валент электронлар конфигурацияси	[Ar]3d ² 4s ²	[Kr]4d ² 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 4s ²
Зичлиги, г с ⁻³	4,5	6,5	13,2
Атом радиуси, нм	0,146	0,160	0,159
Э ⁺ иони радиуси, нм	0,068	0,082	0,082
Ионланиш потенциаллари, В			
$I_1(\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + 1\bar{e})$	6,82	6,84	7,5
$I_2(\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + 1\bar{e})$	13,58	13,13	14,9
$I_3(\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + 1\bar{e})$	27,5	23,0	21,0
$I_4(\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + 1\bar{e})$	43,2	34,3	31,0
НЭМ	1,5	1,4	1,3
Суюқланиш температураси, °С	1668	1855	1949
Қайнаш температураси, °С	3100	4325	5227
$E(\text{Э}_{\text{эритма}}^{3+} / \text{Э})$, В	-1,17	-1,529	-1,70
$E(\text{Э}_{\text{эритма}}^{2+} / \text{Э})$, В	-1,628	-	-

Бу тўрт элементнинг бир қанча радиоактив изотоплари маълум. Цирконий гафнийдан хроматография ва экстракция усуллари билан ажратилади. Бу усуллар билан тозаланган цирконий атом техникаси учун жуда зарур элементдир. Бу мақсад учун цирконийнинг радиоактив изотопи ⁹⁵Zr (ярим емирилиш даври 65 кун) ишлатилади.

Титан, цирконий ва гафний турли-туман оддий ва комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бу элементлар ўзларининг муҳим ва барқарор бирикмаларида тўрт валентли бўлади. Улар уч ва икки валентли ҳолатда ҳам бўлиши мумкин. Лекин бундай бирикмалар барқарор эмас. Уларнинг барқарорлиги Тi дан Hf га ўтган сайин камаяди. Бу эле-

ментларнинг металл хоссалари эса Ti—Zr—Hf қаторида кучайиб боради. Титан Ер қобиғида энг кўп тарқалган элементлардан биридир.

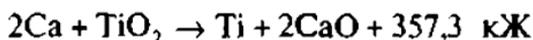
Таркибида титан бўлган энг муҳим минераллар титан (IV) оксид TiO_2 (рутил, анатаз, брукит), темир титанатлар, кальций титанатлардир. Ильменит $FeTiO_3$ купинча магнетит Fe_3O_4 билан аралаш ҳолда учрайди. $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$ формула билан ифодаланадиган бу минерал титан магнетити деб аталади. Кальций титанатлардан перовскит $CaTiO_3$ амалий аҳамиятга эга. Титаннинг ион радиуси алюминийнинг ион радиусига яқин бўлгани сабабли титаннинг кўп миқдори ниҳоятда тарқоқ ҳолда алюмосиликатлар ва бокситлар таркибида учрайди. Шунинг учун бу икки элементнинг баъзи бирикмалари ўзаро изоморфдир. Тоза титан минераллари жуда сийрак учрайди. Унинг уч минерали — рутил, ильменит ва магнетит титан олишда саноат аҳамиятига эга.

Цирконий минералларидан циркон $ZrSiO_4$, бадделит ZrO_2 лар маълум. Гафнийда мустақил минераллар йўқ дейиш мумкин. Гафний ионининг радиуси цирконий ион радиусига яқин бўлгани учун у, асосан, цирконий минераллари таркибида (1—5% гача) учрайди.

Олиниши. TiO_2 га кўмир таъсир эттириб Ti ҳосил қилиб бўлмайди, чунки бу жараёнда титаннинг ниҳоятда барқарор карбиди ҳосил бўлиб қолади. Ҳозирги вақтда титан метали титан(IV) хлоридни $900^\circ C$ да кальций, магний ёки натрий металлари билан қайтариб олинади (Кролл усули):



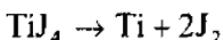
Титан юқори температурада жуда актив элемент бўлганлиги, унинг азот, углерод ва водород билан бирикмалар ҳосил қилиши сабабли бу реакция гелий ёки аргон атмосферасида ва герметик пўлат аппаратларда амалга оширилади. Шунингдек, титан(IV) оксидни кальций таъсирида қайтариш йўли билан ҳам титан олиш мумкин:



Бу реакциялар натижасида говак ва тоза бўлмаган титан ҳосил бўлади. Уни махсус усуллар билан тозалаб, вакуумда ёки инерт газ атмосферасида қайта суюқлантириб

яхлит титан метали олинади. Цирконий ва гафний ҳам худди ана шу усулларда олинади.

Нихоятда тоза титан ва цирконий олиш учун TiJ_4 ва ZrJ_4 вольфрам сим ёраида қаттиқ қиздириб парчаланadi:



Ильменит ва титан магнетитдан (шунингдек, темир билан рутил аралашмасидан) **ферротитан** олинади; бу қотишманинг таркибида 10—25% Ti бўлади. Бу реакцияда қайтарувчи сифатида кўмир ёки алюминийдан фойдаланилади.

ХII.2.1. Титан, цирконий ва гафнийнинг хоссалари

Физик хоссалари (ХII.4-жадвал) жиҳатидан пўлатга ўхшаш ялтироқ ва юқори температурада суюқланидиган металллардир. Бу металллар атомлари зич жойлашган гексагонал системада кристалланиди. Лекин температура кўтарилганда полиморф ўзгариш вужудга келиб, кристалл панжараси ҳажмий марказлашган кубга айланади. Бу ҳодиса Ti учун $880^\circ C$ да, цирконий учун $865^\circ C$ да ва гафний учун $1700^\circ C$ да содир бўлади. Шунга кўра, бу элементларнинг ҳар қайсисида α - ва β -шакл ўзгаришлари маълум.

Гафнийнинг солиштирма массаси цирконийникидан 2 марта ортиқ, бунинг сабаби шундаки, Д. И. Менделеевнинг даврий системасида гафний лантаноидларидан кейин келадиган биринчи элемент бўлиб, унинг физик хоссаларига «лантаноид киришим» ўз таъсирини кўрсатади.

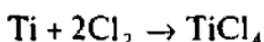
Бу уч металл қаттиқ бўлиши билан бирга яхши механик фазилатларга ҳам эга. Ti ва Zr хоссалари бу металлларнинг тозалигига, кристалл панжарасининг тузилиши ва бошқа сабабларга боғлиқ.

Кимёвий хоссалари. Ti , Zr ва Hf лар одатдаги температурада жуда кучсиз қайтарувчилардир. Бу металллар ҳар қандай шароитда ҳам коррозияга чидамли. Уларнинг қайтарувчи сифатидаги активлиги температура кўтарилганда ортиб кетади. Масалан, Ti ўзининг суюқланиш температурасида энг актив металллар қаторига ўтиб олади. Бу элементлар ўз бирикмаларида асосан тўрт валентли бўлади, лекин улар икки ва уч валентлик ҳолатларини ҳам намоён қилади. Ti , Zr ва Hf элементлари инерт газлар, ишқорий ва ишқорий-ер металллардан ташқари барча оддий моддалар билан реакцияга киришади. Бу элементлар:

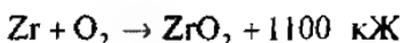
а) хлор, бром, йод, кислород ва олтингургурт билан бирикиб ион ёки ковалент боғланишга эга бўлган бирикмалар ҳосил қилади;

б) азот, углерод, бор ва Д. И. Менделеев даврий системасининг ёнаки группача элементлари билан бирикиб, интерметалл бирикмалар ҳосил қилади;

в) Д. И. Менделеев даврий системасида ўзига яқин уринларни банд қилувчи металллар билан узлуксиз қаттиқ эритмалар ҳосил қилади. Фтор ва хлор бу металлларга таъсир этади. 300 °С дан юқорида реакция шиддатли боради:



Титан, цирконий ва гафнийлар одатдаги температурада ҳавода барқарор бўлсалар ҳам титан 1200—1300 °С да цирконий эса 600—700 °С да ҳаво кислороди таъсирида оксидланади:



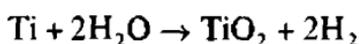
Бу реакцияларда шуъла ҳосил бўлади, улар тоза кислородда 400—500 °С даёқ ёниб кетади. Айниқса, суyoқ ҳолатдаги титан ва цирконий ҳаво кислороди билан шиддатли реакцияга киришади.

Титан, цирконий ва гафний юқори температурада азот билан шиддатли реакцияга киришиб, TiN, ZrN, HfN каби нитрилар ҳосил қилади. Бу элементларнинг бошқа металллар билан ўзаро таъсири натижасида қаттиқ эритмалар олинади.

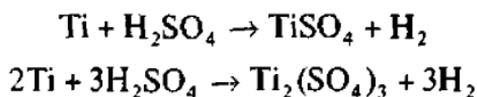
Титан, цирконий ва гафний металлари ўзига водородни сингдириш қобилиятига эга. Бу металлларнинг 1 моль миқдори 2 моль водородни сингдира олади. Температура ортганда металлларнинг бу қобилияти камаяди. Қайноқ сув кукун ҳолатдаги бу металллар билан реакцияга киришганда металл гидроксиди ҳамда водород ҳосил бўлади:



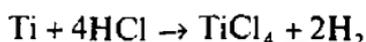
Металл кукунни ўрнига яхлит металл олинганда металл сиртида ҳимояловчи оксид парда ҳосил бўлиши сабабли, бу реакция тезда тўхтаб қолади. Титан, цирконий, ва гафний 600—800 °С да сув буғини парчалайдилар:



50% ли сульфат кислота билан титан оксиди (қиздирилмаган шароитда) қуйидаги реакциялар бир вақтда содир бўлади:



Водород хлорид 300°С дан юқори температураларда Ti, Zr ва Hf билан реакцияга киришади:

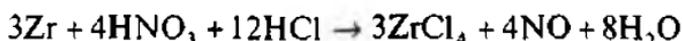


Концентранган хлорид кислота ўзида фақат Ti ни эрилади, лекин Zr ва Hf га таъсир этмайди.

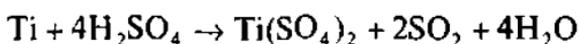
Нитрат кислотанинг титан, цирконий ва гафнийга таъсир этиши бу металлларнинг сирт ҳолатига боғлиқ. Агар металл сирти силлиқ бўлса, унга нитрат кислота, ҳатто қиздирилганда ҳам таъсир этмайди (чунки қиздирганда металл сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлиб қолади). Агар титаннинг сирти ғадир-будир ёки унинг ҳимоя пардаси механик таъсир билан шикастланган бўлса, бундай металлни нитрат кислота совуқда ҳам, қиздирилганда ҳам эритади:



Зар суви бу уч металлни эритиб металл тетрахлоридларга айлантиради:



Концентранган сульфат кислота титан билан қиздирилганда таъсирлашади, бу вақтда титан сульфат кислотани SO₂ га қадар қайтаради:



Суюлтирилган сульфат кислота титанга совуқда таъсир этганда титан сиртида ҳимоя парда ҳосил бўлади, лекин бу аралашма қиздирилганда титан реакцияга киришиб, титан(III) сульфат ҳамда водород ҳосил қилади.

Титан бирикмаларининг эритмалари водород пероксид таъсиридан равшан қовоқ рангга киради. Етарли даражада концентранган Ti(IV) эритмаларига H₂O₂ ва аммиак таъсир эттириб сарғиш жигарранг **пероксотитанат** кислота H₄TiO₆ ни чўктириш мумкин. 4-группа элементлари диоксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари қийматларига мувофиқ бу қобилият қуйидаги тартибда ўзгаради (XII.5-жадвал):

Диоксидларнинг ҳосил бўлиш иссиқлиги

Диоксид	Po ₂	SnO ₂	GeO ₂	CO ₂	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂
Ҳосил бўлиш иссиқлиги, кЖ моль ⁻¹	276	582	580	393	911	946	1100	1118

Сульфидлари. Тўрт валентли титан, цирконий ва гафний тузлари эритмасига водород сульфид таъсир эттирилганда TiS₂, ZrS₂, HfS₂ таркибли сульфидлар ҳосил бўлади. Улар юқори температураларда суюқланадиган қаттиқ жисмлардир.

Галогенидлари. Титан, цирконий ва гафний ўз галогенидларида +2, +3 ва +4 валентликни намоён қиладилар; уларнинг барқарор галогенидларда бу уч элемент тўрт валентли ҳолатда бўлади. Бу бирикмаларни MeX₂, MeX₃, MeX₄ куришишда ёзамиз (бу ерда X — галоген). MeX₂ лар типик ион бирикмалар бўлиб, тузлар жумласига киради. TiX₂—ZrX₂—HfX₂ қаторида чапдан ўнгга ўтган сайин MeX₂ бирикмаларнинг қайтарувчи қобилиятлари кучайиб боради.

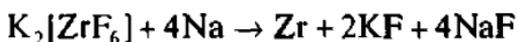
Умуман, MeX₂ таркиби бирикмалар беқарор моддалар ҳисобланади. MeX₃ бирикмалар туз хоссаларига эга, улар сувда қisman гидролизланади. MeX₄ бирикмалар (яъни тетрагалогенидлар) осон суюқланадиган кристалл моддалардир (TiCl₄ хона температурасида суюқ ҳолатда бўлади).

Кўпчилик тетрагалогенидлар рангсиз моддалардир. Фақат TiBr₄, TiI₄, ZrI₄ рангли кристаллар ҳосил қилади.

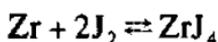
1791 йилда инглиз олими Уильям Грегор ильменит минералида номаълум элемент борлигини аниқлади. Тўрт йил ўтганидан кейин 1795 йилда Олмон олими Мартин Клапрот рутил номли минерал таркибида янги элемент борлигини кашф этди ва уни Олмония афсонаси атамаларидан бойдаланиб титан деб атади. 1797 йилда Грегор ва Клапрот кашф этган элементлар ягона элемент эканлиги аниқланди. У элементга Клапрот таклиф этган титан номи ўйилди. Грегор ва Клапрот минераллардан аввал оқ тусли кристалл кукун — титан диоксида TiO₂ ни олишган. Бу моддани кўпчилик кимёгарлар қайтарилиш реакциялари орқали металллик титан олиша олмади. 1823 йилда инглиз олими металлургия заводларида ҳосил бўладиган шлак-

ларда учрайдиган кристалл ҳолдаги моддани «соф титан» элементи деб қабул қилди. Лекин бу ҳам титан эмас эканлигини немис олими Вёлер исбот қилди. Фақат 1825 йилда Берцелиус калий гексафтортитанатни натрий билан қайтариш натижасида биринчи бўлиб титан олди. Кейинчалик Швед академиясининг президенти Я. Берцелиус ҳам хатога йўл қўйганлиги маълум бўлди. 1875 йилда рус олими Д. К. Кириллов ҳам тоза титан ҳосил қилди. Лекин унинг кашфиёти жаҳон кимёгарларига маълум бўлмади. 12 йилдан кейин Швед кимёгарлари Л. Нильсон ва О. Петерсон тўрт валентли титан бирикмаларига ($TiCl_4$ ни) натрий билан герметик пўлат бомбада ишлов бериш натижасида тозалиги 95% ли титан металини олдилар. Ниҳоят, 1895 йилда Француз кимёгари А. Муассан ёйли печда TiO_2 ни углевод билан қайтариб, ҳосил қилинган материални икки марта тозалаб титан олди. Ниҳоят 1910 йилда америкалик Хантер шу усулда 94% ли титан олишга муваффақ бўлди.

Цирконийнинг кашф этилиши. 1789 йилда М. Клапрот Цейлондан келтирилган қимматбаҳо тошни анализ қилиб, ўзининг натижаларини эълон қилди. Бу эълонда айтилишича Клапрот янги модда топган ва унинг номини «циркон тупроқ» деб атаган. Бу сўз форс тилидан олинган бўлиб, «зар-қум», яъни «олтин — ранг» маъносини билдиради. Клапрот ҳосил қилган модда янги элемент эмас эди, у Д. И. Менделеев жадвалида 40 ўринни эгаллаган янги элементнинг оксиди эди. 35 йил ўтгандан кейин Я. Берцелиус калий гексафторцирконатни натрий метали билан қайтариб цирконий элементини ҳосил қилишга муваффақ бўлди:



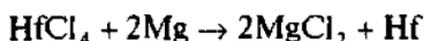
Бу реакция натижасида ҳосил қилинган цирконийда баъзи қўшимчалар борлиги туфайли у мўрт бўлган эди. 100 йилдан кейин цирконий металини саноатда ҳосил қилиш мумкин бўлади. Бу усул Голландия олимлари Аркел ва де-Бур томонидан таклиф қилинди. Бу усулда цирконий тетрагидрид ZrH_4 вакуумда чўғ ҳолатдаги вольфрам симида термик парчаланди:



«Хом» (ҳали тозаланмаган) цирконий метали вакуумда 300—350 °С да йод билан бирикиб ZrJ_4 ни ҳосил қилади. Бу модда буғ ҳолатида бўлади; 1400 °С га қадар иситил-

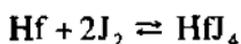
ган вольфрам симга тегиб қолганида цирконий ва йодга парчаланади. Цирконий вольфрам симга ёпишиб қолиб, йод яна «хом» цирконий билан бирикади. Бу жараён охиригача олиб борилганда олинган цирконий юқори механик хоссаларга эга бўлади.

Металл ҳолдаги гафний Кроль усули асосида олинади. Бу усул HfCl_4 ни магний билан қайтаришга асосланган:



Ортиқча магний ва магний хлоридни вакуумда буглатиш (дистилляция) орқали йўқотилади. Шундан сўнг пўпанак ҳолдаги гафний ажралиб қолади. Бу пўпанак ниҳоятда актив реактив бўлганлиги сабабли эҳтиёт чоралари қўришга тўғри келади.

Тоза гафний олиш учун йодид усулидан фойдаланилади:



Цирконий гафнийдан ажратиш. Цирконий ва гафнийнинг хоссалари бир-бирига жуда яқин. Шу сабабдан бу элементларни бир-биридан ажратиш анча мураккаб иш ҳисобланади. Тоза цирконий (гафнийсиз) олиш, гафний учун техникавий татбиқ топишда бу масаланинг ҳал қилиниши катта аҳамиятга эга. Кейинги вақтларда аниқланишича гафний аралашмаган цирконий ядро реакторларни қурилишида энг зарурий материалдир. 1952 йилдан бери кимёга бағишланган адабиётларда цирконийни гафнийдан ажратиш масаласида жуда кўп илмий ишлар ҳақида мақолалар ёзилмоқда.

Бу мақсад учун қуйида баён этилган усуллар таклиф қилинмоқда:

а) цирконий ва гафнийнинг фосфат, фторид, оксалат, хлор-оксид комплекслари каби оз эрувчан комплекс бирикмаларни майда ҳолдаги кристаллга айлантириш;

б) уларни ион алмашиниш ва адсорбция усуллари билан ажратиш;

в) органик эритувчилар (экстракция) ёрдамида уларни бир-биридан ажратиш;

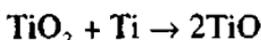
г) цирконий ва гафний тетрагалогенидлар бугларини ректификация қилиш;

д) цирконий ва гафнийнинг автоклавда ҳосил қилинадиган учувчан бирикмаларини фракцион буглатиб ҳайдаш йўли билан бир-биридан ажратиш усуллари.

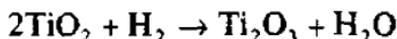
Мисол тариқасида экстракция усули билан цирконийни гафнийдан ажратиш усулини кўриб чиқамиз. Агар нитрат кислотали муҳитда гафний билан цирконий бирикмаларининг аралашмаси берилган бўлса, бу аралашмага трибутилфосфат (ТБФ) $(C_4H_9O)_3PO_4$ нинг керосиндаги эритмаси солинса, икки фазали система (органик фаза ва сув фазаси) ҳосил бўлиб, цирконийнинг деярлик ҳаммаси органик фазага ўтади; гафний эса сувдаги фазада қолади. Тажрибани бир неча марта қайтариш орқали барча цирконийни органик фазага ўтказиб олинади. Сўнгра органик фазага сульфат ёки хлорид кислота эритмаларидан қўшиб (ёки сувнинг ўзидан қўшиб) реэкстракция қилинади. Бу усул 1956 йилда тақлиф этилган.

ХII.2.2. Титан группачаси элементларининг тавсифий бирикмалари

Булар жумласига EO_2 турдаги диоксидлар киради. Улар айна элементларнинг ёнишидан ҳосил бўлади. TiO эса TiO_2 нинг Ti билан қайтарилишидан ҳосил бўлади:

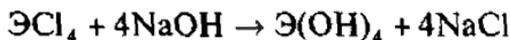


Ti_2O_3 эса TiO_2 ни водород билан қайтариш натижасида ҳосил бўлади:



Ti_2O_3 ўзининг хоссалари билан Al_2O_3 ни эслатади (бунда диагональ ўхшашлик намоён бўлади).

Бу элементларнинг юқори оксидланиш даражага мувофиқ келадиган гироксидлари $\text{Э}(\text{ОН})_4$ ни ЭCl_4 га NaOH эритмасидан қўшиб ҳосил қилиш мумкин:

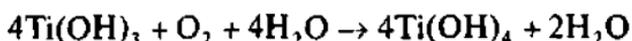


$\text{Э}(\text{ОН})_4$ лар $[\text{Ti}(\text{ОН})_4, \text{Zr}(\text{ОН})_4, \text{Hf}(\text{ОН})_4]$ лар амфотер моддалар бўлиб, $\text{Ti}(\text{ОН})_4$ дан $\text{Zr}(\text{ОН})_4$ ва $\text{Hf}(\text{ОН})_4$ га ўтган сари асослик хоссалари бир оз кучаяди.

$\text{Э}(\text{ОН})_4$ ларнинг кислоталик хоссалари ниҳоятда кучсиз ифодаланганлиги сабабли, улар концентранган ишқор эритмалари билан реакцияга киришмайди. Уларни ишқорлар билан қиздириб суюқлантирилса, титанат, цирконат ва гафнат номли тузлар ҳосил бўлади. Уларнинг икки хили маълум, масалан: Na_2ZrO_4 — натрий ортоцирконат

ва Na_4ZrO_3 — натрий метацирконат; BaTiO_3 — барий мета-титанат. $\text{Э}(\text{ОН})_4$ лар кучли кислота эритмалари билан реакцияга киришиб $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ва ҳоказо тузлар ҳосил қила олади.

Оксидланиш даражаси +3 бўлган титан беқарор бўлиб, кучли қайтарувчидир. масалан, ҳавода қуйидаги реакция содир бўлади:

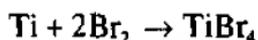


Оксидланиш даражаси +2 бўлган титан янада беқарор ва ниҳоятда кучли қайтарувчи:



Титан оксидлари қаторида металл боғланиш билан ион-ковалент боғланиш орасида рақобат намоён бўлади. TiO да эркин электронлар мавжудлиги сабабли у кислотали муҳитда металл вазифасини бажаради.

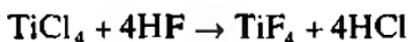
Титан группачаси элементларининг энг муҳим галогенли бирикмалари ЭГ_4 таркибга эга. Улар металл билан галогеннинг бевосита бирикишидан ҳосил бўлади:



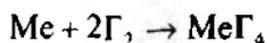
Бу элементларнинг диоксидлари кўмир иштирокида галогенлар билан қуйидагича реакцияга киришади:



Фторидларини алмашиниш реакция орқали ҳам олиш мумкин:



Қиздирилганда металл билан галоген бевосита бирикади:



Бу элементларнинг активлиги титандан цирконийга ўтганда кучаяди, лекин цирконийдан гафнийга утилганида сусаяди; фторли ҳосиладан йодли бирикмаларига утилганда ҳам сусаяди.

Барча ЭГ_4 лар (TiBr_4 дан бошқалари) рангсиз қаттиқ жисмлардир (TiCl_4 эса суюқлик). Шундай бўлишига қарамай, уларни тузлар деб тасаввур қилиш тўғри эмас (улар SiГ_4 , GeГ_4 , SnГ_4 ларга ўхшайди).

$Ti\Gamma_4 - Zr\Gamma_4 - Hf\Gamma_4$ қаторида бу моддаларнинг суяқланиш температуралари ортиб боради. $\text{Э}\Gamma_4$ ларнинг бу каби барча хоссалари уларнинг кристалл панжараси молекуляр хусусиятга эга эканлигидан дарак беради. Фторидлари эса полимер тузилишга эга.

Титан цирконий ва гафнийнинг бошқа металлмаслар билан бирикмалари. Улар халькогенлар билан бевосита бирикади. Титан билан халькогенлар орасида 6 та бирикма маълум: ZrS , ZrS_2 , $ZrSe_2$ ларнинг мавжудлиги ҳам аниқланган. Ti_2S_3 , Zr_2S_3 , Ti_2Se_3 , Zr_2S_3 таркибли аниони мўл бирикмалар ҳам маълум.

Титан группачаси элементларининг пниктогенлар (азот, фосфор, мышьяк ва бошқалар) билан бирикмалар ҳақида тўлиқ маълумотлар йўқ. TiP , TiP_2 , ZrP , ZrP_2 каби молекулаларда металл-ковалент турдаги боғланишлар мавжуд. Монофосфидлар металлидларга, дифосфидлар яримўтказгичларга ўхшаб кетади. Фосфидларни ҳосил қилиш учун металлни фосфор билан бевосита бириктириш юқори температура ва юқори босимни талаб этади.

ХII.2.3. Титан группачаси элементларининг ишлатилиши

Титан пўлатдан икки марта енгил. Титан қотишмалари алюминий қотишмаларидан 3 марта пишиқ. Титаннинг сиртида жуда пишиқ ҳимоя оксид парда борлиги туфайли титан коррозияга учрамайди. Бу жиҳатдан титан зангламайдиган пўлатдан устун туради. Титан ва унинг қотишмалари енгил, пишиқ, иссиққа ва коррозияга чидамли бўлганлиги сабабли бу моддалар ҳавода ва космик кема, ракета сув ости кемалари, ўтказгич қувурлар юқори босимда ишлатиладиган реактор, кимё саноатида қўлланиладиган турли қурилмалар қисмларини тайёрлашда қўлланилади. Титан тахтачаларини бир-бирига улаб катта кемаларнинг ташқи сиртлари ёппа қопланади. Титан (худди тантал каби) организмнинг тирик хужайраларига таъсир этмаслиги сабабли хирургияда синган суяқларни улаб маҳкамлашда ҳам қўлланилади. Таркибига TiO_2 кирадиган титанли оқ бўёқлар катта сиртни юқори даражада қоплаш қобилиятига эга. Бундан ташқари титан ва цирконий пўлатга, қора ва рангли қотишмаларга легирловчи қўшимча тарикасида, мураккаб шароитларда ишлатиладиган конструкцион материалларда асосий таркибий қисм сифатида

қўлланилади. Пулатларни легирлаш учун ферротитан ва ферроцирконий (яъни, таркибида 20—40% титан ёки цирконий бўлган) қотишмалар ишлатилади. Агар пулатга 0,1% титан қўшилган бўлса, унинг қаттиқлиги ва эластиклиги ортади.

Цирконийда иссиқ нейтронларни қамраб олиш кесими катта қийматга эга, бу хусусият туфайли цирконий ядро реакторлар учун энг зарурий материал ҳисобланади.

Гафний ниҳоятда қиммат материал бўлганлиги учун техник мақсадларда кам қўлланилади. Масалан, у ядро техникасида нейтронлар ҳаракатини сусайтирувчи материал сифатида ишлатилади. Цирконийда иссиқ нейтронларни қамраб олиш хусусияти катта. Титан карбидлари кобальт ҳамда вольфрам карбидлари билан биргаликда ҳаддан ташқари қаттиқ қотишмалар ва кесувчи ускуналар ясаш учун зарурий материаллар сифатида ишлатилади.

Титан ва цирконийнинг диоксидлари ёруғликни юқори даражада синдирадиган ($n = 2,7$ бўлган) монокристаллар ҳосил қилади, улар оптик асбоблар учун зарурий қисмлардир. Титан ва цирконийнинг диоксидлари кимёвий жиҳатдан жуда чидамли эмаль, сир ва чинни сифатида керамика санотида қўлланилади. $VaTiO_3$ ва $PbTiO_3$ таркибли титанатлар — жуда яхши сегнетоэлектриклар бўлганлиги учун радио- ва электрон-техникада кенг қўлланилади.

Ниҳоят, титан ва цирконий галогенидлари (айниқса йодидлари) тоза металллар ҳосил қилишда ишлатилади.

ХН.3. ДАВРИЙ СИСТЕМА V ГРУППА ЁН ГРУППАЧАСИ ЭЛЕМЕНТЛАРИ. ВАНАДИЙ V, НИОБИЙ Nb, ТАНТАЛ Ta

Ванадий, ниобий ва тантал ўзгарувчан валентлик намоён қилади: ванадий 2, 3, 4 ва 5 валентли; ниобийда 2, 4 ва 5 валентли; танталда 2, 3, 4 ва 5 валентли ҳолатлар кузатилади. Демак, бу элементларнинг ўз бирикмаларидаги максимал валентлиги бешга тенг. Бу ҳолатга мувофиқ келадиган оксидларнинг умумий формуласи $Э_2O_5$ бўлиб, бу оксидлар кислотали ангидрид хоссаларини намоён қилади. Бу уччала элементнинг беш валентли ҳолатларига мувофиқ келадиган барча туз ва оксидлари уларнинг энг барқарор бирикмалари ҳисобланади.

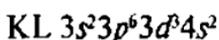
V—Nb—Ta қаторида тартиб рақами ортган сари паст валентлик ҳолатга мувофиқ келадиган бирикмаларнинг бар-

қарорлиги камаяди; ваҳоланки P—As—Sb—Bi қаторида чапдан ўнгга ўтган сари паст валентлик бирикмаларининг барқарорлиги ортади.

Агар беш валентли ҳолатларга мувофиқ келадиган ванадий, ниобий ва тантал тузлари эритмаларининг ҳар қайсинисига кислотали муҳитда рух солинса, ванадийнинг валентлиги 5 дан 2 га, ниобийники 5 дан 3 га қадар қайтарилади; лекин бу шароитда танталнинг валентлиги 5 лигича қолади.

ХII.3.1. Ванадий — V

Д. И. Менделеев даврий системасининг V группа *d*-элементи, тартиб рақами 23. Барқарор изотоплари ^{50}V табиий ванадийнинг 0,24% ни ва ^{51}V табиий ванадийнинг 99,76% ни ташкил қилади. Унинг электрон конфигурацияси:



Ванадий 1830 йилда скандинавиялик олим Зефштрем томонидан кашф этилган. Ванадий номи гўзаллик худоси Ванадис номидан келиб чиқади. 1834 йилда ванадий Уралда қазиб чиқариладиган рудалар таркибида топилган.

Ванадий Ер қобиғининг $1,5 \cdot 10^{-2}$ -2% ни ташкил қилади. Лекин ванадий жуда тарқоқ элемент бўлганидан унинг бирикмаларига бой йирик конлар учрамайди. Ванадийнинг 50 дан ортиқ менераллари маълум. Улардан энг муҳимлари қуйидагилар: Перу ва Аргентинада учрайдиган **патронит** VS_4 ; Жанубий-шарқий Африка ва Австралияда учрайдиган ванадинит $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ минерали, Колорадо (АҚШ) да учрайдиган карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2 \cdot [\text{VO}_4]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ минералларидир. Ванадийнинг анчагина миқдори титан — магнетитларда ниҳоятда кичик концентрацияларда учрайди. Урал ва Керчда темир рудаларида ҳам ванадий минераллари бўлади. Ўрта Осиёда учрайдиган **туямуюнит** минерали $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 \cdot (\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ да ҳам ванадий бор. Кариотитдан уран ва радий олишда ванадий қўшимча маҳсулот сифатида ҳосил бўлади.

Қора ва рангли металлургия шлакларидан V_2O_5 ёки FeVO_4 ҳолатида анчагина миқдорда ванадий олинади.

Бу группача элементларининг баъзи хоссалари ХII.6-жадвалда келтирилган.

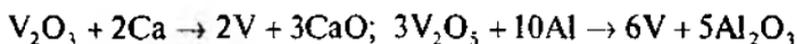
Ванадий группачаси элементларнинг баъзи хоссалари

Хоссалари	V	Nb	Ta
Ер қобигидаги миқдори, % да	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Валент электронлар конфигурацияси	[Ar]3d ³ 4s ²	[Kr]4d ³ 5s ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²
Атом радиуси, нм	0,134	0,145	0,146
Ион радиуси, нм	0,040	0,068	0,068
Ионланиш потенциаллари, эВ			
$J_1(\text{Э} \rightarrow \text{Э}^+ + \bar{e})$	6,74	6,88	7,88
$J_2(\text{Э}^+ \rightarrow \text{Э}^{2+} + \bar{e})$	15,13	13,48	12,7
$J_3(\text{Э}^{2+} \rightarrow \text{Э}^{3+} + \bar{e})$	30,31	24,7	22,27
$J_4(\text{Э}^{3+} \rightarrow \text{Э}^{4+} + \bar{e})$	48,35	37,7	33,06
$J_5(\text{Э}^{4+} \rightarrow \text{Э}^{5+} + \bar{e})$	68,7	51,9	44,8
$\sum_{i=1}^{i=5} J_i$, эВ	167,23	134,06	120,73
НЭМ	1,6	1,6	1,5
Суюқланиш температураси, °С	1900	2470	3000
Қайнаш температураси, °С	3400	4760	5500
Зичлиги, г·см ⁻³	5,96	8,57	16,6
$E^\circ(\text{Э}^{3+}_{\text{эритма}}/\text{Э})$, В	-835	-1,099	—

Олиниши. Ҳозирги вақтда ванадий унинг оксидларини қайтариш йули билан феррованадийни хлорлаш орқали олинади. Қайтарувчи сифатида кальций, магний, алюминий металлари ишлатилди.

Темир оксид билан ванадий(V) оксид аралашмасини қайтариш орқали **феррованадий** олинади; унинг таркибида 30—40% ванадий бўлади (қолгани темир ва углероддан иборат). Феррованадий техникада махсус пўлатлар олиш учун ишлатилади. Тоза ванадий олиш учун ванадийнинг

(III) оксиди инерт газ атмосферасида кальций билан ёки ванадийнинг(V) оксиди алюминий билан қайтарилади:



Биринчи реакцияни **ванадий ҳосил қилишнинг кальций термик усули** деб аталади. Реакцияда кўп миқдор иссиқлик чиқади. Бу иссиқлик ванадийни суюқлантириш учун етарли бўлганидан ванадий эриб, сўнгра дона-доначалар шаклида йиғилади. Реакцияни герметик берк пўлат бомбаларда олиб борилади. Бу усулда ҳосил қилинган ванадийнинг тозалик даражаси 99,5% га етади.

Ниҳоятда тоза VJ_2 ни вакуумда электр токи таъсирида қиздирилган вольфрам симда парчалаш орқали олинади (900 °C да).

Хлорлаш усулида феррованадийга хлор таъсир эттириб аввал VCl_4 олинади; у VCl_3 билан Cl_2 га парчаланadi.

VCl_3 ни пўлат ретортада аргон атмосферасида магний билан қайтариб ванадий олинади.

Хоссалари. Соф ҳолатдаги ванадий кулранг (кумушсимон) юқори температурада суюқланидиган оғир металл. Ванадий ҳажмий марказлашган куб шаклида кристалланади. Ванадий яхши механик хоссаларга эга; ванадийнинг физик ва механик хоссалари унинг тозалик даражасига боғлиқ. Ванадийда водород, кислород, углерод, азот каби моддалардан жуда оз миқдорда бўлса ҳам, ванадийнинг қаттиқлиги ошиб, пластиклиги камайиб, металл мўрт бўлиб қолади. Ванадий одатдаги температурада ҳавода ўзгармайди; кукун ҳолатидаги ванадий кислородда равшан аланга бериб ёнади. Ванадий фақат юқори температурада кислород, азот, углерод ва галогенлар билан бевосита бириқади, чунки ванадий сиртидаги ҳимоя парда 300 °C дан юқорида емирилади.

Ванадий фторид ва нитрат кислотада, ҳамда зар сувида эрийди. Ванадий ўз бирикмаларида 2, 3, 4 ва 5 валентли бўлади. Ванадийнинг тўртта оксиди — VO , V_2O_3 , VO_2 ва V_2O_5 маълум.

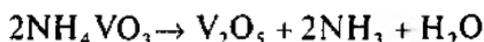
Ванадий(II) оксид VO қора рангли, асос табиатига эга бўлган қаттиқ модда. Ванадий(II) оксидни олиш учун V_2O_5 1700 °C да водород билан қайтарилади. VO кислоталарда эриганда 2 валентли ванадий тузлари ҳосил бўлади. Унинг гидроксиди $V(OH)_2$ кўнғир ва 2 валентли тузи, масалан, $VSO_4 \cdot 7H_2O$ бинафша рангли. Лекин унинг комплекс туз-

лари, масалан, $K_4[V(CN)_6] \cdot 3H_2O$ сариқ тусли бўлиб, темирнинг ана шу хилдаги тузлари билан изоморфдир. Икки валентли ванадий бирикмалари ҳавода жуда тез оксидланиб кетади.

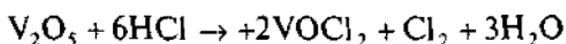
Ванадий(III) оксид V_2O_3 қора рангли қаттиқ модда, кучсиз асос табиатига эга. Уни ҳам V_2O_5 ни водород ёки кумир таъсирида қайтариш орқали олинади. Унинг гидроксиди $V(OH)_3$ яшил рангли ипир-ипир чўкма ҳолида бўлади. Уч валентли ванадий сульфат $V_2(SO_4)_3$ сариқ рангли кукун; у сувда эрмайди; ишқорий металллар сульфатлари билан қўш тузлар ҳосил қилади. Уч валентли ванадий бирикмалари ҳам жуда тез оксидланиб кетади.

Ванадий(IV) оксид VO_2 тўқ-бинафша рангли, амфотер табиатига эга қаттиқ жисм. Уни олиш учун V_2O_5 оксалат кислота билан қайтарилади.

Ванадий(V) оксид V_2O_5 660 °C да суюқланидиган қовоқ ранг қаттиқ жисм. Уни олиш учун аммоний метаванадат қаттиқ қиздирилади:



V_2O_5 кучли кислотали муҳитда оксидланиш хоссаларини намоён қилади; масалан, у водород хлоридни хлорга қадар оксидлайди:



V_2O_5 контакт усулида сульфат кислота олишда катализатор сифатида ишлатилади. Ванадат ангидрид V_2O_5 ишқорларнинг сувдаги эритмаларида эриб ванадат кислота тузларини ҳосил қилади.

Ванадий галогенидлар VF_5 , VCl_2 , VCl_3 , VCl_4 тузлар табиатига эга (XII.7-жадвал). Ванадий бирикмалари заҳарли.

Одатдаги температурада ванадийга сув, суюлтирилган кислоталар ва ишқор эритмалари таъсир этмайди. Суюлтирилган водород хлорид 300 °C дан юқорида ванадий билан реакцияга киришиб VCl_2 ва VCl_3 бирикмаларни ҳосил қилади.

Нитрат кислота ванадийни оксидлаб метаванадат кислота HVO_3 га айлантиради. Ҳосил бўлган метаванадат кислота $V_2O_5 \cdot xH_2O$ таркибли сувда эрмайдиган моддага айланиб қолади. Умуман, V_2O_5 га мувофиқ келадиган ванадат кислоталар эркин ҳолатда ажратиб олинган эмас. Улар

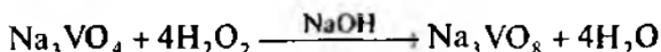
фақат эритмаларда мавжуд. Уларнинг таркиби эритмадаги водород кўрсаткич (рН) га боғлиқ. Бу кислота тузлари — **ванадатлар** маълум шароитда ҳосил бўлади. Масалан, ортованадатлар (Me_3VO_4) рН 11,8—12,2 да, пированадатлар ($\text{Me}_4\text{V}_2\text{O}_7$) рН 10—11,8 да ва метаванадатлар (MeVO_3) рН 7,5—10 да ҳосил бўлади. Эритмада водород ионлари концентрацияси ошганда, яъни рН камайганда, ванадатлар полимерланиш ва конденсатланиш реакциялари натижа-сида таркиби мураккаблашиб қолади.

Ванадатларга кучли ишқорий муҳитда H_2O_2 таъсир этганда пероксобирикмалар ҳосил бўлади:

ХII.7-жадвал

VB группача элементларининг галогенидлари

Фторидлари	Хлоридлари	Бромидлари	Йодидлари
VF_5 оқ тусли, 19°C да суюқланади $47,9^\circ\text{C}$ да қайнайди VF_4 жигар ранг сарғиш ёки яшил, 325°C да парчаланadi. VF_3 яшил тусли, 800°C да суюқланади	VCl_4 қорамтир-қизғиш рангли суюқлик, 154°C да қайнайди VCl_3 бинафша тусли парчаланувчан VCl_2 яшил тусли	VBr_3 қора-яшил тусли, парчаланувчан	$\text{VJ}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ жигарранг VJ_3 бинафша рангли
NbF_5 рангсиз, $78,9^\circ\text{C}$ да суюқланади, $233,3^\circ\text{C}$ да қайнайди	NbCl_5 сариқ, 194°C да суюқланади 241°C да қайнайди NbCl_3 қора тусли NbCl_2 қора тусли	NbBr_5 қизил рангли 150°C да суюқланади 270°C да қайнайди NbBr_3 мавжуд	NbJ_3 сариқ рангли NbJ_4 327°C да суюқланади NbJ_2 қора рангли
TaF_5 рангсиз $96,8^\circ\text{C}$ да суюқланади, 229°C да қайнайди TaF_3 оқиш-яшил тусли	TaCl_5 сариқ рангли 211°C да суюқланади, 242°C да қайнайди TaCl_3 яшил рангли TaCl_2 яшил рангли	TaBr_5 сариқ рангли 240°C да суюқланади, 320°C да қайнайди	TaJ_3 қора рангли, 496°C да суюқланади, 543°C да қайнайди. TaJ_4 (ноаниқ)



Кучсиз ишқорий муҳитда эса Me_3VO_6 таркибли пероксованадатлар ҳосил бўлади. VO_2 га ишқор таъсир эттирилганда ванадатлар (масалан, $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ҳосил бўлади. VO_2 нинг кислоталар билан ҳосил қилган тузлари **ванадиллар** деб аталади, масалан, VOSO_4 — ванадил сульфат, VOCl_2 — ванадил хлорид ва ҳоказо (XII.7-жадвал).

Ванадийнинг азотли бирикмаси ванадий нитрид VN иссиққа ва кимёвий моддалар таъсирига чидамли, у 2360°C да суюқланадиган қаттиқ жисм. Ванадийнинг карбидлари (V_3C , V_4C_3 , V_2C , VC) электр токини ўтказиш ва металлларда эриш хоссасига эга. Уларнинг пўлатларда эрувчанлиги қотишма совутилганда камаяди, натижада яхши сифатли пўлат ҳосил бўлади.

Ванадийнинг силицид ва боридлари VSi_2 , VB , VB_2 ўтга чидамли материаллар олишда ишлатилади. Ванадий металлургияда кўп қўлланилади, пўлатга 0,15—0,25% ванадий қўшилганда унинг эластиклиги ва қаттиқлиги ортади. Ишлаб чиқариладиган ванадийнинг 95% миқдори пўлат олиш учун сарф бўлади. Ванадийдан, айниқса, асбоб ва дастгоҳлар ясашга ишлатиладиган пўлат олишда кўп фойдаланилади.

Ванадий чўянга ҳам қўшилади. Ундан ташқари, доимий магнит тайёрланадиган қотишмаларга ҳам ванадий қўшилади. Ядро реакторларини қуриш учун ишлатиладиган материаллар таркибига ҳам озгина ванадий қўшилади.

Кимё саноатида (сульфат кислота олиш, органик синтезда) ванадий бирикмалари катализатор сифатида ишлатилади. Улар қишлоқ хўжалик, тиббиёт, тўқимачилик, лак, бўёқ, резина, шиша, керамика ва фото-кино соҳасида ҳам ишлатилади.

XII.3.2. Ниобий ва тантал

Ниобий, белгиси Nb , $Z = 41$. Нисбий атом массаси 92,906.

Ниобийнинг фақат битта табиий изотопи ^{93}Nb маълум. Ниобийнинг электрон конфигурацияси $\text{KLM}4s^24p^64d^45s^1$. Ниобий Ер қобиғининг $1 \cdot 10^{-3}\%$ миқдорда ташкил қилади.

Тантал, белгиси Ta , $Z = 73$. Нисбий атом массаси 108,948.

Тантал иккита табиий изотопга эга: ^{180}Ta (табиатдаги танталнинг 0,0123% ни ташкил қилади) ва ^{181}Ta (табиий танталнинг 99,9877% ини ташкил этади). Танталнинг электрон конфигурацияси $\text{KLMN5s}^25p^65d^46s^2$

1802 йилда швед олими Экеберг Скандинавия ва Финляндияда учрайдиган минераллар таркибида янги бир элемент топиб, уни юнон афсонасининг қахрамони Тантал номи билан атади, чунки бу элемент оксиди кислоталар таъсирига ниҳоятда чидамли эканлиги маълум бўлган эди.

Тантал ўз хоссалари билан 1801 йилда топилган колумбийга жуда ҳам ўхшаш бўлиб чиқди. Кўп олимлар (шулар жумласидан Берцелиус ҳам) тантал билан колумбийни бир элементнинг турли кўринишлари деб ўйлайдилар. Аслини олганда, 1801 йили топилган колумбий ва 1802 йили топилган, тантал, бу икки элементнинг аралашмалари эди.

1844 йилда Розе бир минералда ҳам тантал, ҳам колумбий элементларининг борлигини аниқлашга муваффақ бўлди. У колумбийни ниобий (бу ном Танталнинг қизи Ниобея номидан олинган) деб атади.

Тоза тантал 1903 йилда, тоза ниобий 1907 йилда олинди. Ниобий ва тантал табиатда **колумбит** (Fe, Mn) (NbO_3)₂ ва **танталит** (Fe, Mn) (TaO_3)₂ минераллари ҳолида учрайди.

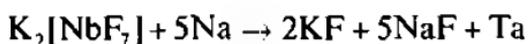
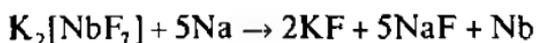
Олиниши. Тантал ва ниобий оксидларининг ҳосил бўлиш иссиқликлари ниҳоятда катта қийматга эга. Nb_2O_5 нинг ҳосил бўлиш иссиқлиги $\Delta H^\circ = -1776 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$, Ta_2O_5 ники эса $\Delta H^\circ = -1908 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$. Шу сабабли ниобий ва тантални уларнинг оксидларидан олиш анча қийин. Тантал ва ниобий оксидларини алюминий билан қайтарганда ҳосил бўлган тантал ёки ниобийнинг 50% миқдори чиқиндига ўтиб кетади.

ХII.8-жадвал

Ванадий ва ниобийнинг оксигалогенидлари

VOF_2 сариқ рангли 300 °C да суюқланади 480 °C да қайнайди	VOCl_3 сариқ рангли суюқлик -77 °Cда суюқланади 126,7 °Cда қайнайди	VOBr_3 — қизил рангли суюқлик, 180 °Cда парчаланаяди, 130 °C да қайнайди (13,33 кПа босимда)
	VOCl_2 яшил рангли модда	VOBr_2 жигар ранг тусли модда
	VOCl сариқ жигар рангли модда	VOBr бинафша рангли модда
	NbOCl_3 рангсиз каттик жисм 400 °C да бугланади.	NbOBr_3 сариқ рангли модда, осон бугланади.

Шунинг учун тантал ва ниобий металлларининг комплекс фторидларини натрий метали билан қайтариб олинади:



Ундан ташқари, ниобий ва тантал суюқлантирилган $\text{K}_2[\text{NbF}_7] + \text{Nb}_2\text{O}_5$ ва $\text{K}_2[\text{TaF}_7] + \text{Ta}_2\text{O}_5$ аралашмаларни электролиз қилиш йўли билан ҳам олинади. $[\text{TaF}_7]^{2-}$ анионнинг тузилиши XII.1-расмда келтирилган.

Ниҳоятда тоза ниобий ва тантал олиш учун бу элементларнинг йодидлари термик парчланади. Тозалаш учун вакуумда зоналар бўйлаб суюқлантириш усулидан ҳам фойдаланилади.

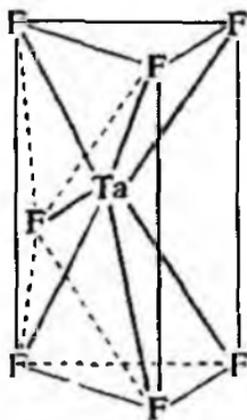
Пулатлар таркибига қўшилган **феррониобий** ва **ферротантални** олиш учун ниобий ва тантал рудаларининг концентрати электр печда суюқлантирилиб алюминотермик усулда қайтариледи.

Ниобий ва танталнинг хоссалари. Ниобий ва тантал худди ванадий каби оқ металллардир.

Ниобий ва танталнинг физик хоссалари XII.6-жадвалда келтирилган. Бу жадвалдан кўриниб турибдики, ниобий ва танталнинг атом ва ион радиуслари бир-бириникига тенгдир.

Ниобий ва тантал ҳажмий марказлашган куб шаклида кристалланади. Бу металлларнинг механик хоссалари уларнинг тозалик даражасига боғлиқ. Уларнинг таркибида водород, углерод, азот ва кислород бўлса, металлнинг мўртлиги ортиб кетади.

Ниобий ва тантал юқори температурада кислород, азот, углерод ва галогенлар билан реакцияга киришади. Одатдаги температурада бу металлларнинг сирти пишик оксид парда билан қопланганлиги сабабли улар кимёвий моддалар таъсирига нисбатан дамладир. Улар совуқда фақат фтор билан реакцияга киришади. Бу икки



XII.1-расм. $[\text{TaF}_7]^{2-}$ анионнинг тузилиши.

металлнинг энг муҳим хусусияти шундаки, бу металлларга кислоталар (концентралланган нитрат кислота, ҳатто зар суви) таъсир қилмайди. Айниқса, тантал кислоталар таъсирига чидамли. Тантал ўзининг кимёвий моддалар таъсирига чидамлилиги жиҳатидан платина билан бир ўринда туради.

Ниобий ва тантал нитрат кислота билан фторид кислота аралашмасидагина эрийди. Суюқлантирилган ишқорлар ниобийга, айниқса, танталга кам таъсир этади.

Ниобий ва тантал ўзларининг барқарор бирикмаларида 5 га тенг валентлик намоён қилади. Уч ва тўрт валентли ниобий бирикмалари уч ва тўрт валентли ванадий бирикмаларига қараганда анча беқарор бўлади. Умуман, ниобий ва тантал 1, 2, 3, 4 ва 5 валентли бўлиши мумкин. Агар бирор бирикмада тантал валентлиги 5 дан паст бўлса, бу бирикма беқарор ҳисобланади.

Ниобий ва танталнинг юқори оксидлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 кислота хусусиятига эга. Уларга ишқор кўшиб қиздирилса, **ниобат** ва **танталатлар** ҳосил бўлади. Бу икки оксид сувда эримайди ва юқори температурада суюқланади. Бу икки оксидга мувофиқ келадиган ниобат ва танталат кислоталарнинг таркиблари $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ ва $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ формулалари билан ифодаланади. Ниобий ва тантал водородни ютиш хоссасига эга. Водороднинг ниобий ва танталга ютилиши температура ортганда камаяди.

Ниобий ва тантал бир неча оксидлар ҳосил қилади: NbO ниобий(II) оксид, NbO_2 ниобий(IV) оксид, Nb_2O_5 ниобий(V) оксид, Ta_2O_5 тантал(V) оксид. Энг барқарорлари Nb_2O_5 ва Ta_2O_5 лардир.

Ниобий ва тантал галогенлар билан оддий ва комплекс **галогенидлар** ҳосил қилади. Бу элементларнинг хлоридларини ҳосил қилиш учун уларнинг оксидларига $SOCl_2$, SCl_4 , S_2Cl_2 лар таъсир эттирилади.

Бу элементларнинг галогенидлари сувда гидролизланганда қисман учувчан оксигалогенидлар (масалан, $NbOCl_2$) ҳосил бўлади.

Ниобий(V) фторид ва тантал(V) фторид, комплекс фторид $Na[NbF_2]$, $K_2[NbF_7]$, $K_2[NbOF_5] \cdot H_2O$; $Na[TaF_8]$, $K_2[TaF_7]$, $Na[TaF_8]$, ларни ҳосил қилиши ҳақида юқорида айтиб ўтилди.

Гептафтор танталат $K_2[TaF_7]$ сувда кам эрувчан модда. Тантални ниобийдан ажратишда бу тузнинг ана шу хоссасидан фойдаланилади.

Ниобат тангалатлар кучи кислоталар билан реакцияга киришганда $Nb_2O_5 \cdot xH_2O$ ва $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ таркибли моддалар ҳосил бўлади.

Сульфидлари. Ниобий ва тантал NbS_4 , TaS_5 , Nb_4S_3 таркибли сульфидлар ҳосил қилади.

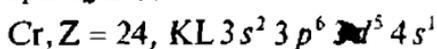
Ниобий ва танталнинг углерод ва азотли бирикмалари қаторига NbN (суюқланиш температураси $2050^\circ C$), NbC (суюқланиш температураси $3500^\circ C$) Ta_2N (суюқланиш температураси $3100^\circ C$), TaC (суюқланиш температураси $3875^\circ C$) ва бошқалар киради.

Булар жуда қаттиқ моддалар, улар юқори температура-ларда суюқланади. Ниобий ва тантал карбидлари амалий аҳамиятга эга бўлиб, улар вольфрам карбид билан бир қаторда пўлатларга қўшилади.

ХИ.4. VI ГРУППАНИНГ ЁНАКИ (ХРОМ) ГРУППАЧАСИ

VI группанинг ёнаки группачасига хром, молибден, вольфрам киради. Бу элементлар номларининг келиб чиқиши шунга асосланганки, хромни дастлаб 1797 йилда Вокелен Ўролда қазиб олинадиган бўёқ модда $PbCrO_4$ таркибидан топган. «Хром» сўзи «рангли» демакдир. Шееле 1778 йилда «молибден ялтироғи» номли минералга нитрат кислота таъсир эттириб MoO_3 ни ҳосил қилган, лекин уни молибдат кислота деб атаган. Гельман 1782 йилда MoO_3 ни кўмир билан қайтариб, молибден металини ажратиб олган. «Молибден» сўзи аслида «қўрғошин» демакдир, чунки қадимги юнон ва римликлар қўрғошин ялтироғини «молибден» деб аташган. 1781 йилда Шееле **тунгстен** минералига ($CaWO_4$ га) кислота таъсир эттириб WO_3 ни ҳосил қилган. 1783 йилда италиялик ака-ука олимлар Элькулярлар WO_3 ни кўмир билан қайтариб вольфрам металини олишади; «вольфрам» сўзи «бўри-шлак» маъносига эга, чунки ўша замонда вольфрамни металл рудаларидаги заррли қўшимча деб ўйлашган; у кашф этилгандан кейин 100 йил мобайнида ҳеч қаерда ишлатилмаган.

Хром, молибден ва вольфрам юқори температурада суюқландиган оғир металллардир. Уларнинг электрон конфигурациялари қуйидагича:



Хром группаси элементларининг баъзи хоссалари

Хоссалари	Cr	Mo	W
Электрон конфигурация	[Ar]3d ⁵ 4s ¹	[Kr]4d ⁵ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Бу металлларнинг учаласи ҳам ҳажмий марказлашган панжарада кристалланади.			
Ер пўстлоғидаги микдори, %	2 · 10 ⁻²	3 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴
Атом радиуси, им	0,127	0,139	0,140
Э ⁶⁺ иони радиуси, нм	0,035	0,065	0,069
Ионланиш потенциаллари, эВ			
I ₁	6,8	7,1	8,0
I ₂	16,5	16,1	14,1
I ₃	31,0	27,1	24,1
I ₄	49,6	46,4	35,5
I ₅	73,0	61,2	47,7
I ₆	90,6	68,0	61,0
ΣI ₁₋₆	267,5	225,9	190,4
НЭМ	1,6	1,8	1,7
Суюқланиш температураси, °С	1875	2620	3395
Қайнаш температураси, °С	2680	4630	5680
Зичлиги, г·см ⁻³	7,19	10,22	19,35
E°(Э _{эритма} ³⁺ / Э), В	-0,744	-0,20	-0,15

Хром, молибден ва вольфрам жуфт рақамли тартиб рақамига эга бўлгани сабабли, бу элементларда барқарор изотоплар сони кўп бўлади. Хромнинг тўртта изотопи бор: ⁵⁰Cr (4,31%); ⁵²Cr (83,76%); ⁵³Cr (9,55%); ⁵⁴Cr (2,38%). Хромнинг радиоактив изотопларидан фақат ⁵¹Cr (ярим емирилиш даври 27,8 кун) амалий аҳамиятга эга.

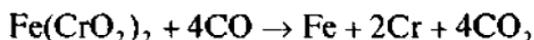
Молибденнинг олтита табиий изотопи маълум: ⁹²Mo (15,86%), ⁹⁴Mo (9,12%), ⁹⁵Mo (15,70%); ⁹⁶Mo (16,50%); ⁹⁷Mo (9,45%); ⁹⁸Mo (23,75%); ¹⁰⁰Mo (9,62%). Молибденнинг сунъий радиоактив изотопларидан ⁹³Mo ва ⁹⁹Mo қўлланилади.

Вольфрамда табиий изотопларнинг сони бешта: ^{180}W (0,160%); ^{182}W (26,35%); ^{183}W (14,32%); ^{184}W (30,68%); ^{186}W (28,49%). Унинг сунъий изотопларидан ^{181}W , ^{185}W ва ^{187}W радиоактив индикаторлар сифатида қўлланилади.

XII.4.1. Хром — Cr

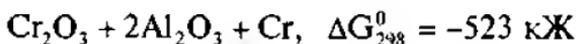
Хром рудаларидан энг муҳими **хромли темиртош** [**хромит** — $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$] таркибида 15% дан 40% гача хром бўлади. Аҳамиятга молик минералларидан яна бири PbCrO_4 — **кроконтдир**.

Олиниши. Хромли темиртошни қайтариш йўли билан **феррохром** ҳосил қилинади:

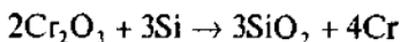


Феррохром хромнинг темирдаги қотишмаси бўлиб, унинг таркибида 30—65% хром ва 4—6% углерод бўлади.

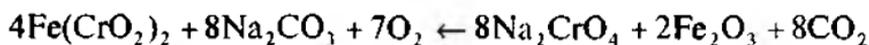
Нисбатан тоза хром ҳосил қилиш учун хром (III) оксид алюминий билан қайтарилади:



Бу усулда олинган хром тоза бўлмай, унга озроқ алюминий аралашиб қолади. Шу сабабли тоза хром олиш учун хром(III) оксидни кремний билан қайтарилади:

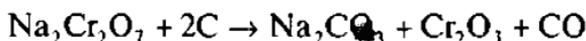


Лекин бу реакция қиздирилгандагина боради. Бу реакциялар учун керакли хром(III) оксид хромитдан олинади. Бунинг учун аввал хромит ва сода аралашмаси қиздирилади:



Ҳосил бўлган аралашмани сувда эритиб Na_2CrO_4 эритмага утказилади. Сунгра бу эритмага кислота қўшиб натрий дихромат $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ҳосил қилинади.

Натрий дихроматдан техникада хром(III) оксид олинади:



Тоза хром олиш учун дихроматларнинг эритмалари электролиз қилинади. Электролиз натижасида ҳосил қилин-

ган хромни вакуумда қайта суюқлантириб тоза хром тайёрланади. Хром турли хил қотишмалар тайёрлаш учун ишлатилмоқда. Хром билан мис, ёки никель ёхуд титан қотиштирилади. Бундай қотишмалар ҳосил қилиш учун феррохром ярамайди, чунки унинг таркибидаги темир қотишма сифатни пасайтиради.

Асбоблар ясаладиган пўлат таркибида анчагина хром бўлади. Масалан, штамплар учун ишлатиладиган пўлатда 12% хром бўлади.

Хромнинг хоссалари. Хром жуда қаттиқ металл, у марказлашган куб системада кристалланади. Кристалл панжарада хром атомининг координацион сони 8 га тенг. Хром парамагнит моддалар қаторига киради.

Хром барча металллар орасида энг қаттиқ металл ҳисобланади, у билан ойна қирқиш мумкин. Хромнинг бу қадар қаттиқ эканлигининг сабабларидан бири — унинг кристалл панжарасида нисбатан кичик ҳажмли битта хром иони атрофида олтига нисбатан эркин электронлар жойлашганлигидир.

Хром кимёвий жиҳатдан пассив элемент. Хромга одатдаги температурада кислород ҳам, нам ҳам таъсир этмайди. Қиздирилганда эса унинг сирти оксидланади. Қиздирилганда кислород, олтингугурт, азот, углерод ва галогенлар билан бирика олади.

Кўп металллар (Al, Ta) да учрайдиган пассивланиш ҳодисаси хромда ҳам намоён бўлади. Металлнинг пассивланишига сабаб унинг сиртида жуда юпқа ва кўзга кўринмайдиган пишиқ оксид парданинг ҳосил бўлишидир. Баъзи металллар ҳаво кислороди таъсирида пассив ҳолатга ўтади. Кўпчилик ҳолларда металлни анодда оксидлаш йўли билан пассивлантирилади. Бунинг учун айна металл анод сифатида қўлланилиб, унга H_2SO_4 , $H_2Cr_2O_7$, ёки H_2CrO_4 эритмалари орқали доимий ёки ўзгарувчан ток юборилади. Анодда ажралиб чиққан кислород металлни оксидлаб пассив ҳолатга ўтказди. Бундан ташқари, металлга оксидловчи хоссали кислоталар, масалан, кучли нитрат кислота таъсир эттириб ҳам пассивлашни амалга ошириш мумкин.

Концентрланган нитрат кислота ва зар суви ($HNO_3 + 3HCl$) хромни пассивлайди. Пассив ҳолатдаги хром худди асл металллар каби кимёвий хоссалар намоён қилади. Унинг стандарт электрод потенциали 1,25 вольтга тенг,

пассивланмаган хромнинг стандарт электрод потенциали эса $E_{Cr/Cr^{2+}}^0 = -0,91В$ дир (ХII.9-жадвал).

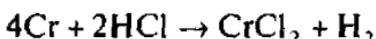
Хромнинг бирикмаларидаги оксидланиш даражаси +2, +3, +4 ва +6 га тенг.

ХII.4.2. Хром бирикмалари

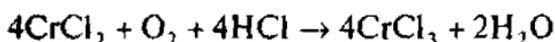
Икки валентли хром бирикмалари. Сувдаги эритмаларда Cr^{3+}/Cr^{2+} жуфтнинг электрод потенциали $E^0 = -0,4 В$ булганлиги сабабли улар кучли қайтарувчилардир. Хромнинг икки валентли бирикмалари — CrO , $Cr(OH)_2$, CrS , $CrCl_2$, $CrSO_4$, $Cr(CH_3COO)_2$ ва ҳоказо унча кўп эмас. Икки валентли хромнинг характерли бирикмаси қора рангли CrO ва унга мувофиқ сариқ рангли $Cr(OH)_2$ дир. CrO қаттиқ қиздирилганда емирилади:



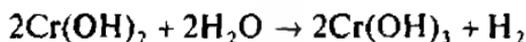
Хром совуқ хлорид кислотада эримайди. Қиздирилганда хром сиртидаги оксид парда HCl да эриб, хром(II) хлорид ҳосил қилади:



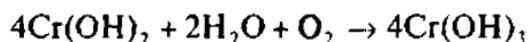
Очиқ идишда $CrCl_2$ оксидланади:



2 валентли хром гидроксиди асос хоссаларини намоён қилади. У ҳатто сувни қайтаради:



$Cr(OH)_2$ ҳаво кислороди билан ҳам оксидланади:



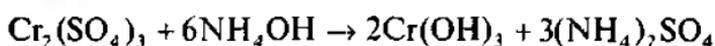
Икки валентли хромнинг энг барқарор бирикмаси унинг ацетатидир.

Уч валентли хром бирикмалари. Унинг бирикмалари орасида энг барқарор моддалардир.

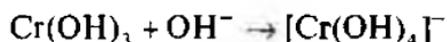
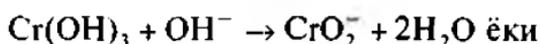
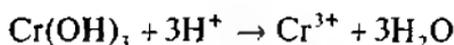
Хром(III) оксид Cr_2O_3 яшил рангли кукун. Кимёвий жиҳатдан пассив модда. Бўёқчилик ишида қўлланилади. У Al_2O_3 билан изоморфдир. Лабораторияда Cr_2O_3 олиш учун аммоний дихромат $(NH_4)_2Cr_2O_7$ қиздирилади:



Хром(III) тузлари эритмасидан $\text{Cr}(\text{OH})_3$ бавосита йўл билан чўктирилади:



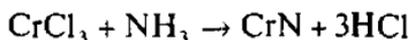
Янги чўктирилган $\text{Cr}(\text{OH})_3$ аморф хоссалар намоён қилади:



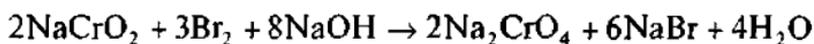
Хром(III) гидроксид хром тузлари эритмасига ишқор таъсир этишидан ҳосил бўлади. Хром(III) гидроксид хоссалари худди $\text{Al}(\text{OH})_3$ никига ўхшайди.

Хром(III) тузлари эритмалардан кристаллгидратлар ҳолида ажралиб чиқади: $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Бу тузлар кристалл ҳолатда ҳам, эритмаларда ҳам рангли моддалардир. Хром(III) тузлари орасида алмашилиш реакциялари ҳам мавжуд:



Олти валентли хром бирикмалари. Уч валентли хром бирикмалари кислотали муҳитда ва кучли қайтарувчи иштирокида оксидловчи хоссаларини намоён қилади, бундай шароитда хром уч валентли ҳолатдан икки валентли ҳолатга ўтади. Лекин ишқорий муҳитда кучли оксидловчилар таъсирида уч валентли хром бирикмалари қайтарувчи хоссаларини намоён қилиб, Хром(VI) бирикмаларига айланади. Масалан:



Хром(VI) оксид CrO_3 тўқ-қизил рангли кристалл мода. Қаттиқ ҳолатда полимер тузилишга эга; сувда яхши эрийди. У сув билан реакцияга киришганда фақат эритмада мавжуд бўладиган кислоталар ҳосил бўлади:



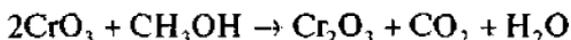
Шунинг учун CrO_3 ни хромат кислота ангидриди деб аталади.

Хромат кислота ангидридини ҳосил қилиш учун калий бихроматга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилади:



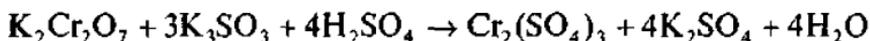
CrO_3 кучли оксидловчи бўлгани сабабли, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг одатдаги температурадаги тўйинган эритмаси (1 ҳажм) билан концентрланган сульфат кислота эритмаси (1 ҳажм) аралашмаси лабораторияларда «хром аралашмаси» номи билан юритилади, бу суюқлик кимёвий идишларни ювишда ишлатилади.

CrO_3 таъсиридан метил спирт ёниб кетади:



CrO_3 ни 420°C гача (кислород босими $20\text{--}30 \cdot 10^3$ кПа босим шароитида) қиздирилса, тўрт валентли хром бирикмаси CrO_2 ҳосил бўлади. CrO_2 ферромагнит хоссага эга.

Хромат кислота ангидриди турли органик синтезларда кучли оксидловчи сифатида ишлатилади. Умуман, олти валентли хром бирикмалари кучли оксидловчилар (айниқса, кислотали муҳитда) бўлиб, улар қайтарилганда уч валентли хром бирикмалари ҳосил бўлади. Масалан:

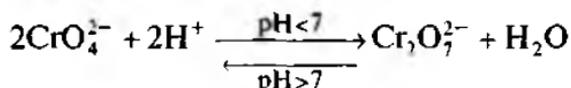


Хромат ва дихроматлар катта амалий аҳамиятга эга.

Хроматлар нейтрал ва ишқорий муҳитда ($\text{pH} \geq 7$) барқарор бўлиб, кислотали муҳитда ($\text{pH} < 7$ бўлганда) дихроматларга айланади:



ёки ионли кўринишда:



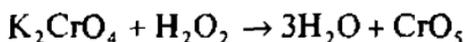
Натрий хромат Na_2CrO_4 кристаллари таркибида 4, 6 баъзан 10 молекула сув бўлади. У сувда яхши (25°C да 100 г сувда 84,5 г Na_2CrO_4) эрийди. ■

Калий хромат K_2CrO_4 сувсиз ҳолатда кристалланади. Сувда яхши (20°C да 100 г сувда 62,9 г K_2CrO_4) эрийди.

$K_2Cr_2O_7$, даги хром хлорид кислота (ва HBr) таъсирида ҳам қиздирилганда уч валентли ҳолатга ўтади:



Олти валентли хром бирикмалари ишқорий муҳитда водород пероксид билан реакцияга киришиб зангори тусли хром пероксид CrO_5 ни ҳосил қилади:



Натижада **хромнинг пероксокислота** $H_2Cr_2O_{12}$ ва H_2CrO_8 лари келиб чиқади. Барча пероксохром бирикмалари беқарор моддалар бўлиб, ниҳоятда кучли оксидовчилар жумласига киради.

Натрий дихромат $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ сувда яхши ($0^\circ C$ да 100 г сувда 180 г, $100^\circ C$ да 100 г сувда 418 г) эрийди. Натрий дихромат билан KCl орасидаги алмашилиш реакцияси туфайли калий дихромат олинади.

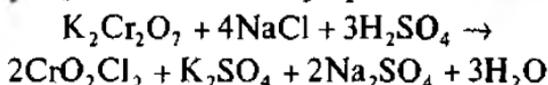
Калий дихромат $K_2Cr_2O_7$ ўзининг барқарорлиги ва сувсиз ҳолда кристалланиши туфайли йодометрияда қўлланиладиган эритмалар титрини аниқлаш учун ишлатилади.

Аммоний хромат $(NH_4)_2CrO_4$ ва дихроматлари $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $200^\circ C$ да сув, азот ва хром(III) оксидга парчаланadi.

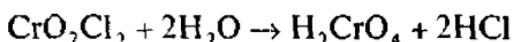
Сувда ёмон эрийдиган хроматлар қаторига қурғошин хромат $PbCrO_4$ ва барий хромат $BaCrO_4$ лар киради; бу икки сариқ минерал бўёқ сифатида ишлатилади.

Ниҳоят, олти валентли хромнинг CrO_5 таркибли пероксиди ва H_2CrO_6 таркибли пероксо-кислотаси борлигини айтиб ўтамиз. Бу кислота эфир билан яхши экстракция қилинади.

$Cr(VI)$ бирикмалари жумласига **хромил хлорид** CrO_2Cl_2 ва **хромил фторид** CrO_2F_2 ҳам киради. $K_2Cr_2O_7 + NaCl$ аралашмага H_2SO_4 тасиридан CrO_2Cl_2 ҳосил бўлади:



CrO_2Cl_2 қора тусли суюқлик ($d=1,91g \cdot cm^{-3}$), $y -96,5^\circ C$ да қотади ва $+117^\circ C$ да қайнайди. CrO_2Cl_2 сув билан худди SO_2Cl_2 каби реакцияга киришади:



Олти валентли хром бирикмалари жуда заҳарли, шу сабабдан хромлаш цехларида CrO_3 , хроматлар ва уларнинг

ҳосилалари билан иш олиб бориладиган хоналари тез-тез шамоллатиб турилади.

ХII.4.3. Молибден – Мо

Молибден минералларидан энг муҳими молибден ялтироғи ёки молибденит MoS_2 дир; вольфенит PbMoO_4 камроқ учрайди. Молибден минераллари АҚШ нинг Колорадо штатида кўп учрайди; оз миқдорда Арманистонда, Норвегия, Япония ва Австралияда қазиб олинади.

1778 йилда Шееле молибденитга нитрат кислота таъсир эттириб молибдат кислота ҳосил қилди. Молибден элемент ҳолида фақат 1782 йилда Хельм (Гельм) томонидан ҳосил қилинди.

Молибденнинг олтита изотопи бор: ^{98}Mo (23,75%), ^{96}Mo (16,5%), ^{95}Mo (15,70%), ^{100}Mo (9,62%), ^{97}Mo (9,45%) ва ^{94}Mo (9,12%).

Тоза молибден яхлит ҳолатда кумуш каби оқ металл (лекин кукун ҳолида кул ранг тусли) яхши болғаланади, механик жиҳатдан молибден яхши ишлана оладиган металл; унинг Моос шкаласидаги қаттиқлиги 5,5 га тенг.

ХII.10-жадвал

Хром, молибден ҳамда вольфрамнинг кислородли бирикмалари

Cr	Mo	W
CrO_3 қизил тусли, $d = 2,70 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 196 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -526,8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$	MoO_3 оч-сарик рангли, $d = 4,50 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 705 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -745,2 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ Mo_xO_{23} (β) $d = 4,32 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ Mo_3O_{28} (β) $d = 4,26 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ Mo_4O_{11} (γ) бинафша тусли, $d = 4,18 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	WO_3 сарик тусли, $d = 7,16 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 1473 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -842,7 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ (β) $\text{W}_{18}\text{O}_{48}$ (γ)
CrO_2 қора тусли, $d = 4,89 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	MoO_2 жигар рангли, $d = 4,58 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\Delta H_f^0 = -589,1 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$	WO_2 жигар рангли, $d = 12,11 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $\Delta H_f^0 = -589,63 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$
Cr_2O_3 яшил тусли, $d = 5,21 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ $t_{\text{суюқл.}} = 1990 \text{ }^\circ\text{C}$ $\Delta H_f^0 = -1140,6 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$		
CrO қора тусли		

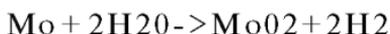
Олиниши. Унинг оксиди MoO_3 800—1000 °C да водород билан кайтариллади. Бу реакцияда молибден кукун х.олида ажралиб чик'ади. Кукун)(,олатидаги молибденни водород атмосферасида к.издириб яхлит молибден метали олинади:



Хоссалари. Молибденнинг оксидланиш даражалари унинг бирикмларида +2, +3, +4, +5 ва +6 га тенг. Булар орасида барқарори +4 ва +6 дир.

Молибден купчилик бирикмалар таркибида кислородли анион MoO_4^{2-} холида булади. Mo^{6+} ионининг радиуси 0,065 нм булиб, у U^{4+} иони радиусига жуда яқин. Молибден билан вольфрамнинг бир-бирига жуда ухшаши ва табиатда биргаликда учрашига сабаб уларнинг ион радиусларининг деярлик тенглигидир.

Яхлит холатдаги молибден одатдаги шароитда >^авода оксидланмайди. Фақат 600 °C да оксидланиб MoO_3 га айланади. Молибден тоза кислородда 500—600 °C да ёниб кетади. 700 °C да сув буги билан реакцияга киришиб, водород ажратиб чик,аради:



Молибден кислоталар таъсирига у кадар-чидамли эмас: хлорид кислота 110 °C да молибденни аста-секин эритади; суюлтирилган нитрат кислотада молибден коррозияга учрайди. Молибден зар сувида яхши эрийди, у одатдаги температурада ишк.орларда эримайди. Лекин юк.ори температурада суюлтирилган ишк.орлар молибденни эритади (оксидловчилар иштирокида бу жараён янада тезлашади). Водород билан молибден реакцияга киришмайди.

Молибден(VI) оксид MoO_3 ок-сарриш модда булиб, узининг хоссалари жихатидан хром(VI) оксид CrO_3 дан анча фарк, к^лади: MoO_3 сувда ёмон (20 °C да 1 л сувда 1,07 г) эрийди; кийин суюкланувчан модда; у 795 °C да суюкланади, лекин суюкланиш температурасига етмасданок. буглана бошлайди.

Молибден(VI) оксид ишк.орларда яхши эрийди ва молибдатлар х.осил к.илади. Молибдатларнинг нитрат кислотали эритмасидан сарик. тусли молибдат кислота H^+MoO_4^- -Нр чукади. Сувсиз H^+MoO_4^- эса игнасимон кристалл моддadir. H^+MoO_4^- -Нр ни 60 °C гача к.издирилса, H^+MoO_4^- га айланади.

MoO₃ ва H⁺MoO⁺ бирмунча амотер хоссалар (ам намоён килади; чунончи MoO₃ ва H⁺MoO⁺ аммиакда, ишк>орларда, хлорид, сульфат ва нитрат кислоталарда эрийди. MoO₄[~]-иони хромат иони CrO₄[~] каби нейтрал ва ишк<о-рий му-штт баркарордир, кучсиз кислотали му'итда эса "MoO₃," иони баркарор; кучли кислотали мухитда MoO₃["] иони (**молибденил-ион**) мавжуд. Бу ион MoO₃[^]O[^] туридаги тузларни хосил килади.

Техникада MoO₃ ни олиш учун молибденнинг минерали куйдирилади.

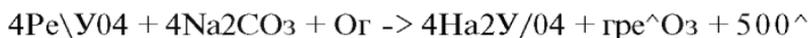
Лабораторияда аммоний молибдатни к'итдириш йули билан MoO₃ олинади.

Молибден(IV) оксид MoO[^], молибден(VI) оксидни водород таъсирида охиста кайтариш йули билан олинади.

XII.4.4. ВОЛЬФРАМ - \У

Вольфрам табиатда асосан **вольфрамат кислота** тузлари Re₂UO[^] ва Mn₂UO[^], яъни **вольфраматлар** таркибида учрайди. Кальций вольфрамат Ca₂UO₂ (**шеелт**) ^олида камрок учрайди. Вольфрам минераллари Хитойда, АКШ да, Россияда, Грузия, Марказий Осиё \удудларида казиб олинади.

Олиниши. Вольфрам олиш учун майдаланган ва бойитилган вольфрам рудаси сода билан аралаштирилиб кучли аланга берадиган печда суюк^тангирилади:



Реакция натижасида хосил булган натрий вольфрамат сувда эритилади ва унга к'айноқ. хлорид кислота таъсир эттирклади.

Бу реакцияда хосил булган вольфрамат кислота киздирилганда парчаланиб ШОЗ га айланади:



Сунгра \УO₃ кумир билан ёки водород ок'имида к'айтарилиб металл *\олнр.а* вольфрам олинади. Бу жараён да кукун ^олидаги вольфрам \осил булади. Уни яхлит металл х,олатига утказиш учун «кукун металлургия» усулларида фойдаланилади: бунинг учун вол![^])рам кукунлари махсус металл трубаларга жойланади; труба рахларидан электрод сифатида фойдаланиб, кукун орк,али паст кучланишга эга

булган узгарувчан ток утказилади. Кукунларнинг электр Каршилиги (контакт к^аршилик) ниҳоятда катта булган сабабли, вольфрам кукунлари кизийди ва пластик уолапЕ утади. Шу вақтда труба раҳларини катта босим остида сикиб, металлни рула шаклидаги брикетларга айлантирилади. Шундай қилиб олинган металл ш^ағуз мурт хусусиятга эга булади; яъна бир неча марта киздириш ва унга босим бериш натижасида яхши яссиланадиган юқори сифатли вольфрамга айлантирилади. Бу усул молибден олишда ҳам қулланилади.

Хоссалари. Яхлит вольфрам ок-кумуш рангли модда. Вольфрамнинг электр утказувчанлиги кумуш электр утказувчанлигининг 28,3% ига тенг. Вольфрам 2000 °С киздирилганда унинг каршилиги 14 марта ортиб кетади.

Вольфрам одатдаги температурада барқарор. Юқори температурада заводи оксидланиб WO_3 га утади. Сув бури чуқ холатдаги вольфрамга таъсир этганда водород билан вольфрам(IV) оксид WO_2 ҳосил булади.

Куқуй холатдаги вольфрам одатдаги ҳароратда фтор билан реакцияга киришади. Азот хатто 1500 °С да ҳам, вольфрам билан реакцияга киришмайди; вольфрам водородни кам ютади.

Нитрат кислота (хатто зар суви ҳам) вольфрамнинг фақат сирт қисминигина емиради. Вольфрам нитрат кислота билан фторид кислота эритмасида аста-секин эрийди. Лекин вольфрам сода билан селитра аралашмасида қиздирилса, осон емирилади.

Вольфрам уз бирикмаларида 2, 3, 4, 5 ва 6 валентли булади. 6 валентли холатдаги вольфрам ниҳоятда барқарор. UF_6 ва UCl_6 бирикмалар ҳосил қилади. UO_2 — MoO_3 каторида чақдай унга томон оддий моддаларнинг кимёвий активлиги камаяди.

Икки валентли вольфрам бирикмалари, масалан, WO_3 ниҳоятда бе^арор, улар кучли қайтарувчилар каторига қиради.

Вольфрамнинг уч валентли холати фақат комплекс бирикмаларда намоён булади, масалан, UCl_3 фақат куш хлоридлар холида мавжуд.

Турт валентли вольфрам бирикмалари UO_2 , UO_2 , кам учувчан, говак гигроскопик каттик, моддалар булиб, сувда гидролизланади. UO_2 зичлиги 12,11 г · см³ булган кунрир рангли куқун. У осонгина оксидланиб UO_3 га айланади.

Беш валентли вольфрам бирикмаси WCl_5 , корамтир-
яшил рангли кристаллар ҳосил қилади, унинг суюқлаш-
ти температураси 248°C , қайнаш температураси 276°C . Кис-
лород таъсирида W_2O_7 га айланади. Сувда қисман гидро-
лизланади.

Олти валентли вольфрам бирикмалари W^{VI} , WCl_6 , WO_3 ,
 WO_2 соф ҳолатда барқарор моддалардир.

ХИ.5. VII Б ГРУППАДА ЭЛЕМЕНТЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

Бу группачани марганец Mn , технеций Tc ва рений Re
ташкил қилади. Марганец ва рений бирикмалари табиатда

ХИ.И-жадвая

Марганец группачаси элементларининг асосий хоссалари

Хоссалар	Mn	Tc	Re
Ер қобирида тарқалиши, масса %	9-10-2		110-'
Валент электрон конфигурацияси	$[\text{Ar}]3d^54s^2$	$[\text{Kr}]4d^55s^2$	$[\text{Xe}]4f^145d^56s^2$
Атом радиуси, нм	0,130	0,136	0,137
Ионлашдириш потенциаллари, эВ			
1, $(\text{Mn}^{2+} + e)$	7,4	7,28	7,87
2, $(\text{Mn}^{3+} + e)$	15,64	15,26	13,2
3, $(\text{Mn}^{4+} + e)$	39,7	29,3	26,0
4, $(\text{Mn}^{5+} + e)$	53,4	43,5	37,7
5, $(\text{Mn}^{6+} + e)$	76,0	59,2	50,6
6, $(\text{Mn}^{7+} + e)$	100,7	76,2	64,5
7, $(\text{Mn}^{8+} + e)$	119,27	94,1	79,0
$\chi_{\text{Mn}}, \text{эВ}$	406	325	276
Суюқлашдириш температураси, $^\circ\text{C}$	1244	2200	3180
Қайнаш температураси, $^\circ\text{C}$	2080	4600	5600
Зичлиги, гсм^{-3}	7,44	11,49	21,04
НЭМ	1,5	19	19
$E^\circ(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn})$, В	-1,18	0,4	—
$E^\circ(\text{Mn}^{7+}/\text{Mn}^{2+})$, В	—	—	0,3

учрайди. Технеций эса сунъий радиоактив изотоплар холида олинади, у ураннынг смирилиш ма^гсулотлари таркибида }ам учрайди. ХИЛ 1-жадвалда марганец группачаси элементларининг асосий хоссалари келтирилган.

Mn 2=25, нисбий атом массаси 54,9380; КБ 35^{3/3}452

Tc 2=43, нисбий атом массаси [99], КБМ 45^{4p}ЧсР5з[^]

Ке 2=75, нисбий атом массаси 186,2, КБМЫ 3з[^]Зр[^]сРбз[^]

Марганецнинг барқарор изотопи "Mn табиий марганецнинг 100% ини, реийнинг барқарор изотопи ^{*}Ке табиатдаги ренийнинг 36,07% ини ташкил килади. Ренийнинг иккинчи изотопи ^{*}Ке гарчи оз даражада радиоактив булса-да, табиатдаги ренийнинг 62,93% ини ташкил этади (бу изотопнинг ярим емирилиш даври 4-10[^] йилга тенг). Технецийнинг 15 та изотопи маълум, уларнинг хаммаси 5[^]ам радиоактив изотоплар булиб, фақат "Тс энг барқарордир (унинг ярим емирилиш даври 210[^] йил).

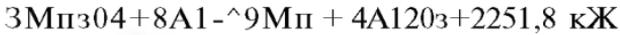
Х11.5.1. Марганец — Mn

Марганецнинг бир неча хил бирикмалари учрайди. Улар ичида энг мухими **пиролюзит** MnO[^] дир. MnO[^] кадим замонлардан бери маълум. Унинг бошқа минералларидан **браунит** 3Mn2O3Mn810з, **манганит** Mn[^]OзН[^]O, **гаусманит** Mn[^]О[^], **марганецли шпат** MnCOз за >[^]оказолар маълум. Марганец рудалари МДХ, да (асосан, Кавказда), Хиндистонда, Канада, Жанубий Африкада учрайди. Марганецни 1774 йилда Шееле ва Ган олганлар.

Олиниши. Металлургияда к[^]о[^]ра металлларга кушиш учун Электр печда ферромарганец олинади; ферромарганец марганецнинг темир билан }осил к,илган к.отишмаси булиб, унинг таркибида озгина углерод ва 60—90% Mn булади. Ферромарганецни марганецнинг табиий оксидларини углерод билан пирометаллургик усулда кайтариш оркали олинади, масалан:



Марганец оксидларини алюмотермия йули билан кайтариш оркали олинадиган марганец у қадар тоза булмайди, лекин углерод сиз булади:

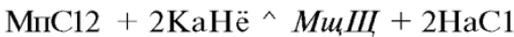


пирролозитдан Mn_3O_4 , \осил к>илиш учун аввал чурлантириб парчаланеди:



Энг тоза марганец олиш учун, марганец (II) тузларининг сувдаги эритмаси электролиз килинади.

Лабораторияда марганец олиш учун $MnCl_2$ нинг концентрланган эритмасига натрий амальгамаси таъсир эттирилади:



Хосил булган чукмани махсус идишда $400^\circ C$ гача киздириб марганецни симобдан тозаланади: $Mn_2H_6 \rightarrow 2Mn + 3H_2$.

Физик хоссалари. Марганец кумуш каби ок, тусли огир металл. У туртга кристалл модификацияга эга. $727^\circ C$ дан куйи температурада α = марганец, $727^\circ C$ дан то $1079^\circ C$ гача β = марганец, $1079^\circ C$ дан $1143^\circ C$ гача γ = марганец, $1143^\circ C$ дан юк^ориди $1244^\circ C$ гача δ = марганец баркарордир. Улар бир-биридан узларининг кристалл тузилиши ва физик констаталари билан фарк, к^илади.

Кимёвий хоссалари. Марганецнинг сирти оксид парда билан копланганлиги сабабли яхлит холда марганец завода оксидланмайди. Лекин кукун \олидаги марганец хавода оксидланади. Алюминий, сурьма, мис ва бошка металллар марганец билан ферромагнит к,отишмалар \осил к,илади.

Марганец аммоний хлорид кушплган сувда эрийди:



Марганец оксидловчи хоссаларни намоён к^илмайдиган кислоталарда эриса, водород ажралиб чицади:



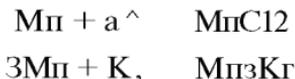
Концентрланган сульфат ва нитрат кислоталар совук; олатларда марганецни пассив \олатга утказеди, лекин к^здирилган марганец билан концентрланган нитрат ва сульфат кислота орасида куйидаги реакциялар боради:



Суюлтирилган нитрат кислота Mn га таъсир этганида NO⁺ ости булади:



Марганец юкори температурада олтингурт, фосфор, углерод, азот, кремний ва галогенлар билан бевосита бирикади, масалан:



Марганец уз бирикмаларида +2, +3, +4, +5, +6 ва +7 га тенг оксидланиш даражалар намоён килади.

X11.5.2. Марганец бирикмалари

Марганец уз бирикмаларининг хоссалари билан хром ва темирга ухшаб кетади. Марганец паст валентлик намоён киладиган бирикмалари ичида икки валентли марганец бирикмалари купрок, учрайди. Улар деярли барқарор булади ва кислотали муҳитда кийинлик билан оксидланади.

Марганец уч валентли ҳам булади. Лекин таркибида Mn³⁺ катиони булган тузлар осонлик билан диспропорцияга учраб, Mn²⁺ ва Mn⁴⁺ бирикмаларига айланади:

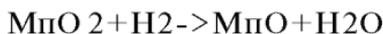


Бир валентли марганец фақат комплекслардагина маълум.

Марганецнинг водородли бирикмаси олинган эмас; у фақат водородни ютиш қобилятига эга, холос.

Марганецнинг 5 та оксиди бор, улар экзотермик бирикмалар ҳисобланади.

1. MnO — сувда эримайдиган яшил тусли кукун; $d = 5,43 \text{ г см}^{-3}$; $dH_f = -385 \text{ кЖ моль}^{-1}$; У куйидаги реакция буйича олинади:



2. Mn^{IV}O₂ кунрпр тусли каттик; модца; $d = 4,50 \text{ г см}^{-3}$; $dH_f = -958 \text{ кЖ моль}^{-1}$; $t_{пл} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$; асосли оксид булиб, куйидаги тенглама асосида олинади:



3. MnO^{\wedge} — кул ранг-к,орамтир тусли каттик; модда; $DH^{\circ} = -521,5 \text{ кЖ- моль}^{\circ}$. Хавода $530^{\circ}C$ гача к,издирилганда узидан кислород чинара бошлайди. Бу амфотер оксид булиб, куйидагича олинади:



Унинг бир неча полиморф курунишлари бор. Табиатда учрайдиган пиролюзит $p = MnO_2$ дир.

4. Mn_2O^{\wedge} — к,ора тусли каттик, модда; $c^{\circ} = 4,85 \text{ г-см}^3$; $DH^{\circ} = -1387,5 \text{ кЖ- моль}^{\circ}$. Бу моддада Mn икки ва уч валентлидир: $Mn(Mn_2O_4)$.

5. Mn_2O^{\wedge} — яшил кэ^нрир тусли мойсимон суюк^ик; ($I = 2,4 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; $DH^{\circ} = -739,9 \text{ кЖ- моль}^{\circ}$, кислотали оксид. Mn_2O_7 кучли оксидловчи. К,издирилганда портлаш билан парчаланади. Бу модда — Mn етти валентлидир.

Марганец оксидлари фак,ат юк,ори температуралардагина водород таъсирида марганецга кадар кайтарилади.

Марганец оксидлари гидратларининг кислотали хоссалари $Mn(OH)_2 - MnO(OH) - MnO_3 \cdot 2H_2O - H_3MnO_4 - HMnO_4$ каторида чапдан уншта томон кучайиб боради.

Марганец(III) оксид $Mn^{\wedge}O_3$ табиатда браунит минерали ва манганит $Mn_2O_3 - H^{\circ}O$ \олида учрайди. MnO^{\wedge} $500 - 900^{\circ}C$ да Mn_2O_3 га айланади.

Марганец(III) оксид $MnO(OH)$ таркибига эга. Mn_2O^{\wedge} хам $1000^{\circ}C$ га яқин температурада MnO_3 дан ?^осил булади.

Марганец оксидлари орасида Mn_2O^{\wedge} жуда барк,арор модда, уни манганит кислота $H^{\wedge}MnO^{\wedge}$ нинг марганецли тузи $Mn^{\wedge}SMnO^{\wedge}$ деб к,араш керак. Марганецнинг бошк,а оксидлари к^здирилганда, улар узига кислород кушиб олиб ёки узидан кислород йукотиб Mn_2O^{\wedge} га айланади.

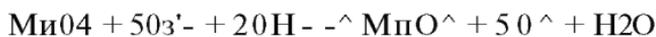
Марганец(III) тузларининг ишк,орли эритмаларига \атто ^аво таъсир этганида марганец(IV) оксид гидрати чукади:



Марганец(IV) оксид ^зидан осонлик билан кислород бериб, Mn_2O_4 га ёки Mn_2O_3 га утиши сабабли купинча оксидловчи сифатида ишлатилади. Сргъваник элементларда марганец(IV) оксид деполяризатор сифатида ишлатилади.

Беш валентли марганец бирикмалари. Манганатлар У. Концентрланган ишк,орий мухитда натрий перманганат-

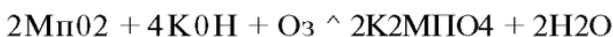
ни сульфитлар ёки йодидлар билан қайтариш орқали қўж тусли $\text{BaZMnO}^{\wedge}-\text{ЮН}^{\wedge}\text{O}$ олиш мумкин:



MnO^{\wedge} ни $\text{Mn}^{\wedge}\text{O}$ ва нитритлар билан қушиб қиздирилганда ҳам беш валентли марганец бирикмаларининг O^{\wedge} осил булиши кузатилади.

Олти валентли марганец бирикмалари. Манганатлар(U1). Олти валентли марганец, манганат кислота тузлари $\text{Mn}^{\wedge}-\text{MnO}^{\wedge}$ *олит* мавжуд. Манганат кислотанинг узи ҳам, унинг ангидриди ҳам эркин ҳолатда олинган эмас.

Манганатлар марганец оксидларини ишқор билан ксилород ёки бошқа оксидловчи иштирокида қиздириш натижасида ҳосил бўлади;

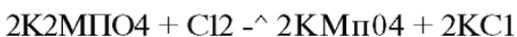


KMnO^{\wedge} ишқорий муҳитда ёки сувда эритилганда яшил тусли эритма ҳосил қилади. Лекин нейтрал ва кислотали муҳитда диспропорцияга учрайди:



Калий манганат $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилганда парчаланadi.

Металл манганатлардан BaMnO^{\wedge} сувда эримайдиган яшил бўёқ, сифатида ишлатилади. $\text{Na}^{\wedge}\text{MnO}^{\wedge}$ рудадан олтинни ажратиш олишда, турли оксидлаш жараёнларида қулланилади. KMnO_4 дан техникада KMnO^{\wedge} олинади. Манганатлар оксидловчилар таъсирида перманганатларга утади:

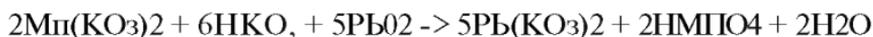


Перманганат кислота HMnO^{\wedge} , ангидриди $\text{Mn}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}$ калий перманганат қуқунига концентранган сульфат кислота таъсир этириш йули билан ҳосил қилинади:



Перманганат кислота ва унинг тузлари. $\text{Mn}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}$ сувда эриганда перманганат кислота HMnO^{\wedge} ҳосил бўлади. Перманганат кислота жуда қучли кислота бўлиб, факат суюлтирилган (20% гача) эритмаларда мавжуд (0,1 н эритмада $\alpha = 93\%$). Унинг узи ҳам, тузлари ҳам бинафша тусли бўлади.

Перманганат кислота икки валентли марганец тузларига кислотали муҳитда $\text{R}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}$ таъсир этирилганда ҳам ҳосил бўлади:



Техникада манганат эритмаларини электролиз килиб иерманганатлар олинади.

Калий перманганат сувсиз холатда ромбик системада кристалланади. Унинг зичлиги $\rho = 2,7 \text{ г} \cdot \text{см}^3$; 20°C да 100 г сувда $6,3 \text{ г}$ KMnO_4 эрийди; калий перманганатни киздира борилса, у 200°C га яқин хароратда парчаланади:



KMnO_4 билан BaSO_4 ва KClO_4 изоморфдир.

Натрий перманганат $\text{KMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ таркибли гидрат ҳосил қилади. У сувда яхши эрийди ва ҳавода нам тортиб ёйилиб кетади.

Перманганатлар, айниқса KMnO_4 оксидловчи ва дезинфекцияловчи воситалар сифатида ишлатилади. Калий перманганат эритмаси аналитик кимёда темир(II) тузларини, йодид, нитрит ва хоказоларни аниқлаш учун қулланади. KMnO_4 эритмаси қумуш катализатори иштирокидаги газсимон водородни оксидлайди.

Марганецнинг икки хил сульфиди бор;

1. Марганец дисульфид MnS — жигар рангли қаттиқ модда бўлиб, унинг зичлиги $\rho = 3,46 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ У одатдаги шароитда барқарор, лекин қиздирилганда Mn билан олтин-гургуртга ажралади.

2. Марганец сульфид MnS_2 — қорғоқ; рангли қаттиқ жисм бўлиб, унинг зичлиги $\rho = 3,99 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ У ош тузи шаклида кристалланади. У икки валентли марганец тузларига MnSO_4 иштирокида H_2S юбориш йули билан олинади.

Марганецнинг 6 та барқарор ва 2 та беқарор галогенидлари маълум; барқарорлари: MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 , MnF_2 , Mn_2F_7 , Mn_2Cl_7 лар ва беқарорлари: MnCl ва MnCl_3 лардир. Марганецнинг $\text{MnCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnBr}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnI}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ таркибли кристаллгидратлари олинган.

Икки валентли марганец галогенидлари сувда яхши эрийди, фақат MnF_2 сувда оз эрийди. MnCl_3 ва MnCl_4 бирикмаларининг мавжудлиги шу вақтга қадар аниқ эмас. Лекин уларнинг комплекс бирикмалари, масалан, K_2MnCl_5 ва K_3MnF_6 олинган.

Икки валентли марганецнинг сувда яхши эрийдиган тузлари қаторига $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ва шу қабил ар қиради.

Марганец(II) карбонат $MnCO_3$ сувда эримайди. $MnCO_3$ кальций карбонат $CaCO_3$ билан изоморфдир. Худши кальций каби $MnCO_3$ CO_2 иштирокида сувда эриб $Mn(HCO_3)_2$ га айланади.

Марганец(II) сульфатнинг сульфат кислотали эритмасига перманганат таъсир этириб марганец(IV) сульфат $Mn(80^2)$ олинган. Бир ва уч валентли марганец бирикмаларидан комплекслар Mn^{2+} билан Mn^{4+} да бу валентлик Mn^{2+} лар барқарорланади. Масалан, $K_2[Mn(SO_4)_2]$ ни электролитик кайтариш ёки алюминий ёрдамида кайтариш орқали бир валентли марганецнинг комплекс бирикмаси $K_3[Mn(SO_4)_3]$ килинган.

Сувда ёмон эрийдиган марганец(II) цианид $Mn(CN)_2$, га ортикча микдорда $K_2C_2O_4$ қўшиб натижасида $K_2Mn(CN)_6$ олинган.

Бу модда барқарор эмас, тезда оксидланиб уч валентли марганецнинг гексацианиди $K_4[Mn(CN)_6]$ га айланади.

Ишлатилиши. Олинандиган марганецнинг 90% и юк,ори сифатли пулатлар тайёрлаш учун сарфланади. Марганецли пулат ни(Mn); оятда каттик; ва чидамли булади. Бундай пулатдан машиналар учун зир Mn лар тайёрланади. Марганец жуда кўп электротехник қотишмалар таркибига ҳам киради. Масалан, манганин номли қотишма таркибида 13% Mn , 2% Ni ва 85% Si булади. Бу қотишманинг электр утказувчанлиги температура ошганда жуда кам узгаради. Шунинг учун бу қотишма реостат ва улчов асбоблари тайёрлашда ишлатилади. Икки валентли марганец тузлари матоларни буяшда, керамика буюк, олишда ва бошқа соҳаларда қулланилади. Марганец(II) бирикмалари қишлоқ; хужалигида микрогут сифатида ишлатилади.

XII.5.3. Рений-Ке ва технеций —Тс

43- ва 75- элементларнинг мавжудлигини 1871 йилда Д.И. Менделеев олдиндан башорат этган. Бирини «Эка-марганец», иккинчисини «Дви-марганец» деб атаган 75- элементни топиш мак.садида В. Ноддак ҳамда И.Ноддак 1925 йилда 1600 дан ортик, минерал ва тоғ жинсларини текшириб платина гуруҳ;часи металлари рудаларида ва колумбитда борлигини кашф этдилар. Унга рений номи берилди.

43-элементни 1937 йилда Сегре молибден ядроларини дейтронлар билан бомбардимон қилиш орқали сунбий

усулда олишга муваффақ. булди; унга «технеций» номи берилди. Содир б^улан ядро реакцияси:



Хозирги вақтда технеций олиш учун манба сифатида ядро реакторларида уранинг емирилиш маҳсулотларидан фойдаланилади. Хозирги вақтда Ерда ⁹⁹Tc нинг микдори Ке микдоридан к^п булса керак.

Технеций узининг кимёвий хоссалари жих^атидан ренийга купрок. ва марганецга камрок. ухшайди. Технеций уз бирикмаларида 2, 4, 6 ва 7 валентли булади. Айник.са, етти валентли технеций бирикмалари батафсил урганилган. Масалан, Тср⁺ кучли кислота хоссаларини намоён қилади. Пертехнат-ион ТсОд худди перренат-ион Ке04 ва перманганат-ион Мп04 лар каби **металл пертехнатлар** ҳосил қилади. Масалан, калий пертехнат КТсО⁺ кучли оксидловчи хоссаларга эга булган туз. Унинг сувдаги эритмаси пушти ранглидир.

Пертехнат эритмаларига қайтарувчилар (8пС12, НС1+2п ва бошқ.алар) таъсир эттириб, технецийни пастрок валентли ва хатто эркин ^олатга утказиши мумкин.

Пертехнатларнинг ажойиб бир хусусияти маълум булди: агар металлни коррозияловчи бирор му^итга пертехнат киритилса, коррозия кескин секинлашар экан.

Технеций сульфид 1100 °С да водород окимида қайтарилса, технеций метали \осил булади. У худди ренийни-кига ухшаш тузилишга эга булган кристалл панжара ҳосил қдди, —262 °С да унинг электр токини ^атказишга қаршилиги йуқолади.

Технеций зар сувида ва HNO₃+H⁺ да эрийди; технецийга кислород окими юборилса, у оксидланиб Тс⁺О, га утади.

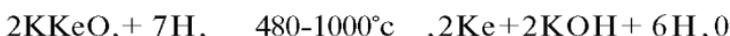
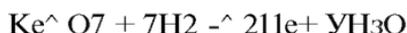
Технецийнинг учта оксиди мавжуд:

1. ТсО⁺ кора рангли каттик модда, унинг зичлиги (1=6,9 г-см-^а АН? = -431 кЖ• моль"-',
2. ТсО₃ — унинг учун ДН? = -597,7 кЖ • моль'',
3. Тс⁺О,— яшил-жигар рангли, 1^о = 199°С, ЛН? = -1113 кЖ'моль-', *

Олиниши ва хоссалари. Рений них.оятда таркок элемент булиб, табиатда қушинча молибден, вольфрам, ниобий,

тантал, платина рудаларида, шунингдек, мис рудаларида ҳам учрайди. Яқинда унинг SiKеЗ^{\wedge} таркибли жезказганит номли минерали топилган.

Тоза рений олиш учун унинг оксидларини ёки калий ва аммоний перренатни $400\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ да водород билан қайтарилади:



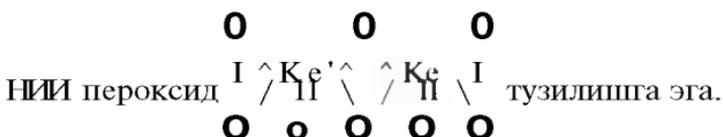
Иккинчи реакция билан олинган ренийда калий қушимчаси борлиги туфайли учинчи реакция билан рений олиш мақсадга мувофиқдир.

Калий перренатнинг сувдаги эритмасини электролиз қилиб ҳам рений олинади.

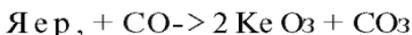
Тоза ҳолатдаги рений худди платина каби оқ, тусли бўлади. Рений одатдаги шароитда ҳаво, сув ва суюлтирилган кислота таъсирида узгармайди; қиздирилганда эса кислород, олтингугурт ва галогенлар билан бирикади; рений водород ни адсорблайди.

Рений концентрланган хлорид, фторид ва сульфат кислоталарда аста-секин эрийди. Агар ренийни ҳамроҳида ёки бошқа оксидловчи моддалар иштирокида ишқорлар билан қиздириб суюқлантирилса, перренат кислота тузлари ҳосил бўлади. Рений уз бирикмаларида I, 2, 3, 4, 5, 6, 7 валентли бўлади.

Ренийнинг учта оксиди, битта сувли оксиди ва 1 та пероксиди бор: КеO^{\wedge} қора тусли каттик. модда бўлиб, $\Delta\text{H}_f = -432,6 \text{ кЖ-моль}^{-1}$; КеO_3 — қизил ва кук тусли каттик модда бўлиб, икки хил шакл узгаришига эга; $\text{Ке}^{\wedge}\text{O}$ — сарик тусли кристалл модда, $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ да суюкланади, $\text{Ке}^{\wedge}\text{Oд} \cdot \text{H}^{\wedge}\text{O}$ қора тусли каттик модда. $\text{Ке}^{\wedge}\text{O}$ - перренат кислота НКеO^{\wedge} нинг ангидриддир. Бу кислота эркин ҳолатда мавжуд эмас, у фақат сувдаги эритмада маълум; $\text{Ке}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}$ - ре-



Технеций ва ренийни кислород окимида киздирилса, бирданига уларнинг юкори оксидлари хосил булади; уларнинг паст валентли кларга мувофик келадиган оксидлари-ни тайёрлаш учун бавосита йуллардан фойдаланилади. Масалан, CeO , ни CO иштирокида аста-секин киздирилса, кайтарилиш натижасида CeO_2 хосил килиш мумкин:



Агар CeO_2 ни вакуумда киздирилса, у диспропорцияга учрайди натижада CeO хосил булади:



(Бу реакция CeO_2 нинг баркарорлиги пастлигидан далолат беради).

Перренат ангидрид CeO га мувофик келадиган кислота H_2CeO_4 перренат кислота деб аталади. Унинг сувдаги эритмаси рангсиз.

Перренат кислота тузларидан энг му\имлари калий перренат K_2CeO_4 ва аммоний перренат NH_4CeO_4 дир; улар сувда эрувчан моддалардир.

Аммоний перренатни вакуумда киздириш оркали CeO_2 хосил килиш мумкин:



Агар CeO га ишкор кушиб суюклантирилса, турт валентли тузлари хосил булади:



1 ва 2 валентли рений бирикмалари факат кучли кайтарувчилар иштирокида олиниши мумкин. Улар ни\оятда бекарор бирикмалардир.

Ренийнинг CeP , CeP° ва CeP , таркибли фторидлари рений металига фтор таъсир эттириб олинади. CeP ни водород билан кайтариб CeP хосил килинади. CeCl_5 рений металига хлор таъсир эттириб олинади. Бу модда осонгина ажралиб рений (III) хлоридга утади. Рений (III) хлорид CeCl_3 таркибга эга.

Рений бир нечта оксигалогениз хосил килади. Масалан, CeOP_3 , $\text{CeO}^{\circ}\text{P}_3$, CeO_3Cl , CeO_3Br , CeOCl_2 , CeOP°

Рений \ар кандай валентли х\олада хам комплекс бирикмалар хосил килади.

Ренийнинг иккита сульфиди маълум: рений(УІІ) сульфид $\text{Ke}^{\wedge 3}$, ва рений (ІV) сульфид $\text{Ke}3^{\wedge}$ қора тусли каттик моддалардир, $\text{Ke}3^{\wedge}$ нинг зичлиги $\rho = 5,51 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Етти валентли ренийнинг бирикмалари, масалан, $\text{Ke}^{\wedge 6}$, HKeO^{\wedge} , KKeO^{\wedge} ва бошқалар, оксидловчи хоссалар намоён қилмайди (марганецдан фарқ).

Ишлатилиши. Рений электротехникада, кимё технологияси, вакуум техника ва бошқа соҳаларда ишлатилади. Вольфрамга озгина рений қушиб олинган қотишмадан Электр лампа толалари тайёрланса, бундай лампалар қуқ вақт ишлатилганида «куймайди». Рений ва унинг қотишмаларидан тайёрланган контактлардан юқори температурали ҳамда юқори намлик шароитида фойдаланилади. Таркибида рений булган катализаторлар органик моддаларни дегидратлаш реакциясида қўлланилади.

Юқориди айтиб утилганидек, технеций ва рений узларининг энг барқарор бирикмаларида асосан +7 га тенг булган оксидланиш даражасига эга. Уларнинг бундай оксидланиш даражасига мувофиқ; келадиган гидроксидларининг умумий формуласи $\text{H}\text{ЭO}^{\wedge}$ дир. Бу гидрооксидларнинг кислоталик ва оксидловчилик қобилияти $\text{HMnO}^{\wedge} - \text{HTcO}^{\wedge} - \text{HKeO}^{\wedge}$ қаторида чақдан унга утган сари қамайиб боради.

XII.5.4. Марганец, технеций ва ренийнинг комплекс бирикмалари

Марганец комплекс бирикмалар ҳосил қилишга мойил элементлар жумласига қиради; у комплекс бирикмалар 40сил қилганида оддий моддаларида беқарор булган валентлик ҳолатлари барқарорлашади. Масалан, унинг +1 га тенг оксидланиш даражасига мувофиқ келадиган комплекс бирикмаси калий гексацианоманганат(І) $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})^{\wedge}$ бироз барқарор модда ҳисобланади. Марганецнинг икки валентли тузлари (MnCO , ва $\text{Mn}_2(\text{PO}_4)_2$ дан бошқалари) эритмалардан кристаллгидратлар ҳолида кристалланади. Мисол тариқасида $\text{Mn}(\text{KOH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{UH}_2\text{O}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3 - 3\text{H}_2\text{O}$ ларни келтириш мумкин. Бу ҳодиса унда икки валентли комплекслар ҳосил қилиш қобилияти мавжудлигини курсатади $\text{Mn}(\text{II})$ нинг цианидли, хлоридли комплексларидан ташқари унинг этилендиаминтетраацетатли $[\text{Mn}(\text{ЭДТА})\text{pGM}_2$, сульфатли ва бошқа комплекс бирикмалари мавжуд.

Ке₂(СО)₃,, ларнинг суяк^аниш температураларини келтирамиз:

Кластерлар	Мп^ССО) ₃ ,,,	ТСзССО)^	Ке ₂ (СО) ₃ ,,
I	155	160	177

Бу моддалар молекуляр структурага эга. Уларга хос структура тузилиш ХИ.3-расмда келтирилган. Улар осон бугланиш (сублимация) хоссасини намоён к^ади, молекулада кимёвий борланиш донор-акцептор механизм асосида шакланган. Улар хосил булишида электрон жуфтлар лигандлардан металл атомларига кучади (5-борланишлар хосил булади). Шунингдек, электрон жуфтлар металл атомларидан лигандларга кучади. Датив л-богланишлар хосил булишида металл атомлари электрон жуфтлар донори, лигандлар электрон жуфтлари акцептори сифатида катнашади. Демак, бу }^ода **датив узаро таъсир** содир булади.

ХП.6. УШБ ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

VIII группа нодир газлар (Не, Ёе, Аг, Кг, Хе, Кп) ва ёнаки группача элементлари (Ре, Со, N1 ва платина металлар) дан иборат. Ре, Со, N1 ни «**темир триадаси металлари**» деб юритилади.

Нодир газларнинг электрон конфигурациялари куйидагича:

Гелий: ^Не Б^ (бу элементни л-элементлар жумласига киритилади, колганлари /)-элементлардир).

Неон: „Ке 15225^2/

Аргон: |^Аг иПзЧр^БвЧр" (ёки КБ 35^3/)

Криптон: збКг Б^Г^Г/З^^3/Зй?'^^^^

Ксенон: 54X0 |зПз'21^Бз"Бр^Бс1'Ч5Ч1^Аа">55'5|^

Радон: з^Кп |8Ч8'2р("Б5нр^Ба'ЧзЧрЧ(1^^5|8^5I^А^^^5(|^^'68'6р^ ёки КБМН 4/^5525/5^о66^6;?'

Х11.6.1. Темир триадаси металлари

Бу элементларнинг валент электрон конфигурацияси Х11.12-жадвалда келтирилган. Бу элементларда биз ажойиб х^одисани учратамиз:

- 1) кобальт ва никель атомларида валент электронлар сони группа ракамидан ортик. (Со да 9 та, N1 да 10 та);
- 2) бу элементлар узларининг ҳеч бир бирикмасида 8 га тенг оксидланиш даража намоён килмайди;

3) уч элементдан иборат горизонтал туркум VIII ёнаки группанинг битга каторига жойлашган. Бунинг сабаби шундаки, бу группачада горизонтал ухшашлик них^оятда кучли ифодаланган. Бу элементларда 3[^]-орбиталнинг кайносимметриклиги \ам узининг ифодасини топган. Бу элементлар кайносимметрик элементлардир.

Куйидаги Х11.12-жадвалда темир триадаси металлари-нинг баъзи хоссалари келтирилган:

X\|. \2-жадвая

Хоссалари	Re	Co	Ni
Электронлар конфигурацияси	[Ar]3 [^] 4.52	[Ar]3сГ452	
Атом радиуси, нм	0,126	0,125	0,124
Э* ион радиуси, нм	0,084	0,078	0,074
Э* ион радиуси, нм	0,067	0,064	0,062
Ер пуслорида тарқалганлиги (масса %)	5,1	310- [^]	8-10- [^]
I., эВ	7,89	7,87	7,63
НЭМ	18	19	19
I , °С	1536	1493	1453
суюқд. + °С	2870	2960	2900
у [^] эритма / ^ / ^	-0,441	-0,277	-0,255
Зичлиги, й, гсм [~]	7,87	8,84	8,91

Юк,оридаги жадвал Re, Co, Ni ларнинг бир-бирига них^оятда ухшашлигини курсатади. Бу элементларнинг атомларидаги 3[^]-электронлар ядро билан анча мах[^]кам боғланган. Шу сабабли бу элементларда +3 дан юк,ори оксидланиш даражалар нотургундир. Бу элементларнинг узига хос оксидланиш даражалари +2 ва +3 га тенг. Темирда +3 га тенг оксидланиш х,олат -Б2 га нисбатан озгина муста)[^]кам, чунки оксидланиш даражаси +3 булишлиги учун фак.ат битта й?⁻электрон керак; бунда 1 та о[']-электрон ва 2 та 5-электрон чик?1б кетса [КГ]3ЙР45", ЯБНИ й?[^]-конфигурация номли них.о[^]ятда барк.арор ?[^]олат юзага чик[^]ади. Кобальтда +2 ва +3 оксидланиш даражалар баравар дя[']вватта эга, лекин Ni да +2 оксидланиш даража +3 га нисбатан го[^]ят муста)[^]кам. Кучли оксидловчилар таъсирида темир +6 га тенг оксид-

ланиш даража намоён кила олади. Бу уч элемент **карбониллар** ХСНІ килишга қобил; карбонилларда бу элементларнинг оксидланиш даражаси 0 га тенг булади.

Ер пуслгоида тарқалганлиги. Темир Ерда тарқалиш жщатидан кислород, кремний ва алюминийдан кейинда туради. Темир Ерда тугма *old,a* деярлик учрамайди; унинг асосий рудалари: **магнетит** Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) ёки **Гематит** Fe_2O_3 , **пирит** FeS_2 , **арсенопирит** $FeAs_2S_3$. Кобальт ва никелнинг энг мушм минераллари **кобальтин** $CoAs_2$, **кобальт яттирори** $Co_3As_4S_{13}$, **миллерит** Ni_3S_2 , **мишьякли никель яттирога** $K_2Ni_2S_5$, $Co_3As_2S_7$ ва бошқалар.

Олиниши. Лабораторияда темирни олиш учун унинг оксидини водород билан қайтарилади:

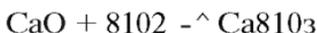


Х11.6.2. Домна жараёни

Темир рудаларидан домна жараёни орқали чуян олинади. Бу жараёнда темирнинг кислородли рудалари эркин темирга қайтарилади. Хосил булган темир таркибидаги кераксиз қушимчалардан (фосфор ва олтингугуртдан) озод булиши билан бирга ортикча углеродни узига қушиб олади. Домна иечида асосан икки жараён содир булади:

1. Руданинг кумир ёки кокс билан қайтарилиши ва

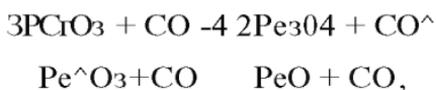
2. Бекорчи жинсларни осон суюбутанувчан бирикмалар (шлаклар) таркибига аждралиб чиқилиш жараёнлари содир булади. Домна печига руда ва кокс билан бирга **флюс** (CaO ва SiO_2) қўсам солинади. Бекорчи жинслар (силикатлар) юқори температурада, CaO ва SiO_2 нинг парчаланишидан қосил булган CaO билан реакцияга киришиб осон суюқланадиган бирикма (**шлак**)га айланади:



Суюқ шлак домна печининг пастки қисми орқали чиқариб ташланади. Домна печи бир неча йил давомида бетухтов ишлайди.

Хозирги замой домнасининг буйи 30 метрга, энг кенг жойининг диаметри 7,5 метрга етади; домнанинг ич томони утга чидамли силикат РИШП билан қопланган булади. Домнанинг сиртки томонидан пулат қарқас тортилади. Руда, кокс ва CaO ва SiO_2 нинг **шихта** деб аталадиган аралаш-

маси печнинг юк,ори к,исмидан домнага агдарилади. Печнинг пастки к,исмидан иссик.)аво ёки жараённи тезлаштириш учун кислород берилади. Кумир ёниб: $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ мувозанат тенгламаси натижасида углерод(II) оксид)осил булади. Темир(II) оксид 400 °C дан бошлаб CO таъсирида к,айтарилади:



500 °C дан юк,орида темирнинг Fe_3O_4 ва FeO таркибли оксидлари темирга кадар к,айтарилади. Домнанинг юк,ори хароратли к,исмида (900 °C да) FeO углерод билан реакцияга киришади:



Шу к,исмда шихта таркибидаги кальций карбонат ва темир карбонат ҳам парчаланиб, шлак)осил була бошлайди. Домна печнинг энг кенг жойида температура 1000°C дан юк,ори булади. Бу температурада темир суюк^ана бошлайди ва узига углеродни кушиб олиб чуянга айланади. Унинг таркибида 2—4% углерод, 0,2—2,5% фосфор, 0,6—4% кремний, 0,2% га кадар олтингургурт булади. Чуян домна печнинг пастки к,исмидан махсус колипларга куйилади ва шу к,олипларда котади.

Таркибида C, P, S, Mn ларнинг микдори купрок, булган чуян жуда катта махсус идишларга куйилади ва пулат ёки темир тайёрлаш учун юборилади. Машинасозлик деталлари, станокларнинг ускуналари ва шу каби бошқа буюмлар учун мулжалланган **куйма пулат**да C, S, Mn, P ларнинг микдори камрок, булиши керак.

Суюк. чуян тез совитилса, **ок; чуян**)осил булади, чунки киска вақт ичида чуян таркибидаги **цементит** Fe_3C парчаланмай к,олади. Ок. чуян жуда каттик,, лекин мурт булади. Агар суюк^антирилган чуян секин совутилса, **кулранг чуян** ХСИИ булади.

Чуяндан пулат олиш. Чуяндан пулат олишнинг турли усуллари мавжуд. Улар: Бессемер ёки Томас усули ва Мартен-Сименс усулидир.

Бессемер усулида чуяндан пулат олиш учун махсус конверторга жойланган суюк. чуян орқали)аво ёки кислород

билан бойитилган шаклини утказилади. Конверторнинг ичи силикат гиштлар билан копланган булади. Конвертор 20 минутча ишлаганидан кейин ундаги суюк металлни куйма қилишларга ағдарилади. Агар чуян таркибида анча микдорда фосфор булса, бу фосфор Томас усули ёрдамида йукотилади. Бунинг учун конверторнинг ички қопламаси доломитдан қилинади ва чуянни суюкутангириш жараёнида яна 15—20% оқ қушилади. Углерод ёниб булгандан кейин фосфор ёниб P₂O₅ га айланади. P₂O₅ конверторнинг қоиламасидаги оқ билан бирикиб томас-шлакка айланади.

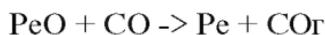
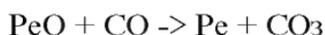
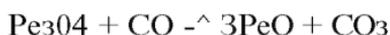
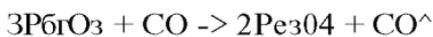
Мартен-Сименс усулида утхонали ич қулланилиб, унинг ичида суюк, металл устида генератор газ ёниб туради. Печга ортикрок, микдорда қислород берилади, чуңки чуяндаги углерод, кремний ва фосфорни оксидлаш учун қислород зарур булади. Реакциялар махсус регенераторларда олиб борилади.

Юк,ори сифатли махсус пулатлар ҳосил қилиш учун Электр печлар (электр ёйли печ ва индукцион печ) дан фойдаланилади.

Тоза темир ҳосил қилиш учун пентакарбонил Fe₅CO₁₀ ни ҳавосиз шароитда 140 °C дан юк,ори шартларида қиздирилади, ёки FeCl₂ эритмасини 30 °C да электролиз қилишдан фойдаланилади.

Қумир ёнғанида CO ҳосил булади (C + CO₂ → 2CO). Темир оксидлари CO ва C таъсирида қайтарилади.

Домна печида содир буладиган жараёнларнинг босқичлари:



Темир домнанинг пастрок; ва иссикрок; қисми — **распарга** тушишида қумир (углерод)га тўйинади. Натихада чуян ҳосил бўлади. Чуян эриб, домнанинг паст қисмига тушади, шлаклар эса — суюқ ҳолатда чуяннинг юк,ори қисмига қутарилади, улар чуянни оксидланишдан сақлайди. Домна печи улуксиз ишлайди. Агар домнага қислородга

бойитилган ҳаво юборилса, чуян ҳосил булиши куп маро-габа тезлашади ва жараёни бажариш енгиллашади. Чуян таркибида 90—93% темир ва 2—4% углерод булади. Пулат таркибида 0,3—1,7% углерод булади. Тоза юмшок, темир таркибида эса углерод микдори 0,3% дан кам булади. Ок чуянда углероднинг аммаси цементит РвЗС шаклида булади, бундай чуян мурт, шу сабабли кам ишлатилади. Ундан асосан пулат тайёрланади. Кул ранг чуянда цементит урнида фафит булади. Кулранг чуян машиналар, станоклар ва механизмлар тайёрлашда кенг ишлатилади. Чуяндан пулат олинади. Бунинг учун чуянда булган кушимчаларни (фосфор, олтингугурт ва \wedge оказоларни) оксидлаш усулларидан фойдаланилади. МДХ да мартен ва Бессемер (конвертор) усуллари кулланилади. Эндиликда чуяни эритиш учун электр печлардан фойдаланилади. Чуян болга билан урганда яссиланмайди, унда пластик деформация содир булмайди, лекин куйма буюмлар тайёрлашда чуян жуда ҳам кул келади. Чуян пулатдан анча арзон. Чуянда углерод микдори 2,1% дан ортик булиши мумкин (4% гача).

Лигирланган пулах — бошқа металллар (\wedge У, Мп, N1, V, Сг, Мо) кушилган сифатли пулатдир.

Домнализ- металлургия ам мавжуд. У хам катта *г. ам/л*- ятга эга.

Кобальтни олиш. Бунинг учун CoO , $Co^{\wedge}O_3$, CO_3^{\wedge} ларни водород, углерод, углерод(II) оксид, метан, алюминий ва кремнийлар билан киздириб кайтарилади. Яна $Co_2(CO)^{\wedge}$ ни парчалаш, $Co_3O^{\wedge}TH^{\wedge}O$ нинг сувдаги эритмасини электролиз кл^ттиш каби жараёнлардан фойдаланилади. Купинча тоза булмаган Со олинади, уни турли усуллар (зоналар буйлаб кайта кристаллаш, юкори вакуумда киздириб суюк[^]антириш, электролиз ёрдамида рафинация килиш) билан тозаланади.

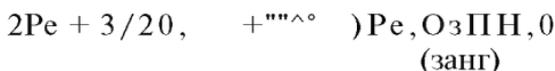
Никелни олиш. Никель олиш учун никель оксидларини водород, углерод(II) оксид, углерод, алюминий, кремний, бор ва бошқалар билан кайтарилади:



Натижада никель кукуни \wedge осил булади. Никелни электролитик усулда *ам* олиш мумкин.

ХII.6.3. Темир, кобальт ва никелнинг хоссалари

Темир, кобальт ва никель оддий модда >^олатида ку- мушсимон ок. тусли, пластик ва муста}^кам (пишик.) ме- таллардир. Мазкур металлларнинг механик хоссасига улар таркибида булган аралашмалар катта таъсир курсатади. Ре—Со—N1 каторида чапдан унга утган сари бу металллар- нинг кимёвий активлиги камая боради. Булардан никель ок- сидловчилар таъсирига к^ йин дучор буладиган металл. Те- мир курук, хавода туррун, лекин нам }(авода занглайди:



Темир сув бури билан реакцияга киришганда водород ажратиб чик^аради:



Нихоятда тоза темир зангламайди. Чунончи, Хиндистонда (Дехли як.инида) тоза темирдан ясалган буйи 10 метрли уступ бор, у 3000 йилдан ортик вақт ичида (бу ерда *икдим* рутубатли булса ҳам) зангламаган.

Кобальт ва никель сиртида оксид парда мавжуд булган- лиги сабабли улар нам х,авода зангламайди. Темир, кобальт ва никелга галогенлар кушиб к.издирилса, РеГз, СоГ^, КГГ^ лар)(осил булади. Темир, кобальт ва никеллар олтингу- гурт билан Ре8, Со8, N18 ларни х,осил к,илади. Бу суль- фидлар суюк, металлда эрийди ва металлда дарзлар >^осил к,илади. Натижада бу металлларнинг сифати ёмонлашади.

Ре28з, Ре3^, Со38^, N138^ суюк, ^олдаги металллар таъси- рида Ре8, Со8 ва N18 ларга айланадилар.

Фосфор, мишьяк, бор, углерод ва кремнийлар темир, кобальт ва никель билан бирикиб, фосфид, арсенид, бо- рид, карбид ва силицидларни >^осил к,иладилар.

ХII.6.4. Темир, кобальт ва никелнинг кислота ва ишк,орларга муносабати

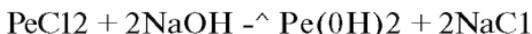
Хлорид ва суюлтирилган сульфат кислоталар бу метал- ларни оксидлаб, РеС!^, Ре80., СоС!^, Со80., N10^, N180, ларга утказади. Концентрланган нитрат ва сульфат кисло- талар ва зар суви темирни уч валентли, кобальт ва никел- ни икки валентли х.олатга утазади. Них,оятда юк,ори кон-

хенрациядаги нитрат кислота совукда бу металларни пас-жвлайди. Улар 600 °С да суюбутантирилган ишк^орлар би-шн реакцияга киришади. Лекин ишк.орларниг сувдаги эрит-4алари бу металларга таъсир этмайди.

X11.6.5. Темир, кобальт ва никелнинг кислородди бирикмалари

Улар кислород билан ЭО, Э^Оз ва ЭЗО, (ёки ЭРз'ЭО) гаркибли оксидлар х.осил килади. Энг барк.арорлари: Ре^з' СоО, N10, РеЗО, лардир. Лекин РеОз, N102111120 ва [ГоОз'пНр таркибли моддалари бек.арор.

Темир(11) гидроксидни олиш учун 2 валентли темир гузларига ишк^ор эритмаси таъсир эттирилади:



Темир(11) гидроксиди хавода оксидланиб зангга ай-аанади:



Темир(11) гидроксиди кислород, водород пероксид, клор ва натрий гипохлорит таъсиридан 5^ам оксидланиб гемир(111) гидроксидга утади.

Со(ОН)2 икки хил модификацияда мавжуд, а-Со(ОН)2— зангори чуқма, ва Р-СоСОН)^— пушти рангли чуқма. Иккаласи хам сувда оз эрийди, лекин кайнок, кон-центрланган ишкорлар ва кислоталар билан реакцияга киришади. Оксидловчилар таъсиридан Со(ОН)2 ишк.орий мух,итда СоРз-пН^О га айланади:



Аммиак билан комплекс бирикма х.осил килади:



Никель(11) гидроксид N1(011)2 «шил чуқма, у куйида-ги реакцияларга киришади:



N1(0H)2, Ре(0H)2ва Со(ОН)2 ларга Н2О2 таъсир этмай-ди, лекин улар Cl2 таъсирида оксидланади:

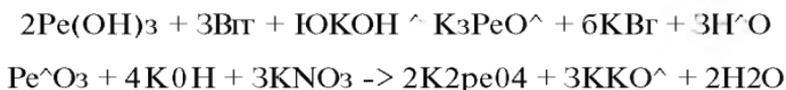


Ферритлар. Агар $\text{Fe}^{\circ}\text{O}_3$ ни сода билан к.издириб суюк; лантирилса, натрий феррит х[^]осил булади:

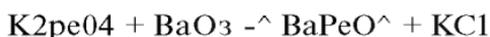


Ферритлар батамом гидролизланади:

Ферратлар. Агар $\text{Fe}^{\circ}\text{O}_3$ [ёки $\text{Fe}(\text{OH})_3$] ни ишк[^]ор ва ок сидловчилар билан к[^]издириб суюк, лантирилса эркил ?[^]олда олинмаган $\text{H}_2\text{FeO}_4^{\circ}$ нинг тузлари-ферратлар }[^]осил булади:



Улар ниҳоятда кучли оксидловчилар жумласига киради $\text{K}^{\circ}\text{FeO}_4^{\circ}$ нинг сувдаги эритмасига BaCl_2° таъсир этдирилс; иушти рангли BaFeO_4° чуқмага тушади:

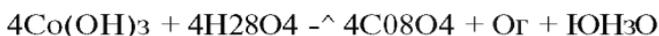


$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -и H°O ни сувсизлантириб **феррит кисло та** HFeO_4° х[^]осил к.илинган:

Co_2O_3 ва Ni_2O_3 лар к.издирилса, 265°C да CO_2 ва 30°C да H_2O хосил булади, яна к.издириш давом этирилса NiO ва CoO га айланади.

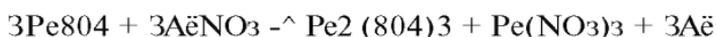
Co(II) , Ni(II) оксид ва гидроксидлар кислоталарн!

оксидлаиди $E_{\text{Co}^{\circ}/\text{Co}^{\circ}}^{\circ} = 1,81 \text{ В}$



Темир, кобальт ва никель тузлари $[\text{Fe}(\text{CН}_3)_6]^{\circ}$ — оч-яшил рангли. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — бизиш рангли, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ — тук, яшил рангли ионлардир. $\text{Fe}_3\text{O}_4^{\circ}$ (сувсиз) (олатда) — ок. тусли гигроскопик кукун. $\text{Fe}_8\text{O}_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — оч-яшил рангли туз, сульфат кислотали му) (итдагина бар-

карор, $E^{\circ} 3+ , p 2+ = 0,77 \text{ В}$ булгани учун Fe_8O_{10} яхши кайтарувчидир. Масалан:

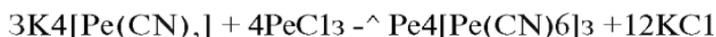


Мор тузи (N114)2804 • 6H₂O — оч-яшил кристалл модда. Унинг таркибидаги аммоний сульфат Ре804 ни оксидла-нишдан сакдаб туради.

Темир(11) цианид Ре(CN)₂ — ок. чукма. Унга мул мик,-дорда KCN кушилса, координацион тузга — К' Ре(CN)⁺ | [яъни калий гексацианотемир(11)га] айланади:

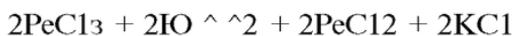


К4[Ре(CN)⁺] сувда яхши эрийдиган туз, жуда зах.арли, у кислотали мухитда тезда оксидланади. РеС1з эритма билан К41Ре(СЫ)⁺] реакцияга киришиб **берлин сирини** >^осил к,илади. Бу жараён куйидаги тенглама билан ифодаланади:



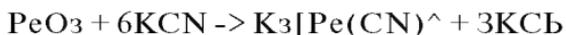
К' [Ре(CN)⁺] уч валентли темир иони учун реактив \исобланади. К4[Ре(СЫ)⁺] сувда оз эрийди. Уни концентрланган ишк.орлар билан кайнатилганда Ре(ОН)з ажралиб чи-кади.

Ре^{*} катиони баркарор, у кучсиз оксидловчилар жумласига киради. Масалан, РеС1з билан Ю уртасида куйида-ги реакция кетади:

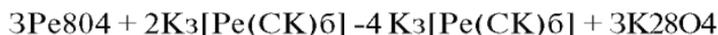


РеС1з билан КВг аралаштирилса, КВг оксидланмайди. РеС1з га К8СN эритмаси кушилса, кон каби кизил рангли Ре(8СN)з \осил булади. Ре(111) тузлари хавода баркарор, лекин эритмада гидролизланади.

Ре(III)нинг комплекс бирикмаларидан К4[Ре(CN)⁺] (кизил кон тузи) алоу1да эътиборга эга. Унинг ^осил булиш реакцияси:



Кз[Ре(СК)⁺] кизил-ковокранг тусли жуда за?!арли кри-сталл модда, сувда яхши эрийди. Агар Ре(11) тузлари эрит-масига Кз[Ре(СК)⁺] эритмаси кушилса, тук зангори тус-ли чукма — **турбуль** зангориси^ез[Ре(CN)⁺2 —]^осил булади:



Кизил КСН тузи темир(11) иони учун сифат реактиви ;исобланади.

илова: Шуни айтиб утиш керакки, Берлин сири Fe^{2+} ам, турнбуль зангориси ҳам — асда бир хил таркибга эга; Fe^{2+} ва $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионлар булган икки эритма бир-бирига кушилганида улар орасида реакция содир булади. Натижада Fe^{2+} ва $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионлар Fe^{3+} осил булади. Бу ерда комплекс бирикмаларда учрайдиган махсус изомерия ходисаси руй беради. Fe^{2+} ва Fe^{3+} лар бир-бири билан жой алмаштиради. Кейинчалик олиб борилган текширишлар бу икки комплекс туз Берлин сири

III и

ва турнбуль зангориси асда бир хил таркибга $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ га эга эканлигини курсатади. Уларни куйидаги икки формула шаклида ёзиш мумкин: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ — Берлин сири ва $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ турнбуль зангориси,

Биринчи туз гексацианотемир(11) кислота $\text{H}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ нинг Fe^{2+} ли тузи, иккинчиси — гексацианотемир(111) кислотанинг Fe^{3+} ли тузи. Уларнинг узаро таъсир этишини ионли тенглама шаклида ёзиш мумкин.

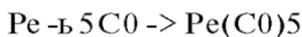


Аслида иккала модда хосил булиш реакция тенгламасини моддалар 1:1 моль нисбатда олинган деб куйидагича ёзиш керак:



Рентген нурлари билан текшириш бу фикрнинг тугрилигини тасдиқлади.

Темир, кобальт ва никеллар — координацион бирикмалар ҳосил қилишга қобил элементлардир (уларда координацион сон 6 га тенг. Никель, кобальтнинг аммиакатлари яхши урганилган). Бу металлларнинг **карбониллари**, масалан, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ куйидаги реакция ёрдамида олинади:



Карбониллар реакция актив ва заҳарли моддалар жумласига киради. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — **темир пентакарбонил** ёруглик нурини синдиради, сувда эримайди, органик эритувчиларда эрииди.

Кобальт ва темирнинг координацион бирикмалари ажойиб физиологик аҳамията эга; проф. М. И. Азизов (1913—1987) бу координацион бирикмалардан турли дозилар ва ҳайвон озукаси учун қушимчалар тайёрлаш соҳасида самарали натижаларга эришди.

Табиатда темирнинг туртта, кобальтнинг битта ва никелнинг бешта барқарор изотопи бор. Кобальт даврий системанинг ток, тартиб рақамли ($Z = 27$) элементи бўлгани учун унинг фақат битта барқарор изотопи бор.

Кобальтнинг радиоактив изотопларидан ^{60}Co алоҳида аҳамиятга эга. Унинг ярим емирилиш даври 5 йил. Бу изотоп узидан у-нурлар чиқариши туфайли металлларнинг у-дефектоскопиясида ва тиббиётда ишлатилади.

Темирнинг радиоактив изотопи ^{60}Fe (ярим емирилиш даври 45,1 кун) домна, машина деталларининг ейилишини текширишда ишлатилади.

Темир, кобальт ва никель бир-бирига жуда ухшаш элементлардир. Уларнинг уччаласи ҳам кул ранг металл бўлиб, рангдор ионли бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг кислород билан ҳосил қилган бирикмаларининг барқарорлиги $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ каторида чапдан унга томон бир оз камайиб боради. Буларнинг уччаласи ҳам олтингугурт билан барқарор бирикмалар ҳосил қилади. Уларнинг турли координацион бирикмалари маълум.

$\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ каторида чапдан унга утганда $3d$ -орбитал электронлар билан тулиб борган сари s -электронлар купрок жуфтлашади (Fe да 1 жуфт, кобальтда 2 жуфт ва никелда 3 жуфт). Шунга кура, элементнинг оксидланиш даражаси $\text{Fe}-\text{Co}-\text{Ni}$ каторида камаяди; темирда оксидланиш даражасининг максимал қиймати $+6$ га, кобальтда фақат -3 га, никелда эса асосан $+2$ (ва баъзан $+3$) га қадар бўлади. Co ва Ni нинг $+4$ оксидланиш даражалари ҳолатлари нисбатан бекбарор. Координацион бирикмаларда бу элементларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

Бу элементларни стандарт электрод потенциалларининг манфий қийматлари темирдан никелга утганда камаяди, Fe^{3+} ва Fe^{2+} , Co^{3+} ва Co^{2+} , Ni^{2+} ва Ni^{3+} жуфтларининг стандарт оксидланиш потенциаллари мусбат қийматларга эга:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,77 \text{ В}$$

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = +0,44 \text{ В} \quad E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = +1,82 \text{ В} \quad E^{\circ}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = +0,25 \text{ В}$$

Шунга кура, Fe(II) бирикмалари осонлик билан Fe(III) бирикмаларига ўтади. Ni(II) бирикмалари фақат кучли оксидловчилар таъсирида Ni(III) бирикмаларига айлана-

ди, кобальт, асосан, координацион бирикмаларда +3 га тенг оксидланиш даражасини намоён қилади.

Суюбутаптирилган темир, кобальт ва никелда водород эрийди. Уларнинг таркибини бек.арор хусусиятга эга булган моддалар FeH_3 , FeH^+ формулалари билан ифодалаш мумкин. Водороднинг эрувчанлиги температура узгариши билан кескин узгаради. Темир, кобальт ва никелда эриган водород бу металларнинг техник хоссаларига салбий таъсир курсатади. Темирнинг гидридларини хосил қилиш учун $FeCl_3$ ва $FeCl^+$ ларнинг эфирдаги эритмаларига фенилмагний бромид таъсир эттирилади. Кобальт ва никель гидридлари CoH^+ , $H^+ \text{ хдм худди шундай } \text{ }^{\wedge}$ осил қ;илинади.

Темир FeO , $Fe^{\wedge}O_3$, FeO^{\wedge} оксидларини х.осил қилади. Одатдаги шароитда $Fe^{\wedge}O_3$ ни[^]оятда бар.арор модда, к.издирилганда $Fe^{\wedge}O^{\wedge}$ га, юк.ори температурада FeO га айланади.

Кобальт ва никелнинг кислород билан оксидланиш тезлиги темирникидан кичик, улар ёнганда $[CoO]$ ва NiO [^]осил булади. Кобальтнинг CoO , Co_2O_3 , $CoO^{\wedge}xH_2O$, Co_3O_4 оксидлари маълум; булардан энг бар.арори CoO дир.

Никелнинг ҳам худди кобальт оксидлари каби [^]осилалари бор. $Ni^{\wedge}O_3$ ни 300—400 °С к;адар к[^]издирилганда парчаланиб аввал, Ni_3O^{\wedge} га, сунфа NiO га айланади. $Ni^{\wedge}O_3$ ва $Ni(OH)_3$ кучли оксидловчи булганлиги учун ишкорли аккумуляторларда ишлатилади. Аккумулятор зарядланганда унинг анодида $Ni(OH)_3$ [^]осил булади; аккумулятор ишлаган (разрядланиш) вак.тида $Ni(OH)_3$ қайтарилиб $Ni(OH)^{\wedge}$ га айланади:



Аккумулятор зарядланаётганда охирги реакция тескари йуналишда боради.

Бу аккумуляторда манфий электрод (анод) сифатида тиризланган темир кукуни, мусбат электрод (катод) сифатида эса никель гидроксид хизмат қ;илади. Электролит сифатида КОН нинг 30% ли эритмаси ишлатилди. Бу аккумулятор куррошинли аккумулятордан анча енгил ва чидамлидир.

Темир, кобальт ва никеллар оксидларининг [^]осил булиш иссик[^]иклари куйидаги қ;ийматларга эга:

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{\text{FeO}} &= -264,8 \text{ кЖмоль}^{-1}, & \Delta H^\circ_{\text{FeCO}_3} &= -239,3 \text{ кЖмоль}^{-1} \\ \Delta H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= -239,7 \text{ кЖмоль}^{-1}, & \Delta H^\circ_{\text{Fe}_2\text{O}_3} &= -829,2 \text{ кЖмоль}^{-1} \\ \Delta H^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4} &= -1117 \text{ кЖмоль}^{-1}, & \Delta H^\circ_{\text{Fe}_3\text{O}_4} &= -879 \text{ кЖмоль}^{-1} \end{aligned}$$

Темир, кобальт ва никель оксидлари водород таъсирида кайтарилиб, металлларга айланади.

Fe, Co ва Ni ning $\text{Me}(\text{OH})_2$ ва $\text{Me}(\text{OH})_3$ таркибли гидроксидларини ҳосил қилиш учун айни металл тузлари эритмасига ишқор ҳамда оксидловчилар таъсир қилиш керак, масалан:



Темир, кобальт ва никель гидроксидлари сувда эримайди, буларнинг ҳар қайсиси узига хос рангга эга; баъзилари амфотер хоссалари намоён қилади; масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — рангсиз модда бўлиб, асос хусусиятига $\text{Co}(\text{OH})_2$ — ишти рангли амфотер модда; $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — яшил тусли амфотер модда; $\text{Co}(\text{OH})_3$ ва $\text{Ni}(\text{OH})_3$ лар қора тусли асос хоссали моддалардир.

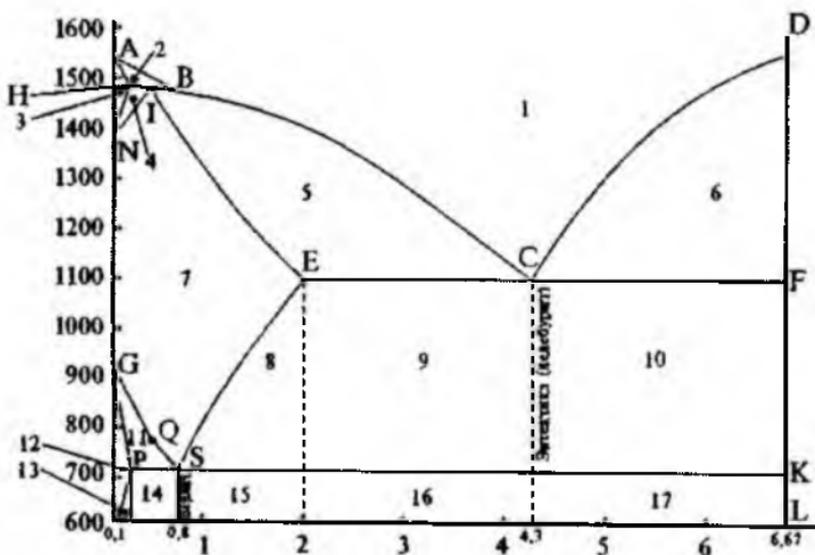
Олти валентли темир гидроксид H^+FeO^- (феррат кислота эркин ҳолда олинмаган, лекин унинг тузлари, масалан, K^+FeO^- , BaFeO^- ва CaFeO^-) олинган.

ХII.6.6. Темир, кобальт ва никель галогенидлари

Бу элементлар киздирилганда (сув бури иштирокида) галогенлар билан осон бирикади. Кобальт ва никель галогенлар билан $\text{Co}(\text{II})$ ҳамда $\text{Ni}(\text{II})$ галогенидлар ҳосил қилади; кобальт фтор билан фторид CoF_3 ҳосил қилади.

Темир, кобальт ва никель галогенидлари учувчан моддалардир. Улар сув билан кристаллгидрат ҳосил қилади, масалан, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ лар.

ХII.23-жадвалда темир, кобальт ва никель галогенидларининг формулалари, зичликлари ва ранглари келтирилган.



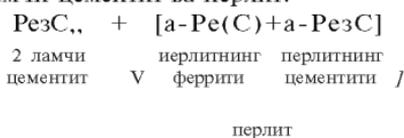
XII.5-расм. Fe — C системанинг >олаг диаграммаси.

Бу диаграммада темирга энг кучи булиб 6,7% углерод кд'шилга] олатлар келтирилган. Темирга углерод кучиб борилганда темирнин суюкланиш температураси А нук^адан В оркали С гача (4,3% С) пасайи] боради, углерод микдори ортиши билан яна О нуқта (1539°C) гач кутарилади. С нук,тадаги >олаг эвтектик цотишмага тугри келади (тарки беда 4,3% С ва 95,7% Fe). Котишмадаги углерод микдори 4,3% дан ка) булган суюк; котишма совитилганда) (осил б^лган к,отишмани углерод нинг у-темирдаги эритмаси аустенит деб аталган. Бу фаза углеро, микдори 1,7% гача давом этади, оралик,);олатларда (4,3—1,7% лар ора сида) аустенит билан ледебурит аралашмаси мавжуд. Аустенит тем пература пасайишида О ва 8 нук;талар чегарасида феррит ва пер лит аралашмасига О нук,тага як,ин со^ада р - Fe -> у - Fe, О нукгаг як^Илашган (768°C да) \олда а - Fe -> р - Fe айланади. Эвтектоид (8 нукгада) к,отишма системасида темирнинг учта полиморф а-Fe, у-Р ва §-модификациялари мавжуд (а- ва р-утишлар иссиклик эффект! билан борланмаган туфайли диаграммада акс этгирилмайди). Темир уг лерод билан сингдирилган каттиц эритмалар)^осил кдпади.

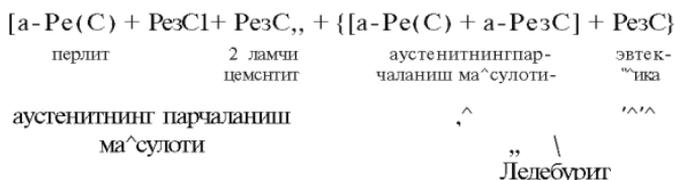
Углероднинг масса улуши тахминан 4% га етганда аустенитга це ментит (Fe₃C) аралашган эвтектика)^осил б^лади. Суюкданма совутил ганда бу фаза аустенит билан графит аралашмасидан ташкил топга) эвтектика кристалларига ажралади.

Таркибидаги углерод микдори 1,7% дан кам булган суюк; к,отишм; Котганида фацат аустенит чукади; таркибидаги углерод микдори 1,7? дан ортик, булган суюк; котишма совитилганида эса аустенит билан би] Катorda ледебурит >ам кристалланади. Пекин аустенит юкори];арорат дагина баркарор булиб котишма аста-секин совитилганида аустенит С ва 8 (-780 °C) нукталар орасида феррит ва перлит аралашмасига айла нади. (С — Р-темирнинг у-темирга айланиш нуктаси, р — а-темирнин

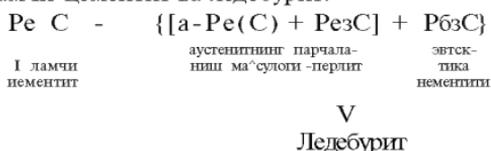
4. 8-2,0 2 ламчи цементит ва перлит:



5. 2,0-4,3 Перлит, 2 ламчи цементит ва ледебурит:



6. 4,3-6,67 1 ламчи цементит ва ледебурит:



1—4— углеродли пулатлар, 5 — эвтектикагача булган чуянлар, 6 — эвтектикадан кейинги чуянлар.

Юқори температурадаги пулатни кескин совутилганда — **тобланиш** жараёнида аусенит ва перлит ўқосил килиб парчаланishiга улгурмайди ва углеродга нисбатан ута туйинган а-Fe мартенсит) ;осил булади. Углерод микдори < 2% C булган котишмаларни **чуян** деб номланади. Котишмаларни тез ёки секин совутиш натижасида кузатиладиган жараёнларнинг таъсирига қараб **оц чуян** (аустенит + цементит) ва **кул ранг чуян** (аустенит графит) ларни ажратилади. Паст температурада аустенит структурасини сабуаб қолиш максадида пулатни тоблаш жараёнини амалга оширишдан кенг фойдаланилади.

Айтиб утилган Fe—C системасига оз микдорда кушилган бошқа легирловчи металлар ўқлат диаграммасининг умумий хусусиятига таъсир килмайди; қд'шилган металлар баъзи структураларни тургунлаштиради, бошқаларни эса емиради. Агар пулат таркибига ванадий, хром, вольфрам к'шилса, аустенит структураси тургунлашади, яъни пулатнинг I<ати>улиги ва едирилишга каршилиги кучаяди. Бу шароитда тасодифан кушилиб колган цементит бошқа кушилган металларнинг карбидларини хосил килишда катнашади ва узи парчаланеди.

Оқ, чуянларга оралик, с/-металларда электрони кам булган металлар кушилса, цементит парчаланиб котишма кристаллари ораларида графит ўатламлари пайдо булади, бу эса пулатни зарбага чидамчилигини орттиради. Хром ва никель кушилган котишмаларда аустенит сохаси кенгайди ва структура муста^камлашади, пулатнинг коррозияон тургунлигини (зангламас пулат) оширади, чунки гомоген системаларда коррозияон емирилиш жуда сует амалга ошади.

Кобальт, темир ва никель карбид (C03C, Pб3C, H13C) ларининг баъзи хоссалари ХП.И-жадвалда келтирилган.

Х11.6.9. Темир, кобальт ва никель сульфидлари ва фосфидлари

Темир, кобальт ва никель таркибида олтингугурт ва фосфорнинг булиши металл сифатини кескин пасайтиради. Пулатда олтингугурт ва фосфорнинг булиши пулатнинг механик хоссаларига салбий таъсир курсатади. Шунинг учун пулатни олтингугурт ва фосфордан яхши тозаланади.

Темир, кобальт ва никелнинг куйидаги сульфид ва фосфидлари маълум: FeS , CoS , NiS , Fe_3S_4 , Co_3S_4 , Ni_3S_2 , Co_3S_4 , Ni_3S_2 , Co_3P , FeP , Ni_3P , PC_3 , Co_3P , Ni_3P .

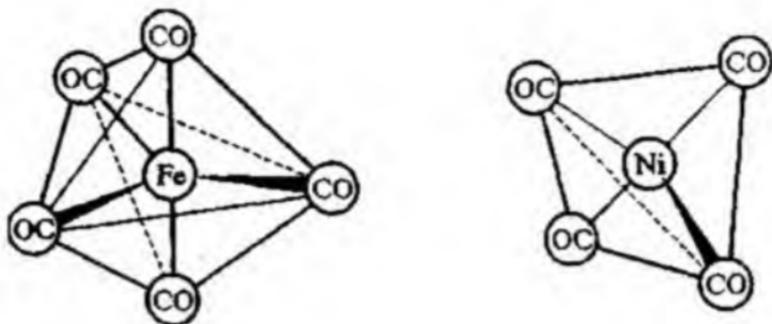
УА\А-жадвал

Темир, кобальт ва никель карбидларининг баъзи хоссалари.

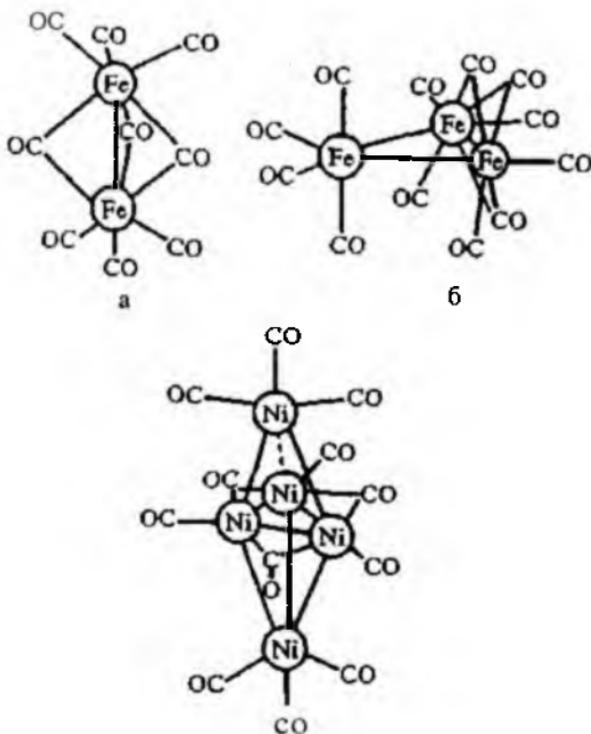
Модда	Зичлиги, г · см ⁻³	Суюкланиш температураси	Хосил бўлиш энтальпияси, Дж · моль ⁻¹
Fe_3C	7,69	1650	28
Co_3C	8,07	2300	41,84
Ni_3C	7,67	2100	38,5

Х11.6.10. Темир, кобальт ва никель карбониллари, уларнинг 71-комплекслари

Темир, кобальт ва никеллар углерод(II) оксид билан бир неча бирикма ҳосил қилади. Бу бирикмалар кунун ҳолидаги металлларга юқори босим остида углерод(II) оксид таъсир эттирилишидан ҳосил булади. Никель карбонил $Ni(CO)_4$ одатдаги температура ва босимда ҳосил булади. $Fe(CO)_5$, эса юқори температура ва катта босимда вужудга



Х11.6-расм. $Fe(CO)_5$ ва $Ni(CO)_4$, ларнинг тузилиши.



XII.7-расм. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, (а), $\text{Re}_3(\text{CO})_9$, (б) ва $\{m,(\text{CO})_n\}$ -карбонилларнинг тузилиши.

келади. $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 25—30 минг кПа босимда ва 120-200°C да ўқосил булади. $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ ва $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_5$ жуда заҳарли сувоҳуликлар. Бошқа карбониллар, масалан, $\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$, $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ киздирилганда иарчаланадиган кристалл моддалардир.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ молекуласининг тузилиши учбурчакли пирамида бўлиб, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ тетраэдрик тузилишга эга (XII.6-расм).

XII.7-расмда 2, 3 ва 5 марказли карбониллар тузилиши курсатилган. Барча карбониллар диамагаит моддалар булиб, молекуляр тузилишга эга.

Металл карбониллар ўқосил булишини валент боғланишлар назарияси асосида тушунтириш мумкин: металлниң оксидланиш даражаси ноллигича қолади, лекин металл атомида электронлар қайта жойланиб, металлниң электрон орбиталларидаги тоқ электронларнинг бир қисми (ёки >аммаси) жуфтлашади. Натижада гибридланган орбиталлар вужудга келади. Бу буш орбиталларнинг ҳар бирига биттадан CO молекуласи келиб жойланади, чунки лар қайси CO молекуласида бир жуфт эркин электронлар

бордир. Масалан, темир карбонил σ -осил булишида темир атомининг $3d^4$ орбиталларидаги саккизта электрон $3d$ булиб жуфтлашади ва битта π -, битта $5s$ - ва учта p - орбитал гибридлиниб, sp бири тенг энергетик киймагга эга бўлган бешта гибрид орбитал σ -осил килади; бу бешта орбиталга бешта CO тугри келади ва $Fe(CO)_5$ σ -осил булади. Никель карбонил σ -осил булишида sp -гибридланиш руй беради. Хром карбонил $Cr(CO)_5$ σ -гибридланиш хисобига σ -осил булади.

Темир, никель ва хром карбонилларида ток. электронлар булмагани сабабли, улар диамагнит хоссалар намоён килади. $Fe(CO)_5$, яъни темир пентакарбонил ёруклик нурини кучли синдирадиган, сувда эримайдиган, органик эритувчилар (бензол, бензин, эфир)да яхши эрийдиган суюқлик, мотор ёкириларга антидетанатор сифатида кушилади; $Fe(CO)_5$ киздирилганда парчаланади, шунинг учун тоза темир олишда унинг парчаланишидан фойдаланилади.

$Ni(CO)_4$ — никель тетракарбонил заҳарли суюқлик, у $200^\circ C$ да парчаланиб, никель кузгусини σ -осил килади. Нитрат кислота билан реакцияга киришади. Барча карбониллар туркуми орасида энг муҳимлари $Fe(CO)_d$, $Co_2(CO)_8$ ва $Ni(CO)_4$ ҳисобланади. **Темир** ва **никель** карбониллар одатдаги босим ва $20-60^\circ C$ температурада темир ва никель кукунларига CO юбориб туриш натижасида ҳосил булади. Кобальт карбонилини 1 к' илиш учун $150-200^\circ C$ температура ва $2 \cdot 10^3-3 \cdot 10^3$ Па босим шароити яратилиши керак. $Co_2(CO)_8$, $Fe_2(CO)_9$, ва $Fe_3(CO)_{12}$ — кислоталар типидagi бирикмалар бўлиб, уларда металл-металл боғланиш мавжуддир.

Темир, кобальт ва никель карбонилларининг суюқланиш ва қайнаш температураларини келтирамиз:

	$Fe_3(CO)_{12}$	$Fe_2(CO)_9$	$Fe(CO)_5$	$Co_2(CO)_8$	$Ni(CO)_4$
$^\circ C$	-20	105	100	51	-19,3
$^\circ C$	100			60	43

парчалан.

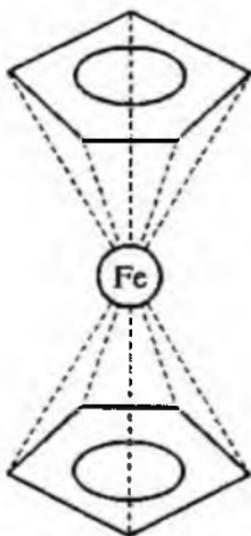
Барча карбониллар киздирилганида металл ва CO га парчаланади, бундан фойдаланиб тоза металл σ -осил килинади.

Fe , Co , Ni , Mn , Cr , U , Ti , K к ТБ ва O_3 каби d -элементлар циклопентадиен C_5H_6 билан n -комплекслар ҳосил килади. Буни амалга ошириш учун шу металлларга ёки улар-

нинг карбонилларига циклопентадиен таъсир эттирилади. Натижада $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ —ферроцен, $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ —никлоцен ва бошқа металлценлар ҳосил булади. Ўзбекистон фанлар академиясининг муҳбир аъзоси А. Султонов (1913—1992) й?-элементлар ценларидан янги органик бирикмалар ?^осил к^илишга катализатор сифатида фойдаланиш мумкинлигини курсатди.

й?-элементларнинг циклопентадиен билан >^осил клиган координацион бирикмалари (шунингдек, дибензолхром $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ каби моддалар текширилганида улар худди «икки булак нон орасига олинган пишлок,» каби тузилганлиги, яъни уртада металл атоми, икки чеккада иккита C_5H_5 радикали жойлашганлиги маълум булди (X11.8-расм). Ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ молекуласининг ташқи каватида 18 та электрон булади. Уларнинг 8 таси темирники ва 10 таси иккита C_5H_5 радикалиникидир. Иккита C_5H_5 радикали узининг 10 та ;7-электрони)исобига координацион богланиш \осил қилади. Шунинг учун, оралик металлларнинг сандвич структурали бирикмалари **я-комплекслар** жумласига киради.

Ферроцен 17ГС да суюқ^анадиган, 249°С да қайнайди-ган сарик, рангли кристалл модда, 400°С га яқин температурада емирила бошлайди.



X11.8-расм. Ферроцен молекуласининг тузилиши.

ХП.6.11. Темир кобальт ва никелнинг энг муҳим хоссалари

Тоза темир ок,тусли ялтирок, металл. Унинг Моос шкаласидаи к,аттиқдиги унча юк,ори эмас (4,5 га тенг). Темир гурт аллотропик шакл узгаришга эга (а-, Р-, а-, ва б-темир). а-темир 769°С га қадар мавжуд, ферромагнит хоссага эга. Моддаларнинг ферромагнит хоссасини йук,отиш температураси *Кюри нуқтаси* деб аталади. Бинобарин, темирнинг Кюри нуқтаси 769°С га тенг. Температура 769°С дан 1400°С гача мавжуд булган темир модификацияси (3-темир деб аталади. а-темир р-темирга утганида унинг кристалл структураси деярлик узгармайди, у ҳажмий марказлашган куб шаклида к,олаверади. 1400°С да р-темир у-темирга утади; ҳажмий марказлашган куб ёнлари марказлашган куб структурага айланади. Пекин металл парамагнитлигини йук,отмайди. 1401 °С да полиморф узгариш содир булиб, у-темир 5-темирга айланади. 8-темир 1539°С гача барқарор булиб, шу температурада суюқ^анади. Темир электр токини яхши утказади.

Темир уртача кимёвий активлик намоён к^лади. Курук, ўавода (одатдаги температурада) темир пассив элемент, лекин нам заводи тез оксидланиб, занглайди. К^здирилганда (айник,са кукуй х,олатда) деярли барча металлмаслар билан реакцияга киришади. Бундай реакциялар натижасида тузлар (масалан, Ре8, РеСу, металлсимон моддалар (масалан, Ре3С, Ре381, Ре3?, Ре3N, Ре^N) ва қапик, эритмалар (масалан, Ре билан С, Ре билан 81, Ре билан К, Ре билан Р, Ре билан В ларнинг узаро каттик, эритмалари) ўсми булади.

Темирнинг стандарт электрод потенциали манфий кийматли ($E^{\circ} = -0,44 \text{ В}$) булгани учун у суюлтирилган кислоталар билан реакцияга киришиб, водородни сик^иб чик,ариб, Ре(11) тузларини ўсми қилади. Концентрланган нитрат кислотада темир пассивланади. Темир ишк,ор билан одатдаги шароитда реакцияга киришмайди.

Биологик а>(амияги. Темир ҳаёт учун керакли элемент. У қондаги **гемоглобин** таркибига қиради; гемоглобин кислородни уқадан тук,ималарга олиб борувчи моддadir. Туқималарда оксидловчи-к.айтар^и фермент вазифаларини бажарадиган моддалар тарытоида \ам темир булади. Цитохром ва нафас ферментининг қ,айтарилган шаклида икки валентли темир булиб, уларнинг оксидланган шак-

лида уч валентли темир мавжуд. Кобальт инсон ва хайвонлар организмида борадиган модда алмашинуви учун жуда зарур элементдир. Темирнинг ^{60}Fe радиоактив изотопи табобатда қўлланилади.

Кобальт эркин ҳолатда ялтирок, оқ, иш-қул ранг металл. У темирга қараганда анча қаттиқ; ва мурғ.

Кобальтнинг иккита аллотропик шакл узгариши маълум. Одатдаги шароитда 417°C гача α -кобальт барқарор: у гексагональ панжарада кристалланади. 417°C дан юқорида α -кобальт (3-кобальтга айланади, β -кобальт ёқари марказлашган куб структурага эга. (3-кобальт 1495°C гача барқарор булиб, 1495°C да суюбутанади. Кобальт ферромагнит модда.

Кобальтнинг кимёвий активлиги темирникидан бир оз кам. У одатдаги шароитда барқарор, 300°C дан юқорида кислород билан реакцияга киришиб оксидланади. Кобальт қиздирилганда деярли барча металлмаслар билан бирикади. Худди темир сингари металлмаслар билан қаттиқ, эритмалар (масалан, Со билан В, Со билан С орасида), металлсимон моддалар (масалан, Co_3C , $\text{Co}^{\text{В}}$, $\text{Co}^{\text{В}}$, $\text{Co}^{\text{К}}$), тузлар (масалан, $\text{CoP}^{\text{}}$, CoS) ва оксидлар ҳосил қилади.

Кобальт кислоталар билан темирдан кура сустрок, реакцияга киришади, ишқорларда эримайди. Кобальт бошқа металллар билан қаттиқ; эритмалар, интерметалл бирикмалар, турли қотишмалар ҳосил қилади. Кобальтнинг бир қанча қотишмалари (масалан, таркибида 65% Со, 28% Ст, 3% Ni, 4% Мо булган виталлиум) утга чидамли булиб, реактив двигателлар ва газ турбиналар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Бундай қотишмалар $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ларда ҳам коррозияга учрамайди. Кобальтнинг кислотага чидамли қотишмалари ҳам бор. Унинг **алнико** номли қотишмаси (50% Ре, 24% Со, 14% Ni, 9% Al, 3% Si) магнитлар тайёрлашда ишлатилади. Кобальт бирикмалари ва унинг радиоактив изотоплари табобатда кенг қўлланилади.

Никель. Табиатда никель узининг асосий минераллари пентландит №8- FeS , миллерит №8, герсдорфит №8А, ульманит №8Б холида учрайди. Улар асосан мис-никель сульфидларга бой полиметалл рудаларга аралашган булади. Бундан ташқари, никелнинг магнийли силикати (Ni, Mg) ДОН)58140,, 5-ам учрайди.

Никель асосан мис-никель сульфид рудалардан олинади. Бир қанча пирометаллургик жараёнлари натижасида

N10 >осил килинади, сунфа N10 ни кумир билан кайтариб, хомаки никель олинади ва электролитик (N180^ эритмасига тушириб) усулда тозаланади. Никелни электролитик тозалашда руда таркибидаги платина металлар балчик тарзида электролизёр тубига чукади. Олинган никелнинг деярли 80% микдори никелли котишмалар ва турли пулатлар тайёрлаш учун сарфланади.

Никель кумуш каби ок., каттик металл, унинг Моос шкаласидаги каттик^иги 3,8 га тенг (темирга нисбатан бир 03 юмшок.). Никелнинг икки хил аллотропик шакл узгариши бор, а-никель 250 °С дан юкорида Р - никелга айланади. р - никель ёнлари марказлашган куб панжарада кристалланади. Никель ферромагнит моддалар туркумига киради. Никель кимёвий активлик жиҳатидан темир билан кобальтдан кейинда туради. У 500 °С дагина кислород таъсирида оксидланади. Никель (айник.са кукун х.олатида) к^здирилганда галогенлар, олтингугурт, селен, фосфор, мишьяк, сурьма ва бошқа металлмаслар билан реакцияга киришади. Унинг N1382, N1386., N13?, ^1A5, N1зC, N^^B, N16 таркибли металлсимон бирикмалари олинган. Никель бошқа металлар билан каттик эритмалар ва интерметалл бирикмалар хосил килади.

Никелнинг утга чидамли котишмалари ракета, газ турбина ва атом техникасида катта а)^амиятга эга. Улар таркибини N^zAl, N13X1 каби моддалар хосил булади. Унинг **никелин** 1(73% N1, 15% Cг, 7% Ре, 24% T1, 3% 9Al-I-Nb+Mп+8^)], **нихром** (60% N1, 40% Cг) ва бошқалар котишмалари электротехникада саноатида кулланилади. Никелнинг мис билан \осил қилган **монельметалл** (70% N1, 30% Си) котишмаси кимёвий таъсирга чидамлидир. Унинг магнит хоссали котишмалари ҳам маълум. Никелнинг темир билан \осил қилган котишмаси — **инвар** киздирилганда >ажмини узгартирмайди, **нейзильбер** котишмаси (20% N1, 40—70% Си ва 5—40% 2п) оддий шароитда оксидланмайди.

Никелнинг кислоталарга муносабати худди темир ва кобальтникига ухшаш. У ишк.орларда эримайди.

X116.12. Темир, кобальт ва никелнинг ишлапилиши

Темир котишмалари асосан •* конструкцион материаллар жумласига киради, улар саноатнинг барча тармоқ^арида кулланилади.

Агар оддий пулатга кобальт к[^]шилса, пулатнинг чидамлилиги ортади ва унинг қирқ,иш хусусияти яхшиланади. «**Стеллитлар**» номли катик, куйма котишма деярлик 40 қуринишда ишлаб чик[^]арилади. Стеллитлар них[^]ояда к[^]атик,, пишик. ва урта чидамли к.отишмалар жумласига киради, уларнинг таркибида 40—60% кобальт, 20—30% хром, 5—20% вольфрам, 1—2% углерод булади.

Никелнинг утга чидамли к.отишмалари масалан, **НИМОННИК**, инконел, хастеллой ва бошқ.алар ҳам куп ишлатилади. Таркибида 80% N1 ва 20% Сг булган к.отишма **НИХРОМ** — Электр к.издиргич асбобларда кенг кулланилади. **Инвар** (36% N1+64% темир) \ам шу мак.садлар учун ва кимёвий машинасозликда кулланилади. Никель органик синтезда катализатор сифатида кенг кулланади.

Темир, кобальт ва никелнинг карбониллари органик синтезларда кенг кулланилади.

X11.7. ПЛАТИНА ГРУППАЧАСИДАГИ МЕТАЛЛА?

Бу группачага саккизинчи группанинг V ва VI давр элементлари Ки, КЪ, Рё, Оз, Iг ва КI; киради. Бу атомларнинг электрон конфигурацияси куйидагича;

Ки 2=44 КЪМ 45ЧрЧс1'5з'
 КЪ 2=45 КЪМ 4зЧрЧс1'5з'
 ?й 2=46 КЪМ 45Ч/7Чй?"55°
 05 2=76 КЪМ 5з'5р^5(1%з'
 Iг 2=77 КЪМЫ Бв^Бр'Ба'Бз^
 ?^ 2=78 КЪМН 5з'5р'5(1%5'

Бу электрон формулалар асосида куйидагиларни таъкидлаб утиш керак:

1) платина оиласидаги металл атомларининг сиртидан иккинчи каватидаги с? -электронлар сони олтитадан ортик, (фак.ат осмийда 6 та);

2) уларнинг с1 - орбиталларидаги электронлар сони 10 тага етади, чунончи, палладийнинг 4[^]-орбиталида электронлар сони 10 тага етади, уларнинг иккитаси 55-пороначадан утган булиб, 5[^]-погоначада электронлар сони нолга тенг; платина бз -погоначадан бир электронни 5[^]-га утказиб, 5й?-погоначадаги электронлар сони 9га етади;

3) металл атомларининг электрон конфигурациялари темир, кобальт ва никелнинг электрон конфигурацияларидан буш 4/ -ёки буш 5/ - погоначаларнинг мавжудлиги билан фаркланади. Шунга кура, платина оиласидаги металлларнинг кимёвий хоссалари Fe, Co, Ni ларникидан анча фарк килади.

Бу элементларда барқарор изотоплар сони элементнинг тартиб [раками] ток. ёки жуфт булишига боғлиқ. Масалан, ток, тартиб рақамли родийнинг фақат битта, иридийнинг фақат иккита барқарор изотопи булиб, жуфт тартиб рақамли рутений ва осмийнинг еттитадан, платинанинг олтита барқарор изотопи бор.

Платина оиласи элементларининг жуда куп сунъий радиоактив изотоплари ҳосил қилинган. Бу металл ар табиатда турма ёки қотишмалар ҳолида учрайди. Улар темир, мис, баъзан олтин ҳамда симоб билан бирга учрайди. ПАЗЗ, (P1, Pд, Ni, 8) таркибли минераллар ҳам маълум.

Турма ҳолидаги платина купинча ҳар хил (бир неча миллиграммдан бир неча килограммга қадар) оғирликдаги булак ҳолида булади. Улардан энг каттаси 9,6 кг келган. Турма ҳолидаги платина таркибида 70—80% платина, 3—10% темир, 2—3% иридий, 0,5% родий, 0,3% палладий, 0,4% осмий, 0,02% рутений, 10% мис булиши мумкин. Турма ҳолидаги платинада бошқа 5 та платина группасидаги металлларнинг умумий миқдори 1,5—2,8% га боради, улар орасида рутений миқдори жуда кам. Платина оиласидаги металлларнинг энг катта қонлари МДХ да, Жанубий Америкада (Колумбияда) ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Палладий билан родийни 1803 йилда Волластон, иридий ва осмийни 1804 йилда Теннант, платинани Уотсон (Колумбияда 1748 йилда) ва рутенийни Россияда 1844 йилда Клаус кашф этганлар.

Платина оиласидаги металллар тарқок, ва асл элементлар булиб, уларнинг Ер қобиридаги миқдори куйидагича: платина 5-10~%, иридий 110~"%, осмий 510-^'%, родий 10~'%, рутений 5-10^^% ва палладий 510~'%. Бинобарин, платина оиласи металлари нодир элементлар жумласига қиради, булардан нисбатан куп у%айдигани платинадир. Бу элементларнинг баъзи муҳим хоссалари ХП.15-жадвалда келтирилган.

Платина элементларнинг му[^]им хоссалари

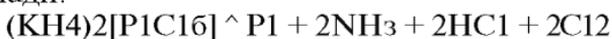
Элементлар	Ки	Яь	ра	08	1г	Pl
Хоссалар						
Ер 1 [^] обиРидаги мик- дори (масса%)	5-10-'	МО-'	МО-'^	5-10-'	110-'	5-10-'
Валент электронлар конфигурацияси	4сF55>	4^55'	4(1>05^	4/5с1%5^	4/5(Г65^	4/5 ^ 6 ^
Атом радиуси, нм	0,133	0,134	0,137	0,135	0,136	0,138
Э ^{***} ионининг ра- диуси, нм	0,062	0,065	0,064	0,065	0,065	0,064
Ионланиш потен- циали, 1,(Э->Э* +ё)	7,366	7,46	8,336	8,5	9,1	9,0
НЭМ	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Суюдланиш темпе- ратураси, °С	2334	1960	1550	3050	2443	1769
Зичлиги, г-см ^{~^}	12,45	12,41	12,02	22,61	22,50	21,45
Е\Эришма / Э^, В	+0,45	+0,60	+0,987	+0,7	+1,0	+1,2

Бу жадвалдан курамизки, 6 та илатиноиднинг атом радиуслари ва Э^{***} ион радиуслари бир-бириникига жуда як.ин. Бунинг сабаби Д.И. Менделеев жадвалида горизонталь ухпашлик мавжудлиги билан изоуланади. Яна курамизки, бу элементларнинг НЭМ лари деярлик катта кийматларга эга, бу }олаг илатиноидлар нодир элементлар эканлигидан далолат беради.

Олиниши. Платина грууиачаси металлари 1930 йилга кадар таркибида ана шу металлларнинг рудалари булган тог жинсларини (кумларини) гравитация йули билан бойитиш оркали олинар эди. Улар асосан мис-никель сульфид рудаларидан олинади. Бу рудалар флотация усул билан бойитилгандан кейин, \оюI к.илинган концентратлардан аввал хомаки мис ва никель олинади; никелни электролизёр тубига чуқкан балчик^ар таркибида платина металллар, мисни тозалашдан чуқкан балчивутарда эса, олтин ва кумуш булади. Таркибида платина группачасидаги металл булган балчик. аввал куйдирилади, концентрланган сульфат кислотага солиниб, кайта электролиз к.илинади ва балчик, таркибидаги металллар микдори 60% га еткази-

лади. Сунгра **аффинаж** к,илинади. Бунинг учун бойитилган балчик, аввал одатдаги температурада турт хажм концентранган HCl ва бир *ажм* концентранган H_2O_2 аралашма-сида эритилади, сунгра суюкдик к,издирилади. Бунинг натижасида платина — H_2PtCl_6 х^олатида, олтин $\text{H}_2[\text{AuCl}_4]$, иридий — $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, рутений — $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$, палладий — $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, родий — $\text{H}_2[\text{RhCl}_6]$ (олда эритмага утади; осмий эса OsO_4 сувда эримайдиган) оксидга айланади. Эритмани филтратлаб чуқмадан осмий олинади. Филтратдан аввал олтин, сунгра бирма-бир бошқа металллар ажратилади. Филтратга кайтарувчи таъсир эттирилса олтин кайтарилади.

Колган эритмага аммоний хлорид кушиб кийин эрийдиган $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ таркибли комплекс туз *осил* к,илинади; сунгра бу туз каттик, к,издирилиб, тоза платина ажратиб олинади:



Колган филтратга нитрат кислота кушиб, эритма буглантдирилади.

Шу йул билан хлор-иридат чуқтирилади. Колган эритмага бирор кайтарувчи таъсирида палладий ва родий чуқтирилади, сунг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ тарзида палладий, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ тарзида родий ажратиб олинади. Бу тузлар к,издирилиб, эркин металл *осил* к,илинади.

ХII.7.1. Платина группасидаги металлларнинг хоссалари

Платина группасидаги металлларнинг *аммаси* ок.ишкулранг ва ялпирок булади. Уларнинг суюқаниш температураси темирникидан юкори; осмий ва иридий жуда юкори температурада суюкланади. Ки, Иг, Рё нинг зичлиги $12 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ га ЯКИН булиб (Оз, Иг, Рг) жуда огир металллардир ($d = 22 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Рутений ва осмий жуда к^апик, лекин мурт металллар. Шунинг учун бу икки металлни кукун холига айлантдириш осон. Родий, палладий ва платина у^адар каттик, эмас, лекин улар жуда ковшуш^ок; шунинг учун булардан юпка зар ва ингичка симлар тайёрлаш мумкин. Бу уч металл яхши яссиланади ва кавшарланади. Металлларнинг бир неча аллотропик шакл узгаришлари маълум.

Бу металлларнинг стандарт электрод потенциали $+0,45$ — $1,2$ оралигида булади. Улар кислород ва галогенлар каби

оксидловчилар билан юк.ори темиературалардагина реакцияга киришади, яъни кам актив металллардир. Кимёвий активлик жщатидан платина группачасидаги металлларнинг жойланиши куйидагича: осмий-рутений-иридий-платина. Платина оиласидаги металллар техникада (термопара, иси-тиш асбобларида ва)^оказоларда) ишлатилади.

Металллардан фойдаланишда уларнинг учувчанлигини назарда тутиш керак. Айник,са, х,аво кислороди уларнинг учиб кетишига ёрдам беради, чунки улар (айникса осмий) кислород таъсирида учувчан оксидлар)^осил к.илади. Масалан, рутений \авот 1300 °С да 2,5 соат к^здирилса, унинг массаси 7% гача камаяди; иридий эса 1300 °С 20 соатда 7%, платина 1300 °С да 20 соат к^здирилганда уз массасининг 1% часини йук.отади.

X11.7.2. Платина группачасидаги металлларнинг кимёвий хоссалари

Бу мавзуни куриб чик^ипла олтита металлни куйидагича уч жуфтга (уч диадага) ажратиш кулай: Ки—Оз; КБ—Iг; P1-Pc1.

Бу металллар сувдаги эритмаларида купинча мураккаб ионлар)^осил к.илади. Улар (айник,са, рутений ва осмий) бир неча оксидланиш даража намоён к.илади:

Ки	КБ	Рё
1-3, (4), 5-8	(2), 3, (4,6)	2, (3), 4
08	Iг	P1
(1-3), 4-6, 8	1, (2), 3, 4, 6	2, (3), 4, (6,8)

Платина группачаси металлларининг бек,арор валентлик-лари кавс ичида курсатилган.

Водородга муносабати. Водород металлларда, айникса, платина ва палладийда яхши (1 щял палладийда 850)(ажм водород) эрийди. Бунда ?^осил булган «к,отишма» таркибида >ажм жи}^атидан 3,4% водород булади.

Бундай эриш (**окклюзия**) металлнинг кристалл панжара оралик^аридаги бушлик^арига водороднинг дифузия-ланиши билан изо>уланади.

Кислородга муносабати. Рутений ва осмий кислород билан яхши бирикади. Яхлит холдаги рутений одатдаги шароитда оксидланмайди, чунки унинг сирти оксид парда билан к.опланиб к.олади. Лекин кукун холидаги рутений

100°С гача к.издирилганда оксидланади; юк,ори температу- раларда ёниб рутений (IV) оксид $KиO^{\wedge}$ га айланади. $Na^{\wedge}KиO^{\wedge}$ оксидланганида рутений (VIII) оксид $KиO^{\wedge}$ Хосил булади.

Осмий кислород билан янада актив реакцияга кири- шади; осмий кукуни одатдаги температурада оксидланиб, баркарор осмий(VIII) оксид $OзO^{\wedge}$ га утади, осмийнинг яхлит парчаси 600—700 °С ларда ёниб кетади.

Родий яхлит х,олатда 600 °С да кислород билан реакци- яга киришади, натижада унинг сирти $Шг^{\wedge}Oз$ Таркибли ок- сид парда билан к,опланеди; шу шароитда кукун х.олатида- ги иридий $\backslash mO^{\wedge}$ га айланади.

Палладий кислород билан 700—800 °С да бирикиб, $PйO$ }^осил к,илади. Шуни хам айтиб утиш керакки, суюк, х^олат- даги палладий узида кислородни эритиш к,обилиятига эга.

Платина яхлит х^олатда хар канча киздирилса хам кис- лород билан бирикмайди. Лекин кукун х,олидаги платина (ровак платиа ва платина куруми) 450 °С да кислород би- лан бирикиб, $PЮ$ га айланади. Рутений ва осмий уз ок- сидларида +4 ва +8 га тенг оксидланиш даражаларни на- моён к,илади.

XII.16-жадвалда платина группачаси металлари оксид- ларининг баъзи хоссалари келтирилган.

ХИЛБ-жадвал

<i>Kи</i>	КБ	PЮ
ЯиO^ (^ = 7,0 г см ⁻¹	КН,0, дн" =	PЮ дн" =
955 °С кайнайди	= 89,1 кЖ · моль ⁻¹	= -85,4 кЖ · моль
ДН° = -260 кЖ · моль ⁻¹	-95,4 кЖ · моль	PЮ дн? =
ШО, йГ = 3,29 г см ⁻¹	КН,0,, дн	= -71,1 кЖ · моль ⁻¹
(= 25,5 °С	= -286,2 кЖ · моль ⁻¹	с/ = 14,9 г см ⁻¹
<small>суюқл.</small> Т _{чайн} = 100 °С	К^O,, ДН? =	I = 560 °С
OзO, ^ = 11,37 г см ⁻¹	= -240,8 кЖ · моль ⁻¹	<small>суюқл.</small> PЮ дн? =
•• 650 °С		= -133,9 кЖ · моль ⁻¹
ДН" = -398 кЖ · моль ⁻¹		(/ = 10,2 г · см ⁻¹
080, (/ = 4,91 г и ⁻³		I = 380 °С
<small>суюқл.</small> 39,5 °С		
цанн. С		

Рутений(VIII) оксид у қадар **Зкркарор** эмас, к.издирил- ганда тезда парчаланиб, рутений(IV) оксид билан кисло- родга ажралади:



Осмий(IV) оксид юк,ори температурада диспропорция-ланиб парчаланади; натижада OsO_3 ва OsO_2 ҳосил булади:



Рутений ва осмийнинг учувчан оксидлари ниҳоятда захарли моддалардир.

Рутений гидроксидда ёки кислотасида рутенийнинг оксидланиш даражаси +6 га тенг.

Родий оксидлари орасида энг барқарори Rh_2O_3 булиб, у юк,ори температураларда парчаланиб, Rh_2O_3 ва Rh_2O_4 ҳосил килади.

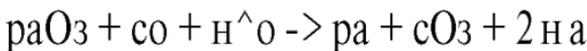
Галогенларга муносабати. Металларнинг барча галогенлар билан бирикмалари маълум. Платина группаси металларга фтор таъсир этирилганда (температурага қараб) гексафторид, пентафторид; тетра- ва дифторидлар ҳосил булиши мумкин. Масалан, PtF_6 , PtF_4 , PtF_2 ҳосил бўлади. Купчилик платина группаси металларга хлор таъсир этирилганда PtCl_4 таркибли трихлоридлар ҳосил булади (масалан, PtCl_2).

Лекин платина хлор билан реакцияга киришганда PtCl_2 хлорид PtCl_4 , палладий эса палладий(II) хлорид PdCl_2 ҳосил килади.

XII.17-жадвалда платина группаси металлари галогенидларининг формулалари ва баъзи хоссалари келтирилган.

PtF_6 , IrF_6 , OsF_6 ларда металл билан фтор орасида купрок, ковалент боғланиш мавжудлиги сабабли, бу моддалар нисбатан паст температураларда суюқланади. Агар галогенидда металлнинг оксидланиш даражаси +4, +3, +2, +1 га тенг бўлса, уларда металл билан галоген орасида кучли кутбли ёки ионли боғланиш мавжуд булади.

Платина металлларининг галогенидлари кучли оксидловчилардир, масалан:



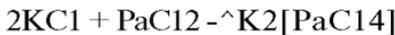
Платина оиласвадиги металллар галогенларининг баъзи хоссалари.

Ри, Os	Кб, ...	Pcl, Pt
КиР [^] /сувоқл. = 107 °C ^, ... = 131 °C КиР [^] , ЯиС! [^] , ЯиС1з ОБ ОяР [^] Ссарик) !сувоқл. = 230 °C и = 280-300 °C ОзР [^] , /сувоқл. = 70 °C и <= 225,5 °C ОВР. яшил, ? ^ = 32,1 °C и = 47,5 °C 0801,, 08С1,, 08С1, сублиматланади. 051^, 081з, Оз! [^] , 081	КБРз, ЮIp,, ЯБС! [^] , ЯБВГз, КЫз Iгр4. ^, ... = 106 X И,, = 300' C Iгр [^] — сарик. I = 44 °C и [^] = 53,6° C IгС1,, IгВг,, IгВг,, IгВг! [^] , Iг1з, 4IгС12, 2' IгС1	РаРз, Рс1р2, расц, раВГ [^] , Р1СЦ, Р1Вг [^] , кВГ [^] , Рг [^] (Р1С1з), Р1С1, Р1Вг,, Р1,, Р1Р,, Р1ВГ2, Р1р5—кизил (= 75 °C и [^] = 300-305 °C Р1Р [^] —қора и [^] = 61,3° C и... = 69,14-С й? = 3,826 гсм-з

Р1Р[^] ; ^атто сувни ҳам оксидлайди:



Платина фушпачаси металлларининг галогенидлари бош-қа металлларнинг галогенидлари билан бирикмалар ^^осил к^лади, масалан:



Уларнинг координацион бирикмаларида металлларнинг координацион сонлари 4 ва 6 га тенг.

Сульфидлари ва карбониллари. Платина металлларнинг К-хз[^], ОзЗ[^], КБ[^]Зз, КБ[^]З,, К.Ц84, К11,8,, \mЗ[^], к[^]Зз, IГз8,, Р(18, РйЗз, Р18, Рг[^]Зз' Р[^]*2 таркибли сульфидлари маълум. Уларнинг орасида рутений ва осмий карбониллари уз таркиби жи>^атидан темир карбонилларга, родийники эса кобальтникига ухшайди; И12(СО)5 76 °C да суволуланади. Родийнинг полимер карбониллари ?ам мавжуд: [Еи1(СО)з],,, нридийнинг иккита карбонили маълум: Iг[^]ССО)^ ва [Г2(СОз)],. Л

Рутений карбонил кукун)^олатидаги рутенийга катта эосим остида СО юбориш натижасида)^осил булади; шу-

Квадратнинг марказида палладий атоми, учларида эса хлор атомлари жойлашган.

Палладий узининг оддий бирималарида турт валентли булмайд. Турт валентли палладий катиони координацион бирикмалар Pt^{4+} килмайди, Pt^{2+} анион комплекслари маълум. Масалан, агар металл Pt^{2+} олдаги палладий зар сувида эритилиб, эритмага KSCN қушилса, турт валентли палладийнинг $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ таркибли анион комплекси ҳосил булади.

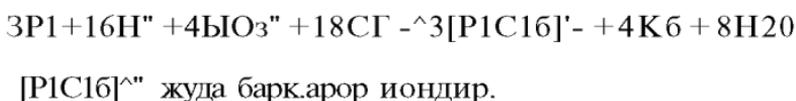
Палладийнинг $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$ таркибли кислотаси палладийни зар сувида эритилишидан Pt^{2+} ҳосил булди.

Платина икки ва турт валентли х^олатларида жуда катон катион, анион ва нейтрал комплекслар х^осил қ,илади.

Платинанинг анион комплекси учун $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, катион комплекси учун $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ва нейтрал комплекси учун $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ лар мисол булаолади. Икки валентли платина комплекслари текис квадрат тузилишига эга.

Платинанинг $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ таркибли комплекс тузи, $\text{K}^+[\text{Pt}(\text{CN})_4]^-$ ни платина қуруми билан қ,издириш натижа-сида ҳосил булади. *ша* комплак анионининг барийли тузи $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ катод, рентген ва радиоактив нурлар таъсирида қупли флюоресценция беради. Шу сабабли бу туз радиоактив моддаларни аниқдашда ишлатиладиган экранлар таркибига қиради.

Турт валентли платина комплексларидан $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ва $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ зар сувида ёмон эрийди. Шунинг учун улар аналитик қимёда ишлатилади. Бу тузларга мувофиқ, қеладиган гексахлор платина кислота H_2PtCl_6 платинани зар сувида эритишдан Pt^{4+} ҳосил булади:



11.8. 1Б ГРУППАЧА ЭЛЕМЕНТЛАРИ

Бу группачага мис, қумуш ва олтин қиради. Олтин ва қумуш нодир металлар Pt исобланади. Уларнинг зичлиги, суюқ^аниш ва қ,айнаш температуралари юқ^ори.

Мис группачаси элементлари табиатда қуйидаги изотоплар Pt олида учрайди: ^{195}Pt (100%); ^{197}Pt (30,9%); ^{198}Pt (51,35%); ^{199}Pt (48,65%); ^{200}Pt (100%). Радиоактив изотоплари: ^{191}Pt ($T_{1/2} = 12,8$ соат); ^{203}Pt ($T_{1/2} = 253$ кун);

^{79}Au ($T_{1/2} = 2,7$ кун); радиоактив индикатор сифатида ишлатилади.

Мис группачаси элементлари d -элементлар жумласига киради. Си, Аё, Ли атомларининг сиртки, икки, обиде биттадан 5-электрон булади:

$$\text{Си } 2 = 29, \text{ КЪМ}45'$$

$$\text{Аё } 2 = 47, \text{ КЪМ } 454/4^{''}55'$$

$$\text{Ли } 2 = 79, \text{ КЪМН } 55'5/5^{''}65'$$

Кумуш атоми радиуси мис ва олтин атомлари радиусидан каттарок,. Шунга кура, кумушнинг ионланиш потенциали мис ва олтинникига Караганда кичикрок. булади. Мис группачаси элементлари +1, +2, +3 оксидланиш даражасига эга булиши мумкин, чунки уларнинг атомлари фақат 5-электроннигина бермай, s^2 -орбиталдаги электронлардан ҳам битта ёки иккитасини бера олади.

Мис, кумуш ва олтин кучсиз кайтарувчи хоссаларга эга булгани учун улар табиатда турма d -олида ҳам учрайди. Мис билан кумуш, асосан, табиий бирикмаларидан олинади.

X11.8.1. Мис

Миснинг табиий бирикмалари каторига мис ялтирори Cu^2Z , мис колчедани CuReZ^2 (яъни халкопирит $\text{Cu}^2\text{Z Re}^2\text{Z}$, кизил мис рудаси Cu^2 (куприт), малахит $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})^2$ лар киради. Кумуш, асосан, бошқа металллар (кургошин, рух, кадмий ва х;оказолар)нинг сульфидли минераллари таркибида қушимча сифатида учрайди. Кумушнинг мушакил минераллари Ag^2Z (аргентит) билан AgCl (кумуш хлорид)дир. Кумуш қушалоқ сульфидлар (масалан, $\text{ZnAg}^2\text{Z}-\text{Ag}^2\text{Z}$ Пираргарит) d -олида ҳам учрайди.

XII. 18-жадвалда Си, Аё ва Au ларнинг баъзи хоссалари келтирилган.

Энг нодир металл — олтин тарқок; металл булиб, асосан, тугма d -олида, баъзан бирикмалар, масалан, AgTe — калаверит d -олида учрайди. Жанубий Африка, Канада, АКШ, Австралия, МДХ да — Шаркай ва Жанубий Сибирда, Забайкалье, Ёкутистон, Приморье, Красноярск,

Мис, кумуш ва олтиннинг баъзи хоссалари

Элементлар	Си	А8	Аи
Хоссалар			
Ер пб?сторидаги микдори (масса % лар)	3-10-3	6-10-'	4-10-'
Валент электронлар конфи- гурацияси	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Атом радиуси, нм	0,128	0,144	0,144
Ион радиуси, нм	0,098	0,113	0,137
Ионланиш потенциали, В (H O → Э ⁺ + ё)	7,726	7,576	9,226
НЭМ	19	19	2,1
Суюлганлиш температураси, °С	1083	960,5	1063
Кайнаш температураси, °С	2600	2212	2947
Зичлиги, гсм ⁻³	8,96	10,5	19,3
E°(э'э;и TM а/э), В	0,521	0,799	1,691
E°(э'з;,,тма/Э), В	0,337		
E°(Ээ;,,гма/э), В	—	—	1,5

Козористон ва Ўзбекистонда учрайди. Олтинли кумнинг 1 тоннасида 2—4 г олтин булади.

Хозирча топилган олтин булакларининг энг каттаси 100 кг булиб, у Австралияда топилган; 36,22 кг лик олтин собик; СССР да топилган.

Мис группачаси элементларининг иккита энг муҳим кимёвий хоссасини айтиб утаммиз: 1) мис группачаси элементлари уз бирикмаларидан металл у; олатга осон и; айта-рилади; 2) улар жуда куп лигандлар билан комплекс бирикмалар }(осил к^илади.

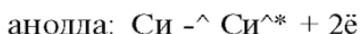
Мис фуппачаси элементларини олишда бу икки хусусият катта а^амиятга эга. Узбекц^тонда хар йили 80000 тонна мис ишлаб чи^арилади.

Миснинг олиниши. Металлургияда мис олиш учун таркибида 3% га Яддн мис булган сульфид рудаларидан фой-

даланилади. Аввал, руда флотация йули билан бойитилади. Сунгра бойитилган руда куйдирилади. Бунинг натижасиди рудадаги сульфидлар ёниб SiO ва 80% га айланади, бу вакъда икки суюк, кават \осил булади, устки кават **шлак к.ават** булиб, у мис оксидлари ва бекорчи жинслардан **ибора**т. Пастки кават—**штейн кават**, асосан, Si^3 , Fe_8 дан (ва мис рудасига аралашган Al , Ae , $8e$, Fe , N1 ва бошк.а элементлар бирикмаларидан) иборат. Суюк.штейн махсус конверторга киритилади. Штейнга босими остида 2FeO юбо-1риб, куйдириб оксидлантирилади. Штейннинг ёнишидан! \осил булган темир оксид конвертордаги 8FeO билан реакцияга киришиб шлакка айланади. Мис рудасининг оксидланган к.исми оксидланмай колган к.исми билан реакцияга киришиб, таркибида $95\text{—}98\%$ Si булган хомаки мисга айланади:



Реакция натижасида H_2O булган 80% сульфат кислота ишлаб чикариш учун ишлатилади. Шлакдан турли максадлар учун фойдаланилади. Хомаки мис махсус электролитик ваннада рафинация килинади. Хомаки мисдан куйилган электродлар ваннада анод вазифасини утайди. Юпк.а тоза мис пластинкалар эса катод сифатида ишлатилади. Иккала электрод мис сульфат эритмаси солинган ваннага туширилади. Электродлар паст кучланишли ($0,4$ Вольтта JKIIF) узгармас ток манбаи билан уланади. Бу вакъда аноддаги хомаки мис эритмага утади, катодда эса тоза мис ажралиб чикади:



Хомаки мисдаги к.ушимча моддалар (олтин, кумуш, мишьяк, сурьма, селен, теллар ва H_2O казолар) анодда эримайди. Улар балчик.к.а ухшаб ванна тубига чукади. Бу балчик. к.айта ишланиб, нодир металлар, сурьма, селен ва бошк.а моддалар олинади.

Хомаки мисни H_2O окимида алангалаш усулида ҳам тозалаш мумкин. Бу жараёнда хомаки мисдан темир, кобальт, рух ва к.исман никель шлакка айланади, миснинг микдори $99,7\%$ гача ортади.

Мис гидрометаллургия усулида ҳам олинади. Бунинг учун мис рудаси суюлтирилган сульфат кислота ёки аммоний гидроксид эритмаларида эритилади. Натижада мис Si^{*} ёки $[\text{Si}(\text{NH}_3)_4]^{*}$ ионлари \олида эритмага утади. ХОСИП булган эритмага темир тушириб мис олинади ёки электролиз КИИП оркали мис х.осил килинади.

X11.8.2. Кумуш

Олиниши. Кумушни олиш учун к[^]ррошин-кумуш рудаларидан кургошин билан бирга ажратилади. Саноатда олинадиган кумушнинг асосий к[^]исми (80%) полиметалл рудаларни қайта ишлаш натижасида тайёрланади.

Кумушни куррошиндан ажратишнинг бир неча усули мавжуд:

1) булардан энг оддийси кумушга бой хомаки кургошинни усти очик. ваннада оксидлашга асосланган. Бу жараёнда кургошин РЪО суюк. к.отишма бетига калқиб чик,ади; кумуш эса оксидланмай металл холида к,олади.

2) кумуш оз булган хомаки кургошиндан кумуш ажратиб олиш учун Паркес усули кулланилади. Кумуш оз хомаки кургошин рухнинг суюкланиш температурасига к,адап к,издирилади. Сунгра шу суюк. массага рух кушилади. Кумуш рухта куррошиндагига Караганда яхшироқ эрийди. Узида кумушни эритган рух суюк. масса сиртига купик болида чик,ади; температура пасайганда биринчи навбатда рух к,отади; уни суюк, массадан ажратиб олгандан кейин, рух-кумуш котишма ало\ида идишда к,издирилиб, рух буглан-тирилади. Кумушда к,ушимча сифатида к,олган кургошин биринчи усулга кура ажратилади.

3) Паттинсон усулига мувофик., кумуш-кургошин аралашмаси аста-секин совитилади; биринчи навбатда соф куррошин (326 °С да) кристалланади; у суюк. массадан ажратилади; куррошиндан кейин (303 °С да) таркибида 2,6% кумуш ва 97,4% кургошин булган эвтектик к.отишма кристалланади. Бу котишмадан кургошинни йук.отиш учун яна оксидлаш усулидан фойдаланилади;

4) сульфидли рудалардан кумуш ажратиб олишда натрий цианиднинг кумуш билан кдшрдинацион бирикма ХОСИП КИИП к.обилиятидан фойдаланилади:



Эритма оркали ўаво юбориб реакция мувозанатини унга суриш билан маъсулот унуми оширилади; бунда Ba 8 оксидланиб $\text{N}_3, 803$, $\text{N}_3, 80$, ва Na_8CN га айланади. Сунгра эритмага рух б'лакчалари солиниб хомаки кумуш қилинади:



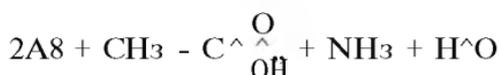
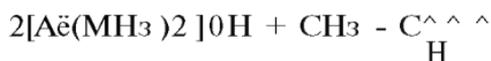
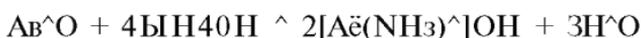
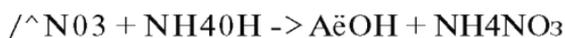
5) кумуш симобда эриб, амальгама қосил қилишидан хам кумуш олишда фойдаланилади.

Кумуш-кузгу реакцияси. Тога пробирка олиб, унга AEK_3O_3 , $\text{KH}^{\wedge}\text{NO}_3$ эритмалари солинади (3—4 мл). Пробиркага глюкозанинг 1% ли эритмасидан 2 мл кушилади, арашмани $70\text{—}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ да 5—10 минут қиздирилади. Натижада куйидаги тенгламага мувофик., кумуш-кузгу реакцияси амалга ошади, пробирканинг ички сирти кузгу досил қиливчи кумуш қатлами билан қопланади.

Кумуш-кузгу реакцияси тенгласини куйидаги қуришида ёзиш мумкин:



Кумуш-кузгу реакцияда қайтарувчи сифатида глюкоза урнида сирка альдегид олиш дам мумкин, у қуйидаги реакциялар натижасида кумуш чуқиб, кумуш-кузгу реакцияси амалга ошади:



X11.8.3. Олтин

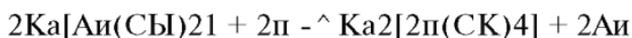
1. Таркибида олтин туган кумлардан олтин олишда кумни ювиш усули к,адимдан кулланилиб келган. Олтин аралашган кум ювилганда, солиштирма массаси кичик модда — кум, аввал ювилиб кетади, к,олган кумда олтиннинг нисбий микдори ортиб боради.

2. Симобнинг олтинни эритиб амальгама)(:осил килишидан фойдаланилади. Таркибида олтин булган руда симоб билан аралаштирилганда симоб фак,ат олтинни эритади, ХХИИ булган амальгамадан симобни ^айдаб тоза олтин олинади.

3. Олтин калий ёки натрий цианид эритмасида (х;аво иштирокида) эриб, комплекс бирикма \осил к.илади (Багратион усули):



Хосил булган комплекс бирикмага рух таъсир эттирилса, олтин к,айтарилади:



Бу реакциялар натижасида х.осил к^илинган хомаки олтин **электролитик усулда** рафинация к,илинади. Электролитик ванна тубига чукадиган балчикдан платина группачасидаги металлар олинади.

Хоссалари. Мис, кумуш ва олтин огир металлар жумласига киради. Олтин кумушга к,араганда к,арийб икки марта омир; кумуш узининг солиштирма огирлиги жих^атидан олтинга яқ,ин туради, лекин кумушнинг электр токи утказувчанлиги энг юк.ори.

Мис группачаси элементлари узига хос металл ялтирок^икка эга. Кумуш ок,, мис оч-к,изил, олтин сарикрангли булади, умуман, металлнинг ранги унинг таркибидаги сI-электронларнинг металл богланишда иштирок этишидан келиб чик;ади. Улар ёк^тври марказлашган куб шаклида кристалланади (координацион сони 12 га тенг).

Мис группачаси элементларининг пластик хоссалари ниҳоятда кучли ифодаланган; масалан, олтиндан 10"^^ мм к,алинликдаги зар-к,огоз тайёрлаш мумкин.

Мис, кумуш, олтин кимёвий ал#ивлиги Си-А§-Аи к^агорида чапдан унга томон камайиб боради. Улар металларнинг кучланишлар к,аторида водороддан кейин туради.

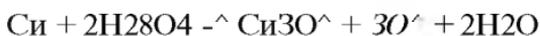
Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтин курук, хавода узгармайди. Мис 375 °С гача к,издирилганда оксидланиб SiO га айланади; 375 °С дан ю^орида $\text{Si}^{\wedge}\text{O}$ х,осил булади. Нам х^авода миснинг сирти кукаради, чунки унинг устида $\text{Si}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3\text{X}$,осил булади.

Кумуш ва олтинга х,агто юк^ори температурада х^ам кислород таъсир этмайди.

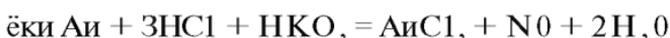
Одатдаги температурада мис, кумуш ва олтинга галогенлар таъсир этмайди. Лекин нам)^авода мис фтор, бром ва хлор таъсирида оксидланиб SiP^{\wedge} , SiB^{\wedge} ва SiS^{\wedge} га айланади. Яхлит мис парчаси хлор атмосферасида киздирилса ёнади. Кумуш ҳам к,издирилганда хлор билан реакцияга киришади, лекин бунда ёниш жараёни сует боради. Олтин фак^аг кукун х^олида хлор билан к,издирилганда реакцияга киришади.

Мис группачаси элементлари олтингугурт билан бирикишга мойил металллардир. Масалан, мис олтингугурт бутида ёниб $\text{Si}^{\wedge}\text{Z}$ хосил к,илади. Кумуш сирти $\text{H}^{\wedge}\text{Z}$ ли)^авода к,ора тусли $\text{Ae}^{\wedge}\text{Z}$ пардаси билан к,опланади.

Мис группачаси элементлари одатдаги температурада водород, углерод ва азот билан бевосита реакцияга киришмайди. Лекин юк,ори температурада мис углерод билан бирикиб $\text{Si}^{\wedge}\text{C}^{\wedge}$ — мис карбид)^осил к,илади. Бу металллар кукун ^олидаги фосфор билан к^издирилганда фосфидлар ХХИИ к,илади. Мис ва кумуш концентрланган сульфат кислотада ва урта даражада суюлтирилган, шунингдек концентрланган нитрат кислотада эрийди:



Олтин зар сувида ва реакция натижасида $\text{H}[\text{AuCl}_2]$ х,осил булади:



Олтин хлор билан туйинган хлорид кислотада яхши эрийди:



эса бу каторда заифлашади. **XII.** 19-жадвалда рух группачаси элементларининг баъзи хоссалари келтирилган.

XII. 19-жадвал

Рух группачаси металланинг баъзи хоссалари

Хоссалари	2п	Ccl	H6
Ер пуслоридати микдори (масса % лар)	8,3-10 [^]	1,3-10-5	7-10-"
Валент электронлар конфигурацияси	(Ag]3 [^] 4 [^] 2	1 Kr] 4 [^] 55 [^] 1Xe]4 [^] 5 [^] 65 [^]	
Атом радиуси, нм	0,139	0,156	0,160
Э [*] ионнинг радиуси, нм	0,083	0,099	0,112
Ионланиш потенциаллари, В			
II (Э -> Э [*] + ë)	9,394	8,994	10,438
II (Э ^{''} ^ Э ^{'''} + ë)	17,964	16,908	18,756
III (Э ^{^^} -> Э [^] + e)	39,70	37,5	32,43
НЭМ	1,6	1,7	1,9
Суюк;даништемператураси, °C	419,7	321,3	-38,7
Кайнаш температураси, °C	906,4	766,7	356,8
Зичлиги, гсм [^]	7,14	8,65	13,55
ЕдЭэритма / Э), в	-0,763	-0,403	+0,954

Кискача тарихий маълумот

Одамзод учун энг аввал рухнинг **жез (латун)** номли котипмаси (60% Си ва 40% 2п дан иборат) маълум булган. Рух тоза холда XVIII асрдан бошлаб ишлаб чикарилган. Табиатда рух фақат бирикмалар \олида учрайди.

Кадмий 1817 йилда Штроемейер томонидан кашф этилган. У рухнинг табиий минерали — рух ка[^]бонатни текшириш натижасида бу кашфиётга эришган. Уша вак[^]тда бошқа олим Герман (Негтай) рух оксидни текшириш натижасида рух элементини кашф эд[^]ан.

Симоб кадим замонлардан бери маълум. Хитойда милоддан 3000 йил аввал симобни билишган. Оврупода си-

моб урта асрларда алхимёгарлар кулида тажрибалар **Уткя** зиш учун асосий модда сифатида ишлатилган. Лекин *тШ* рихий адабиётда симоб)(ақ.идаги маълумотлар олтин, *кц* муш, мис, куррошин ва темир ҳақ.идаги маълумотларда! кейин пайдо булган, Милоддан 300 йил аввал Теофрас! **киноварь** (Нё5) дан симоб олишга муваффақ, булган. Ятро| кимё даврида табиблар тиббиётга таркибида симоб булган дориларни киритганлар. Илм-фанда (улчов асбоблар, тер* мометр, манометр ва х^оказо), ^арбий ишда симобнинг в-^; зифаси ни\оятда муҳим булган. и

X11.9. 1. Рух

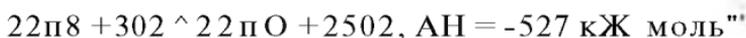
Тартиб разами 30, атом массаси 65,37. Барк^арор изотоплари: " 2п (табиий рухнинг 48,87% ини), ^^2и (табиий рухнинг 27,81% ини), ^{тм}2и (табиий рухнинг 4,11% ини), ^"211 (табиий рухнинг 15,68% ини) ва ^{тм}2п (табиий рухнинг 0,62% ини ташкил этади). Рухнинг радиоактив изотоплари ичида энг му>^ими " 2и дир, унинг ёрдамида биологик жараёнларда изотоп алмашиниш реакциялари урганилган. Бу изотоп радиоактив микроуритлар таркибига киритилиб, унинг жараёнлардиги вазифаси аник^анади. Уни олиш учун рухни нейтронлар ок,ими билан бомбардимон килинади:



Табиатдаги рух минералларидан муҳимлари **рух алдаси** 2п8, **галмей** 2пСОз, **виллемит** *Т.иц 3Ю^Н^О* дир. Рухнинг куп минераллари поли металл маъданлар жумласига киради. Рух маъданлари мис, кумуш, темир, марганец ва айник^са, куркошин бирикмалари билан бирга учрайди. Бу маъданларнинг катта уюмлари АК.Ш да (Нью-Жерси), МДХ мамлакатларида (Шарк^ий Козогистон, Урал ва У^риа Осиё), Польша, Белгия ва бошқа мамлакатларда учрайди.

Рух маъдани флотацион усул билан бойитилади, натижада рух концентрати ҳосил қ,илади.

Олиниши. Руда бойитилгандан кейин >осил булган рух концентрати заводи циздирилиб рух олинади:



Ушда \осил буладиган 80° дан сульфат кислота олишда
)Ойдаланиш мумкин. Бу реакция натижасида жуда куч
 ЮСИКЛИК ажралиб чик,ади, шу сабабли ёниш зарурий тем-
 пература (худди пирит ёнганидаги каби) бир меъёрда сак-
 ланиб турад и.

Хосил булган рух оксидга юкори температурада кумир
 к'либ рух х,осил к'илинади:

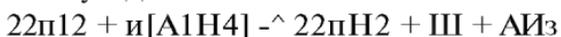


Бу жараён рухнинг к,айнаш температураси (906°C) га
 ЯКИН температурада олиб борилганлиги сабабли, рух бут
 х,олида ажралиб чик,ади. У совук. юзада конденсатланган-
 дан кейин кукун \олатидага рух — рух чанги х,осил булади.

Рух оч кулранг гексагонал шаклда кристалланадиган
 металл, одатдаги температурада мурт, лекин $100\text{—}150^\circ\text{C}$
 гача к.издирилганда пластик хоссага эга булади; бундай
 рухдан юпк.а тахта (лист)лар тайёрлаш мумкин. Рух курук,
 \авода узгармайди. Нам хавода ва сувда рухнинг сирти **ок-**
сикарбонат $2\text{пСО}_2 \cdot 32\text{п(ОН)}_2$ кавати билан к,опланади. Бу
 к,ават рухни янада оксидланишдан сак/тайди.

Рух кислоталар хамда кучли ишк.орлар билан реакция-
 га киришади. У амфотер оксид хосил к.иладиган элемент.
 Одатдаги шароитда сувни парчаламайди, лекин к.аттик,киз-
 дирилган рух сув бугини парчалайди. К[^]здир ил ганда гало-
 генлар, олтингургурт, фосфор ва бошк.а металлмаслар би-
 лан реакцияга киришади.

Рух бирикмалари. Рух гидрид. 2пН_2 рух йо-
 дидга литий алюмогидрид $\text{Ы}[\text{А1Н}^\wedge]$ таъсир эттириш нати-
 жасида х,осил булади:



У уз хоссалари билан алюминий гидридга ухшайди.

Рух оксид рухнинг х,авода ёнишидан \осил булади-
 ган ок, кукуннинг бошка бирикмалари — 2пСО_2 , $2\text{п(НО}_2)_2$,
 2п(НО)_2 ларнинг парчаланишидан \ам 2пО \осил булади.

Рух оксид них.оятда барцарор бирикма. У кучли к.изди-
 рилганда олдин саргаяди, чунки бунда рухнинг кутблов-
 чилик таъсири кучаяди, кейин яна оцаради. У амфотер
 модда. Кислота ва ишк.орларда эрийди. Рух оксид ок, мой

буёк, тайёрлашда, резина саноатида, тиббиётда ишлатилади.

Рух оксид кобальт тузлари билан каттик к.издирилса, узгарувчан таркибли яшил масса \осил булади.

Рух оксидни кислоталарда эритиб рухнинг бошқа бирикмалари \осил к.илинади.

Рух гидроксид $Xn(OH)_2$ — рух тузлари эритмасига ишқор таъсир эттирилганда \осил буладиган ок, аморф чуқма. Сувда эримаиди, кислота ва ишқорларда яхши эрийди. Ишқор мул булганида $Na[2n(OH)_3]$, $Bl_a^{[7.n(0)1]^}$, $Ba_2[2n(OH)^-$, таркибли комплекс бирикмалар х\осил булади. Рух гидроксид аммоний гидроксид аммоний гидроксид эритмаси билан \ам комплекс бирикма хосил к\илади:



Рух сульфид $2nS$ — рух тузларининг нейтрал эритмаларига водород сульфид таъсир эттирилишидан х.осил булади. Сувда ва сирка кислотада эримаиди. Рух сульфид табиатда учрайди ва рух олишда хом ашё сифатида ишлатилади.

Рух сульфиднинг иккита кристалл модификацияси маълум булиб, уларнинг бири куб шаклида кристалланадиган $a = 2n5$ — **сфалерит**, ва иккинчиси — гексагонал шаклда кристалланадиган $P = 2n8$ — **вюрцитдир**.

Бу икки модификация $1020^\circ C$ да энантроп равишда (яъни сую1^аниш температурасидан пастда) бир-бирига айланади. Бу иккала кристалларида \ам рух ва олтингургуртнинг координацион сонлари 4 га тенг.

Рух сульфид маълум шароитда фосфоресценция хоссани намоён к.илади. Рух сульфиднинг фосфоресценцияси унинг таркибига оз микдорда ($10^{-4}\%$ дан $10^{-6}\%$ га қадар) оғир металлларнинг сульфидлари (мис сульфид, марганец сульфид) аралашиб к.олганидан келиб чик\ади. Бундай рух сульфид катод ва рентген нурлари таъсирида шуълаланади. Шунга кура таркибига мис, кумуш кушилган рух сульфид кадмий билан аралашма х\олида телевизион трубкалар, экранлар тайёрлаш ва радиоактив моддаларни аниқлашда кулланиладиган асбоблар ясашда ишлатилади.

Рух хлорид $7.nCl^$ сувсиз ҳолатда олиш жуда қийин булган ок, гигроскопик модда. У уч молекула сув билан бирга кристалланади. Рухни ёки рух оксидни хлорид кислотада эритиб $XnCl_2 \cdot 3H_2O$ олинади. Рух хлориднинг суюқ-

аниш температураси 318 °С, сувда яхши (25 °С да 100 г сувда 430 г) эрийди. Осонлик билан кушалок.тузлар ҳосил қилади. Масалан, $2\text{KCl} - \text{XлСл}$ таркибли тузини бек.арор :оординацион тузи KлХлС!^{\wedge} деб к'араш мумкин.

Рух хлориднинг сувдаги эритмаси кислота хоссасига эга, 'нинг концентрланган эритмаси пахта толасини эритади. 'ух хлорид ёғочни чиришдан сак^ашда, гальванопласти-сада, металлларнинг сиртини тозалашда кимёвий реакция-тарда сувни тортиб олувчи восита сифатида к,улланила-ши.

Рух оксигалогенидлар \ам \осил қ,илади, масалан, 2п(ОН)С1 . Бу модда гексагонель призма шаклида кристал-ланади.

Рух цианид $2,п(\text{СК})2$ рух тузи эритмасига цианид кислотанинг бирорта эрувчан тузи эритмасини кушиши натижасида ок, чукма холида ҳ,осил булади.

Агар КСК дан мулрок, кушилса, бу чукма эриб, комп-лекс туз ҳосил булади:



Рух цианид буюмлар сиртини гальваник усудда рух би-лан к,оплаш умун ишлатилади.

Рухни нитрат кислотада эритиш йули билан **рух нит-рат** $2\text{п}(\text{NOз})2$ \осил қ,илинади. У олти молекула сув тут-ган \олда кристалланади. $2\text{п}(\text{NOз})2 - 6\text{H}^{\wedge}\text{O}$, сувда яхши (18 °С да 100 г сувда 118 г) эрийди.

Рух оксидни суюлгирилган сульфат кислотада эритиб **рух сульфат** олинади. У етти молекула сув билан бирга кри-сталланади ($2\text{п}80^{\wedge} \cdot 7\text{H}^{\wedge}\text{O}$) бу модда магний, темир, марган-ец, кобальт ва никель сульфатлари билан изоморфдир. Рух сульфат сувда яхши (18 °С да 100 г сувда 52,7 г) эрийди.

Рух сульфат эритмаси бошқ,а металлларни электролитик усудда рух билан к,оплашда, тиббиётда, тук,имачилик са-ноатида ва бошқ,а со\аларда ишлатилади.

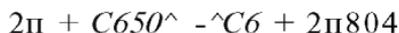
X11.9.2. Кадмий

Кадмийнинг баркарор изотоплари таркибидаги кадмий микдори куйидагича: ^{112}Cd (1,215%), ^{114}Cd (0,875%), ^{116}Cd (табiiй кадмийда 12,39%), ^{117}Cd (табiiй кадмийда 12,75%), ^{118}Cd (24,07%), ^{119}Cd (12,26%), ^{120}Cd (28,87%) ва ^{124}Cd (7,58%).

Кадмийнинг бир неча сунъий радиоактив изотоплари олинган. Улардан баъзилари амалий аҳамиятга эга.

Кадмий купинча рух рудалари таркибида CdCO_3 шаклида 1% гача учрайди.

Кадмий саноатда рух билан бирга олинади. Кадмийни рухдан ажратиш учун кадмий ва рухдан иборат аралашма майдалаб буглатилади. Кадмийнинг кайнаш температураси рухникидан паст, шунинг учун кадмий рух чанги билан бирга ажралиб чиқарилади. Рух чангида кадмийнинг микдори 5% га етади. Рух чангидан кадмийни курук ва хул усуллар билан ажратиш олиш мумкин. Курук усулда рух чангига кокс қўшиб қайдирилади. Бунда қосил булган бугда кадмий булади. У бурни бир неча марта хайдаб тоза кадмий олинади. Хул усулда эса таркибида кадмий булган рух чанги HCl ёки H_2SO_4 да эритилади ва қосил булган эритмадаги кадмий рух билан қайтарилади:



Тоза кадмий олиш учун хомаки кадмий вакуумда ёки водород окимида буглантрилади, ёхуд, электролиз усулда тозаланади.

Хоссалари. Кадмий юмшак, оқ, рангли ялтирок, металл, гексагонал шаклда кристалланади. Кадмий стандарт электрод потенциали $-0,4$ вольт булиб, рухникидан ($-0,76$ В) катта, шунинг учун рух кадмий бирикмаларидан кадмийни сепариб чиқарилади.

Кадмий 2-группа элемент; у типик металл, бирикмаларида 2-валентли булади. Суюлтирилган кислоталардаги водородни қайтаради.

Кадмий ҳавода оксидланганда унинг сирти оксид парда билан қопланади, чуглантририлганда кунгир тусли кадмий оксид қосил килади. Ёнганда CdO билан бирга жуда оз микдорда кадмий пероксид CdO_2 ҳам қосил килади. Юқори температурада жуда актив металл. Галогенлар билан бирикиб, галогенидларга айланади.

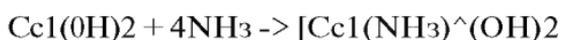
Кадмий бирикмалари. CdH_2 кадмий йодидга BaCdH_4 таъсир эттириб H_2Cd килинади. У уз хоссалари билан алюминий гидрид га ухшайди.

Кадмий иккита кислородли бирикмаси (CdO ва CdO_2) маълум булиб, булардан фақат CdO амалда купрок ишлатилади. Тоза кадмий оксид кунгир жигарранг булиб, қосил

да аста-секин ок, аради, чунки х^аводан СО^нни ютиб ок, рангли С^еСО^з га айланади. Кадмий оксид сувда оз эрийдиган асос оксиддир. У 700 °С дан юк, ори парчалана бошлайди. Агар водород атмосферасида 300°С гача к, издирилса С^йО пайтарилиб тоза кадмий хосил булади.

Кадмий гидроксид С^йСОН[^] кадмий тузларига ишк. ор таъсир эттирилганда ок, кристалл чукма холида хосил булади. У 300 °С да узидан сувни чик. ариб С(10 га айланади.

Кадмий гидроксид аммоний гидроксидда эрийди:



Кадмий галогенидлари: С^дР[^], С^сЮ^{!^}, С^дВг[^] ва С^й![^] лар кадмий гидроксидга тегишли галоид водород кислотаси таъсири натижасида хосил килинади.

Кадмий фторид С^{др}2 сувда оз эрийди. Кадмий хлорид С^дС![^] • 2,5 Нр сувда яхши эрийди. Кадмий бромид С^йВг[^] термик жихатдан жуда барк, арор модда, 700 °С да парчаланмай бурланади. Кадмий йодид С^сЙ[^] сувда яхши эрийдиган рангсиз к[^]апик, модда, фотографияда ишлатилади. Кадмий йодид координацион бирикмалар хосил к[^]илади, масалан, К^дС^сЙ[^].

Кадмий олтингугурт билан С^е8 хосил к[^]илади. Бу модда табиатда рух рудаларида кушимча модда холида учрайди (у **гринокит** деб аталади). Сунъий усулда олинган С^с18—сарик. кристалл модда. Кадмий сульфид термик жихатдан барк[^]арор булиб, жуда яхши сарик. буёк, сифатида ишлатилади.

К[^]улланилиши. Металл холидаги кадмий паст температурада суюк[^]анадиган котишмалар тайёрлашда (масалан, Вуд к, отишмасида 12,5% кадмий булади), Вестон элементи номли нормал гальваник элемент хосил килишда ишлатилади. Темирнинг сирти кадмий билан к, опланса темир зангламайди. Кадмий билан к, оплаш рух билан к, оплашдан афзал, чунки темирнинг стантарт оксидланиш потенциали кадмийникига як, ин. Кадмий атом техникасида катга ахамиятга эга, унинг масса сони И3 булган изотопи сует нейтронларни к, амраб олишга к, обил булганлиги сабабли, кадмий ядро реакторлар^{^^^}чун керакли регулятор тайёрлашда ишлатилади. Кадмийнинг баъзи бирикмалари тиббиётда ишлатилади.

Х11.9.3. Симоб

Табиий симоб таркибида симобнинг етита барқарор изотопи бор: ${}^1\text{He}$ 0,146%, ${}^2\text{He}$ 10,02%, ${}^3\text{He}$ 16,84%, ${}^2\text{Hf}$ (табиий симобда 23,13%), ${}^3\text{Hf}$ (табиий симобда 13,22%), зуюш 29,80%, ${}^4\text{m}$ 6,85%.

Симобнинг сунъий йул билан ҳосил қилинган радиоактив изотоплари орасида ${}^4\text{He}$ (ярим емирилиш даври 46,9 кун) ва ${}^5\text{Hf}$ (ярим емирилиш даври 5,5 мин.) амалий аҳамиятга эга.

Симоб орирликжигатидан Ер иустлогининг 7-10% ини ташкил қилади.

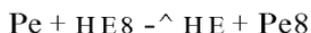
Табиатда симоб баъзан турма шаклда, лекин асосан, бирикмалар шаклида тарқалган. Симобнинг асосий минерали Hf_8 киноварь — Испанияда, МДХ мамлакатларида (Кавказ, Украина, Урта Осиё), Югославия, Италия ва АКШ да учрайди. Симобнинг киновардан ташқари яна бошқа минераллари ҳам бор; масалан, $\text{Hf}_3 \cdot 28\text{B}28\text{z}$ (ливингстонит), HfTe , Hf_3 , Hf_2Cl_2 ва ш.к.

Олиниши. Симоб асосан, техникада пирометаллургия усулида Hf_8 дан олинади. Симоб маъдани махсус печда 700—800 °С да ҳаво иштирокида қиздирилади:



Бур ҳолида қилинган симоб махсус идишга йирилади, кейин шаклдаш йули билан тозаланади.

Симобни олишда баъзан Hf_8 билан темир ёки кальций оксид орасидаги реакциядан фойдаланилади:



Лабораторияда симоб олиш учун симоб оксид қиздирилади:



Хоссалари. Симоб одатдаги температурада ягона суюқ металл. Симоб қаттиқ; ҳолатдаги иккита модификацияда бўлади.

а-симоб — 38,7 °С дан то —194 °С гача мавжуд. У ромбодрик шаклда кристалланади, —194 °С дан пастда Р-симоб барқарор; у шаклдан марказлашган гексагонал шаклда

кристалланади. Симоб буги них, оятда за\арли. Симобнинг Электр утказувчанлиги миснинг электр утказувчанлигининг 58% ини ташкил к,илади.

Симоб куп металлрни эритади. Бундай эритмалар — амальгамалар деб аталади. Амальгамалар одатдаги температурада суюк, ёки юмшок булиши билан бошқа к.отишмалардан фарк, к,илади. Натрий, калий, кумуш, олтин ва бошқа металлр симобда жуда яхши эрийди.

Амальгамаларни физик кимёвий текшириш натижасида уларнинг баъзилари кимёвий бирикмалар эканлиги (масалан, KNH_2 , CaNH_2 , PbNH_2 , AlNH_2 ва х.оказолар), баъзилари к\агик, эритмалар эканлиги, баъзилари эса шунчаки суюк. аралашма эканлиги аниқланди.

Симоб рух ва кадмийдан бирмунча фарк, к,илади. У рухга к\араганда бироз секин оксидланади, лекин олтингургурт ва галогенлар билан осон реакцияга киришади (\атто совукда х,ам).

Симобнинг рух ва кадмийдан фарк,и яна шундаки, у NH_4^+ ионини х,ам, NH_4^+ ИОНИНИ \ам х,осил к\ла к\ла олади. Шунга кура симоб икки ва бирга тенг булган оксидланиш даражасига эга булади. Унинг икки к\агир бирикмалари — NH_4^+ ва NH_4^+ маълум (бунда, К — бир валентли колдик.).

Симоб бирикмалари. Бир валентли симоб бирикмалари диспропорция реакциясига учрайди, натижада улар симобга ва икки валентли симоб бирикмасига парчаланади, масалан:



Симоб(II) оксид NH_2O — сарик, ёки кизил рангли кристал модда, зичлиги $11,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, табиатда учрамайди. 400°C да симоб ва кислородга парчаланади:

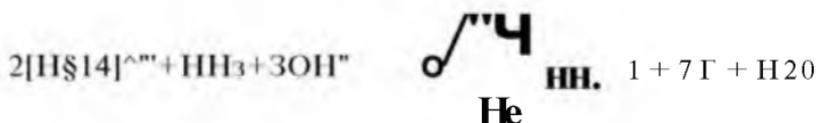


Симоб(II) оксид кимёвий препаратлар олишда ишлатилади.

Симоб (I) оксид NH_2O — к\оралукун; унинг зичлиги $9,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ Бу модда термик жи\атдан нихоятда бек,арор, х\атто хона температурасида NH_3 билан NH_2O га парчаланади.

Симоб(11) йодид He![^] уч хил куринишда булади (к,изил, сарик, ва рангсиз) Лаборатория шароитида суюбугантирилган He(КОз)₂ эритмасига оз микдорда К1 эритмасидан кушилганда тухум сариги рангини эслатадиган аморф к,олдири HE![^] чуқмаси х;осил булади. Шу чуқмани етарли мик,дордаги сув билан аралаштириб *;айнатиладиганда эритма рангсизланади. Олинган эритмани уй темиературасигача совутилганда жуда чиройли ялтирок. олтин рангли кристаллар (He![^]) \осил булишини кузатиш мумкин.

Кдзил тусли модификацияси одатдаги шароитда энг барк,арордир. Симоб(11) йодид координацион бирикмалар х[^]осил к,илади. Унинг КДHe![^]] таркибли тузининг сииртдаги эритмаси Несслер реактиви номи билан маш?[^]р. У He![^] билан К1 дан >(осил булади. Несслер реактиви аммиак учун сифат реакциясидир:



Бу реакция натижасида жигарранг чуқма х,осил булади. Симоб(1) йодид He![^] сувда ва спиртда эримайдиган яшил-сарик. кукун, 120 °С гача к.издирилганда сублиматланади. He₂(НОз)₂ га К1 таъсир эттирилса He![^] }[^]осил булади, бу модда тиббиётда кулланилади.

Симоб(11) цианид He[^]ССКз[^]. Симоб(1) сульфатга КСК таъсир эттирилса симоб(1) цианид }[^]осил булади.

0 °С да 100 г сувда 8 г HeССК[^] эрийди. Симоб(1) цианид жуда кучсиз электролит. Унинг эритмасида симоб ионлари ни[^]оятда оз булади, уларни У[^]апто сезгир реактивлар билан >ам аник[^]аб булмайд, бу модда жуда за[^]арли.

Бир валентли симоб тузлари к.аторига яна He₂₈₀[^], He₃[^], He₂(НОз)₂ ва бошк,алар киради.

Кучли иортловчи модда **1[^]алдирос1[^] симоб He(0КС)₂** детонатор сифатида ишлатилади. У к.алдирок. кислота НО—Ы—С нинг симобли тузи. К[^]алдирок, кислотанинг узи эса цианат кислота НО—К—С нинг изомеридир. Калдирок. симоб курук, х;олатда портлайди. Унинг портлаш реакцияси куйидагича:



Калдирок, симоб иссик, сувда, спиртда ва аммоний гидроксидда эрийди. Бу моддани олиш учун симоб спирт билан нитрат кислота аралашмасида к,издирилади.

Симоб(11)нитрат $\text{H}\ddot{\text{e}}(\text{НОз})_2 - 1/2\text{Н}_2\text{О}$ симобга мул микдорда нитрат кислота таъсир эттирилишидан \wedge осил булади. Сувда гидролизланади.

Симоб (I) нитрат $\text{H}\ddot{\text{e}}_2(\text{НОз})_2$ сувдаги эритмадан икки молекула сув билан бирга кристалланади $[\text{H}\ddot{\text{e}}_2(\text{НОз})_2 \cdot 2\text{Н}_2\text{О}]$, гидролизланиб асосли нитратлар хосил килади. Симоб(1) нитрат симобга суюлтирилган нитрат кислота таъсир эттирилишидан х,осил булади. У тиббиётда ишлатилади.

Симоб(11) сульфид $\text{H}\ddot{\text{e}}_8$ кизил ва кора модификацияларда маълум. Унинг кизил модификацияси табиатда **циннобарит** ёки **киноварь** минерали х.олида учрайди. Икки валентли симоб тузларига водород сульфид таъсир эттирилса, қ,ора модда $\text{H}\ddot{\text{e}}_8$ \осил булади. У барқ,арор эмас, у узининг кизил модификациясига утиши мумкин. Бу жараён монотроп равишда (яъни суюқданиш температурасидан юкорида) содир булади.

Симоб(11) сульфид симобнинг олтингугурт билан бевосита бирикишидан х,осил булади.

$\text{H}\ddot{\text{e}}_5$ сувда кам эрийди, ишкорий ва ишкорий-ер металлар сульфидлари эритмаларида эриб тиотузлар хосил килади, масалан;



Симоб(11) сульфид $\text{H}\ddot{\text{e}}_3\text{О}^{\wedge}$ — симобниконцентрланган сульфат кислотада эритиш натижасида х,осил булади. У сувда гидролизга учраб асосли туз х,осил к,илади, ишкорий металларнинг сульфатлари билан мураккаб комплекслар беради. Ацетилендан сирка альдегид олишда $\text{H}\ddot{\text{e}}_8\text{О}^{\wedge}$ катализатор сифатида ишлатилади (Кучеров реакцияси). Ундан симобнинг бошқ,а бирикмалари тайёрланади.

Симоб(1) сульфид $\text{H}\ddot{\text{e}}^{\wedge}\text{ЗО}$ сувда оз эрийдиган рангсиз моноклиник кристалл модда. $1\{ \% I''$ ионлари булган эритмага сульфат ионлари кушилса $\text{H}\ddot{\text{e}}_2804$ \осил булади. Симобга концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда \wedge ам $\text{H}\ddot{\text{e}}_2804$ х,осил булади. \wedge

Симоб (I) карбонат $\text{H}\ddot{\text{e}}^{\wedge}\text{СОз}$ бир валентли симоб тузлари эритмасига ишкорий металларнинг карбонат-

ларини таъсир эттириш натижасида ҳосил булади. Симоб(1) карбонат осонлик билан симобга, симоб(II) оксид ва карбонат ангидридга ажралади.

Симоб(II) карбонат H_2CO_3 шу вақтга қадар нейтрал ҳолатда олинган эмас. Икки валентли симоб тузлари эритмасига ишқорий металлларнинг карбонатлари таъсир эттирилганида узгарувчан таркибли оксикарбонатлар ҳукмаси ҳосил булади.

Симоб ва симоб бирикмаларининг ишлатилиши. Симоб турли мақсадларда ишлатилади. Тозг симоб барометр, термометр, симоб-каврц ва люминофол лампалар тайёрлашда, гальваник элементлар учун керакли рух пластинкаларни амальгамалашда, қайтариш реакциялари учун керакли ишқорий (ва ишқорий-ер) металлларнинг амальгамаларини тайёрлашда, рангли металлургияда рудалардан олтин ва кумуш ажратиш олишда; ишлатилади. Симобдан киноварь, қалдирок симоб, тиббиётда эса турли доривор моддалар тайёрланади.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. **Б. В. Некрасов.** Основы общей химии. Т. 1,2 М. Химия, 1973 г.
2. **Г. Реми** Курс неорганической химии. М. Мир, т. 1,2 1963, 1966 гг.
3. **Н. С. Ахметов.** Общая и неорганическая химия. М. «Высшая школа» 1987 г.
4. **Я. А. Угай.** Общая химия. М. «Высшая школа», 1984 г.
5. **Я. А. Угай.** Неорганическая химия. М. «Высшая школа», 1989 г.
6. **К. Ахмеров, А. Жалилов, А. Исмоилов.** Умумий ва анораник химия, Тошкент. «Китувчи», 1988 й.
7. **Дж. Хьюн.** Неорганическая химия. М. «Мир» 1987 г.
8. **Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон.** «Основы неорганической химии» М. «Мир», 1979 г.
9. **Л. Полинг.** Общая химия. «Мир», Москва, 1974 г.
10. **х. Р. Рахимов.** Анораник химия, Тошкент «Укитувчи» нашриёти, 1984 й.
11. Химический эАхиклопедический словарь Изд. «Советская энциклопедия» М. 1983 и.
12. «Анораникум» 1,2 томлар. Москва «Мир» 1984 й.
13. **Л. Мартыненко, В. И. Сицын** «Избранние главви неорганической химии. Выпуск 1. Издетелство Московского университета, 1986 г.
14. **Н. А. Парпиев., Х. Р. Рахимов. А. Г. Муфтахов.** Анораник кимё. Назарий асослари. Тошкент «Узбекистон», 2000 й.

КУШИМЧААДАБИЁТЛАР

1. **М. Х. Карапетянц.** Введение в теорию химических процессов, 1981 г.
2. **Крестов Г. А.** Теоретические основы неорганической химии, 1982 г.
3. **К. Сайто.** Химия и периодическая система, 1982 г. 489
4. **Л. И. Мартыненко и В. И. Сицын.** Методические аспекты курса неорганической химии М. Изд. МГУ, 1983 г.

ПРЕДМЕТ КУРСАТКИЧЛАРИ

- Агат 344
Аддуктлар 148
Авиценнит 541
Адсорбент 204
Азеотроп аралашмалар 49, 56
Азид кислота 216, 146
Азот 135-137
Азот оксидлари 149
Азот(1) оксид 149
Азот(11) оксид 151
Азот(111) оксид 153
Азот(1V) оксид 153
Азот(1V) оксид димери 154
Азот(V) оксид 226, 227
Азотли уритлар 161
Азофоска (нитрофоска) 177
Аквакомплекслар 275
Аквамарин 315
Аксинит 340
Актив азот 137
Активланган кумир 204
Актиноид киришим 334, 379
Актиноидлар 334, 364
Алангаланиш температураси 89
Александрит (хризоберил) 315
Аллотропик шакл куринишлар 9
Алнико қотишмаси 454
Алунит 342
Алюминий(1) оксид 529
Алюминий, олиниши, хоссала-
ри бирикмалари 523-532
Алюминийли аччик,тош 341
Алюминатлар 343
Алюминотермия 396
Алюмогель 343
Алюмосиликатлар 235
Альбит 225, 235, 341, 523
Амальгама 484
Аметист 344
Аммофос 176
Амфиболлар 233
Аморф кремний 226
Аммиак 137-144
Аммиакатлар 141
Аммиакли селитра 161
Аммонал 161
Аммоний тузлари 142, 144
Аммоний гидроксид 141
Ангидрит 97
Ангидрон 322
Анатаз 385
Англезит 244
Анортит 235, 341
Анод коплаш 289
Анодирлаш 290
Анорганик бирикмалар синфла-
ри 13-1
Анорганик полимер 249
Антимонат кислота 280
Антимонидлар 186
Антимония катиони 186
Антимонилгидроксид 279
Антихлор (тиосульфатга қ,аранг)
Апатит уни 175
Апатитлар 162, 175, 222
Аргентит 467
Арахно-бирикма 356
Аргиродит 238
Арсенат ангидрид 183
Арсенат кислота 133
Арсенит ангидрид 182
Арсенопирит 178, 432

- Арсин 179
 Асбест 225, 234
 Асбестсимон олтингугурт 110
 Асосий группача элементларининг хоссалари 25-28
 Астат 78
 Астраханит 306
 Ашарит 515
 Ацетиленидлар 208
 Аурипигмент 178
 Аустенит (у-феррат) 701, 445
 Аффинаж 459
 Ацетиленидлар 208
 Аччик туз 97,
- Берилл 315
 Бериллатлар 316
 Бериллий карбидлари 317
 Бериллидлар 317
 Бериллий галогенидлари 318
 Бериллий гидрид 317
 Бериллий гидроксид 318
 Бериллий бирикмалари 316-319
 Бериллий оксид 317
 Бериллий нитрид 317
 Берлин сири 439
 Бадделеит 385
 Барий карбид 329
 Барит (огир) шпат 145, 492
 Барит суви 324, 328
 Байерит 343
 Бастнезит 374
 Бешхлорли фосфор 248
 Брейтгауптит 186
 Браунит 418
 Броматометрия 70
 Брукит 385
 Бром группачаси 64
 Бром карналлит 65
 Бром сибьинит 65
 Бромнинг кислородли бирикмалари 101-105
 Биотит 349
 Бор карбид 340
 Бор тетрафторид 339
 Боразол 338
 Борат кислота 336
 Боридлар 336
 Борит 202
 Боксит 265, 341, 342
- Бура 306, 336
 Бур 322
- Ванадатлар 400
 Ванадил катиони 409
 Ванадиллар 401
 Ванадинит 618
 Вакуум-металлургия 301
 Виллемит 477
 Висмут 191
 Висмут бирикмалари 191-194
 Висмутин 192
 Висмут охраси 191, 265
 Висмут ялтироги 191
 Висмутил катиони 193
 Висмутил нитрат 193
 Висмутил оксикатиони 192
 Висмут бирикмаларининг за^арлиги 194
 Витерит 200, 322, 327, 329
 Виталлиум 454
 Водород бромид 67, 68
 Водород йодид 74, 75
 Водород пероксид 92-96
 Водород сульфид 102
 Водород хлорид 55
 Водород фторид 47
 Водород цианид 222
 Водород электрод 413
 Водород, унинг хоссалари 28, 29-38
 Вольфраматлар 415
 Вольфрамит 348
 Вюрцит 479
 Вуд к,отишмаси 192
- Галенит 247
 Гербицидлар 195
 Германат 238
 Германий бирикмалари 352
 Германиит 338
 Герсдорфит 454
 Галенит 244
 Галидлар (галогенидлар) 21, 3»
 Галит 51, 306, 347, 462
 Галогенлараро бирикмалар 79, 80
 Гексагональ панжара 270
 Гексагидроксоантимонат кислота 190

- Гексасиликат кислота 347
Гексатиоат кислота 120
Гексафторсиликат кислота 229
Гальмей 266, 477
Гемиморфий 233
Гемоглобин 711
Гессит (кумуш теллурид) 127
Гетерополианионлар 353
Гетерокатенлар 352
Гомокатенлар 352
Гаусмаит 418
Гранитлар 235, 322
Гринокит 482
Гигант молекулалар 9
Глазерит 306
Гилтупрол[^] 353
Гидразин 146, 148
Гидразин гидрат 146
Гидридлар 10, 15
Гидрокарбонатлар 320
Гидрагиллит 343
Гидрид-алюминат 321
Гидрид-борат 321
Гидроксоний катиони 86
Гидроксидлар 218
Гидроксилпатит 162
Гидроксиламин 145
Гидрометаллургия 396
Гипойодит кислота 77
Гипосульфит 115, 176
Гипохлоритлар 58
Гипофосфит кислота 171
Гипс 97, 266
Глаубер тузи (Мирабалитга
каранг)
Гнейслар 322
- 6-борланиш
Дала шпати 235, 341
Декаборан 337
Диарсин 266
Днборан 337
Диаммофос 177
Диаспар 346
Диродан 223, 224
Диметафосфат кислота 254
Диимид 184
Дисиликат кислоталар 232
Дискразит 186
Дистаннан 241
- Диуранатлар 335
Дициан 220, 221
Дитионат кислоталар 118
Дитионатлар 176, 107
Дифосфин 167
Доломит 200, 219, 319
- Еттинчи ёнаки группа элемент-
лари (галогенлар) 57
Еттинчи группа элементлари (га-
логенлар) 56-57
Ёнувчи сланецлар 298
Ёклар марказлашган куб пан-
жара 270
Ёкут 342
- Жавель суви 59
Жез 476
Жезказганит 426
- Зар суви 274
За'арли кимёвий моддалар 288
Зоналар назарияси 262-265
Зооцидлар 195
Зумрад 315
- Изополианионлар 353
Изоцианатлар 328
Икки атомли молекулалар 5
Ильменит 385, 389, 605
Инвар 455, 456
Инсектицидлар 195
Инсектоакарицидлар 298
Интергалогенидлар 81
Интерметалл карбидлар 208
Инфузор (кизельгур, трепел)
тупрок 229
Ишкорий металллар 298
Ички даврийлик 364
Ичимлик сода 216
- Йод 71
Йодат кислота 77
Йод нитрид 143
Йод(1) перхлорат 78
Йод(1) цианид 76
Йод(1) хлорат 78
Йоднинг кислородли бирикма-
лари 75

Каинит 51
Карбамид 258
Карбидлар 21, 22, 208
Карбин 203
Карборунд 340
Карбонадо 202
Карбонат кислота 215
Карбонатлар 200
Карбониллар 211, 432, 440
Карналлит 51, 266, 309, 319
Каро (пероксосульфат) кислота
95, 119
Карборанлар 357
Карнит 329, 379, 396
Калаверит 127, 467
Кальций карбонат 218
Калий бирикмалари 310
Калий антимонил тартрат 277
Калий ионига сифат реакция 472
Калий пероксид 470
Калий метаплюмбат 370
Калий озонид 470
Калийли слюда 225
Калийли сода 336
Каинит 75, 77, 266, 395, 469,
266
Каломель 486
Кальцияланган сода 216
Кальций гидрокарбонат 216
Кальций хлорид аммиакати 206
Кальцийли селитра 238
Кальцийтермик усул 620
Каолин 225
Каолинит 341
Касситерит 356
Катод қоплаш 290
Кварц 225, 229
Керметлар 345
Кизерит 97
Кластер ядро 359
Клатратлар 53, 349-6, 548, 53
Клевеит 254
Клинкер 324
Клозо-бирикма 356
Киноварь 266, 477, 483
Кислород 129
Кислород фторид 39, 44, 50
Кислород дифторид 50
Кобальт 71-кислота 705
Кобальт галогенидлари 697

Кобальтин 432
Кобальт хоссалари 584
Кобальт ялтироги 432
Кобальтнинг кислородли бирик-
малари 686
Коррозия 287
Коррозион активатор 291
Коррозион ингибитор 291
Коррозия газли 288
Коррозия кимёвий 288
Корууд 341, 342, 344
Колчеданлар 96, 348
Коллоид олтингугурт 151
я-комплекслар 451. 452
Кокс 204
Колумбит 402
Контакт усули 171
Кремнезем 229
Кремний 335
Кремний(II) оксид 229
Кремний(IV) оксид 229
Кремний(IV) фторид 229
Криолит 43, 306, 341, 342
Криптон бирикмалари 257, 258
Кристалл карбонат 216, 325
Кристалл кремний 226
Кристалл сода 216
Кристобалит 229
Крокоит 244, 407
Крукезит 350
Ксенон бирикмалари 256, 257
Ксилолит 321
«Қуддирувчи газ» 149
Кукун металлургия 651
Кулранг чуян 433
Куприт 467
Купорос мойл 167
Кумуш теллурид (гессит) 188
Кумуш хлорид 467
Кучланишлар катори 275
Кюри нукгаси 453
Куп з^акли карбониллар 557
Куп ^акли нитрозил 557
Лаурит 351
Лаборақ суви 59
Лантаноид киришим 334
ЛачЯшоидлар 334, 363, 374, 578
Леблан усули 218
Легирланган пулат 435

- Легирловчи металллар 703-6
 Левингстонит 483
 Ледебурит 702, 703-а
 Лейиофос 177
 Лепидолит 301, 311, 342
 Липовиц қотишмаси 192
 Ликвидус 297
 Литий гидрид 303
 Литий бирикмалари 303,305
 Литий алюмогидрид 344
 Литиофиллит 301
 Литопон 328
 Лорандит 350
 Лопарит 374
- Магнезиал цемент 321
 Магнезит 200, 219, 319
 Магналий 320, 321
 Магнийли слюда 341
 Магний, хоссалари ва бирикма-
 лари 319-322
 Магнитли темиртош 265, 385, 432
 Мезоперйодат кислота 76
 Марганец бирикмалари 420-424
 Марганецли шпат 418
 Мармар 216
 Малахит 467
 Манганит 418
 Метаарсенит кислота 268
 Метабисульфит 161
 Метаантимонат кислота 190
 Метагерманат кислота 239
 Металломбатлар 248
 Металларни коррозиядан саклаш
 289
 Метаборат кислота — 339
 Метасиликат кислота 230
 Металл боргидридлар 338
 Металл силикатлар 239
 Металл сульфидлари 102
 Металл хиллари 438
 Металл қотишмалар 437
 Металлар коррозияси 288
 Металларни юзасини кукарти-
 риш
 Металларнинг стандарт электрод
 потенциали 412
 Металларнинг умумий хоссала-
 ри 385 387
- Металларнинг электрофиллий
 хоссалари 406 I
 Металлмаслар 8-14, 34 <
 Металлсимон фосфидлар 166 •
 Метан 219
 Метаперйодат кислота 76
 Метанидлар 208
 Метастибит (метантимонит
 кислота 189
 Метафосфат кислота 173, 175
 Мирабилит 97, 306
 Микроуритлар 177
 Миллерит 432, 454
 Миллон асоси 485
 Мис колчедани 96, 123, 266
 Мис колчедани 144, 395, 467
 Мис ялтироги 96, 266, 467
 Мишьяк 177
 Мишьякнинг аллотропик шакл
 лари 178, 179
 Мишьякнинг водородли бирик
 малари 179
 Мишьяк галогенидлари 181
 Мишьяк бирикмаларининг за
 5^арилиши 194
 Мишьяк пирити 178
 Мишьяк сульфидлари 183
 Мишьякнинг кислородли би
 рикмалари 182
 Мор тузи 439
 Мортенсит 447
 Молибденил иони 415
 Молибден бирикмалари 413-41
 Молибден ялтироги 413
 Молибденит 413
 Монельметалл 455
 Монацит 254, 374, 379
 Монацитли кум 578
 Моногерман 239
 Моногидрат 112
 Моноклиник (призматик) ол
 тингугурт 98
 Моносилан 228
 Монотроп узгаришлар 100
 Мусковит 234, 341
- Натрий гидрокарбонат 218
 Натрийли дала шпати 341
 Натрий гексаметафосфат 436
 Натрий бирикмалари 307-309

Латрийганоантимонат 281
 [атрий тетраионат 116
 Латролит 350
 кйзильбер 455
 Лематоцидлар 289
 Лесслер реактиви 487, 145
 ^ефелин 341
 Чефть 214
 Чидо бирикмалар 356, 358
 гликелин 455
 Никель галогенидлари 397
 Никель карбидлари
 Ниландер реактиви 191
 Никоиел 456
 Ниобатлар 404
 Нимоник 456
 Нитрат кислота 142, 162, 237
 Нитридлар 21, 22
 Нитрит кислота 153, 155
 Нитрозил комплекслар 152
 Нитрозилгалогенидлар 152
 Нитрозилсульфат кислота 115
 Нитроний нитрат 115
 Нитроний катиони 155
 Нитрозоний тузлари 154
 Нитрофоска (азофоскага,
 қаранг)
 Ниҳроль 455
 Нодир газлар 7, И
 Новшадил спирти 203

 Олтингугурт жигари 101, 246
 Олтингугурт оксихлорид 122
 «Олтин \ал» 363
 Озон 90, 135
 Озон дифторид 50
 Огир шпат 97, 216, 327
 Оливин 319
 Оксидлар 15, 16, 133
 Оксидирлаш 200
 Оксоарсенит 271
 Оксо-катионлар 275
 Октазон **148**
 Олтинчи группа р-элементлари
 хоссалари 124
 Олтингугурт 96
 Олтингугурт галогенидлари 120
 Олтингугурт гексафторид 121
 Олтингугурт дихлорид 178
 Олтингугурт оксигалогенидлари

Олтингугурт монобромид 122
 Олтингугурт тетранитрид 123
 Олтингугурт тетрахлорид 178
 Олтингугурт тетрафторид 121
 Олтингугурт фторидлари 178
 Олтингугурт(1) оксид 108
 Олтингугуртнинг аллотропик
 шакллари 7
 Олтингугуртнинг \олат диаграм-
 маси 99
 Ортоклаз 235
 Ортоклаумбатлар 248
 Ортованадатлар 624
 Ортоарсенат кислота 183
 Ортоарсенит кислота 268
 Ортоантимонат кислота (текса-
 гидроксоантимонат кислота)
 190
 Ортоклаз (дала шпати) 225, 309,
 341
 Ортоперйодат кислота 76
 Ортосиликат кислота 230
 Ортеллурут кислота 129
 Ортофосфат кислота 173
 Олеум 111
 Официдлар 289
 0)^ак 324
 Ох,актош 200, 216, 322
 Оқ> чуян - 433
 Ок фосфор 163
 71-борланиш 3
 Ртг-Ря-борланиш 6
 р-орбиталлар 3

 Патронит 396
 Перкислоталарнинг тацкосий
 характеристикаси 372
 Перброматлар 70
 Перлит 446
 Перлит феррити 446
 Пероксидлар 16, 18, 22
 Пероксокислоталар 120
 Пероксотетрасульфат кислота 177
 Пероксотитанат кислота 388
 Пергидрол 93
 Пермутит 350
 Перхлорат кислота 63, 64
 Пентатионат кислота 120
 пЛтландит 454
 Пассивланиш 159

- Пестицидлар 194
 Петалит 301
 Пираргирит 467
 Пиретринлар 289
 Пиروفанадатлар 624
 Пироантимонат кислота 281
 Пироксенлар 283
 Пироселенит 127
 Пиролозит 265, 149, 655
 Пироксотетрасульфат кислота
 120
 Пирометаллургия 396
 Пироселенит 127
 Пиросиликат кислота 230
 Пиросульфат кислота 111
 Пиросульфатлар 119
 Пиросульфитлар (метабисульфит)
 107, 119
 Пирофосфат кислота 178
 Плавик кислота 48
 Плюмбитлар 246
 Полоний 130
 Поллуке 312
 Полинг назарияси 261, 262
 Полимер гидридлар 54
 Полисиликат кислота 231, 232
 Полисульфанлар 105
 Полисульфат кислоталар 167
 Полисульфатлар 168
 Полисульфидлар 104
 Политионат кислоталар 117, 176
 Полифосфазенлар 355
 Полифосфат кислота 175
 Полонидлар 130
 Полоний 130
 Поташ 216, 218, 325
 Преципитат 176, 486
 Промоторлар 138
 Протонакцептор 22

 P⁴ (тетрафосфор) молекуласи 6
 Реагентлар 22, 23
 Реальгар 178, 184
 Рений пероксид 426
 Рений оксигалогенидлари 427
 Рений оксидлари 669
 Розе қотишмаси 192
 Роданид (тиоцианид) кислота 223
 Ромбик (октаэдрик) олтингу-
 гурт 98

 Рубидий гидротартрати 472
 Рубидий бирикмалари 312-313
 Рутил 385, 389
 Рух алдамаси 266, 477
 Рух сульфид 124
 Рух ялтироги 96
 а-борланиш 3

 «Суюк;ланмайдиган оқ, преципи-
 тат» 486
 «Суюкланувчан оқ; преципитат»
 486
 Сегнет тузи 283, 474
 Селен 123
 Селен идлар 20, 126
 Селен галогенидлари 126
 Селитралар 161
 Сидерит 348
 Силанлар 228
 Силикагель 231
 Силицидлар 228
 Сильванит 127, 309
 Сильвин 51, 309
 Сильвинит 51, 266, 306
 Синтез-газ 311
 Смарагд
 Сода 216, 306
 Солидус 297
 Сольвей усули 322
 Сподумен 233, 301
 Стереттит 370
 Станнан 241
 Станнат кислота а-шакли 360
 Станнат кислота р-шакли 360
 Станнат кислота 360
 Станнитлар 241
 Стибат кислота 133
 Стронцианит 325
 Сфалерит 348, 477
 Сувсиз сода 216
 Сувнинг муваққат каттик^иги
 492
 Сурик 248
 Сурьма 185
 Сурьма бирикмаларининг
 за^арлиги 194
 Сурьма аллотропияси 274
 Сурьма сульфидлари 281
 Сурьма ялтироги 186, 274
 Сурьма(III) оксид 189

Сурьма(111) хлорид 277
Сурьма(У) оксид 280
Сурьма(\') хлорид 188
Сурьманинг галогенидлари 188
Сурьманинг кислородли бирик-
малари 189
Сурьманинг водородли бирикма-
си (стибин) 187
Сулема 485, 486
Сульфанлар 105
Сульфат ангидрид 109
Сульфат кислота 112
Сульфатлар ИЗ
Сульфидлар 19-21-26
Сульфит ангидрид НО
Сульфоксил кислота 118
Суперфосфат 175
Суяк кумири 204
Суюк, ланиш диаграммаси 293
Сундирилган о)ак 324
8-орбиталлар 3

Тавсифий валентлик 42
Тальк 349
Танталатлар 404
Танталит 402
Таксимлаиш К1'иуни 74
Тербий туркумчаси 363
Термик фосфат кислота 174
Термофосфатлар 176
Теллур 187
Теллур галогенидлари 190
Теллур гидриди 126
Теллурид кислота 188
Теллуридлар 20
Теллурид кислота 128, 129
а- ва р- теллурлар 189
Темир кабиди 433, 446
Темир колчедани 96, 123
Темир шпат 200
Тетраборан 337
Тетраборат кислота 339
Тетразин 148
Триазин 148
Трипазен 148
Тетраполифосфат 253
Тетрасиликат кислота 347
Тетрахлорметан 224
Тетратионат кислота 116, 120
Тетраэтилкургошин 249

Тритионат кислота 120
Тремолит 349
а-тридимит 229
Триметафосфат кислота 254
Триметилалюминий 527
Тритий 303
Тритионат кислота 176
Тиоарсенат 185
Тиоарсенит 184
Тиоантимонитлар 190
Тионил катиони 109
Тионилхлорид 180
Тиостаннатлар 244
Тиосульфат кислота 115, 176
Тиокарбонат кислота 224
Тиосульфит кислота 109, 176
Тиогузлар 158
Тог биллури 235
Торианит 254, 376
Торит 379
Тортвейтит 370
Тош туз 306
Тузсимон фосфидлар 106
Турнбул зангориси 439
Тунгстен 405
Тутовчи нитрат кислота 158
Туямуонит 379, 396
Тулик ухшаш элементлар 42, 199
Тулик, сиз ухшаш элементлар 42,
199

Углерод субоксид 212
Углерод(И) оксид 209
Углерод(1У) оксид 213
Углерод(1У) сульфид 224
Углероднинг аллотропик шакл-
лари 201
Ульманит 454
Ультрамарин 236, 351
Уранит 379
Уранил хлорид 334
Уронил нитрат 334
Уч улчамли фазовий силикатлар
349

Фарадей конунлари 282
«Фосфор жигари» 246
Г-ообиталлар 3
ффратлар 436
а-феррит 438

- Фазовий тўрлар 235
 Ферритлар 438, 445, 446
 Ферровакадий 397
 Ферронибий 403
 Ферросилиций 226, 228, 342
 Ферротантал 403
 Феррохром 407
 Ферротитан 386
 Феруза 342
 Фелинг реакцияси 474
 Фенакит 232, 315
 Физик-кимёвий анализ 293
 Фитонцидлар 195
 Флюс 432
 Флюорит 43, 322
 Фосген 224
 Фосфазенлар 354
 Фосфат кислоталар 172
 Фосфин 167
 Фосфит кислота 171
 Фосфитлар 172
 Фосфор 162
 Фосфор галогенидлари 167
 Фосфор гидридлари 166
 Фосфор кислоталари 170-175
 Фосфор оксидлари 170
 Фосфор(III) оксид
 Фосфор сульфидлари 169
 Фосфорли ўғитлар 175
 Фосфорит 162
 Фосфорит уни (қ. «Апатит уни») 175
 Фосфонитрилхлорид 169
 Фтор, бирикмалари 62
 Фторapatит 43, 162
 Фторнинг физик ва кимёвий, хоссалари 42
 Фулгицидлар 195

 Характеристик валентлик 26,199
 Халькопирит 467
 Халқа тузилишига эга моддалар 549
 Хастеллой 715
 Хром ва унинг бирикмалари 409-413

 Хира смарагд 479
 Хлор 52

 Хлорангидридлар 53
 Хлорapatит 51,162
 Хлорамин 143
 Хлорат ангидрид 61
 Хлорат кислота 54
 Хлорид кислота 55
 Ҳажми марказлашган куб 270
 Хлорли апатит 162
 Хлорли оҳак 59
 Хлорит кислота 54, 60
 Хлорнитрид 143
 Хлормонофторид 81
 Хлорсульфон кислота 123
 Хромли темиртош 407
 Хромнинг пероксикислоталари 412

 Чақмоқтош 229
 Цезий бирикмалари 312-313
 Церрусит 244
 Целестин 97, 322, 325
 Цельзион 235
 Цементит (темир карбидига қаранг)
 Цемент 324
 Цеолитлар 235, 350
 Церий туркумча 363
 Цианат кислота 223, 332
 Цианидлар 223
 Циркон 232, 385
 Цианид кислота 220
 Циклик силикатлар 232, 233
 Чексиз занжирли силикатлар 349
 Чексиз қаватли силикатлар 235
 Чизиги ликвидус 447
 Чизиги солидус 447
 Чили селитраси 135, 306
 Чирксимон уран рудаси 588/329

 Шеелит 415
 Шлак қават 432
 Шихта 432
 Шиша дераза 352
 Шоҳ ароғи 57
 Шпинель 342, 346
 Штейн қават 469

 Эбонит 102
 Эвтектик нуқта 294

- Эвтектик қотишма 292
Экстракцион фосфат кислота 174
Электрод потенциаллар 276
Электролиз 278
Электрон танқис бирикмалар 337
Элементлар 4
- Ялтироқ селен -124
Эрувчан шиша 237
Энантроп ўзгаришлар 99
- Ўта кучланиш 280
Ўғитлар 311
Ўювчи барит 313
- «Қалдиروқ симоб» 487
Қалай α -шакли 357
Қалай β -шакли 357
Қалай гидрид 659
Қалай бирикмалари 239, 241
Қалайтош (касситерит) 240
Қалай рудаси 240, 265
Қалай(II) сульфид 243
Қалай(II) хлорид 361
Қалай(II) гидроксид 243
Қалай(IV) оксид 242
Қалай(IV) сульфид 243, 244
Қалай(IV) хлорид 243
Қаттиқ эритма 296
Қалдироқ кислота 223
- Қалайнинг полиморф шакллари 7
Қаттиқлик даражаси 197
Қизил темиртош 265
Қизил фосфор 164
Қора порох 161
Қора фосфор 164
Қуйма лўлат 433
Қўрғошин азид 147
Қўрғошин галогенидлар 368
Қўрғошин бирикмалари 245
Қўрғошин аккумулятори 249
Қўрғошин ацетат 247
Қўрғошин ортоплюмбати 249
Қўрғошин(II) галогенидлар 247
Қўрғошин(II) оксид 246
Қўрғошин ялтироғи 96, 266
Қўрғошин(II) сульфид 247, 248, 368
Қўрғошин(IV) галогенидлар 249
Қўрғошин(IV) гидрид 247
Қўрғошин(IV) оксид 247
Қўрғошин теллуриди 129
Қўрғошин ялтироғи 244
Қўнғир темир тош 265
Қуш суперфосфат 176
Қўшэлектр қавоқ 276
- Ҳинд селитраси 135
Ҳолат диаграммаси 293

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
Муқаддима	5
I боб. Кимёвий моддалар ва кимёвий элементлар	6
1.1. Кириш	6
1.2. Кимёвий элементлар	7
1.3. Металлмасларнинг кимёвий элементлар Даврий жадвали- даги ўрни	9
1.4. Аноорганик бирикмаларнинг муҳим синфлари	13
1.5. Гидридлар	15
1.6. Оксидлар. Пероксидлар	15
1.7. Гидроксидлар	18
1.8. Сульфидлар	19
1.9. Галогенидлар	21
1.10. Нитридлар ва карбидлар	21
1.11. Реагентлар	22
1.12. Кимёвий реактивлар	24
II боб. Даврий системанинг асосий группача элементлари	25
II.1. Асосий группача элементларининг умумий тавсифи	25
II.2. Водород	28
II.3. Водороднинг бошқа элементлар билан ҳосил қилган бирикмалари. Гидридлар.	33
III боб. Даврий системанинг VII группа элементлари	38
III.1. VII группа элементларининг умумий тавсифи	38
III.2. Фтор ва унинг бирикмалари	42
III.2.1. Фторнинг бошқа галогенлардан фарқи	46
III.2.2. Водород фторид	47
III.2.3. Фторнинг кислотадли ва бошқа бирикмалари	49
III.3. Хлор ва унинг бирикмалари	51
III.3.1. Водород хлорид	55
III.3.2. Хлорнинг кислотадли бирикмалари	58
III.4. Бром группачаси	64
III.4.1. Бром Вг	65
III.4.2. Водород бромид	67
III.4.3. Бромнинг кислотадли бирикмалари	68
III.5. Йод ва унинг бирикмалари	71

III.6. Модданинг ўзаро аралашмайдиган икки эритувчи қатлами орасида тақсимланиш қонуни	74
III.7. Водород йодид	74
III.7.1. Йоднинг кислородли бирикмалари	75
III.8. Астат	78
III.9. Галогенларнинг узаро ҳосил қилган бирикмалари	79
IV боб. Д. И. Менделеев Даврий системасининг VI группа элементлари	82
IV.1. Группанинг умумий тавсифи	82
IV.2. VIA группача элементларининг баъзи хоссалари	85
IV.2.1. Кислород	87
IV.2.2. Озон Оз.	90
IV.2.3. Водород пероксид	92
IV.3. Олтингургурт	96
IV.3.1. Водород сульфид	102
IV.3.2. Сульфанлар	105
IV.3.3. Олтингургуртнинг кислородли бирикмалари	105
IV.3.4. Сульфат ангидрид	109
IV.3.5. Сульфат кислота	112
IV.3.6. Тиосульфат кислота	115
IV.3.7. Олтингургуртнинг бошқа кислородли бирикмалари	117
IV.3.8. Олтингургуртнинг галогенид ва оксигалогенидлари	120
IV.3.9. Олтингургуртнинг азотли бирикмалари	123
IV.4. Селен	123
IV.5. Теллур	127
IV.6. Полоний	130
V боб. Даврий системанинг бешинчи группа элементлари	131
V.1. Элементларнинг умумий тавсифи	131
V.2. Азот	135
V.2.1. Азотнинг водородли бирикмалари	137
V.2.2. Аммоний тузлари	144
V.2.3. Гидроксилламин	145
V.2.4. Гидразин	146
V.2.5. Азид кислота	146
V.2.6. Азотнинг кислородли бирикмалари	149
V.2.7. Нитрат кислота	155
V.2.8. Нитрат кислота	157
V.3. Фосфор	162
V.3.1. Фосфорнинг хоссалари.	163
V.3.2. Фосфорнинг водородли бирикмалари.	166
V.3.3. Фосфорнинг галогенидлари.	167
V.3.4. Фосфорнинг сульфидлари	169
V.3.5. Фосфор оксидлари ва кислоталар	170
V.3.6. Фосфат кислоталар.	172
V.3.7. Фосфорли ўғитлар.	175
V.4. Мишьяк	177
V.4.1. Мишьякнинг хоссалари	178
V.4.2. Мишьякнинг водородли бирикмалари	179

V.4.3. Мишьякнинг галогенли бирикмалари	181
V.4.4. Мишьякнинг кислородли бирикмалари	182
V.4.5. Мишьяк сульфидлари	183
V.5. Сурьма	185
V.5.1. Сурьманинг хоссалари	186
V.5.2. Сурьманинг кислородли бирикмалари	189
V.6. Висмут	191
V.7. Қишлоқ хужалик зараркунадаларига қарши ишлатиладиган кимёвий моддалар	194
VI боб. Даврий системанинг тўртинчи группа элементлари	196
VI.1. Элементларнинг умумий тавсифи	196
VI.2. Углерод	199
VI.2.1. Углероднинг физик хоссалари	200
VI.2.2. Углероднинг кимёвий хоссалари	205
VI.2.3. Карбиллар	208
VI.2.4. Углероднинг кислородли бирикмалари	209
VI.2.5. Нефть ҳақида қисқача маълумот	214
VI.2.6. Карбонат кислота ва унинг тузлари	215
VI.2.7. Углероднинг водородли бирикмалари	219
VI.2.8. Углероднинг азотли бирикмалари	220
VI.2.9. Углероднинг хлорли ва олтингугуртли бирикмалари	224
VI.3. Кремний	225
VI.3.1. Кремнийнинг водородли бирикмалари	228
VI.3.2. Кремнийнинг галогенли бирикмалари	228
VI.3.3. Кремнийнинг кислородли бирикмалари	229
VI.3.4. Силикат кислота ва унинг тузлари	230
VI.4. Германий	238
VI.5. Қалай	239
VI.6. Қўрғошин	244
VI.6.1. Қўрғошин аккумулятор	249
VII боб. Даврий системанинг VIII группа элементлари	251
VII.1. Группанинг умумий тавсифи	251
VII.2. VIII группанинг бош группача элементлари	253
VII.3. Ксенон	255
VII.4. Криптон	257
VIII боб. Металлар	259
VIII.1. Металларнинг умумий хоссалари	259
VIII.2. Металларнинг ички тузилиши. «Электрон газ» назарияси	260
VIII.3. Металларнинг табиатда учраши	265
VIII.4. Металларнинг олиниши	266
VIII.5. Металларнинг физик хоссалари	268
VIII.6. Металларнинг кристалл тузилиши	270
VIII.7. Металларнинг магнит хоссалари	271
VIII.8. Металларнинг кимёвий хоссалари	271
VIII.9. Металларнинг стандарт электрод потенциаллари	276
VIII.10. Электролиз	278

VIII.11. Электролиз қонуниятлари	282
VIII.12. Металларнинг сувга таъсири	284
VIII.13. Металларга кислоталарнинг таъсири	284
VIII.14. Металларнинг асослар билан реакцияси	287
VIII.15. Металлар билан тузлар эритмаларининг узаро таъсири	287
VIII.16. Металлар коррозияси	287
VIII.16.1. Металларни коррозиядан сақлаш	289
VIII.16.2. Коррозиянинг активаторлари ва ингибиторлари	291
VIII.17. Металл қотишмалари	292
VIII.17.1. Қотишмаларнинг ҳолат диаграммалари	293
X боб. Даврий системанинг биринчи группа элементлари	298
IX.1. Группанинг умумий тавсифи	298
IX.2. Литий Li	300
IX.3. Натрий Na	305
IX.4. Калий K	309
IX.4.1. Калий бирикмалари	310
IX.5. Рубидий Rb ва цезий Cs	311
X боб. Даврий системанинг иккинчи группа элементлари	313
X.1. Группа умумий тавсифи	313
X.2. Бериллий Be	314
X.3. Магний Mg	319
X.4. Кальций группачаси элементлари	322
X.5. Стронций Sr	325
X.6. Барий Ba	326
X.7. Радий Ra	329
XI боб. Даврий системанинг учинчи группа элементлари	330
XI.1. Группанинг умумий тавсифи	330
XI.2. Бор B	335
XI.3. Алюминий Al	341
XI.3.1. Алюминий бирикмалари	344
XI.4. Галлий Ga	347
XI.5. Индий In	348
XI.6. Таллий Tl	350
XI.7. Аноорганик моддаларга хос занжир, халқа ва катак тузилишига эга бўлган моддалар (кластерлар)	351
XI.7.1. Занжир туридаги аноорганик бирикмалар (катенлар)	351
XI.7.2. Халқа тузилишига эга бўлган бирикмалар	354
XI.7.3. Катак кўринишига эга бўлган бирикмалар	356
XI.7.4. Металлар кластерлари	358
XII боб. Ёнаки группача элементлари	362
XII.1. Даврий система ёнаки группача элементларининг умумий тавсифи	362
XII.1.1. IV давр оралиқ d-элементларнинг физик хоссалари	366
XII.1.2. Даврий жадвалнинг IIIB группача элементлари	368
XII.1.3. Лантаноидлар	374
XII.1.4. Актиноидлар	377

XII.2. IVБ группа элементлари — титан, цирконий ва гафний	383
XII.2.1. Титан, цирконий ва гафнийнинг хоссалари	384
XII.2.2. Титан группачаси элементларининг тавсифий бирикмалари	392
XII.2.3. Титан группачаси элементларининг ишлатилиши	394
XII.3. Даврий система V группа ён группачаси элементлари. Ванадий, ниобий ва тантал	395
XII.3.1. Ванадий V	396
XII.3.2. Ниобий ва тантал	401
XII.4. VIБ группанинг ёнаки (хром) группачаси	405
XII.4.1. Хром Cr	407
XII.4.2. Хром бирикмалари	409
XII.4.3. Молибден Mo	413
XII.4.4. Вольфрам W	415
XII.5. VIIБ группача элементларининг умумий тавсифи	417
XII.5.1. Марганец Mn	418
XII.5.2. Марганец бирикмалари	420
XII.5.3. Рений Re ва технеций Tc	424
XII.5.4. Марганец, технеций ва ренийнинг комплекс бирикмалари	428
XII.6. VIIIБ группача элементлари	430
XII.6.1. Темир триадаси металлари	430
XII.6.2. Домна жараёни	432
XII.6.3. Темир, кобальт ва никелнинг хоссалари	436
XII.6.4. Темир, кобальт ва никелнинг кислота ва ишқорларга муносабати	436
XII.6.5. Темир, кобальт ва никелнинг кислородли бирикмалари	437
XII.6.6. Темир, кобальт ва никелнинг галогенидлари	443
XII.6.7. Темир, кобальт ва никель нитридлари	444
XII.6.8. Темир, кобальт ва никель карбидлари	445
XII.6.9. Темир, кобальт ва никель сульфидлари ва фосфидлари	449
XII.6.10. Темир, кобальт ва никелнинг карбониллари, уларнинг π -комплекслари	449
XII.6.11. Темир, кобальт ва никелнинг энг муҳим хоссалари	453
XII.6.12. Темир, кобальт ва никелнинг ишлатилиши	455
XII.7. Платина группачасидаги металллар	456
XII.7.1. Платина группачасидаги металлларнинг хоссалари	459
XII.7.2. Платина группачасидаги металлларнинг кимёвий хоссалари	460
XII.7.3. Платина металлларининг координацион бирикмалари	464
XII.8. IB группача элементлари	465
XII.8.1. Мис	466
XII.8.2. Кумуш	469
XII.8.3. Олтин	471
XII.9. Рух группачаси элементлари	474
XII.9.1. Рух	476
XII.9.2. Кадмий	479
XII.9.3. Симоб	482
Фойдаланилган адабиётлар	489
Предмет кўрсаткич	490