

O'zbekiston Respublikasi Oliy va O'rta Maxsus Ta'lim
Vazirligi
Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti

“Kimyo” kafedrası

REFERAT

Mavzu: IV guruh qo'shimcha guruhcha elementlari

Bajardi:
ass. S.Sh. Alimxanova

Toshkent 2017

Reja:

1. IV guruh qo'shimcha guruhcha elementlariga umumiy tavsif.

1. Titan uning xossalari, birikmalari.

2. Sirkoniy va hafniy.

3. Ularning olinishi, xossalari va birikmalari.

Bu elementlarning elektron konfiguratsiyasida $(p-1)d^2ns^2$ elektronlar bor:



Titan, sirkoniy, gafniy gruppachasiga 104-element rezerfort ham kiradi. Bu elementning elektron konfiguratsiyasi:



Titan, sirkoniy va gafniy atomlarida to'rttadan valent elektronlar bo'lib, ular +4 ga teng bo'lgan yuqori oksidlanish darajalar namoyon qiladi, lekin bu elektron orbitallar aynan birdek energetik imkoniyatga ega emas. Shu sababli titanda +3 va +2 oksidlanish darajalari kuzatiladi. Ularda manfiy oksidlanish darajalarining bo'lishi mumkin emas. Sirkoniyning oksidlanish darajasi +1 ham bo'ladi. Ular o'zlarining binar birikmalarida faqat kation hosil qiluvchi elementlar sifatida reaksiyalarga kirishadi; undan tashqari bu metallar kompleks kationlar, atsiiodokomplekslar hosil qila oladi. Bu elementlar shu jihatdan amfoter elementlarga bir oz yaqin.

Titanning kimyoviy xossalari sirkoniy va gafniynikidan keskin farq qiladi. Titan kaynosimmetrik element bo'lganligi uchun uning 3d-elektronlari o'zlarining yadrolari bilan mustahkam bog'lanadi. Shu

sababdan titanning uchinchi va to'rtinchi ionlanish potentsiallari ($J_3 = 27,5 \text{ eV}$, $J_4 = 43,2 \text{ eV}$) sirkoniy va gafniyning [I_3 va I_4] lariga qaraganda bir muncha kattadir. Shunga ko'ra, titan +4 dan past (+2 va +3 ga teng) oksidlanish darajalariga ega bo'la oladi.

Titan gruppachasi elementlarining ba'zi xossalari.

Bu to'rt elementning bir qancha radioaktiv izotoplari ma'lum. Sirkoniy gafniydan xromatografiya va ekstraktsiya usullari bilan ajratiladi. Bu usullar bilan tozalangan sirkoniy atom texnikasi uchun juda zarur elementdir. Bu maqsad uchun sirkoniyning radioaktiv izotopi ^{95}Zr ishlatiladi.

Titan, sirkoniy va gafniy turli-tuman oddiy va kompleks birikmalar hosil qiladi. Bu elementlar o'zlarining muhim va barqaror birikmalarida to'rt valentli bo'ladi. Ular uch va ikki valentli holatda ham bo'lishi mumkin. Lekin bunday birikmalar barqaror emas. Ularning barqarorligi Ti dan Hf ga o'tgan sayin kamayadi. Bu elementlarning metallik xossalari esa Ti-Zr-Hf qatorida kuchayib boradi. Titan yer qobig'ida eng ko'p tarqalgan elementlardan biridir.

Tarkibida titan bo'lgan eng muhim minerallar titan (IV) oksid TiO_2 (rutil, anataz, brukit), temir titanatlar, kaltsiy titanatlardir. Ilmenit FeTiO_3 ko'pincha magnetit Fe_3O_4 bilan aralash holda uchraydi. $\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4$ formula bilan ifodalanadigan bu mineral titan magnetiti deb ataladi. Kaltsiy titanatlardan perovskit

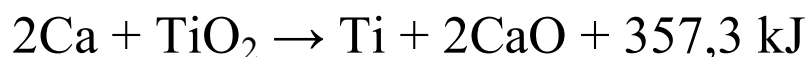
CaTiO_3 amaliy ahamiyatga ega. Titanning ion radiusi alyuminiyning ion radiusiga yaqin bo'lgani sababli titanning ko'p miqdori nihoyatda tarqoq holda alyumosilikatlar va boksitlar tarkibida uchraydi. Shuning uchun bu ikki elementning ba'zi birikmalari o'zaro izomorfdir. Toza titan minerallari juda siyrak uchraydi. Uning uch minerali — rutil, ilmenit va magnetit titan olishda sanoat ahamiyatiga ega.

Sirkoniy minerallaridan sirkon ZrSiO_4 , baddeleit ZrO_2 lar ma'lum. Gafniyda mustaqil minerallar yo'q deyish mumkin. Gafniy ionining radiusi sirkoniy ion radiusiga yaqin bo'lgani uchun u, asosan, sirkoniy minerallari tarkibida (1-5% gacha) uchraydi.

Olinishi. TiO_2 ga ko'mir ta'sir ettirib Ti hosil qilib bo'lmaydi, chunki bu jarayonda titanning nihoyatda barqaror karbidi hosil bo'lib qoladi. Hozirgi vaqtda titan metali titan(IV) xloridni 900°C da kaltsiy, magniy yoki natriy metallari bilan qaytarib olinadi (Kroll usuli):



Titan yuqori temperaturada juda aktiv element bo'lganligi, uning azot, uglerod va vodorod bilan birikmalar hosil qilishi sababli bu reaksiya geliy yoki argon atmosferasida va germetik po'lat apparatlarda amalga oshiriladi. Shuningdek, titan(IV) oksidni kaltsiy ta'sirida qaytarish yo'li bilan ham titan olish mumkin:



Bu reaksiyalar natijasida g'ovak va toza bo'lmagan

titan hosil bo'ladi. Uni maxsus usullar bilan tozalab, vakuumda yoki inert gaz atmosferasida qayta suyuqlantirib yaxlittitan metali olinadi. Sirkoniy va gafniy ham xuddi Shu usullarda olinadi. Nihoyatda toza titan va sirkoniy olish uchun TiJ_4 va ZrJ_4 volfram sim yordamida qattiq qizdirib parchalanadi:



Ilmenit va titan magnetitdan (Shuningdek, temir bilan rutil aralashmasidan) ferrotitan olinadi; bu qotishmaning tarkibida 10—25% Ti bo'ladi. Bu reaksiyada qaytaruvchi sifatida ko'mir yoki alyuminiydan foydalaniladi.

Titan, sirkoniy va gafniyning xossalari

Fizik xossalari jihatidan po'latga o'xshash yaltiroq va yuqori temperaturada suyuqlanadigan metallardir. Bu metallar atomlari zich joylashgan geksagonal sistemada kristallanadi. Lekin temperatura ko'tarilganda polimorf o'zgarish vujudga kelib, kristall panjarasi hajmiy markazlashgan kubga aylanadi. Bu hodisa Ti uchun 880°C da, sirkoniy uchun 865°C da va gafniy uchun 1700°C da sodir bo'ladi. Shunga ko'ra, bu elementlarning har qaysisida α - va β -shakl o'zgarishlari ma'lum.

Gafniyning solishtirma massasi sirkoniynikidan 2 marta ortiq, buning sababi Shundaki, D. I. Mendeleevning davriy sistemasida gafniy lantanoidlaridan keyin keladigan birinchi element, bo'lib, uning fizik xossalariga «lantanoid kirishim» o'z ta'sirini ko'rsatadi.

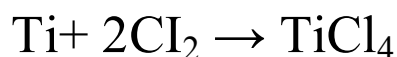
Bu uch metall qattiq bo'lishi bilan birga yaxshi mexanik fazilatlariga ham ega. Ti va Zr xossalari bu metallarning tozaligiga, kristall panjarasining tuzilishi va boshqa sabablarga bog'liq.

Kimyoviy xossalari. Ti, Zr va Hf lar odatdagi temperaturada juda kuchsiz qaytaruvchilardir. Bu metallar har qanday sharoitda ham korroziyaga chidamli. Ularning qaytaruvchi sifatidagi aktivligi temperatura ko'tarilganda ortib ketadi. Masalan, Ti o'zining suyuqlanish temperaturasida eng aktiv metallar qatoriga o'tib oladi. Bu elementlar o'z birikmalarida asosan to'rt valentli bo'ladi, lekin ular ikki va uch valentlik holatlarini ham namoyon qiladi. Ti, Zr va Hf elementlari inert gazlar, ishqoriy va ishqoriy-yer metallardan tashqari barcha oddiy moddalar bilan reaksiyaga kirishadi. Bu elementlar:

a) xlor, brom, yod, kislorod va oltingugurt bilan birikib ion yoki kovalent bog'lanishga ega bo'lgan birikmalar hosil qiladi;

b) azot, uglerod, bor va D. I. Mendeleev davriy sistemasining yonaki gruppacha elementlari bilan birikib, intermetall birikmalar hosil qiladi;

v) D. I. Mendeleev davriy sistemasida o'ziga yaqin o'rinlarni band qiluvchi metallar bilan uzluksiz qattiq eritmalar hosil qiladi. Ftor va xlor bu metallarga ta'sir etadi. 300 ° C dan yuqorida reaksiya shiddatli boradi:



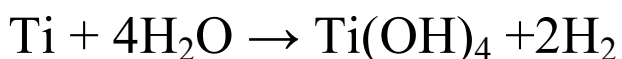
Titan, sirkoniy va gafniylar odatdagi temperaturada havoda barqaror bo'lsalar ham titan 1200—1300°C da sirkoniy esa 600—700°C da havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi:



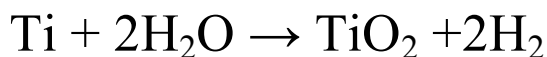
Bu reaksiyalarda shu'la hosil bo'ladi, ular toza kislorodda 400—500°C dayoq yonib ketadi. Ayniqsa, suyuq holatdagi titan va sirkoniy havo kislorodi bilan shiddatli reaksiyaga kirishadi.

Titan, sirkoniy va gafniy yuqori temperaturada azot bilan shiddatli reaksiyaga kirishib, TiN, ZrN, HfN kabi nitrilar hosil qiladi. Bu elementlarning boshqa metallar bilan o'zaro ta'siri natijasida qattiq eritmalar olinadi.

Titan, sirkoniy va gafniy metallari o'ziga vodorodni singdirish qobiliyatiga ega. Bu metallarning 1 mol miqdori 2 mol vodorodni singdira oladi. Temperatura ortganda metallarning bu qobiliyati kamayadi. Qaynoqsuv kukun holatdagi bu metallar bilan reaksiyaga kirishganda metall gidroksidi hamda vodorod hosil bo'ladi:

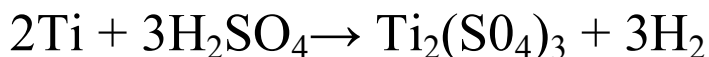
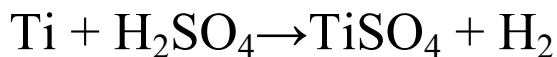


Metall kukuni o'rniga yaxlit metall olinganda metall sirtida himoyalovchi oksid parda hosil bo'lishi sababli, bu reaksiya tezda to'xtab qoladi. Titan, sirkoniy, va gafniy 600—800 °S da suv bug'ini parchalaydilar:

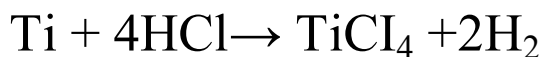


50% li sulfat kislota bilan titan orasida (qizdirilmagan

sharoitda) quyidagi reaksiyalar bir vaqtda sodir bo'ladi:

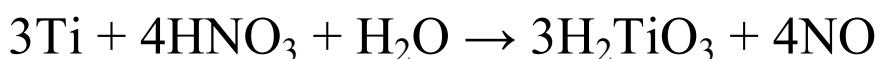


Vodorod xlorid 300°C dan yuqori temperaturalarda Ti, Zr va Hf bilan reaksiyaga kirishadi:

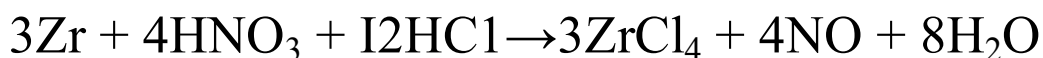


Kontsentrlangan xlorid kislota o'zida faqat Ti ni eritadi, lekin Zr va Hf ga ta'sir etmaydi.

Nitrat kislota titanning titan, sirkoniy va gafniyga ta'sir etishi bu metallarning sirt holatiga bog'liq. Agar metall sirti silliq bo'lsa, unga nitrat kislota, hatto qizdirilganda ham ta'sir etmaydi (chunki qizdirganda metall sirtida himoya parda hosil bo'lib qoladi). Agar titanning sirti g'adir-budir yoki uning himoya pardasi mexanik ta'sir bilan shikastlangan bo'lsa, bunday metallni nitrat kislota sovuqda ham, qizdirilganda ham eritadi:



Zar suvi bu uch metallni eritib metall tetraxloridlarga aylantiradi:



Kontsentrlangan sulfat kislota titan bilan qizdirilganda ta'sirlashadi, bu vaqtda titan sulfat kislotani SO₂ ga qadar qaytaradi:



Suyultirilgan sulfat kislota titanga sovuqda ta'sir etganda titan sirtida himoya parda hosil bo'ladi, lekin bu aralashma qizdirilganda titan reaksiyaga kirishib,

titan(III) sulfat hamda vodorod hosil qiladi.

Titan birikmalarining eritmaları vodorod peroksid ta'siridan ravshan qovoq rangga kiradi. Yetarli darajada kontsentrangan Ti(IV) eritmalariga H_2O_2 va ammiak ta'sir ettirib sarg'ish jigarrang peroksotitanat kislota H_4TiO_8 ni cho'ktirish mumkin. 4-gruppa elementlari dioksidlarining hosil bo'lish issikdiklari qiymatlariga muvofiq bu qobiliyat quyidagi tartibda o'zgaradi.

Sulfidlari. To'rt valentli titan, sirkoniy va gafniy tuzlari eritmasiga vodorod sulfid ta'sir ettirilganda TiS_2 , ZrS_2 , HfS_2 tarkibli sulfidlar hosil bo'ladi. Ular yuqori temperaturalarda suyuqlanadigan qattiq jismlardir.

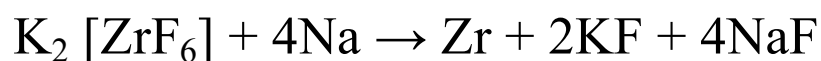
Galogenidlari. Titan, sirkoniy va gafniy o'z galogenidlarida +2, +3 va +4 valentlikni namoyon qiladilar; eng barqaror galogenidlarda bu uch element to'rt valentli holatda bo'ladi. Bu birikmalarni MeX_2 , MeX_3 , MeX_4 ko'rinishda yozamiz (bu yerda X — galogen). MeX_2 lar tipik ion birikmalar bo'lib, tuzlar jumlasiga kiradi. TiX_2 - ZrX_2 - HfX_2 qatorida chapdan o'ngga o'tgan sayin MeX_2 birikmalarning qaytaruvchi qobiliyatlari kuchayib boradi.

Umuman, **MeX_2** tarkibi birikmalar beqaror moddalar hisoblanadi. MeX_3 birikmalar tuz xossalariga ega, ular suvda qisman gidrolizlanadi. MeX_4 birikmalar (ya'ni tetragalogenidlar) oson suyuqlanadigan kristall moddalardir ($TiCl_4$ xona temperaturasida suyuq holatda bo'ladi).

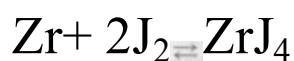
Ko'pchilik tetragalogenidlar rangsiz moddalardir. Faqat TiBr_4 , TiJ_4 , ZrJ_4 rangli kristallar hosil qiladi.

1791 yilda ingliz olimi Uilyam Gregor ilmenit mineralida noma'lum element borligini aniqladi. To'rt yil o'tganidan keyin 1795 yilda Olmon olimi Martin Klaprot rutil nomli mineral tarkibida yangi element borligini kashf etdi va uni Olmoniya afsonasi atamalaridan foydalanib titan deb atadi. 1797 yilda Gregor va Klaprot kashf etgan elementlar yagona element ekanligi aniqlandi. U elementga Klaprot taklif etgan titan nomi qo'yildi. Gregor va Klaprot minerallardan avval oq tusli kristall kukun — titan dioksid TiO_2 ni olishgan. Bu moddani ko'pchilik kimyogarlar qaytarilish reaksiyalari orqali metallik titan olisha olmadi. 1823 yidda ingliz olimi metallurgiya zavodlarida hosil bo'ladigan shlaklarda uchraydigan kristall holdagi moddani «**sof titan**» elementi deb qabul qildi. Lekin bu ham titan emas ekanligini nemis olimi Vyoler isbot qildi. Faqat 1825 yilda Bertselius kaliy geksaftortitanatni natriy bilan qaytarish natijasida birinchi bo'lib titan oldi. Keyinchalik Shved akademiyasining prezidenti Ya. Bertsellius ham xatoga yo'l qo'yganligi ma'lum bo'ldi. 1875 yilda rus olimi D. K. Kirillov ham toza titan hosil qildi. Lekin uning kashfiyoti jahon kimyogarlari ma'lum bo'lmadi. 12 yildan keyin Shved kimyogarlari L. Nilson va O. Peterson to'rt valentli titan birikmalariga (TiCl_4 ni) natriy bilan germetik po'lat bombada ishlov berish natijasida tozaligi 95% li titan

metalini oldilar. Nihoyat, 1895 yilda Frantsuz kimyogari A. Muassan yoyli pechda TiO_2 ni uglerod bilan qaytarib, hosil qilingan materialni ikki marta tozalab titan oldi. Nihoyat 1910 yilda amerikalik Xanter Shu usulda 94% li titan olishga muvaffaq bo'ldi. Sirkoniyni kashf etilishi. 1789 yilda M. Klaprot Seylondan keltirilgan qimmatbaho toshni analiz qilib, o'zining natijalarini e'lon qildi. Bu e'londa aytilishicha Klaprot yangi modda topgan va uning nomini «**sirkon tuproq**» deb atagan. Bu so'z fors tilidan olingan bo'lib, «**zar-qum**», ya'ni «**oltin-rang**» ma'nosini bildiradi. Klaprot hosil qilgan modda yangi element emas edi, u D. I. Mendeleev jadvalida 40 o'rinni egallagan yangi elementning oksidi edi. 35 yil o'tgandan keyin Ya. Bertsellius kaliy geksa ftorsirkonatni natriy metali bilan qaytarib sirkoniy elementini hosil qilishga muvaffaq bo'ldi:



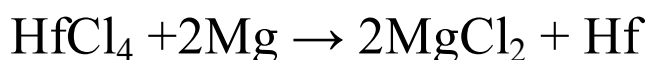
Bu reaksiya natijisida hosil qilingan sirkoniyda ba'zi qo'shimchalar borligi tufayli u mo'rt bo'lgan edi. 100 yildan keyin sirkoniy metalini sanoatda hosil qilish mumkin bo'ladi. Bu usul Gollandiya olimlari Arkel va Debur tomonidan taklif qilindi. Bu usulda sirkoniy tetrayodid ZrI_4 vakuumda cho'g' holatdagi volfram simida termik parchalandi:



«Xom» (hali tozalanmagan) sirkoniy metali vakuumda $300\text{—}350^\circ\text{C}$ da yod bilan birikib ZrJ_4 ni hosil

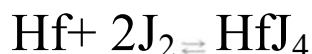
qiladi. Bu modda bug' holatida bo'ladi; 1400°S ga qadar isitilgan volfram simga tegib qolganida sirkoniy va yodga parchalanadi. Sirkoniy volfram simga yopishib qolib, yod yana «xom» sirkoniy bilan birikadi. Bu jarayon oxirigacha olib borilganda olingan sirkoniy yuqori mexanik xossalarga ega bo'ladi.

Metall holdagi gafniy Kroll usuli asosida olinadi. Bu usul HfCl_4 ni magniy bilan qaytarishga asoslangan:



Ortiqcha magniy va magniy xloridni vakuumda bug'latish (distillyatsiya) orqali yo'qotiladi. Shundan so'ng po'panak holdagi gafniy ajralib qoladi. Bu po'panak nihoyatda aktiv reaktiv bo'lganligi sababli ehtiyot choralari ko'rishga to'g'ri keladi.

Toza gafniy olish uchun yodid usulidan foydalaniladi:



TITAN GRUPPACHASI ELEMENTLARINING ISHLATILISHI.

Titan po'latdan ikki marta yengil. Titan qotishmalari alyuminiy qotishmalaridan 3 marta pishiq. Titaning sirtida juda pishiq himoya oksid parda borligi tufayli titan korroziyaga uchramaydi. Bu jihatdan titan zanglamaydigan po'latdan ustun turadi. Titan va uning qotishmalari yengil, pishiq, issiqqa va korroziyaga chidamli bo'lganligi sababli bu moddalar havoda va kosmik kema, raketa suv osti kemalari, o'tkazgich

quvurlar yuqori bosimda ishlatiladigan reaktor, kimyo sanoatida qo'llaniladigan turli qurilmalar qismlarini tayyorlashda qo'llaniladi. Titan taxtachalarini bir-biriga ulab katta kemalarning tashqi sirlari yoppa qoplanadi. Titan (xuddi tantal kabi) organizmning tirik xujayralariga ta'sir etmasligi sababli xirurgiyada singan suyaklarni ulab mahkamlashda ham qo'llaniladi. Tarkibiga TiO_2 kiradigan titanli oq bo'yoqlar katta sirtni yuqori darajada qoplash qobiliyatiga ega. Bundan tashkari titan va sirkoniy po'latga, qora va rangli qotishmalarga legirlovchi qo'shimcha tariqasida, murakkab sharoitlarda ishlatiladigan konstruktsion materiallarda asosiy tarkibiy qism sifatida qo'llaniladi. Po'latlarni legirlash uchun ferrotitan va ferrosirkoniy (ya'ni, tarkibida 20-40% titan yoki sirkoniy bo'lgan) qotishmalar ishlatiladi. Agar po'latga 0,1% titan qo'shilgan bo'lsa, uning qattiqligi va elastikligi ortadi.

Sirkoniyda issiq neytronlarni qamrab olish kesimi katta qiymatga ega, bu xususiyat tufayli sirkoniy yadro reaktorlar uchun eng zaruriy material hisoblanadi.

Gafniy nihoyatda qimmat material bo'lganligi uchun texnik maqsadlarda kam qo'llaniladi. Masalan, u yadro texnikasida neytronlar harakatini susaytiruvchi material sifatida ishlatiladi. Sirkoniyda issiq neytronlarni qamrab olish xususiyati katta. Titan karbidlari kobalt hamda vol'fram karbidlari bilan birgalikda xaddan tashqari qattiq qotishmalar va kesuvchi uskunalar yasash uchun

zaruriy materiallar sifatida ishlatiladi.

Titan va sirkoniyning dioksidlari yorug'likni yuqori darajada sindiradigan ($p = 2,7$ bo'lgan) monokristallar hosil qiladi, ular optik asboblarda uchun zaruriy qismlardir. Titan va sirkoniyning dioksidlari kimyoviy jihatdan juda chidamli emal, sir va chinni sifatida keramika sanoatida qo'llaniladi. BaTiO_3 va PbTiO_3 tarkibli titanatlar - juda yaxshi segnetoelektriklar bo'lganligi uchun radio va elektron texnikada keng qo'llaniladi.

Nihoyat, titan va sirkoniy galogenidlari (ayniqsa yodidlari) toza metallar hosil qilishda ishlatiladi.

Foydalanilgan adabiyotlar:

1. K. Axmerov, A. Djalilov “Umumiy va anorganik kimyo”. Darslik. Toshkent, 2003. 464 bet.
2. N.A. Parpiev, H.R. Raximov, A.G. Muftaxov “Anorganik kimyo”. Darslik. T.: “O’zbekiston” 2003. 480 bet.
4. Глинка Н.Л. “Общая химия”. Учебник. Ленинград, Изд. Химия., 1987. 702 с.
5. A.S. Rafiqov, I.I. Garibyan, S.X. Karimov. “Kimyo fanidan laboratoriya mashg’ulotlari bo’yicha qo’llanma (Umumiy va noorganik kimyo). T.: 2012. 50 bet.
6. Rose Marie Gallagher, Paul Ingram, «Complete Chemistry» 2014. Oxford.

